

Technische Universität München
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Lehrstuhl I

**Hochauflösende UV-Spektroskopie von neutralen und
ionischen Molekülen und Clustern:
Rydbergzustände und Starkeffekt**

Klaus Siglow

Vollständiger Abdruck der von
der Fakultät für Chemie
der Technischen Universität München
zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. St. Veprek

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. H. J. Neusser
2. Univ.-Prof. Dr. W. Domcke

Die Dissertation wurde am 11.7.2000 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 31.7.2000 angenommen.

Vorwort

Die "klassische Chemie" findet im allgemeinen im elektronischen Grundzustand der Moleküle in Form von thermisch angeregten Reaktionen statt. Die optische Anregung von Molekülen führt zu der Photochemie, d.h. zu chemischen Reaktionen in elektronisch angeregten Zuständen. Photochemische Prozesse gewinnen in der Biochemie immer mehr an Bedeutung. Die Photoanregung von Molekülen kann in immer höhere elektronische Zustände und schließlich bis zur Ionisation führen. Neben ihrer Bedeutung in der Chemie des interstellaren Raumes, der durch geringe Dichten und teilweise hohe Temperaturen gekennzeichnet ist, zeichnen sich ionische Moleküle durch den meist vorhandenen Radikalcharakter und in kondensierter Phase durch ihre stärkere Wechselwirkung mit den Lösungsmittelmolekülen aus. Den Übergang zwischen der Gasphase und der kondensierten Phase vermittelt das Gebiet der Cluster-Physik. Hier wird aus den Eigenschaften kleiner, isoliert vorliegender neutraler und ionischer Cluster aus polyatomaren Molekülen ihr Verhalten in Lösungen abgeleitet.

Die moderne Chemie bezieht ihre Aussagekraft und den ästhetischen Reiz zu einem großen Teil aus der Rückführung makroskopischer Phänomene auf die molekulare Ebene. Dabei wird das kollektive Verhalten eines Systems durch lokale Wechselwirkungen zwischen individuellen Molekülen beschrieben. Das Unterfangen, das Wissen über die intermolekularen Kräfte zwischen einzelnen Molekülen unter möglichst ungestörten Bedingungen zu erweitern ist heute ein Hauptgebiet der physikalischen Chemie. Seit der Entdeckung des *Unbestimmtheitsprinzips* durch HEISENBERG 1927 und der darauf folgenden raschen theoretischen Entwicklung der Quantenmechanik in den 30er Jahren des vorangegangenen Jahrhunderts hat sich die optische Spektroskopie von Atomen und Molekülen schnell zu deren wesentlichen experimentellen Instrument entwickelt, stellen doch diese mikroskopischen Systeme reine Quantensysteme dar. Parallel zu der ständigen technischen Verbesserung der optischen Spektroskopietechniken vom Prismenspektrographen zu hochstabilen, extrem schmalbandigen Lasersystemen wurden auch die quantenmechanischen Modelle ständig verbessert. Aus anfangs rein empirischen Regeln für die Beschreibung optischer Übergänge in Atomen hat sich ein breit gefächertes Sortiment an Modellvorstellungen und Rechenverfahren entwickelt. Durch die in letzter Zeit verfügbar gewordenen immer schnelleren und billigeren Rechenmaschinen erscheinen auch die immer komplizierteren und rechenaufwendigeren Methoden der Theorie für komplizierte Systeme wie große

Moleküle und schwach gebundene Komplexe beherrschbar. Jedoch übersteigt dabei mit zunehmender Teilchenzahl die Anzahl der freien Parameter der theoretischen Modelle schnell die Zahl der experimentell verfügbaren Datenpunkte.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der experimentellen Untersuchung inter- und intramolekularer Kopplungen in polyatomaren Molekülen und Clustern mit Hilfe höchstauflösender optischer Spektroskopie. Durch die hohe Zahl der vorhandenen Freiheitsgrade sind diese Systeme einer vollständigen quantenmechanischen Behandlung derzeit noch nicht zugänglich, so daß exakter experimenteller Information ein besonderes Gewicht zukommt. Die in diesen Systemen vorhandenen vielfältigen Kopplungen zwischen den elektronischen, rotatorischen und vibratorischen Freiheitsgraden können nur im Rahmen von näherungsweise gültigen Modellen und Abschätzungen theoretisch behandelt werden. Umso hilfreicher sind hier experimentell gewonnene Erkenntnisse über die Eigenschaften dieser Wechselwirkungen, mit deren Hilfe die diskutierten Modelle überprüft und weiterentwickelt werden können. Der Hauptteil dieser Arbeit beschäftigt sich dabei mit der Untersuchung kationischer aromatischer Moleküle im Verbund schwach gebundener Molekülkomplexe. Hierfür wird eine neue Methode der aufgelösten Spektroskopie hoher Rydbergzustände als Instrumentarium zur Untersuchung der positiv geladenen Ionenrümpfe vorgestellt. Der besondere Akzent liegt dabei auf der Charakterisierung der Eigenschaften hoher Rydbergzustände in diesen Systemen und der vorliegenden experimentellen Bedingungen.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	2
1 Einleitung und Kurzfassung	9
2 Experimenteller Aufbau und Techniken	13
2.1 Experimenteller Aufbau	13
2.1.1 Molekularstrahlapparatur	14
2.1.2 Lasersysteme	18
2.1.3 Steuerung des Experiments und Meßdatenaufnahme	24
2.2 Methoden	26
2.2.1 Hochauflösende Spektroskopie an neutralen Molekülen und Clustern	26
2.2.2 Hochauflösende Spektroskopie an ionischen Molekülen und Clustern	29
2.2.3 Kreuzkorrelationsanalyse dichter Rydbergspektren — CRIES	34
3 Theorie hochliegender Rydbergzustände	37
3.1 Einführung	37
3.2 Rydbergzustände in Atomen	38
3.3 Rydbergzustände in Molekülen	40
3.4 Rydbergzustände in externen Feldern	41
3.4.1 Stark-Effekt	42
3.4.2 Atomare Rydbergzustände in schwachen magnetischen Feldern	44

3.4.3	Gepulste Feldionisation von Rydbergzuständen	45
3.5	Dynamik molekularer Rydbergzustände	48
3.5.1	Einführung	48
3.5.2	Überblick über einige Modelle zur Beschreibung der Dynamik molekularer Rydbergzustände	49
3.5.3	Kopplung molekularer Rydbergzustände an Valenzzustände	51
3.5.4	Intraserien-Kopplung durch externe elektrische Felder	52
3.5.5	Kopplungen durch langreichweitige Anisotropien des Potentials	57
3.6	ZEKE und MATI Techniken	58
4	<i>d, g</i> Rydbergserien im Benzol	63
4.1	Einführung	63
4.2	Experimentelle Voraussetzungen	64
4.3	Schnelle Ionisation von Rydbergzuständen im Benzolmolekül	66
4.3.1	Feldionisationsschwelle am Benzolmolekül	67
4.3.2	Der Bereich $n \lesssim 56$	68
4.3.3	Der Bereich $n \gtrsim 57$	71
4.3.4	Photoionisation hoher Rydbergzustände	72
4.3.5	Einsetzen des Stark-Mischens im elektrischen Streufeld	73
4.4	Auswahlregeln und Zuordnung der Rydbergserien	74
4.5	Zusammenfassung und Ausblick	78
5	Hochaufgelöste Rydbergspektroskopie an Benzol-Edelgas Clustern	81
5.1	Einführung	81
5.2	Rotationsauswahlregeln	83
5.3	Benzol· ²⁰ Ne	89
5.4	Benzol·Ar	98
5.5	Benzol· ⁸⁴ Kr	113

5.6	Struktur der Benzol ⁺ ·X (X = ²⁰ Ne, Ar, ⁸⁴ Kr) Clusterkationen	120
5.7	External Heavy Atom Effekt	123
5.8	Zusammenfassung und Ausblick	128
6	Rydbergzustände im Ionisationskontinuum	131
6.1	Einführung	131
6.2	Experimentelle Voraussetzungen	133
6.3	C ₆ H ₆ ⁺ Monomer	135
6.4	C ₆ H ₆ ⁺ ·Ne	142
6.5	C ₆ H ₆ ⁺ ·Ar	147
6.6	C ₆ D ₆ ⁺ ·Ar	149
6.7	Van der Waals-Schwingungen in Benzol ⁺ ·Ne	153
6.8	Linienbreiten der Rydbergübergänge	154
6.9	Dissoziationsenergetik und -dynamik der Benzol·Edelgas Cluster	156
6.10	Zusammenfassung und Ausblick	162
7	UV Spektroskopie von Starkzuständen in polaren Molekülen	163
7.1	Einführung	163
7.2	Starkeffekt im Rotationspektrum asymmetrischer Rotoren	166
7.3	Schwingungsbanden von Benzonitril im S ₁ Zustand	168
7.4	Starkeffekt im S ₁ ← S ₀ Übergang des Benzonitrils	172
7.5	Hohe Rydbergzustände im Benzonitril	177
7.6	Zusammenfassung und Ausblick	180
8	Zusammenfassung und Ausblick	183
	Literaturverzeichnis	189
	Verzeichnis der Abbildungen	202

Verzeichnis der Tabellen	205
Eigene Veröffentlichungen	209
Vorträge und Posterpräsentationen	210

Kapitel 1

Einleitung und Kurzfassung

Der bei weitem überwiegende Teil der vorhandenen spektroskopischen Daten von größeren polyatomaren molekularen Systemen und im besonderen von schwach gebundenen Clustern ist auf den neutralen Zustand beschränkt [1, 2]. Dabei werden in ionischen Clustern Eigenschaften erwartet, die sich deutlich von denen ihrer neutralen Gegenstücke unterscheiden: Eine zusätzliche ladungsinduzierte intermolekulare Wechselwirkung sorgt für eine stärkere Bindung zwischen den Clusterbestandteilen. Darüberhinaus weisen die ionisierten Clusterbestandteile meist einen radikalischen Charakter auf. Die Eigenschaften der neutralen Cluster können demnach nicht einfach naiv auf ihre ionischen Gegenstücke übertragen werden.

Die Anwendung der konventionellen hochauflösenden Spektroskopie auf ionische Systeme ist mit prinzipiellen Schwierigkeiten verbunden. Kationische Molekülkomplexe müssen vor der eigentlichen Spektroskopie isoliert und kalt im Sinne interner Anregungen in hinreichender Konzentration erzeugt werden. Dies schränkte Experimente der hochauflösenden UV-, Infrarot- und Mikrowellenspektroskopie bisher auf kleine Moleküle und daraus bestehende Cluster ein [3, 4]. In dieser Arbeit wird deshalb ein anderer Weg beschritten: Zu jedem Rotations- und Schwingungszustand des kationischen Moleküls oder Clusters konvergiert eine Serie von sehr hoch angeregten elektronischen Zuständen des neutralen Systems. Aufgrund der großen Entfernung des Elektrons vom Molekülrumpf besitzt dieser praktisch ionischen Charakter. Diese in der Atomphysik als Rydbergzustände bekannten elektronisch hochangeregten Zustände können damit zur Untersuchung der Anregungszustände des kationischen Molekül- oder Komplex-Gerüsts genutzt werden. Voraussetzung ist dabei eine verschwindende Kopplung zwischen der elektronischen Anregung des neutralen Moleküls und der Kernanregungen im kationischen Molekülgerüst, die für hohe Rydbergzustände weitgehend erfüllt ist. Auf dieser Basis hat sich in den letzten Jahren neben der klassischen Photoelektronenspektroskopie eine Fülle von erfolgreich angewendeten Spektroskopiemethoden entwickelt, die auf dem Nachweis von Schwellenelektronen und -ionen basieren, die aus den Rydbergzuständen entstehen.

Molekulare Systeme werden zumeist im Rahmen der sogenannten *Born-Oppenheimer*-Näherung beschrieben: Die Energien und Zeitskalen der Anregungen des Molekülgerüsts, wie Rotationen und Vibrationen, und der Elektronenzustände unterscheiden sich stark und die einzelnen Anteile können unabhängig voneinander betrachtet werden. Dies trifft allerdings in vielen Fällen nicht streng zu: Häufig treten Kopplungen zwischen den Anregungen der Valenzelektronen und den Bewegungen des Kerngerüsts auf, die nicht zu vernachlässigen sind. Als Beispiel sei hier der Jahn-Teller-Effekt in polyatomaren Molekülen genannt, der die Kopplung zwischen entarteten elektronischen Zuständen und entarteten Schwingungszuständen des Kerngerüsts beschreibt [5]. Auch im Falle hoher Rydbergzustände ist die Born-Oppenheimer-Näherung in der üblichen Form nicht mehr anwendbar: Hier werden die energetischen Abstände benachbarter elektronischer Anregungszustände viel kleiner als die verschiedener Schwingungsanregungen im Molekülgerüst, während der Abstand von niedrigen elektronischen Zuständen größer als die Schwingungsenergien sind. Im Bereich sehr hoher Rydbergzustände findet diese Umkehrung auch für die in großen Molekülen dicht liegenden Rotationszustände statt. Bei verschwindender Kopplung mit den elektronischen Anregungen kann von einer sogenannten *inversen Born-Oppenheimer*-Näherung ausgegangen werden.

Bald nachdem man erkannte, daß für das Signal in Schwellenelektronen- und -ionenexperimenten hohe Rydbergzustände verantwortlich sind, fiel die extrem lange Lebensdauer dieser hochangeregten Elektronenzustände auf, die nicht durch Extrapolation der Lebensdauer von niedrigen Rydbergzuständen zu erklären ist. Seitdem wurde eine große Zahl von Arbeiten veröffentlicht, die sich mit dieser Fragestellung beschäftigen. Das vielfach verwendete Bild geht von der Kopplung optisch anregbarer, schnell zerfallender Rydbergzustände an optisch nicht aktive, langlebige Hintergrundzustände aus, die durch die Wechselwirkung in äußeren Feldern oder durch Anisotropien im molekularen Potential verursacht werden [6]. Experimentell konnte diese Fragestellung bisher aufgrund der begrenzten Auflösung von Schwellenelektronen- oder -ionenexperimenten nur unzureichend geklärt werden. Hier liegt der Ansatz der vorliegenden Arbeit, in der durch die aufgelöste Spektroskopie hoher Rydbergzustände versucht wird, diese Kopplungen spektroskopisch zu erfassen und dabei ein genaueres Bild der Bedingungen zu gewinnen, die zu diesen Wechselwirkungen führen. Die vorgestellte Methode erreicht dabei eine gegenüber anderen Methoden um mindestens eine Größenordnung höhere Auflösung von 0.01 cm^{-1} . Diese erlaubte im Rahmen dieser Arbeit, auch schwache Wechselwirkungen, wie die Kopplung des Spins des verbleibenden ungepaarten Elektrons im Benzolkation mit den Rotationsanregungen in den $\text{Benzol}^+ \cdot \text{Ar}$ und $\text{Benzol}^+ \cdot \text{Kr}$ Clusterkationen aufzulösen und zu charakterisieren. Diese Kopplungen bilden die Grundlage für einen in Lösung häufig auftretenden Effekt, den sogenannten *externen Schweratomeffekt*.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit befaßt sich mit der Ladungstransferproblematik in größeren Molekülen, die vor allem wegen ihrer biologischen Relevanz von allgemeinem Interesse sind. In dieser Arbeit können erste Ergebnisse von Untersuchungen zum Starkeffekt auf Rotationszustände

im ersten elektronisch angeregten Zustand S_1 des Benzonitrilmoleküls vorgestellt werden. In der Familie der Benzonitrilderivate werden Ladungstransferzustände in der Nähe des S_1 vermutet, die mit dem S_1 Zustand gekoppelt sind und daher zu dynamischen Prozessen führen. Einige der diskutierten Modelle zur Erklärung der Ladungstransferproblematik basieren auf Lösungsmittelleffekten, in anderen dagegen sollte schon im isolierten Prototypmolekül Benzonitril eine Einmischung von Ladungstransferzuständen möglich sein. Ein Charakteristikum einer solchen Einkopplung ist eine deutliche Änderung des Dipolmomentes nach elektronischer Anregung. Mit der hochauflösenden Spektroskopie sollte es möglich sein, eine solche Änderung selektiv für verschiedene Schwingungs- und Rotationszustände im S_1 zu erfassen. Ferner gelang es im Rahmen dieser Untersuchungen, erste aufgelöste Spektren langlebiger Rydbergzustände in Benzonitril unterhalb des Inglis-Teller-Limits zu erhalten, deren Existenz aufgrund des hohen Dipolmomentes von Benzonitril von mehr als 4 Debye im Grundzustand fraglich erschien.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich daher in die folgenden Kapitel: Nach dieser Einführung und Kurzfassung der Arbeit folgt die Beschreibung des experimentellen Aufbaus mit Molekularstrahlapparatur, Lasersystemen, Steuerung und Diagnostik und der verwendeten experimentellen Methoden. Im nächsten Kapitel erfolgt eine Zusammenfassung der Theorie hoher Rydbergzustände und deren Wechselwirkung mit äußeren Feldern und Anisotropien des Rumpfpotentials. Im ersten experimentellen Kapitel wird dann die Spektroskopie kurzlebiger Rydbergzustände am Benzolmolekül durch die Detektion prompten Ionen beschrieben und ein Vergleich mit dem simultan aufgenommenen verzögert feldionisierten Signal vorgenommen. Dabei kommt der Charakterisierung der experimentellen Randbedingungen und dem Zusammenhang mit niedrigen Rydbergzuständen am Benzolmolekül besonderer Raum zu. Im nächsten Kapitel werden die Ergebnisse der hochauflösenden Spektroskopie von Benzol⁺·Edelgas Kationen im vibronischen Grundzustand präsentiert. Die durchgeführte Rotationsanalyse führt hierbei zu der genauen Bestimmung der Struktur und zu der Beschreibung eines *externen Schweratomeffektes* in den Clusterkationen. Im darauf folgenden Kapitel werden die Untersuchungen der Benzol⁺·Edelgas Clusterkationen auf den Bereich oberhalb der niedrigsten Ionisationsschwelle ausgedehnt, die zu einer präzisen Bestimmung der Gerüstschwingungsfrequenzen und der Dissoziationsdynamik der kationischen Cluster oberhalb der Dissoziationsschwelle führen. Im siebten Kapitel werden erste Ergebnisse zur UV-Spektroskopie von Starkzuständen in neutralen polaren Molekülen am Beispiel des Benzonitrils präsentiert. Hier gelang es auch, ein erstes aufgelöstes Rydbergspektrum von Benzonitril zu erhalten. Eine Zusammenfassung schließt die Arbeit ab.

Kapitel 2

Experimenteller Aufbau und Techniken

2.1 Experimenteller Aufbau

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Experimente befassen sich mit spektroskopischen Untersuchungen von sehr hoch angeregten elektronischen Zuständen an größeren Molekülen und schwachgebundenen Molekülkomplexen in der Gasphase, die in diesem Bereich eine sehr hohe Zustandsdichte aufweisen. Ziel ist es, diese Zustände spektral aufzulösen. Deshalb müssen die zu untersuchenden polyatomaren Moleküle und Komplexe in Doppelresonanzexperimenten in selektierten rovibronischen Zwischenzuständen präpariert werden. Hierzu sind die folgenden Randbedingungen zu erfüllen:

- *Spektrale Auflösung*: Die Linienverbreiterung durch die Laseranregung muß die rotationaufgelöste Messung von Spektren der zu untersuchenden Systeme gestatten. Hierzu ist eine entsprechend geringe Bandbreite der verwendeten Lasersysteme und gleichzeitig eine Verringerung der Dopplerverbreiterung zu erreichen, um eine Auflösung des Gesamtsystems im sub-GHz-Bereich zu gewährleisten.
- *Geringe Dichte*: Untersucht werden sollen schwach gebundene Molekülkomplexe, die bei normaler Temperatur und Druck nicht stabil sind. Deshalb sind Messungen nur bei sehr geringem Druck möglich. Dies erfordert in der Folge sehr empfindliche Nachweisverfahren, da Cluster nur in sehr geringer Dichte erzeugt werden können.
- *Massenselektion*: In den Experimenten liegt immer ein Gemisch aus monomeren Clusterbestandteilen und Clustern verschiedener Größe vor. Die Spektren der verschiedenen vorhandenen Spezies überlagern sich dabei zumindest teilweise. Durch einen massenselektiven Nachweis der einzelnen Spezies läßt sich dies vermeiden und erlaubt in einigen Fällen auch Untersuchungen des Dissoziationsverhaltens bestimmter Komplexe.

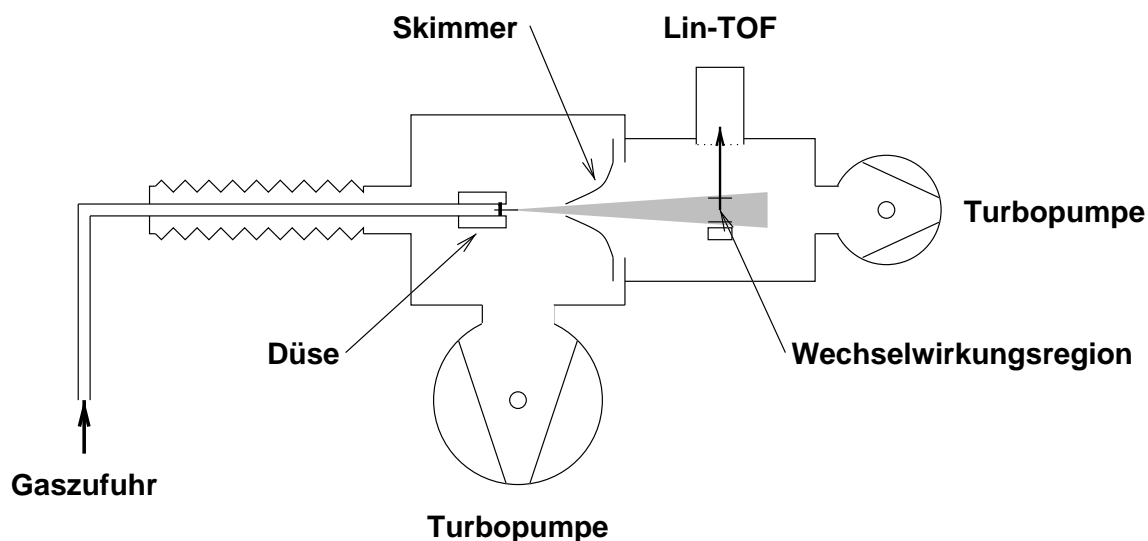


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Molekularstrahlapparatur [9].

Diese Forderungen werden durch die Kombination eines Überschallmolekularstrahles mit Fouriertransformlimitierten Laserpulsen erfüllt. Der dafür in dieser Arbeit verwendete experimentelle Aufbau besteht dabei aus drei Hauptbestandteilen, die in den nachfolgenden Abschnitten im Überblick beschrieben werden:

- Molekularstrahlapparatur und Ionennachweis
- Lasersysteme
- Meßdatenaufnahme und Kalibrierung

2.1.1 Molekularstrahlapparatur

Überblick

Die für die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente verwendete Molekularstrahlapparatur wurde von HOLVAN aufgebaut und ausführlich beschrieben [7]. In der Literatur finden sich ausführliche Beschreibungen der Grundlagen der Molekularstrahltechniken in der Molekül- und Atom-spektroskopie, so etwa in Ref. [8]. Abb. 2.1 zeigt den schematischen Aufbau der hier verwendeten Apparatur.

Die Molekularstrahlapparatur besteht aus einer zweistufigen, differentiell gepumpten Vakuumkammer, dem Einlaßsystem, der Wechselwirkungszone mit Ionenoptik und einem linearen Flugzeitmassenspektrometer mit Ionendetektor. Als Pumpsysteme werden in den beiden Kammern

Turbomolekularpumpen (BALZERS TPU2200 und TPU510) mit einer Förderleistung von 2200 l/min bzw. 510 l/min verwendet. Als Vorpumpen kommen Kolbenschieberpumpen (BALZERS DUO 060A und DUO 008B) zum Einsatz. Bei geschlossener Gaszuführung wird dabei ein Enddruck von 10^{-7} mbar erreicht. Im Betrieb kann in der Vorkammer ein Hintergrunddruck von 10^{-5} mbar gehalten werden.

Einlaßsystem

Das Einlaßsystem besteht aus einer Gasmischeinheit, einer verstellbaren Düsenhalterung und einem Druckgefäß, gefüllt mit einem Gemisch aus der Probensubstanz und einem geeigneten Trägergas. Aus diesem Vorratsgefäß wird das Probengemisch durch eine gepulst betriebene Düse in die Vakuumkammer mit sehr geringem Hintergrunddruck expandiert. Dabei sinken die Translations-, Vibrations- und Rotationstemperaturen und es können sich schwach gebundene Komplexe bilden, die innerhalb des Strahl weitgehend stoßfrei und isoliert von Einflüssen ihrer Umgebung untersucht werden können [8, 10]. Als Düse kommt dabei eine modifizierte Einspritzdüse aus dem Automobilbereich (BOSCH) mit einem Öffnungsdurchmesser von $300\ \mu\text{m}$ und einer typischen Öffnungszeit von $300\ \mu\text{s}$ zum Einsatz. Die verwendete Probengaskonzentration beträgt dabei etwa 1 % der Trägergasmenge. Eine höhere Konzentration mehratomiger Moleküle führt je nach Substanz zu einem starken Untergrund an größeren Komplexen, z.B. homogenen (Aromat)_n Clustern. Gleichzeitig wird eine effiziente Erniedrigung der Rotationstemperatur verhindert. In Abhängigkeit von den weiteren experimentellen Randbedingungen, wie dem Abstand zwischen Düse und Skimmer und dem Hintergrunddruck in der Vorkammer, werden in der verwendeten Apparatur Rotationstemperaturen von 1.3 bis 2.4 K erreicht.

Nach der Expansion durch die Düse werden aus dem Molekularstrahl Moleküle mit einer niedrigen transversalen Geschwindigkeitskomponente durch einen konisch ausgeformten Skimmer selektiert und gelangen in die Hauptkammer. Der Abstand zwischen Düse und Skimmer stellt dabei jeweils einen Kompromiß zwischen Auflösungsvermögen (Dopplerverbreiterung) und Signalintensität dar. Neben dem Abstand Düse—Skimmer und der Ausformung des Skimmers wird die erreichbare Reduzierung der Dopplerverbreiterung durch das verwendete Trägergas bestimmt. Tab. 2.1 faßt typische Werte zusammen, die von HELM mit der hier verwendeten Molekularstrahlapparatur bestimmt wurden [11].

Ionenoptik und Flugzeit-Massenspektrometer

Nach Passieren des Skimmers wird der kolimierte Molekularstrahl im rechten Winkel von den Laserlichtbündeln gekreuzt, die durch Quarzfenster in die Hauptkammer der Vakuumapparatur eingespiegelt werden. Zur Vermeidung von Streulicht in der Apparatur sind die Quarzfenster

Expansionsgas	Abstand Düse–Skimmer [mm]	Doppler-Verbreiterung [MHz]
He	50	200
	100	100
Ne	50	85
	100	40
Ar	50	60
	100	30

Tabelle 2.1: Reduzierte Dopplerverbreiterung bei der Verwendung verschiedener Trägergase in Abhängigkeit des gewählten Abstandes zwischen Düse und Skimmer (Durchmesser der Öffnung 1.5 mm) [11].

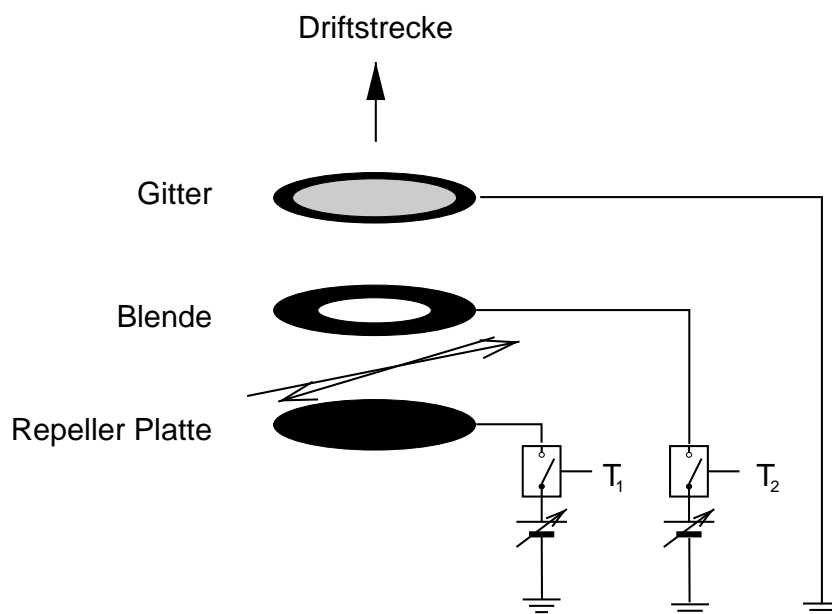


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau der Ionenoptik. Die Repellerplatte und die mittlere Blende können jeweils mit Hochspannungspulsern auf ein positives Potential gelegt werden. Das obere Gitter ist fest geerdet.

im Brewsterwinkel zur einfallenden Strahlung angeordnet. Je nach Experiment werden die Moleküle im Molekularstrahl direkt photoionisiert oder in hohe Rydbergzustände angeregt und anschließend feldionisiert. Um die Wechselwirkungszone herum ist eine Ionenoptik angeordnet und die entstehenden Ionen werden durch elektrische Felder in Richtung des Ionendetektors beschleunigt.

Die Ionenoptik ist schematisch in Abb. 2.2 dargestellt und besteht im wesentlichen aus drei Elek-

troden, die entweder als Platten ohne oder mit einer mittigen Öffnung und Gitter versehen sind. Die Wechselwirkungszone befindet sich etwa im Zentrum zwischen den beiden unteren Platten. Die positiv geladenen Ionen werden von der auf einem positiven Potential von + 300 V bis + 500 V liegenden Repeller-Platte abgestoßen und in Richtung des auf Masse liegenden oberen Gitters beschleunigt. Die mittlere Blende wird dabei abhängig vom jeweiligen Experiment entweder ebenfalls mit einer positiven Spannung beaufschlagt oder auf Masse gelegt. Nach Passieren des oberen Gitters durchlaufen die Ionen eine etwa 20 cm lange, feldfreie Driftstrecke zum darüber angeordneten Ionendetektor.

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente an hohen Rydbergzuständen ist es wesentlich, daß die optische Anregung unter möglichst feldfreien Bedingungen erfolgt. Die Beschleunigungsspannungen werden daher verzögert zum Laserpuls über geeignete Spannungspulser zugeführt. Die Spannungspulser müssen sehr kurze Anstiegszeiten (≈ 10 ns/100V) aufweisen und im inaktiven Zustand die Elektroden möglichst gut erden. Um störende Streufelder zu minimieren, wurden die Oberflächen der Ionenoptik mit einer Graphitschicht überzogen. Die Verwendung von Brewsterfenstern für den Eintritt der Laserstrahlen in die Apparatur reduziert Streustrahlung in der Hauptkammer, die bei Auftreffen auf metallische Oberflächen zusätzliche störende Ladungen verursacht.

Ionen gleicher Ladung erhalten in der Beschleunigungsstrecke im wesentlichen die selbe Translationsenergie $E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2$ in Richtung auf den Detektor. Ionen unterschiedlicher Masse erhalten damit eine unterschiedliche Endgeschwindigkeit und die Zeit, die für das Durchlaufen der Driftstrecke benötigt wird, ist daher von der Masse der Ionen abhängig. Durch eine zeitaufgelöste Detektion der Ionen am Ende der Driftstrecke ist damit ein massenselektiver Nachweis möglich. Diese Anordnung ist als Flugzeitmassenspektrometer (TOF)¹ bekannt.

Der mittleren Blende in der Ionenoptik kommt je nach Experiment eine unterschiedliche Bedeutung zu:

- Für hochauflösende REMPI-Experimente (siehe Kap. 2.2.1) kann die Anordnung als Massenspektrometer nach WILEY-MCLAREN [12] betrieben werden: Durch den endlichen Durchmesser der Laserlichtbündel werden die Ionen in einem räumlich ausgedehnten Bereich erzeugt und müssen daher abhängig vom Erzeugungsort verschieden lange Wege bis zum Detektor zurücklegen. Es existiert dabei in Abhängigkeit der Länge der Driftstrecke und der Abstände der einzelnen Elektroden ein Wert für das Potential auf der mittleren Blende, für den Ionen mit räumlich unterschiedlichen Erzeugungsorten dennoch zeitgleich auf dem Detektor auftreffen. Ionen mit längerer Flugstrecke werden dabei zwischen der Repeller-Platte und der Blende auf eine höhere Endgeschwindigkeit beschleunigt und holen die Ionen mit kürzerer Flugstrecke wieder ein. Wird dieser sogenannte Ortsfokus in

¹engl. time-of-flight mass spectrometer (TOF)

den Ort des Detektors gelegt, so kann eine optimale Massenauflösung erzielt werden. Bei der verwendeten Anordnung beträgt die erzielbare Auflösung etwa $m/\Delta m \approx 150$.

- Für die vorgestellten Experimente zu Rydbergzuständen ist die Massenauflösung weniger entscheidend. Die mittlere Blende kann hier zum einen dazu benützt werden, um während der Laseranregung ein definiertes elektrisches Feld anzulegen. Mit der erreichten hohen spektralen Auflösung läßt dies Untersuchungen von Feldeffekten und der Dynamik der Rydbergzustände zu [13]. Zum anderen kann die Blende dazu benützt werden, um nach der Laseranregung, aber vor der Feldionisation, ein elektrisches Trennfeld zu erzeugen. Während oder kurz nach der Anregung entstandene Ionen können auf diese Weise von den neutralen Rydbergzuständen getrennt werden (MATI-Spektroskopie [14, 15], siehe Kap. 2.2.2).

Der Ionendetektor ist unter Verwendung von Mehrkanalplatten² aufgebaut. Durch das Auftreffen der positiv geladenen Ionen werden Elektronen erzeugt, die durch Sekundärelektronenvervielfachung eine Ladungslawine erzeugen. Diese wird auf der abschließenden Anode gesammelt und der Detektionselektronik zugeleitet. Durch eine zweistufige Anordnung wird eine Verstärkung von 10^6 bis 10^8 erreicht. Um eine mögliche Sättigung zu vermeiden, ist ein dem Detektor vorgelagertes Reflexionsgitter vorgesehen, das mittels eines geeigneten Potentials unerwünschte Ionen in einem bestimmten Zeitfenster reflektiert.

Die Aufzeichnung des Anodensignal als Funktion der Zeit ergibt das sogenannte Flugzeitmassenspektrum. Das Anodensignal einer bestimmten Ionenmasse kann mittels eines Boxcar-Integrators (STANFORD RESEARCH SYSTEMS SR250) aufintegriert werden und erlaubt bei gleichzeitiger Abstimmung der Wellenlänge des Anregungslasers, das Anregungsspektrum einer bestimmten Ionenmasse aufzunehmen. Sind mehrere Massenkanäle von Interesse, etwa zusätzlich ein Fragmentationskanal, so können mehrere Boxcar-Integratoren verwendet werden.

2.1.2 Lasersysteme

Für die rotationsaufgelöste Spektroskopie vibronischer Übergänge in größeren Molekülen und Molekülclustern ist schmalbandiges Licht ($\Delta\nu < 100$ MHz) im ultravioletten Spektralbereich erforderlich. Neben der Erzeugung stellt dies auch hohe Anforderungen an die Abstimmbarkeit und die Frequenzkontrolle der verwendeten Lasersysteme.

Für die Erzeugung schmalbandigen Laserlichts im UV werden zur Zeit generell zwei Alternativen realisiert:

- Ausgehend von kommerziell erhältlichen schmalbandigen Dauerstrich-Lasersystemen kann

²engl. Multi-Channel-Plates (MCP)

das erzeugte sichtbare Licht direkt frequenzverdoppelt werden. Die Frequenzverdopplung ist ein nichtlinearer Prozess in einem optisch-nicht linearen Medium und erfordert daher hohe Feldstärken. Aufgrund der niedrigen Intensität des Dauerstrichlichts kann daher eine effektive Frequenzkonversion nur innerhalb des Laserresonators oder in externen längenstabilisierten Resonatoren erfolgen. Realisiert werden konnten dabei Frequenzbandbreiten $\Delta\nu < 1$ MHz bei einer Dauerstrichleistung von einigen mW im Wellenlängenbereich um 250 nm. Anwendung findet diese Technik in der Fluoreszenz-Anregungsspektroskopie. Hier gelangen rotationsaufgelöste Messungen an großen Molekülen und Molekül-Komplexen, etwa in den Gruppen von PRATT [16,17], MEERTS [18–20] und BECUCCI [21–23].

- Durch gepulste Nachverstärkung schmalbandigen Dauerstrichlichts [24, 25] können ausreichend hohe Intensitäten erreicht werden, um eine effiziente Frequenzkonversion auch außerhalb eines Resonators zu erzielen. Zwar limitiert der gepulste Charakter dieser Methode die erzielbare Frequenzschärfe durch die endliche Dauer der Laserpulse, dennoch ergeben sich auch einige wichtige Vorteile: i) Eine resonante Mehr-Photonen-Ionisation (REMPI) mit massenselektiver Ionendetektion in einem Flugzeitmassenspektrometer wird möglich. ii) Eine Leiteranregung über schnell zerfallenden Zwischenzustände oder andere Doppelresonanzexperimente, wie die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Experimente zur rotationsaufgelösten Spektroskopie von Rydbergzuständen am Benzolmolekül und Benzol-Edelgas Clustern, wird möglich. iii) Durch die hohen erreichbaren Intensitäten können auf nichtlinearen optischen Effekten beruhende Spektroskopiemethoden realisiert werden [26,27]. iv) Durch die nahezu verschwindende Phasenfluktuation können kohärente Effekte auf die Populationsdynamik untersucht werden [28–33].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die zweite Methode verwendet, die bei entsprechender Auslegung der Nachverstärkungskette [34], die Erzeugung von Laserpulsen nahe der theoretisch möglichen Frequenzbreitengrenze erlaubt. Dabei wird im Vergleich zu Dauerstrichexperimenten eine bis zu 6 Größenordnungen höhere Spitzenleistung erreicht.

Überblick über das Gesamtsystem

Abb. 2.3 zeigt einen Überblick über das Lasersystem. Es besteht aus zwei nahezu identischen Teilen, die sich nur in der Auslegung für verschiedene Wellenlängenbereiche unterscheiden. Die einzelnen Komponenten werden im folgenden näher beschrieben.

Stabilisierte Monomodalen Farbstoff-Ringlaser

Die Monomodalen Farbstoff-Ringlasersysteme (COHERENT 699-21 bzw. -29) basieren auf einem aktiv längenstabilisierten Ringresonator, dessen optische Weglänge durch eine langsam drehbare

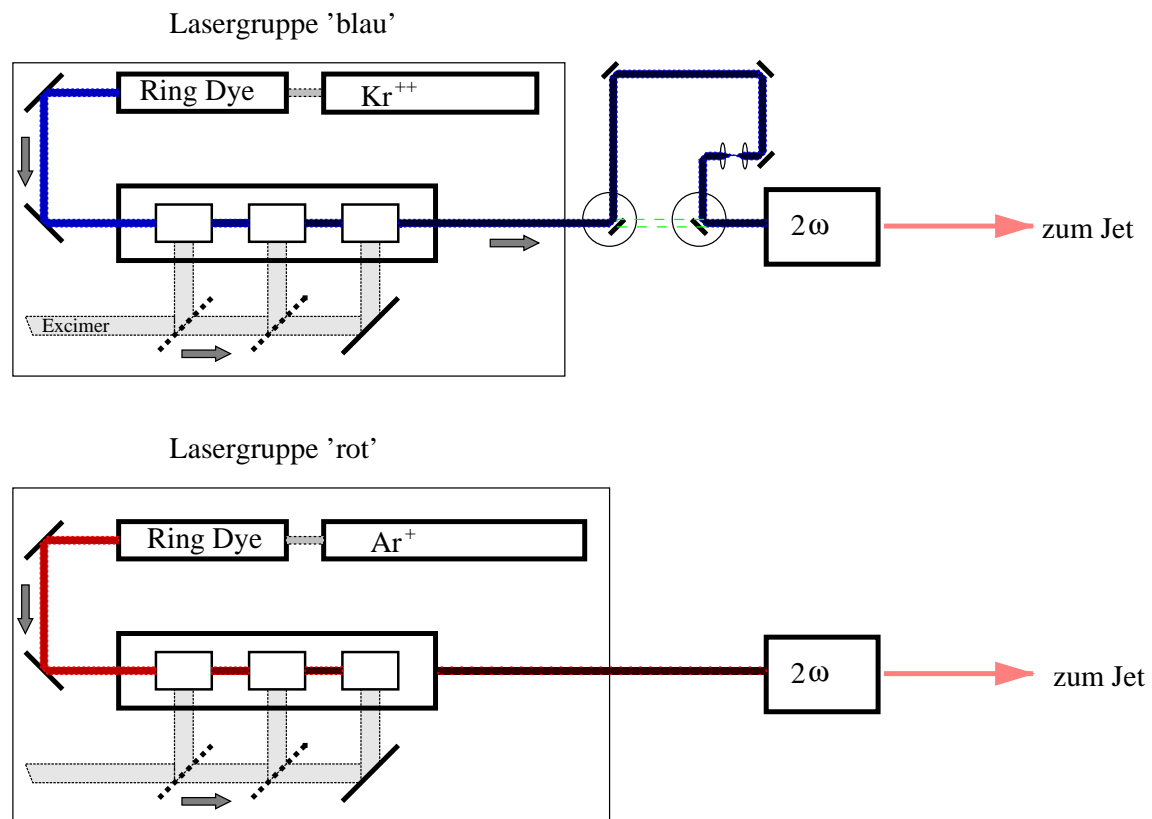


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau des Lasersystems zur Erzeugung fourier-limitierter Laserpulse.

(< 2 Hz) Quarzplatte und einen ansteuerbaren, schnellen (< 1 kHz) piezogelagerten Spiegel verändert werden kann. Abhängig vom verwendeten Farbstoff wird als Pumplaser entweder ein Ar^{+} (SPECTRA PHYSICS 171, *single line* 514 nm, > 4 W) oder Kr^{+} (COHERENT INNOVA 200, *multiline violet*, 3.5 W) Ionenlaser verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden als Farbstoffe Rhodamin 110 (535-580 nm), gepumpt mit dem Ar^{+} Ionenlaser, und Coumarin 102 (470-520 nm), gepumpt mit dem Kr^{+} Ionenlaser verwendet.

Die Wellenlänge Selektion innerhalb des Ringresonators erfolgt mit einem Lyot-Filter und zwei Etalons mit größerem und kleineren Spektralbereich. Durch die Kombination der Einstellungen wird ein Anschwingen der Lasertätigkeit auf einer einzelnen Resonatormode erreicht. Der Ringlaserresonator wird zur Stabilisierung mit einem temperaturstabilisierten Referenzresonator verkoppelt. Eine Durchstimmung der Laserfrequenz wird dann durch die Änderung der Resonatortlänge mit dem Anstellwinkel der Quarzplatte erreicht. Der freie Durchstimmbereich beträgt dabei etwa 1 cm^{-1} . In der Summe wird eine Frequenzbreite von < 2 MHz bei einer vom verwendeten Farbstoff und der Pumpleistung abhängigen Lichtleistung von 30 bis 1000 mW erzielt.

In den meisten der in dieser Arbeit vorgestellten Experimente sind Spektren über einige 10 cm^{-1} aufzunehmen, einem für Hochauflösungsexperimente sehr großem Bereich. Dies unterscheidet die Anforderung dieser Arbeit von denen anderer Gruppen [16–23]. Dort werden nur kleine Bereiche ($\lesssim 3 \text{ cm}^{-1}$) von Schwingungsbanden gekühlter Moleküle und Cluster gemessen. Die verwendeten Ringlasersysteme lassen allerdings nur einen kontinuierlichen Scanbereich von etwa 1 cm^{-1} zu (siehe oben), bevor der Resonator durch Verstellen der Etalons und ggf. des Lyot Filters einige Resonatormoden weiter zum Anschwingen gebracht werden muß. Eines der verfügbaren Systeme ist daher mit einer automatischen Steuerung ausgerüstet (COHERENT AUTOSCAN), die durch automatisches Verstellen der frequenzdiskriminierenden Elemente und Aneinanderfügen von kurzen Bereichen quasikontinuierliche Scans über einen größeren Bereich zuläßt. Dafür ist die Autoscan-Einrichtung mit einem Wellenlängenmeßgerät (Auflösung $\approx 50 \text{ MHz}$) ausgerüstet. Zusätzlich kann das Gerät zur Erfassung der Meßdaten benützt werden.

Gepulste Nachverstärkungen

Das schmalbandige Dauerstrichlicht durchläuft anschließend eine aus drei hintereinandergeschalteten Farbstoffküvetten bestehende Nachverstärkungseinheit. Eine solche Anordnung wurde von HÄNSCH und WALLENSTEIN [24, 25] entwickelt und erstmals von SALOUR [35] erfolgreich verwendet. Die Küvetten werden transversal mit UV Licht (308 nm) gepumpt, das von einem XeCl-Excimerlaser (LAMBDA PHYSIK MSC201) erzeugt wird. Die Pulsenergie des Pumplasers beträgt dabei je nach eingestellter Hochspannung und Alter der Gasfüllung 300 bis 450 mJ. Je nach Experiment wird durch einen geeigneten Strahlteiler die zur Verfügung stehende Pumpenergie auf die beiden Nachverstärkungsketten verteilt. Da beide Nachverstärkungsketten von demselben Pumplaser gepumpt werden, ist die zeitliche Abfolge der erzeugten Laserpulse fest und wird nicht von der zeitlichen Streuung der Excimerlaseremission beeinflusst. Innerhalb einer Nachverstärkungseinheit wird die Pumplichtenergie im Verhältnis 10:20:70 auf die aufeinanderfolgenden Küvetten verteilt. Die Konzentration der Farbstoffmischungen in den einzelnen Küvetten ist den Bündeldurchmessern angepaßt, um eine optimale Verstärkung zu erzielen. Der Farbstoffkreislauf der jeweils letzten Küvette wird mit Wasser gekühlt, um eine Erwärmung durch den großen Leistungsumsatz und die Wärmeabgabe des Motors im Farbstoffpumpstand zu verhindern.

In dem Aufbau muß besonderes Augenmerk auf die Vermeidung sogenannter Superstrahlung (ASE)³ gerichtet werden. Spontane Emission in einer der Farbstoffküvetten kann weiter verstärkt werden und führt so zu einem breitbandigen Untergrund und einem Abfall der Leistungsausbeute bei der Verstärkung des Nutzsymbols. Vermieden werden müssen in diesem Zusammenhang Kombinationen von Oberflächen, die zusammen einen optischen Resonator bilden können. Die

³engl. *amplified spontaneous emission*

Farbstoffküvetten werden jeweils schräg in den Dauerlichtstrahl gestellt, damit die Küvettenoberflächen nicht senkrecht zum Strahl stehen. Zwischen den einzelnen Küvetten sind räumliche Filter angebracht, die einen Durchmesser von $50\ \mu\text{m}$ (zwischen erster und zweiter Küvette) und $200\ \mu\text{m}$ (zwischen zweiter und dritter Küvette) besitzen. Die optische Isolation zwischen erster Küvette und Ringresonator wird durch eine optische Diode erreicht, die über einen Faraday-Rotator in Verbindung mit zwei Polarisatoren realisiert ist. Diese Isolation ist auch notwendig, um eine Störung der Ringlaser-Stabilisierung durch ASE zu vermeiden. Nach dem Faraday-Rotator wird die Polarisation wieder vertikal zum optischen Tisch gedreht, um eine optimale Verstärkung zu erzielen.

Durch die endliche zeitliche Länge der erzeugten Lichtpulse, die durch die Dauer des Pumplichtpulses des Excimerlaser gegeben wird, ist die Frequenzbreite prinzipiell limitiert. Mit der beschriebenen Anordnung werden routinemäßig Pulsenergien von $40\ \text{mJ}$ im sichtbaren Spektralbereich bei einer Pulsdauer von $25\ \text{ns}$ und einer Frequenzbreite $\Delta\nu < 33\ \text{MHz}$ (FWHM)⁴ erzielt. Die erzielte Frequenzbandbreite befindet sich damit nahe dem theoretischen Minimum (Fourier-Transform-Limit) [28, 36]. Die Anwendbarkeit dieser Anordnung in der Molekülspektroskopie konnte erstmals von RIEDLE ET AL. gezeigt werden [37].

Frequenzverdopplung

Die gepulst verstärkten Lichtpulse im sichtbaren Spektralbereich werden anschließend in nichtlinearen KDP⁵ bzw. BBO⁶ Kristallen frequenzverdoppelt. Dabei wird eine Effizienz von etwa 10 % erreicht. Die Trennung der Fundamentalen von der zweiten Harmonischen erfolgt anschließend über eine Bellin-Broca-Prismenanordnung (LAMBDA PHYSIK). Eine automatische Phasenanpassung des nichtlinearen Kristalls an die veränderte Frequenz der Laser wird über eine Computer-gestützte aktive Regelung erreicht. Der in den Kristallen auftretende Strahlversatz wird durch Kompensatorkristalle korrigiert.

Eine Anpassung der Intensität der ultravioletten Lichtpulse kann durch Interferenzfilter und durch teilweises Abdecken des Pumplichtbündels der letzten Verstärkerküvette erreicht werden. Die Spotgröße in der Wechselwirkungsregion der Molekularstrahlapparatur wird jeweils über geeignete Teleskopanordnungen mit Quarzlinsen eingestellt.

⁴FWHM: Full Width Half Maximum

⁵Kalium-Dihydrogenphosphat

⁶ β -Barim-Borat ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_7$)

Frequenzeichung

Für die Aufnahme von Absorptionsspektren bei hoher Auflösung kommt der Eichung der Laserfrequenz eine besondere Bedeutung zu. Hierzu werden sowohl für die relative und als auch die absolute Frequenzeichung geeignete Maßnahmen ergriffen.

Die nichtlineare Antwort der Ringlasersysteme auf die Steuerspannung zur Frequenzvariation innerhalb einer Resonatormode macht eine genaue relative Eichung der aufgenommenen Teilspektren notwendig. Dazu wird ein Teil des schmalbandigen Dauerstrichlichts ausgekoppelt und einem evakuierten und temperaturstabilisierten Fabry-Perot Referenzinterferometer (BURLEIGH CFT-500P) zugeführt. Der freie Spektralbereich des Interferometers wurde von SCHUBERT [36] nach der in Ref. [38] beschriebenen Interpolationsmethode exakt zu 0.15009590 GHz vermessen. Die Airy-Transmissionkurve wird während einer Messung mit aufgezeichnet und bei der Nachbearbeitung als hoch genaue relative Frequenzeichung benutzt. Die Eichprozedur wurde als Computerprogramm automatisiert [11].

Zur absoluten Eichung der Laserfrequenz wird ein weiterer Teil des schmalbandigen Dauerstrichlichts dazu benutzt, simultan ein Fluoreszenzspektrum von gasförmigen Iod aufzuzeichnen. Das Fluoreszenzspektrum von Iod im Bereich von 15000 bis 20500 cm^{-1} wurde sehr genau vermessen und tabelliert und kann durch Vergleich mit den publizierten Daten [39] für eine absolute Eichung der Frequenz benutzt werden. Die hierbei erzielte Genauigkeit liegt bei 0.03 cm^{-1} . Ebenso wie die relative Frequenzeichung mit dem Referenzinterferometer wird das aufgezeichnete Iod-Spektrum bei der Nachbearbeitung der Meßdaten am Computer mit einem als Datenbank vorhandenen Iod-Spektrum verglichen.

Das oben beschriebene Verfahren der absoluten Frequenzeichung mit einem Iod-Referenzspektrum kann nur im Bereich unter 20000 cm^{-1} verwendet werden. Um auch oberhalb dieses Bereiches eine möglichst genaue Eichung vornehmen zu können, konnte im Verlauf dieser Arbeit ein Wellenlängenmeßgerät (ATOS LM-007) in Betrieb genommen werden, dessen absolute Genauigkeit mit 10^7 angegeben wird [40]. Durch regelmäßige Nacheichung mit einem temperaturstabilisierten HeNe-Referenzlaser (SIOS MESSTECHNIK SL 02/1, Wellenlänge 632.9914 ± 0.0003 nm) kann dabei die Genauigkeit auf 10^8 gesteigert werden. Durch Vergleich mit aufgenommenen Iod-Spektren konnte diese Genauigkeit im Rahmen der zur Verfügung stehenden Mittel bestätigt werden.

2.1.3 Steuerung des Experiments und Meßdatenaufnahme

Lasersteuerung

Die Ansteuerung der Laser erfolgt entweder mit dem oben beschriebenen Autoscan-System, oder mit einem Rechner, der auch weitere Steueraufgaben übernimmt. Im letzteren Fall wird die Laserfrequenz durch eine Steuerspannung zwischen - 5 V und + 5 V an einem Steuereingang der Laserkontrollgeräte kontrolliert. Durch die geringe Frequenzbreite der Ringlaser haben Schwankungen dieses Steuersignals durch Einstreuungen große Auswirkungen. Um diese zu minimieren, wird zur Ansteuerung eine präzise und programmierbare Niederspannungsquelle (RHODE UND SCHWARZ NGPS) verwendet, die über eine GPIB-Schnittstelle mit dem Steuerrechner verbunden ist und sich räumlich nahe an den Laserkontrollgeräten befindet. Mit dieser Anordnung wurde bei guter Justage der Ringlasersysteme ein Dauerbetrieb mit einer Frequenzdrift von weniger als 100 MHz/h erreicht. Dies hat sich als wesentlich für das Gelingen der beschriebenen Doppelresonanzexperimente an Rydbergzuständen erwiesen.

Der Steuerrechner übernimmt weitere Aufgaben, wie etwa die Kristallnachführung der Verdopplungseinheiten und ggf. die Speicherung der Meßdaten (siehe unten).

Zeitlicher Experimentablauf

Abb. 2.4 illustriert schematisch den zeitlichen Ablauf des Experiments. Die Anlage arbeitet mit einer Repetitionsrate von 12.5 Hz. Um Einstreuungen aus dem 50 Hz Elektrizitätsnetz zu kompensieren wird als Zeitbasis eine netzsynchrone Triggereinheit verwendet, die einen Mastertrigger von 12.5 Hz liefert. Gewählt werden können prinzipiell auch andere Taktraten, die sich durch geradzahlige Teilung aus der Netzfrequenz ableiten lassen. Begrenzt wird die mögliche Taktrate durch die maximale Repetitionsfrequenz des Excimerlasers und der verwendeten Düse. Eine höhere Taktrate von 25 Hz brachte keinen Gewinn, da einerseits die Pulsleistung des Excimerlasers mit zunehmender Taktrate abnimmt, und andererseits die Eigenschaften der Düse schlechter werden. Die gewählte Taktrate stellt hierbei einen optimalen Kompromiß dar.

Der Mastertrigger liefert den Triggerimpuls für das Steuergerät der Düse und das Startsignal für einen Delaygenerator (STANDFORD RESEARCH SYSTEMS DG535), der den weiteren Zeitablauf steuert (siehe Abb. 2.4). Nach einer Zeitspanne von etwa 500 μ s wird der Excimerlaser angesteuert. Der Laserpuls wird nach einer Verzögerung von etwa 1.5 μ s emittiert. Hierbei betragen die Kurzzeitschwankungen ca. 2 ns, die Langzeitdrift kann bis zu 30 ns in 30 min betragen. Nach einer Verzögerung von ca. 1.8 μ s nach der Ansteuerung des Pumplasers werden die Abzugspulse an der Ionenoptik aktiviert (vgl. Kap. 2.1.1).

Die Meßdatenaufnahme, d.h. die Triggerung des Boxcar-Integrators und das Auslesen der Meß-

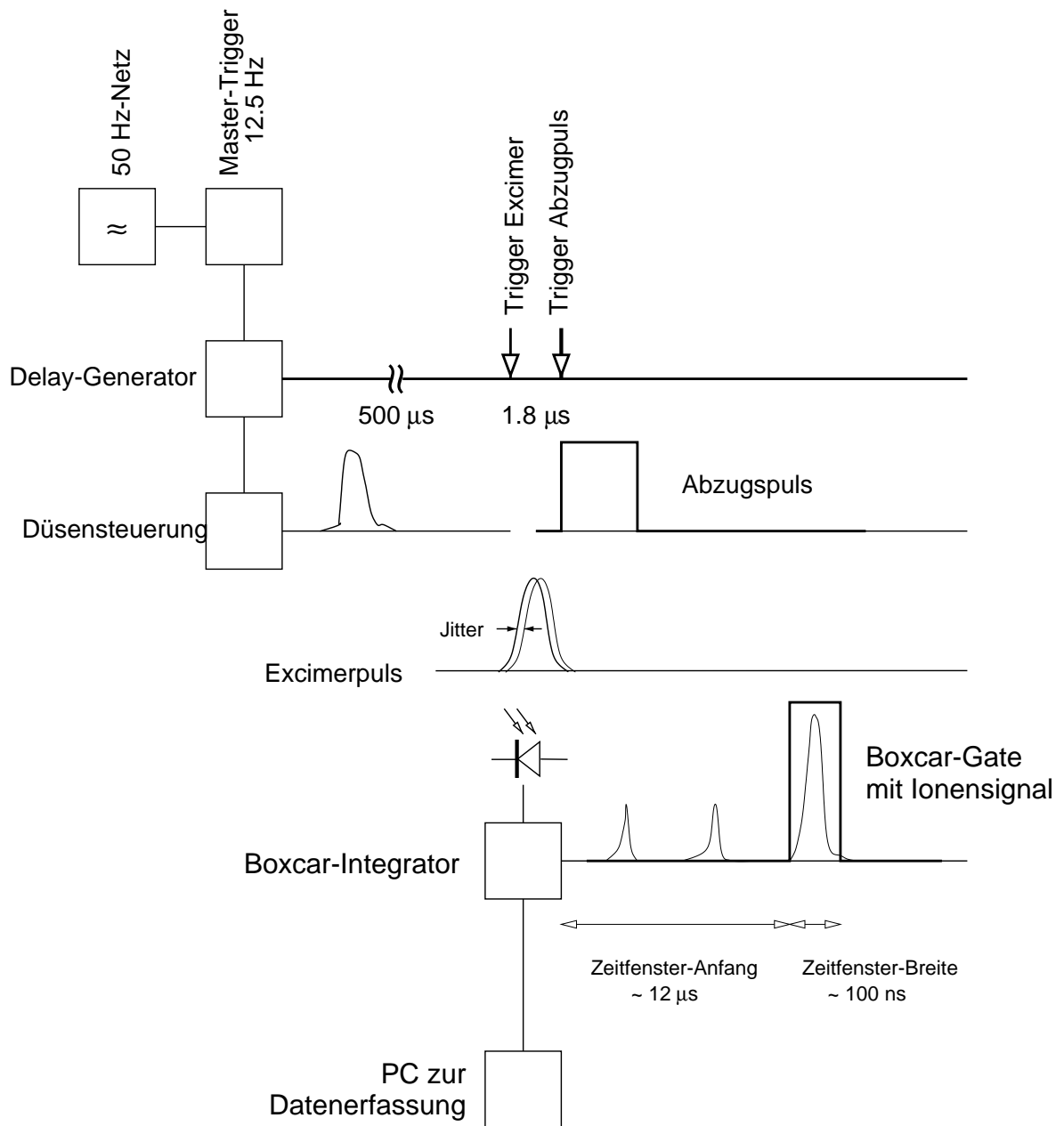


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des zeitlichen Ablaufes des Experiments.

werte durch den Meßrechner wird unabhängig von dem Mastertrigger durch das Signal einer Photodiode, die die Emission des Pumplaser überwacht, ausgelöst, um den Einfluß der zeitlichen Schwankungen der Pumplaseremission auszugleichen.

Meßdatenaufnahme und -Verarbeitung

Das von dem Ionendetektor nachgewiesene Signal wird zu den Integratoren weitergeleitet, die innerhalb einstellbarer Zeitfenster den Signalstrom integrieren und so eine massenselektive Aufzeichnung des Ionensignals gestatten. Die zeitliche Lage und Breite des Detektionsfensters wird mit einem schnellen Digitaloszillographen (LECROY 9361, 300 MHz BANDBREITE, 2.5 GS/S) eingestellt und überwacht. Das Speicheroszillogoskop gestattet dabei je nach Bedarf auch die Aufintegrierung und Aufzeichnung kompletter Massenspektren, die von dem Meßrechner ausgelesen werden können.

Abhängig vom jeweiligen Experiment wird das integrierte Signal zusammen mit den diversen Kontrollsignalen anschließend von dem Steuerrechner des Autoscan-Systems oder dem Meßrechner eingelesen und gespeichert. Über ein internes Netzwerk werden die Daten an eine Unix Workstation zur weiteren Verarbeitung übermittelt.

2.2 Methoden

In diesem Abschnitt sollen die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Spektroskopiemethoden und die Auswertung von dichten Spektren hoher Rydbergzustände an polyatomaren Molekülen und Clustern beschrieben werden. Für eine allgemeine Einführung in aktuelle Spektroskopiemethoden sei hier auf die Lehrbücher von DEMTRÖDER [41], HERZBERG [1, 42, 43], HELLWEGE [44], ENGELKE [45], HOLLAS [46] und HAKEN UND WOLF [47] verwiesen.

2.2.1 Hochauflösende Spektroskopie an neutralen Molekülen und Clustern

Im Rahmen dieser Arbeit wird hochauflösende Spektroskopie als rotationsauflösende Spektroskopie an größeren Molekülen und Clustern verstanden. Hier erreicht die Mikrowellenspektroskopie von Rotationsübergängen im elektronischen Grundzustand die höchste Auflösung [48, 49]. Durch die hohe erreichbare Auflösung in Fourier-Transform Mikrowellenspektrometern können auch kleine Effekte wie die Hyperfeinstruktur und bei vorhandenem permanenten Dipolmoment die Starkaufspaltung in elektrischen Feldern bestimmt werden.

Elektronisch angeregte Zustände können durch Beobachtung der Fluoreszenz nach Anregung mit schmalbandigem UV-Licht (LIF)⁷ in hoher Auflösung untersucht werden. Durch Verwendung von Einmoden-Dauerstrichlasern mit Frequenzverdopplung im Laserresonator oder in einem externen Resonator (vgl. Kap. 2.1.2) stehen Lichtquellen mit einer Frequenzbreite von < 2 MHz zur Verfügung. Bei Experimenten am Molekularstrahl konnten damit durch die Verbreiterung wegen des Dopplereffekts und wegen der endlichen Durchflugzeit der Moleküle durch den Laserfokus begrenzte Auflösungen im Bereich bis zu 15 MHz erreicht werden [16–23]. Durch Beobachtung der dispergierten Fluoreszenz lassen sich dabei auch Rückschlüsse auf die Zustände ziehen, aus denen die Fluoreszenz erfolgt.

Mit der dopplerfreien Zwei-Photonen-Spektroskopie steht ein Verfahren zur Verfügung, die Doppler-Verbreiterung ganz zu umgehen [50, 51]. Mit dieser Technik konnten umfangreiche Untersuchungen an polyatomaren Molekülen durchgeführt werden [52, 53]. Kürzlich gelangen in der Arbeitsgruppe von NEUSSER dopplerfreie Zwei-Photonen-Absorptionsmessungen am Benzolmolekül mit Fluoreszenzdetektion in einem in die Molekularstrahlapparatur integrierten, stabilisierten Resonator mit einer erreichten Auflösung von 8.5 MHz [54]. Für die Untersuchung von Clustern nachteilig ist die fehlende Massenselektion und die Schwierigkeiten, Cluster in einer Dauerstrich-Expansion herzustellen.

In der Rotationskohärenz-Spektroskopie wird durch die Anregung mit ps oder fs Laserpulsen ein kohärentes Ensemble rotierender Moleküle erzeugt und die Rephasierung der makroskopischen Polarisierbarkeit detektiert [55, 56]. Durch die Messung der zeitlichen Wiederkehr konnten die Rotationskonstanten von Aromat-Edelgas Clustern und Aromat-Dimeren bestimmt werden [57–62].

REMPI-Spektroskopie

Als massenselektives Verfahren, das auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, hat sich die resonanzverstärkte Mehr-Photonen-Ionisations-Spektroskopie (REMPI)⁸ zu einer bedeutenden Spektroskopiemethode entwickelt.

Das Licht eines gepulst betriebenen Anregungslasers mit der Frequenz ν_1 wird dazu verwendet, den Übergang zwischen dem elektronischen Grundzustand S_0 und dem ersten elektronisch angeregten Zustand S_1 zu induzieren. Das Licht eines zweiten Lasers mit der Frequenz ν_2 ionisiert in einem zweiten Schritt die so angeregten Moleküle. Die Anregung in den Zwischenzustand erfolgt nur dann, wenn die Resonanzbedingung

$$\Delta E = h\nu_1 = E_n - E_m \quad (2.1)$$

⁷engl. Laser Induced Fluorescence (LIF)

⁸engl. REsonant Multi-Photon Ionization

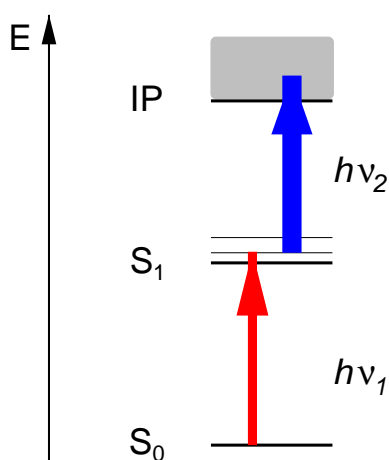


Abbildung 2.5: Anregungsschema in der REMPI-Spektroskopie: Der erste, in der Frequenz durchstimmbare, Laser induziert einen Übergang vom elektronischen Grundzustand in eine rovibronischen Zustand im ersten elektronisch angeregten Zustand S_1 des Moleküls oder Clusters. Der zweite, in der Wellenlänge feste, Laser ionisiert aus diesen angeregten Zuständen.

erfüllt ist. Hierbei steht E_m für die Energie des Ausgangszustandes im elektronischen Grundzustand und E_n für die Energie des Zwischenzustandes im ersten elektronisch angeregten Zustand des Moleküls. Die Energie des Ionisationslasers wird so gewählt, daß der Übergang vom angeregten Zwischenzustand in das Ionisationskontinuum mit einem Photon erreicht werden kann. Abb. 2.5 illustriert das verwendete Anregungsschema. Wird nun der Anregungslaser durchgestimmt, so erhält man ein Spektrum, das die Erfüllung der Resonanzbedingung in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge widerspiegelt.

Je nach Auflösung der verwendeten Lasersysteme können dabei einzelne Vibrationsübergänge aufgelöst werden. Durch die Entwicklung von Lasersystemen zur Erzeugung Fourier-limitierter Laserpulse gelang die Auflösung einzelner Rotationsübergänge in polyatomaren Molekülen und später auch von schwach gebundenen Komplexen aus größeren Molekülen. [63] Durch den Nachweis der entstehenden Ionen bietet sich die Möglichkeit der massenselektiven Detektion, eines Vorteils der speziell bei der spektroskopischen Untersuchung von schwach gebundenen Molekülclustern auf der Hand liegt.

Ist die Energiedifferenz zwischen S_0 und S_1 größer als die zwischen S_1 und dem Ionisationskontinuum, so ist im Prinzip ein einzelner Laser ausreichend. Aus den nachgenannten Gründen ist allerdings bei hochauflösenden Experimenten unbedingt ein *Mehrfarben*-Experiment vorzuziehen.

Die experimentelle Linienform einzelner rovibronischer Übergänge wird von mehreren Bei-

trägen bestimmt. Bei Kenntnis der einzelnen Ursachen für die Linienverbreiterung lassen sich aus der Linienform direkte Informationen über die Lebensdauer und mögliche Kopplungen gewinnen.

- Die *natürliche* Linienbreite resultiert aus der endlichen Lebensdauer des angeregten Zustandes. Diese Verbreiterung besitzt eine Lorentz-Form und kann aus dem Unschärfeprinzip abgeschätzt werden.
- Verbleibende Geschwindigkeitskomponenten im Molekularstrahl in Richtung der Laseranregung verursachen eine Doppler-Verbreiterung der Übergänge. Diese Verbreiterung der Übergänge besitzt eine Gauß-Form. Die Parameter, die sie bestimmen, wurden in Kap. 2.1.1 diskutiert.
- Die endliche Länge der verwendeten Laserpulse von ca. 20 ns führt im günstigsten Fall zu einer nahezu Fourier-Transform-limitierten Linienbreite von 70 MHz (FWHM) in Gaußform.
- Für intensive Übergänge können bei zu hoher Pulsenergie Sättigungseffekte auftreten. Diese führen zu einer Verbreiterung der Linienform, insbesondere zu einer Verbreiterung der Basis des Linienprofils. Eine ausführliche theoretische Beschreibung findet sich in Ref. [64]. Umfangreiche Simulationen wurden von NEUHAUSER für ein Drei-Niveausystem mit Ionisation durchgeführt [28, 31].

2.2.2 Hochauflösende Spektroskopie an ionischen Molekülen und Clustern

Im Gegensatz zu neutralen Systemen liegen für ionische polyatomare Moleküle und Cluster kaum spektroskopische Informationen mit Rotationsauflösung vor. Gerade für ionische Cluster lassen sich Eigenschaften erwarten, die sich durch die höhere Bindungsenergie und den oft vorhandenen Radikalcharakter des ionisierten Clusterbestandteils von denen ihrer neutralen Gegenstücke unterscheiden. Daher können die Eigenschaften der neutralen Systeme nicht so ohne weiteres auf die entsprechenden ionischen Systeme übertragen werden.

Die Schwierigkeiten, die mit der Herstellung von kalten ionischen Komplexen durch Elektronenstoß, Entladungen, dem Einbinden in eine Matrix oder der Speicherung in Ionenfallen verbunden sind, führten dazu, daß sich die publizierten Untersuchungen mit Mikrowellen-, Infrarot- und UV-Spektroskopie auf kleine Moleküle und Cluster beschränken [3,4]. Dagegen wurden nur sehr wenige hochaufgelöste Experimente an polyatomaren Molekülen bekannt. Im Falle des Hexafluorbenzolkations konnte von MILLER ET AL. in einem LIF Experiment die Rotationsstruktur weitgehend aufgelöst werden [65]; jedoch konnten kleine Effekte, die zu einer Verbreiterung der Rotationsstruktur führen, nicht aufgelöst werden.

Die mit der Herstellung von kalten Ionen verbundenen Schwierigkeiten können mit einer weiteren aktuellen Technik umgangen werden: Anstatt Ionen direkt zu erzeugen und dann spektroskopisch zu untersuchen, werden hierbei hohe Rydbergzustände knapp unterhalb der jeweiligen Ionisationsenergie im *neutralen* Molekül angeregt und durch anschließende gepulste Feldionisation nachgewiesen. Für eine verschwindende Wechselwirkung des sehr hoch angeregten Rydbergelektrons mit seinem ionischen Molekül- oder Clustergerüst wirken sich die Rotations- und Vibrationsenergie des ionischen Rumpfes als energetische Verschiebung der Rydbergserien und ihrer Seriengrenze für $n \rightarrow \infty$ aus. Die Bestimmung der Seriengrenzen der beobachteten Rydbergserien führt damit direkt zu der Bestimmung ionischer Vibrations- und Rotationsenergien. Die Methode verbindet dabei die Vorteile einer definierten Präparation eines definierten Zwischenzustandes im neutralen Molekül mit der Massenselektion beim Nachweis der feldionisierten Ionen.

Die Verwendung von hohen Rydbergzuständen in der Ionenspektroskopie sind aus den Spektroskopiemethoden der *Zero Kinetic Energy* (ZEKE) [66–68] und der *Mass Analysed Threshold Ion* (MATI) [14, 15] Spektroskopie bekannt (siehe auch Kap. 3.6). Im Gegensatz zu der in dieser Arbeit verwendeten hochaufgelösten Rydbergspektroskopie basieren diese Techniken auf der Anregung von sehr hohen, nicht aufgelösten Rydbergzuständen und einer anschließenden selektiven Feldionisation, die eine Extrapolation auf die Ionisierungsenergien der einzelnen Rydbergserien über das elektrische Feld erlauben. Mit beiden Methoden wird in jedem Fall eine Auflösung der Schwingungsmoden in polyatomaren Molekülen und Clustern erreicht [68, 69]. Im Falle des Benzolkations wurde von einer teilweisen Auflösung der Rotationsstruktur mit der ZEKE Methode berichtet [67, 70–73] und dabei eine erreichte Auflösung von 0.2 cm^{-1} angegeben. In der MATI-Spektroskopie sind Auflösungen von ca. 2 cm^{-1} derzeitiger Standard. Durch Anwendung von Stufenpulsen für eine selektivere Feldionisation konnten MÜLLER-DETHLEFS ET AL. zeigen, daß eine der ZEKE-Methode entsprechende Auflösung (0.2 cm^{-1}) erreicht werden kann [74].

JOHNSON und Mitarbeiter entwickelten eine Erweiterung des MATI Verfahrens für die Spektroskopie elektronischer Anregungszustände in Kationen [75, 76]. Hierbei wird ein hoher Rydbergzustand als neutraler Zwischenzustand präpariert. Die Anregung eines weiteren Elektrons im kationischen Rumpf des Moleküls führt dabei zu einer schnellen Autoionisation des hohen Rydbergzustandes, die dann detektiert werden kann. Diese Technik wird als *Photoinduced Rydberg Ionization Spectroscopy* (PIRI) bezeichnet (siehe auch Kap. 4.2).

Die hier vorgestellte Methode geht von einem anderen Ansatz aus und erreicht damit eine wesentlich höhere Auflösung (0.03 cm^{-1}): Im Gegensatz zur ZEKE und MATI-Methode werden in der hochaufgelösten Rydbergspektroskopie mit einem frequenzscharfem Laser einzelne Rydbergzustände im Bereich $40 \lesssim n \lesssim 110$ angeregt und spektral aufgelöst. Dieser Energiebereich liegt deutlich unter dem in der ZEKE- und MATI-Spektroskopie verwendeten ($n > 150$). Der

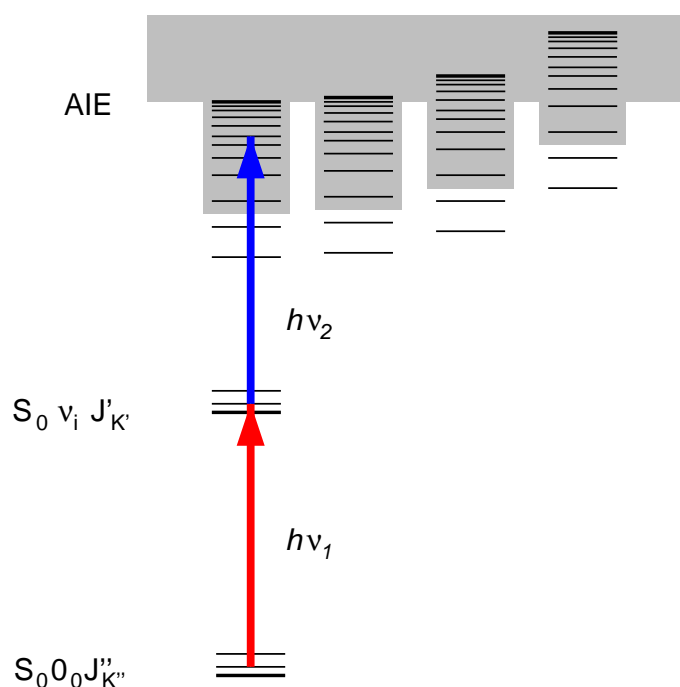


Abbildung 2.6: Niveauschema für die Anregung individueller rovibronischer Rydbergzustände. Mittels eines Laserpulses der Frequenz ν_1 wird der Übergang vom elektronischen Grundzustand in einen selektierten rovibronischen Zustand im S_1 angeregt. Der zweite Laserpuls der Frequenz ν_2 regt das Molekül weiter von diesem präparierten neutralen Zwischenzustand in hohe Rydbergzustände an. Die Absenkung der Ionisationsenergie der einzelnen Rydbergserien durch den anschließend angelegten Feldpuls ist durch die Schattierung angedeutet.

anschließende Nachweis erfolgt ebenfalls mittels gepulster, allerdings nicht selektiver Feldionisation. Die Extrapolation auf die Seriengrenzen der einzelnen Rydbergserien erfolgt anhand der Energieposition der einzelnen Rydbergzustände und nicht über das Ionisationsfeld. Dadurch, daß die Energieposition aller Mitglieder einer Rydbergserie in diesem Bereich in die Analyse mit einbezogen werden kann neben dem Serienlimit auch ein etwa vorhandener Quantendefekt (siehe Kap. 3 und 2.2.3) berücksichtigt werden. Zudem lassen sich auch Erkenntnisse über die Rydbergzustände selbst gewinnen, die der nicht-aufgelösten ZEKE- und MATI-Spektroskopie verborgen bleiben. Die Methode wurde erstmals von NEUHAUSER [77] vorgestellt und lieferte die bislang genauesten Werte für die Ionisationsenergie und Struktur des Benzolkations [13, 78].

Aufgelöste Spektroskopie hochliegender Rydbergzustände

Abb. 2.6 zeigt das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Niveauschema zur Anregung hochliegender Rydbergzustände. Analog zum REMPI-Anregungsschema induziert der erste Laser einen Übergang von einem Rotationsniveau $J''_{K''}$ im elektronischen Grundzustand S_0 in einen selektierten rovibronischen Zwischenzustand $S_1, \nu^i, J'_{K'}$ im ersten elektronisch angeregten Zustand. Im Gegensatz zum REMPI-Verfahren wird die Frequenz dieses Lasers aber nicht durchgestimmt, sondern auf einen ausgewählten Übergang stabilisiert. Die Frequenz des zweiten Lasers wird dabei über den Bereich hochliegender Rydbergzustände einige 10 cm^{-1} unterhalb der niedrigsten Ionisationsenergie der Moleküle oder Cluster durchgestimmt. Die Anregung findet dabei unter feldfreien Bedingungen statt, d.h. ohne angelegtes Beschleunigungsfeld ins TOF-Massenspektrometer. Dieses Beschleunigungsfeld wird erst etwa 30 ns nach der Laseranregung eingeschaltet (siehe auch Abb. 2.4) und führt durch die damit verbundene Absenkung der Ionisationsenergie zu einer gepulsten Feldionisation der neutralen, hochliegenden Rydbergzustände (siehe Kap. 3.4.3). Die entstehenden ionischen Molekülrümpfe werden dann im Massenspektrometer nachgewiesen. Abb. 2.7 zeigt ein so erhaltenes Rydbergspektrum des perdeuterierten Benzols nach Anregung über den Zwischenzustand $S_1, 6^1, J'_{K'} = 0_0$.

Durch die sehr große Dichte elektronisch angeregter Zustände knapp unter der Ionisationsschwelle ist die Anregung über einen selektierten rovibronischen Zustand wesentlich für die Auswertbarkeit der gewonnenen Spektren. Die Auswahlregeln für Rotationsübergänge bei der Anregung in hohe Rydbergzustände sind weniger streng als bei der Anregung von Valenzzuständen im Molekül oder Cluster, da das angeregte Elektron Drehimpuls *mitnehmen* kann. Wird ein einzelner Rotationszustand als Zwischenzustand präpariert, so sind dennoch nur einige wenige Rotationsübergänge zu erwarten. Die verwendete Anordnung muß daher für den ersten Anregungsschritt eine Auflösung sicherstellen, die es erlaubt, einen einzelnen Rotationsübergang anzuregen. Weiter müssen für den Zwischenzustand im S_1 Zuordnungen der einzelnen Rotationsübergänge existieren. Dies setzt vorherige, hochauflösende Experimente, etwa mit der REMPI-Spektroskopie (siehe Kap. 2.2.1), am jeweiligen System voraus.

Hohe Rydbergzustände weisen wegen ihrer hohen Hauptquantenzahl eine große Empfindlichkeit gegenüber elektrischen und magnetischen Feldern auf (siehe Kap. 3.4). Es ist daher notwendig, elektrische Streu- und Restfelder in der Anordnung so weit wie möglich zu vermeiden. Oberflächenladungen, die sich auf Metall-, Kunststoff- und Keramikteilen in der Nähe der Anregungszone befinden, können dort elektrische Streufelder in der Größenordnung von einigen 100 mV/cm erzeugen. Zu ihrer Vermeidung wird die Ionenoptik mit einer Graphitschicht überzogen und in der Nähe befindliche Isolatoren so weit wie möglich abgeschirmt. Durch die Verwendung von Brewsterfenstern bei der Einkopplung der Laserstrahlen in die Vakuumapparatur zur Vermeidung von Mehrfachreflexionen an den Fenstern und durch umsichtiges Justieren wird unerwünschtes Streulicht in der Apparatur vermieden und die Entstehung von Oberflächenladungen

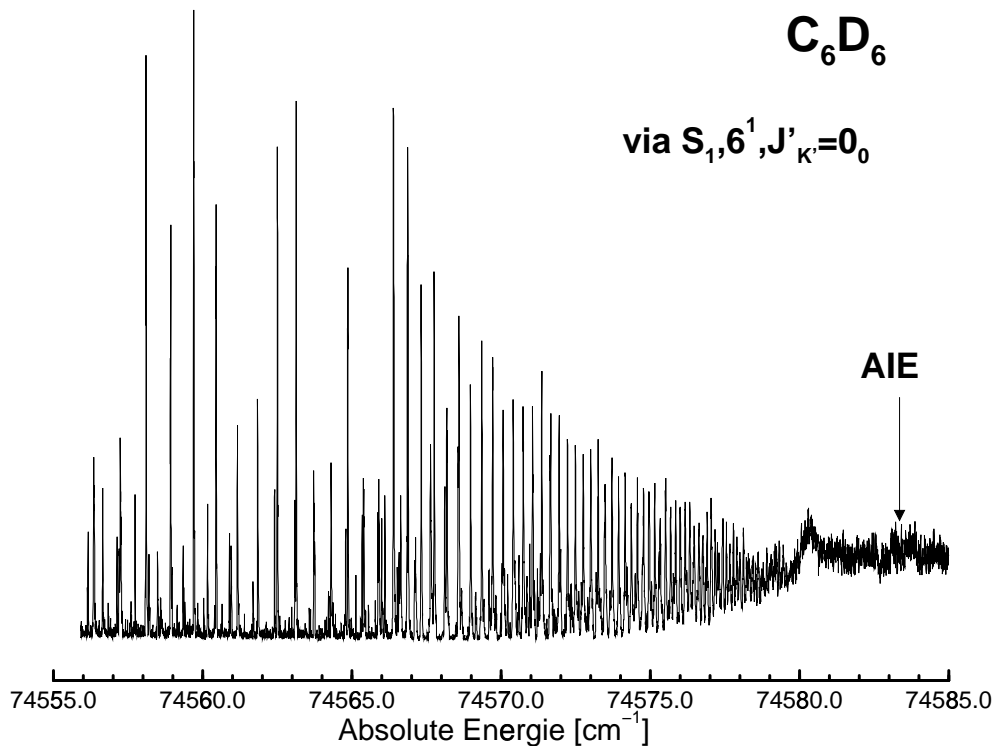


Abbildung 2.7: Rydbergspektrum von perdeutertem Benzol gemessen über den Zwischenzustand $S_1, 6^1, J'_{K'} = 0_0$. [13] Der Pfeil markiert die adiabatische Ionisationsenergie AIE.

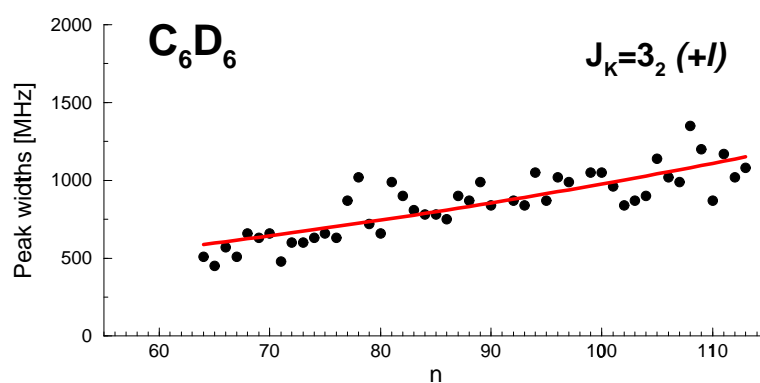


Abbildung 2.8: Spektrale Breite der gemessenen Rydbergpeaks der stärksten Rydbergserie in Abb. 2.7, die zu dem ionischen Rotationszustand $J_K = 3_2(+l)$ konvergiert. Deutlich ist die zunehmende Peakbreite der einzelnen Zustände mit zunehmendem n zu erkennen.

weitgehend verhindert. Mit diesen Maßnahmen wurden bei den Untersuchungen am Benzolkation [13, 28, 78] typische Peakbreiten der Übergänge in hohe Rydbergzustände von 400 MHz, entsprechend 0.013 cm^{-1} , erreicht. Untersucht man die Peakbreiten der einzelnen Rydbergpeaks in Abhängigkeit von n , so findet man eine mit n zunehmende Linienbreite der Übergänge (siehe Abb. 2.8). Diese ist daher als von der Starkverbreiterung in elektrischen Streufeldern bestimmt zu sehen (vgl. Kap. 3).

2.2.3 Kreuzkorrelationsanalyse dichter Rydbergspektren — CRIES

Rydbergspektren in polyatomaren Molekülen, die über einen selektierten rovibronischen Zwischenzustand gemessen wurden, enthalten typischerweise vier bis sechs Rydbergserien, die zu den verschiedenen Rotationszuständen des jeweiligen Vibrationszustandes des Kations konvergieren. Die dadurch entstehende hohe Zustandsdichte der Rydbergzustände im Bereich $45 \lesssim n \lesssim 110$ erschwert dabei die manuelle Zuordnung der einzelnen Rydbergpeaks zu den verschiedenen Serien [13]. Um dies zu umgehen, wurde von NEUHAUSER [28] ein auf einer Kreuzkorrelationsanalyse basierendes Verfahren entwickelt, um auch in nur teilweise aufgelösten und verrauschten Spektren die Konvergenzenergien der Rydbergserien ohne die Notwendigkeit der peakweisen Zuordnung zu bestimmen. Demonstriert wurde das Verfahren am Beispiel des Benzolmoleküls [78]. Als Bezeichnung wurde das Akronym *Cross Correlation Ionization Energy Spectroscopy* (CRIES) eingeführt.

Die Technik basiert auf der Tatsache, daß in einem komplexen Rydbergspektrum mehrmals dasselbe, einfache Muster einer Rydbergserie mit seiner $1/n^2$ Energieabhängigkeit auftritt. Wird die Kreuzkorrelationsfunktion des gemessenen Rydbergspektrums (h) und einem Testspektrum (g), das genau eine simulierte Rydbergserie enthält, berechnet, so ergibt jedes Auftreten einer Rydbergserie in dem gemessenen Spektrum ein lokales Maximum in der Kreuzkorrelationsfunktion. Für kontinuierliche Funktionen ergibt sich die Kreuzkorrelationsfunktion durch das Überlappungsintegral von Testspektrum und Originalspektrum in Abhängigkeit von der Verschiebung beider Spektren gegeneinander:

$$\text{Corr}(g, h)(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(x - \tau) h^*(x) dx. \quad (2.2)$$

Für ein diskretes Spektrum mit N Meßwerten $g_k, k = 0 \dots N - 1$ ist

$$\text{Corr}(g, h)_j = \sum_{k=0}^{N-1} g_{j+k} h_k^* \quad (2.3)$$

Die Suche nach einem lokalen Maximum in der Kreuzkorrelationsfunktion ist im Gegensatz zu einer direkten Entfaltung [28] weitgehend unabhängig von der genauen Linienform im Testspektrum und damit auch für reale, gestörte Spektren anwendbar. Die Testfunktion ist in diesem Fall

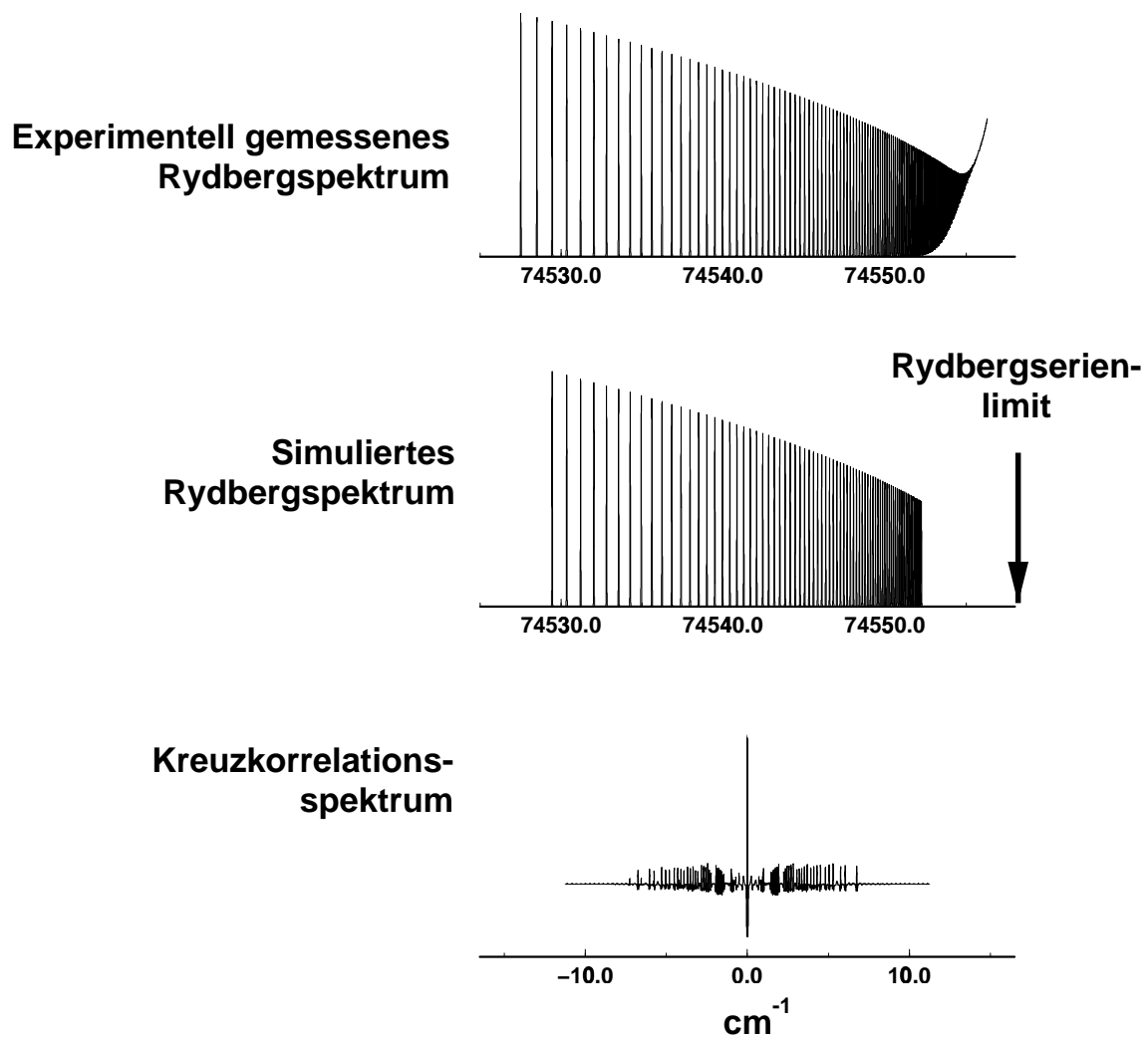


Abbildung 2.9: Zweidimensionale Darstellung des CRIES-Spektrums durch Kreuzkorrelation zweier simulierter Rydbergspektren mit gleicher Seriengrenze und Quantendefekt $\delta_l = 0$. Trotz der unterschiedlichen relativen Intensitäten ist das ausgeprägte Maximum der Kreuzkorrelationsfunktion an der Konvergenzenergie der Rydbergserien deutlich zu erkennen.

mit der Rydberg-Formel (siehe Kap. 3.1) bei geeignetem gewähltem Quantendefekt δ_l leicht zu konstruieren. Abb. 2.9 illustriert die Methode am Beispiel zweier simulierter Rydbergspektren mit gleicher Seriengrenze und $\delta_l = 0$. Trotz der unterschiedlichen relativen Intensität der einzelnen Peaks ist das Maximum der Kreuzkorrelation an der Seriengrenze des gemessenen Spektrums gut zu erkennen. Die schwach fluktuierende Grundlinie spiegelt den lokalen Überlapp einzelner Rydbergpeaks in beiden Spektren wieder. Nur für verschwindende Verschiebung der beiden Spektren gegeneinander addieren sich alle Peaks zum Maximum auf. Ist der Quantendefekt

nicht bekannt oder für verschiedene Rydbergserien im gemessenen Spektrum unterschiedlich, so muß δ_l als weiterer Parameter variiert werden. Die Kreuzkorrelationsfunktion kann dann dreidimensional in Abhängigkeit von Ionisationsenergie und Quantendefekt δ_l dargestellt werden (vgl. Abb. 5.3 in Kap. 5.3).

Um eine schnelle Berechnung der CRIES-Spektren zu erzielen, kann auf das Korrelationstheorem für diskrete Spektren zurückgegriffen werden [79]. Für periodische Funktionen entspricht demnach die Fouriertransformierte der Kreuzkorrelationsfunktion dem Produkt aus der Fouriertransformierten des Originalspektrums mit dem komplex-konjugierten der Fouriertransformierten der Testfunktion. Dem nicht-periodischen Charakter der vorliegenden Spektren kann durch geeignete Fortsetzung Rechnung getragen werden. Die Berechnung eines CRIES-Spektrums benötigt damit im wesentlichen nur drei Fast-Fourier Transformationen (FFT) und eine Vektormultiplikation. Die Rechenzeit auf einem handelsüblichen PC beträgt dabei höchstens Sekunden. Um auch sehr schwache Serien zu detektieren, die sonst von der fluktuierenden Grundlinie überdeckt würden, können iterativ die Anteile starker Serien ausgeblendet werden. Eine ausführliche Beschreibung der Implementation des Verfahrens, das im Rahmen dieser Arbeit programmtechnisch verbessert wurde, findet sich in Ref. [28].

Vorraussetzung für die Anwendbarkeit des CRIES-Verfahrens ist, daß die Rydbergserien nicht etwa durch Interserienkopplungen gestört sind und damit innerhalb einer Serie ein einheitlicher Quantendefekt δ_l angenommen werden kann, d.h. die Energien der einzelnen Rydbergzustände durch die Rydbergformel beschrieben werden können. Bei den Untersuchungen am Benzolkation [13, 28, 78] konnten keine Abweichungen von der Rydbergformel gefunden werden und die Anwendung der Methode auf vergleichbare Systeme erscheint daher gerechtfertigt. Störungen der Rydbergstruktur können durch folgende, einfache Methode lokalisiert werden, womit gleichzeitig die Leistungsfähigkeit des Verfahrens demonstriert werden kann: Ein gemessenes Rydbergspektrum mit mehreren Rydbergserien wird simuliert, indem eine Überlagerung von gerechneten Rydbergserien mit den aus dem zugehörigen CRIES-Spektrum übernommenen Konvergenzenergien und einer relativen Intensität, abgeleitet aus der Intensität der zugehörigen CRIES-Peaks, mit der mittleren Peakbreite der Rydbergpeaks in dem gemessenen Spektrum gefaltet wird. Dieses simulierte Rydbergspektrum wird dann mit dem gemessenen verglichen und lokale Abweichungen können so leicht gefunden werden. Ein Beispiel hierfür findet sich in Abb. 4.4 aus Kap. 4.3.2.

Kapitel 3

Theorie hochliegender Rydbergzustände

3.1 Einführung

Schon bald nach Beginn experimenteller Spektroskopie am Ende des 19. Jahrhunderts wurden Regelmäßigkeiten in der Linienverteilung optische Spektren an Atomen deutlich. BALMER bemerkte 1885, daß sich ein System experimentell bestimmter Linien des Wasserstoffatoms durch die Beziehung

$$1/\lambda = \text{const} \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (3.1)$$

ausdrücken lassen. Die Linien mit $n = 3, 4$ werden im allgemeinen mit H_α und H_β bezeichnet und liegen im sichtbaren Teil des Spektrums. RYDBERG verallgemeinerte die Formel um auch andere beobachtete Übergänge im Wasserstoffatomspektrum beschreiben zu können zu

$$1/\lambda = \text{const} \cdot \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right). \quad (3.2)$$

Für ein festes n_2 konvergieren die beschriebenen Übergänge für $n_1 \rightarrow \infty$ und bilden so eine spektroskopische Serie. BOHR konnte 1913 im Rahmen des von ihm aufgestellten Bohrschen Atommodells einen theoretischen Wert für die in den Gln. 3.1 und 3.2 vorkommende Konstante angeben, die im Rahmen der damaligen Genauigkeit der Kenntnis der Naturkonstanten das Wasserstoffspektrum beschreiben konnte:

$$R_\mu = \frac{2\pi^2 \mu e^4}{ch^3}, \quad (3.3)$$

mit der reduzierten Masse $\mu = \frac{Mm}{M+m}$ aus der Masse des Nukleus M und der Masse des Elektrons m . Abgesehen von den bekannten Unzulänglichkeiten erklärt das Bohrsche Atommodell weitgehend die Eigenschaften von Rydbergatomen.

Die Konstante R_μ aus Gl. 3.3 wird heute allgemein als Rydbergkonstante bezeichnet. Die in den 30'er Jahren des letzten Jahrhunderts entwickelte Quantenmechanik wurde maßgeblich durch die Ergebnisse von BOHR und anderen beeinflusst. In ihrem Rahmen kann Gl. 3.2 durch optisch induzierte Übergänge zwischen Energieeigenzuständen eines einzelnen Elektrons im Coulomb-Potential des positiv geladenen Kerns gedeutet werden. In nicht-relativistischer Näherung ergeben sich die Energieeigenwerte im reinen Coulomb-Potential mit unendlicher Kernmasse:

$$E_n = IE - R_\infty \frac{1}{n^2}. \quad (3.4)$$

Dies ist die bekannte Rydberg-Formel. IE stellt hier eine beliebige Konstante zur Festlegung des Energienullpunktes und R_∞ die Rydbergkonstante für unendliche Kernmasse dar. Jeder dieser Energieeigenwerte ist unter Berücksichtigung des Elektronenspins $2n^2$ -fach entartet.

Gl. 3.4 kann mit gewissen Einschränkungen und Korrekturen auch für die näherungsweise Beschreibung diffuser Rydbergorbitale in Molekülen verwendet werden. Diese Korrekturen sollen in den folgenden Abschnitten kurz angedeutet werden und liefern zusammen mit Gl. 3.4 die Basis zur Diskussion hochliegender, molekularer Rydbergzustände an großen Molekülen und schwach gebundenen Clustern.

3.2 Rydbergzustände in Atomen

Das Einteilchenproblem im attraktiven Coulombpotential ist eine klassische Problemstellung der Quantenmechanik und wird in nahezu jedem Lehrbuch diskutiert (siehe z.B. Ref. [80]). Für ein Elektron in einem reinen Coulombpotential, verursacht durch einen positiv geladenen Kern der Masse M ,

$$V_C = IE - \frac{Ze^2}{r} \quad (3.5)$$

ergeben sich ohne Berücksichtigung relativistischer Korrekturen die bekannten Energieeigenwerte

$$E_n = IE - R_\mu \frac{1}{n^2}, \quad n = 1 \dots \infty \quad (3.6)$$

der Rydbergzustände mit der Rydbergkonstanten

$$R_\mu = \frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2}. \quad (3.7)$$

μ stellt hier wieder die reduzierte Masse $\frac{Mm}{(M+m)}$ dar. Der winkelabhängige Teil der Wellenfunktion ist aufgrund der sphärischen Symmetrie der Wellenfunktion durch die Kugelflächenfunktionen $Y_{l,m}(\Theta, \Phi)$ gegeben. Zu einem gegebenen n sind Zustände mit verschiedenem Bahndrehimpuls l und dessen Projektion m auf eine raumfeste Achse entartet. Diese Entartung der

Zustände mit verschiedenem Bahndrehimpuls l ist eine spezielle Eigenschaft des $1/r$ Potentials, wohingegen die Entartung in m direkt aus der Kugelsymmetrie des Hamiltonoperators folgt.

Weicht das reale Potential nur für kleine Abstände r vom reinen Coulombpotential Gl. 3.5 ab,

$$V(r) = V_C(r) + V_{kr}(r); \quad \lim_{r \rightarrow \infty} r^2 V_{kr}(r) = 0; \quad (3.8)$$

so können die Energieeigenwerte immer noch in einer zu Gl. 3.6 analogen Form angegeben werden [81]. V_{kr} charakterisiert dabei die Abweichungen vom Coulombpotential in der Nähe des Kern und wird als Störung behandelt. Ersetzt man die Quantenzahl n durch eine *effektive* Quantenzahl

$$n^* = n - \delta_l \quad (3.9)$$

so ergibt sich die bekannte Gleichung

$$E_n = IE - \frac{R_\mu}{n^*} = IE - R_\mu \frac{1}{n - \delta_l}. \quad (3.10)$$

Eine einfache Begründung kann schon im Rahmen einer halb-klassischen Näherung mit der WKB-Methode¹ gegeben werden [82]. Der Quantendefekt δ_l kann mit einer einfachen Quantendefekttheorie direkt mit der asymptotischen Phasenverschiebung τ der radialen Wellenfunktion gegenüber der Wellenfunktion in einem reinen Coulomb-Potential korreliert werden [83]:

$$\delta_l = \frac{\tau}{\pi}. \quad (3.11)$$

Der Quantendefekt als ursprünglich phänomelologisch eingeführter Parameter kann daher auf eine vom individuellen Potential abhängige Größe zurückgeführt werden. Die Größe der Phasenverschiebung entspricht der Differenz der Impulse des Rydberg-Elektrons mit Energie E im realen Atom von dem des Elektrons in einem reinen Coulomb-Potential, integriert von r bis r_0 . Für ein s -Elektron etwa ergibt sich damit die Phasenverschiebung τ relativ zum Wasserstoffatom [83]:

$$\tau = \sqrt{2} \int_0^{r_0} \left[\sqrt{E - V(r)} - \sqrt{E - \frac{Ze^2}{r}} \right] dr. \quad (3.12)$$

Mit dem Potential nach Gl. 3.8 und der Annahme $\frac{Ze^2}{r} \gg E, V_{kr}$ für $r < r_0$ kann die eckige Klammer in Gl. 3.12 entwickelt werden:

$$\tau = \int_0^{r_0} V_{kr}(r) \sqrt{\frac{r}{2Ze^2}} dr. \quad (3.13)$$

¹WKB: Wentzel, Kramers, Brillouin

Für größere Drehimpulse muß in Gl. 3.12 das Zentrifugalpotential mit berücksichtigt werden. Dies führt dabei zu einer Verkleinerung der *relativen* Phasenverschiebung für Zustände mit hohem l . Der daraus resultierende kleinere Quantendefekt und die damit kleineren Verschiebungen der Zustandsenergien relativ zum Wasserstoffatom lassen sich klassisch mit einer geringeren Aufenthaltswahrscheinlichkeit dieser Zustände im gestörten Potential in Kernnähe interpretieren. Durch die Isotropie des angenommenen Potentials ist der Bahndrehimpuls l im Rahmen dieser Theorie jedoch weiterhin eine Erhaltungsgröße.

Weist das Potential anisotrope oder langreichweite Abweichungen vom Coulombpotential auf, so müssen Methoden wie die Mehrkanal-Quantendefekt-Theorie (MQDT)² angewendet werden, die im folgenden Abschnitt behandelt werden.

3.3 Rydbergzustände in Molekülen

Viele wesentliche Aspekte in der Beschreibung von Rydbergzuständen in Atomen können auch auf Moleküle übertragen werden. Rydbergzustände in Molekülen können generell nach der Hauptquantenzahl n in zwei Gruppen unterteilt werden:

- $n < 10$

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für ein Rydbergelektron mit $n < 10$ in der Nähe des molekularen Kerngerüst ist vergleichsweise hoch und die Elektronen sind noch nicht vollständig vom molekularen Kern entkoppelt. Typische Folgen sind hier u.a. typische schnelle Zerfallszeiten in Sub-ps-Bereich, eine starke Kopplung der Elektronen an die Molekülachse und eine damit verbundene Aufspaltung der Rydbergniveaus entsprechend der Anisotropie des Potentials in der Nähe des Kerns, sowie deutliche Einflüsse von Valenz-Rydberg-Kopplungen [2].

- $n \gg 10$

Das Rydberg-Elektron ist weitgehend vom molekularen Kern entkoppelt und das molekulare Kation und das Rydberg-Elektron können als getrennte Systeme beschrieben werden. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe nimmt mit $1/n^3$ schnell ab und das Maximum der radialen Wahrscheinlichkeitsdichte $R_0 = a_0 n^2$ liegt selbst für größere Moleküle außerhalb der Ausdehnung D des Molekülgerüsts.

Hochangeregte Rydbergzustände können weitgehend in der Basis der Atomzustände mit konstanten Quantendefekten beschrieben werden und der molekulare Kern entspricht dem entsprechenden molekularen Kation.

²engl. Multi-Channel-Quantum-Defect-Theory

Abweichend zu der Situation in Atomen ergeben sich für Rydbergzustände in Molekülen entscheidende Unterschiede, die berücksichtigt werden müssen:

- Die Isotropie des Potentials kann durch permanente oder induzierte Multipolmomente, etwa ein Dipol- oder Quadrupolmoment des Kerngerüsts, zerstört werden.
- Entsprechend der möglichen Rotations- und Vibrationszustände des Molekülkations ergeben sich nahe zusammenliegende Ionisationsenergien und damit ganze Systeme von Rydbergserien, die zu benachbarten, verschiedenen Rotations- und Vibrationszuständen des Kations konvergieren.
- Die Energiedifferenzen zwischen verschiedenen Rotations- und Vibrationsanregungen des Molekülgerüsts liegen für hohe Rydbergzustände im Bereich der Energiedifferenzen zwischen verschiedenen Rydbergzuständen. Dies kann zu resonanten Kopplungen verschiedener Rydbergzustände führen (*Interseries Coupling*).
- Oberhalb der niedrigsten Ionisationsenergie sind Rotations- und Vibrationsautoionisation möglich.
- Es können neben dem Ionisationskontinuum Dissoziationskontinua auftreten.
- Die optische Anregbarkeit der Rydbergzustände aus einem Valenzzustand ist abhängig von den Symmetrieeigenschaften des Molekülgerüsts.

Im allgemeinen können diese intramolekularen Wechselwirkungen als Störung in der Basis der nicht miteinander gekoppelten Molekülgerüst und Rydberg-Ein-Elektronenzustände behandelt werden [1]. Die MQDT stellt hierfür hochentwickelte theoretische Modelle zur Verfügung [84], jedoch zeigen sich gerade hochliegende Rydbergzustände semi-klassischen Näherungen zugänglich.

3.4 Rydbergzustände in externen Feldern

Wie im Folgenden gezeigt werden wird, zeigen sich hohe Rydbergzustände als sehr empfindlich gegenüber schwachen elektrischen und magnetischen Feldern. Diese treten unter realen experimentellen Bedingungen auf als extern angelegte elektrische oder magnetische Felder, elektrische oder magnetische Streufelder oder etwa erzeugt durch Ionen in der Umgebung. Wie sich zeigen wird, haben sie große Auswirkungen u.a. auf die Lebensdauer der Zustände und damit auf die Möglichkeiten ihrer spektroskopischen Beobachtung.

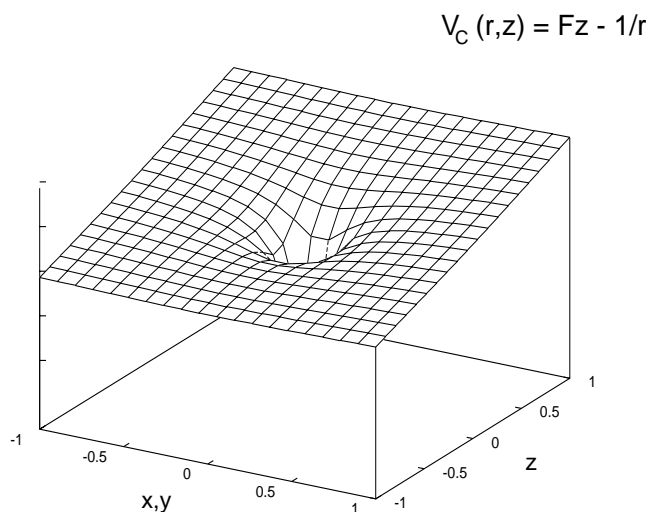


Abbildung 3.1: Coulomb-Potential mit externem homogenem Feld. Beachte den entstehenden Sattelpunkt im Potential.

3.4.1 Stark-Effekt

Wird von außen ein elektrisches Feld der Feldstärke F in $-z$ -Richtung angelegt, so erfährt das Rydberg-Elektron ein Potential:³

$$V = -\frac{1}{r} - Fz. \quad (3.14)$$

In der $+z$ -Richtung wird das Potential abgesenkt (vgl. Abb. 3.1), so daß ein Sattelpunkt bei $z = \frac{1}{\sqrt{F}}$ in der Potentialfläche entsteht. Die sphärische Symmetrie des Coulomb-Potentials wird dabei auf eine Zylindersymmetrie reduziert, womit l seine Bedeutung als gute Quantenzahl verliert und Zustände mit verschiedenem l mischen. Durch die weiterhin gegebene Zylindersymmetrie bleibt m als gute Quantenzahl erhalten, jedoch spalten die Zustände entsprechend dem Betrag von m im Feld auf. Für $|m| > 0$ bleibt die zweifache Entartung bezüglich $\pm m$ erhalten.

Klassisch tritt eine Ionisation der Zustände auf, wenn die Bindungsenergie $E_n = -\frac{1}{2n^2}$ die Energie des Sattelpunktes im Potential übersteigt, d.h. wenn gilt

$$F = \frac{1}{16n^4}. \quad (3.15)$$

Auch Zustände, deren Energie unterhalb des Sattelpunktes liegt, sind strenggenommen keine gebundenen Zustände mehr, da eine endliche Tunnelwahrscheinlichkeit durch den Potentialwall vorhanden ist. Im allgemeinen kann dieser Effekt jedoch wegen der Breite der Potentialbarriere

³Im Folgenden werden der Einfachheit halber atomare Einheiten verwendet

vernachlässigt werden. Bei Experimenten am Wasserstoffatom zeigte sich jedoch, daß auch oberhalb der Energie des Sattelpunktes Resonanzen im Ionisations-Wirkungsquerschnitt vorhanden sind [85]. Eine rein klassische Beschreibung ist daher offensichtlich nicht ausreichend.

Starkeffekt in wasserstoffähnlichen Systemen ($\delta_l = 0$)

Auch wenn l im elektrischen Feld keine gute Quantenzahl mehr ist, so bleibt die Schrödinger-Gleichung für das Potential aus Gl. 3.14 dennoch separabel, wenn man zu parabolischen Koordinaten übergeht [86–88]:

$$\begin{aligned}\xi &= r + z = r(1 + \cos \Theta) \\ \eta &= r - z = r(1 - \cos \Theta) \\ \Phi &= \arctan \frac{y}{x}\end{aligned}\quad (3.16)$$

Die Lösung der Schrödinger-Gleichung enthält dabei neben den Quantenzahlen $n, |m|$ jetzt die parabolischen Quantenzahlen $n_1, n_2 < n$ zur Beschreibung der Eigenzustände, die über

$$n = n_1 + n_2 + |m| + 1 \quad (3.17)$$

miteinander verbunden sind. Ausgehend vom feldfreien Fall liefert die Störungstheorie die Energie der Zustände im elektrischen Feld F bis zur zweiten Ordnung zu

$$E_{nn_1n_2m} = IE - \frac{R}{n^2} + 3RFn(n_1 - n_2) - \frac{RF^2}{8}n^4[17n^2 - 3(n_1 - n_2)^2 - 9m^2 + 19]. \quad (3.18)$$

Der erste Zusatzterm in Gl. 3.18 stellt den sogenannten *linearen* Starkeffekt dar. Die Abhängigkeit von m ist dabei implizit durch Gl. 3.17 enthalten. Für gegebenes $n, |m|$ existieren $n - |m|$ Starkniveaus. Die Entartung in m wird bis auf Zustände mit gleichem $|m|$ erst durch den zweiten Zusatzterm aufgehoben. Dieser Term führt immer zu einer Absenkung der Zustandsenergie.

Für $m = 0$ ist die Aufspaltung zwischen den durch den linearen Stark-Effekt extrem rot und blau verschobenen Zuständen etwa $6Rn^2F$, wohingegen der Abstand benachbarter n Zustände $2R/n^3$ beträgt. Starkzustände mit benachbartem n kreuzen daher bei einem Feld von

$$F = \frac{2}{3n^5}. \quad (3.19)$$

Dies wird als das *Inglis-Teller-Limit* bezeichnet, ab dem die n -Niveaus nicht mehr aufgelöst werden können.

Im Falle eines wasserstoffähnlichen Atoms kreuzen die Stark-verschobenen Niveaus mit verschiedenem n ohne miteinander zu mischen. Dies rührt daher, daß bei Verwendung der parabolischen Koordinaten der *Runge-Lenz*-Vektor mit diagonalisiert wird und in den kreuzenden

Zuständen verschiedene Eigenwerte besitzt. Die zugehörigen Eigenvektoren sind damit orthogonal.

Stark-Effekt in nicht-wasserstoffähnlichen Systemen ($\delta_l \neq 0$)

In nicht wasserstoffähnlichen Systemen, in denen für zumindest einige Zustände ein von Null verschiedener Quantendefekt δ_l zu berücksichtigen ist, kann die Schrödinger-Gleichung nicht mehr analytisch separiert werden, sondern muß in einer geeigneten Basis numerisch gelöst werden. Dabei spalten die nahezu entarteten Zustände mit verschwindendem Quantendefekt $\delta_l \approx 0$ mit zunehmenden Feld zunächst auf wie im Wasserstoffatom [89]. Wird die Aufspaltung vergleichbar mit dem Energieabstand zum nächsten Niveau mit $\delta_l \neq 0$, so treten vermiedene Kreuzungen auf. Im Gegensatz zum Wasserstoffatom treten dabei auch vermiedene Kreuzungen zwischen verschiedenen n -Zuständen auf, d.h. für elektrische Felder oberhalb des Inglis-Teller-Limits kann n daher keine gute Quantenzahl mehr sein.

3.4.2 Atomare Rydbergzustände in schwachen magnetischen Feldern

Ähnlich wie elektrische Felder zerstören auch magnetische Felder die sphärische Symmetrie des Hamiltonoperators. Unter Annahme eines \vec{B} -Felds in z -Richtung, einer weitgehenden Entkopplung des Spins des Elektrons vom Bahndrehimpuls und Vernachlässigung der Spin-Bahn Wechselwirkung kann der resultierende Gesamthamiltonoperator als

$$H = \left(\frac{p^2}{2} - \frac{1}{r}\right) + \frac{\hat{L} \cdot \vec{B}}{2} + \frac{1}{8}(x^2 + y^2) B^2 \quad (3.20)$$

geschrieben werden (x, y sind hier kartesische Koordinaten senkrecht zu z). Im Gegensatz zum Starkeffekt ist hier allerdings keine analytische Lösung der resultierenden Schrödinger-Gleichung mehr möglich. Der erste, gegenüber dem reinen Wasserstoffatom abweichende Term, führt zu einer linearen Aufspaltung der Zustände mit B , während der sogenannte diamagnetische Term proportional zu $(x^2 + y^2) B^2$ eine echte *Verschiebung* der Zustände bewirkt. Wegen

$$(x^2 + y^2) \sim n^4 \quad (3.21)$$

skaliert das Verhältnis γ der beiden Terme mit $\gamma \sim n^4 B$. Wie eine einfache klassische Abschätzung zeigt, wird für Magnetfelder der Stärke des Erdmagnetfelds $\gamma = 1$ für $n \approx 330$ erreicht.

Eine genauere Analyse ist mit Hilfe der in Ref. [81] angegebenen Matrixelemente möglich. Eine grobe Abschätzung der typischen Energieverschiebungen ergibt sich aus der Berechnung der diagonalen Matrixelemente des diamagnetischen Terms in der Basis $|nlm\rangle$ für konstantes l und

n . Aus dieser Berechnung kann zumindest für energetisch separierte Rydbergzustände und kleine B -Felder eine analytische Form der Energieverschiebungen angegeben werden. Für einen isolierten n Zustand mit $l = 1$ und der Näherung $\langle r_{n,l=1}^2 \rangle = 5n^4/2$ ergibt sich damit eine Energieverschiebung der Zustände mit verschiedenem m zu:

$$\Delta W = \frac{mB}{2} + \frac{B^2}{8}(1 + m^2)n^4 \quad (3.22)$$

Der diamagnetische Anteil ist immer positiv, entspricht also einer realen Energieverschiebung aller Zustände ($m = 0, \pm 1$) zu höheren Energien. Gl. 3.22 kann für eine grobe Abschätzung der Relevanz kleiner B Felder in der Spektroskopie hoher Rydbergzustände verwendet werden:

Für ein Magnetfeld der Größenordnung des Erdmagnetfelds ($B \approx 8 \cdot 10^{-11}$) ergibt der lineare Term eine n -unabhängige Energieaufspaltung der $m = \pm 1$ Niveaus von $1.8 \cdot 10^{-5} \text{cm}^{-1}$ (540 kHz). Der diamagnetische Term ΔE_{dia} bewirkt für das Erdmagnetfeld eine von n abhängige Verschiebung der $m = \pm 1$ Niveaus entsprechend $\Delta E_{dia} = 1.8 \cdot 10^{-21} n^4$ in atomaren Einheiten. Dies entspricht für einen $n = 125$ Zustand einer Verschiebung von $0.9 \cdot 10^{-7} \text{cm}^{-1}$.

Die Einflüsse beider Terme können bei einer experimentellen Auflösung der vorliegenden Arbeit von 70 MHz vernachlässigt werden. Die starke n -Abhängigkeit des diamagnetischen Terms würde die Rydbergserien entsprechend einem stark energieabhängigen Quantendefekt verzerren, was in der Tat nicht beobachtet wird [78].

Starke, senkrecht zu elektrischen Feldern angelegte Magnetfelder können jedoch zu einer effektiven Mischung von Zuständen mit verschiedenen m -Komponenten beitragen, die in der Diskussion der Lebensdauer von Rydbergzuständen von entscheidender Bedeutung sind (siehe Kap. 3.5). In diesem Zusammenhang sollte auch erwähnt werden, daß bereits die spektroskopisch kleine lineare Aufspaltung des $n = 125$ Zustands mit einer Energieverschiebung entsprechend 540 kHz einer kohärenten Dynamik auf einer μs Zeitskala entspricht, die auf der Zeitskala der vorgestellten Experimente nachweisbar wäre.

3.4.3 Gepulste Feldionisation von Rydbergzuständen

Ab einer bestimmten Feldstärke werden die Atome in einem äußeren elektrischen Feld feldionisiert. Das kombinierte Stark-Coulomb-Potential nach Gl. 3.14

$$V = -\frac{1}{r} + Fz$$

besitzt entlang der z -Achse seinen Sattelpunkt bei $z = -1/\sqrt{F}$ mit dem Potential $V = -2\sqrt{F}$. Klassisch betrachtet und für einen $m = 0$ Zustand findet Feldionisation daher ab einer Feldstärke von

$$F = \frac{E^2}{4} = \frac{R^2}{4n^2} \quad (3.23)$$

statt. In den üblichen, experimentell verwendeten Einheiten entspricht dies einer Energie von $6.12\sqrt{F[\text{V/cm}]}[\text{cm}^{-1}]$. In Zuständen mit $m \geq 0$ halten sich die Elektronen entfernt von der z -Achse auf. Daher steigt die Schwelle für Feldionisation für größer werdendes m an. Für Zustände mit $m \neq 0$ ist die relative Zunahme der für die Feldionisation benötigten Feldstärke [90]

$$\frac{\Delta F}{F} = \frac{|m|\sqrt{E}}{\sqrt{2}} = \frac{|m|}{2n}. \quad (3.24)$$

Diese Sichtweise ist allerdings unvollständig: Einerseits wird die vorhandene Starkaufspaltung im elektrischen Feld nicht berücksichtigt, andererseits die räumliche Verteilung der Wellenfunktionen der Rydbergelektronen ignoriert. Quantenmechanisch können die Übergangsraten in Kontinuumszustände mit auslaufenden Elektronenwellen berechnet und Lebensdauern abgeschätzt werden. Im Falle des Wasserstoffatoms in einem statischen elektrischen Feld können diese Rechnungen im Bild der Beschreibung mit parabolischen Quantenzahlen durchgeführt werden. Es ergeben sich dabei in Abhängigkeit von den parabolischen Quantenzahlen Schwellen, an denen in einem engen Feldbereich die Lebensdauer der Zustände um viele Größenordnungen reduziert wird. Diese Schwellen liegen für die im Feld *blau* verschobenen Starkzustände im allgemeinen höher als die klassisch zu erwartende Schwelle. Dagegen werden die im Feld *rot* verschobenen Zustände etwa an der klassischen Ionisationsschwelle ionisieren. Anschaulich argumentiert werden kann hier mit der Form der Wellenfunktionen: In den blau verschobenen Wellenfunktionen ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in der Nähe des Sattelpunkts deutlich niedriger als für die rot verschobenen Zustände, bei denen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen bereits in Richtung der Ionisationskoordinate verschoben ist.

Durch die Existenz eines Sattelpunktes im Potential muß prinzipiell eine weitere Möglichkeit der Ionisation in Betracht gezogen werden: Zustände mit einer Energie unterhalb der klassischen Ionisationsenergie können durch den Potentialwall endlicher Breite tunneln. Rechnungen in der Basis der parabolischen Koordinaten nach Gl. 3.16 und für typische experimentelle Bedingungen in Feldionisationsexperimenten ($50 \lesssim n \lesssim 150$, $F = 10 \text{ V/cm}$) ergeben Tunnelraten die zwar stark von der parabolischen Quantenzahl n_2 abhängen, insgesamt im Größenordnungen kleiner sind als die Ionisationsraten der Zustände über der klassischen Schwelle für die Feldionisation [91]. Sie sind damit zu vernachlässigen.

Die Anregung in Rydbergzustände erfolgt im allgemeinen nicht in einem statischen elektrischen Feld, sondern unter feldfreien Bedingungen. Das elektrische Feld zur Ionisation wird erst nach der Anregung der weitgehend ungestörten Rydbergzustände eingeschaltet. Das obenstehende Bild wurde unter der Annahme statischer Felder entwickelt. Die Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld mit der folgenden Feldionisation muß jetzt als *zeitabhängiger* Prozeß beschrieben werden. Eine geeignete Basis zur Beschreibung der Ionisationsdynamik bietet dabei die Zustandsbasis, in der der gesamte Hamiltonoperator inklusive intramolekularer Kopplungen und

äußeren elektrischen Feld diagonal ist. Bei einem zeitlich ansteigendem Feld ändern sich die Energien dieser Quasieigenzustände, und in nicht-wasserstoffähnlichen Atomen und damit auch Molekülen kann es deshalb an vermiedenen Kreuzungen zu einem Populationstransfer zwischen den verschiedenen Quasieigenzuständen kommen. Eine entscheidende Größe ist hier die zeitliche Änderung des elektrischen Feldes. Als charakteristische Größe für die Unterscheidung von adiabatischem und nicht-adiabatischem Verhalten an den Kreuzungspunkten kann der Quotient aus minimalem Abstand der Quasieigenzustände und der Zeitdauer der Wechselwirkung definiert werden. Die Wahrscheinlichkeit für einen diabatischen Übergang wird durch die Landau-Zener-Formel gegeben:

$$P = \exp\left[\frac{-2\pi|V|^2}{\hbar(dW/dt)}\right]. \quad (3.25)$$

V ist hier das Kopplungsmatrixelement, das eine minimale Aufspaltung $2V$ bewirkt und dW/dt die zeitliche Ableitung der Quasienergie. Die Ionisation der verschiedenen Zustände erfolgt dabei in Abhängigkeit von dem Verhalten an den Kreuzungspunkten und damit der Entwicklung der Population entlang der Quasieigenzustände. Diese sind dabei stark abhängig vom zeitlichen Feldverlauf [81].

Für $n > 40$ und Pulsanstiegszeiten im Bereich von ns bis hin zu μs konnte jedoch in einigen Fällen gezeigt werden, daß die Annahme eines rein diabatischen Ionisationsverhaltens gerechtfertigt erscheint [6, 67, 92]. In diesem Fall kann die Absenkung der Ionisationsschwelle grob durch die Beziehung

$$\Delta IE[\text{cm}^{-1}] = -\alpha\sqrt{F[\text{V/cm}]} \quad (3.26)$$

angegeben werden. Hierbei gilt $\alpha \approx 4$. Auch für einen reinen diabatischen Ionisationsprozeß ist die Absenkung der Ionisationsenergie noch abhängig von den in diesem Fall noch gut definierten parabolischen Quantenzahlen. Starkzustände, die ursprünglich in einem Zustand mit gleichem n an einer definierten Stelle unterhalb der Schwelle angeregt wurden, ionisieren demnach bei unterschiedlichen Feldstärken. Im wasserstoffähnlichen Fall eines reinen Coulombpotential können die notwendigen Ionisationsfeldstärken für Starkzustände mit gleichem n und $m = 0$ um einen Faktor zwei voneinander abweichen. Im Umkehrschluß bedeutet dies, daß in einem definiertem Feld Rydbergzustände ionisiert werden, die ursprünglich in unterschiedliche n -Bereiche angeregt wurden. Dies hat bedeutende Auswirkungen auf die Genauigkeit der in Kap. 3.6 behandelten Spektroskopiemethoden, die auf einer selektiven Feldionisation beruhen.

3.5 Dynamik molekularer Rydbergzustände

3.5.1 Einführung

Die theoretische Beschreibung einer Dynamik beinhaltet immer die Hinzunahme von Kopplungen, die im ursprünglichen Hamiltonoperator nicht mit berücksichtigt wurden. Dies kann zu einer zeitlichen Entwicklung der Besetzung eines ursprünglich präparierten Zustandes nullter Ordnung (*zero order state*) führen. Für hohe Rydbergzustände polyatomarer Moleküle bietet sich als Basissystem nullter Ordnung der Produktraum aus isoliertem Molekül-Kation und einem Rydbergelektron im abgeschirmten Coulombpotential des Molekülgerüsts an. Werden zunächst externe Einflüsse vernachlässigt, so kann das Rydberg-Elektron in einer Basis aus Rydbergzuständen beschrieben werden, die durch die Hauptquantenzahl n , den Bahndrehimpuls l und dessen Projektion m_l auf eine raumfeste Achse beschrieben werden. Der Spin des Elektrons wird dabei zunächst vernachlässigt. Zu jedem rovibratorischen Zustand des kationischen Gerüsts existiert damit ein ganzes System von Rydbergserien, das zu diesem kationischen Gerüstzustand konvergiert. Oberhalb der jeweiligen Ionisationswellen schließt sich zu jedem Anregungszustand des Kerngerüsts ein Ionisationskontinuum an.

Jedes System von Rydbergserien besteht wieder aus Serien, die sich durch unterschiedliche Bahndrehimpulse l voneinander unterscheiden. Dabei weisen Serien mit einem kleinen Wert für l meist einen von Null unterschiedlichen Quantendefekt δ_l auf, während für Serien mit größeren Bahndrehimpulsen $l \gtrsim 4$ gilt $\delta_l \approx 0$. Optische Anregungen aus einem Valenzzustand des Moleküls in Rydbergzustände finden bevorzugt in Kernnähe statt, da nur hier ein merklicher Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen gegeben ist. In optischen Übergängen werden daher zumeist Rydbergzustände mit kleinem Bahndrehimpuls angeregt, die eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe besitzen. Die Auswahlregeln, die für die Anregung zwischen Valenzzuständen gelten, etwa $\Delta l = \pm 1$ für elektrische Dipolübergänge, sind für den Übergang in hohe Rydbergzustände nicht so streng gültig: Die fast vollständige Entkopplung der Bewegungen des Rydbergelektrons von dem Kerngerüst führt dazu, daß die Anregung in hohe Rydbergzustände eher wie eine Photoionisation beschreiben werden kann, in dem das entfernte Elektron Drehimpuls mitnehmen kann und so für einen Ausgleich des Gesamtdrehimpulses sorgt.

Rydbergzustände mit kleinem Bahndrehimpuls l zerfallen durch die erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe sehr schnell. Mögliche Mechanismen sind dabei die Wechselwirkung mit Valenzzuständen des Moleküls und oberhalb der ersten Ionisationsschwelle Autoionisationsprozesse. Im Molekülen ist die optische Abregung über spontane Emission eines Photons weit langsamer als die intramolekularen Zerfallskanäle und kann daher meist vernachlässigt werden. Der für diese Prozesse entscheidende Anteil der radialen Wellenfunktion des Rydbergelektrons in Kernnähe ändert sich bei dem Übergang zu höheren n Quantenzahlen nicht wesentlich, da die

relative Energieänderung bezogen auf die kinetische Gesamtenergie des Rydbergelektrons für $n > 3$ klein ist. Die Wellenfunktion des Rydbergelektrons wird daher im wesentlichen für verschiedene n Zustände nur mit einem Normierungsfaktor skaliert, der proportional zu $1/n^{3/2}$ ist, und führt bei der Berechnung von Übergangsmatrixelementen zu einer n^3 Abhängigkeit der Matrixelemente. Damit ergibt sich allgemein sowohl für die optische Anregbarkeit wie für Zerfallsrate eines Ein-Elektronen-Anregungszustandes entsprechend der Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe ein n^3 Skalierungsgesetz (*scaling law*). Dieses Skalierungsgesetz konnte experimentell für niedrige Rydbergzustände gut bestätigt werden. Dagegen wurden für hohe Rydbergzustände extrem lange Lebensdauern beobachtet, die die mit dem Skalierungsgesetz extrapolierten Lebensdauern tiefer Rydbergzustände im Sub-Nanosekundenbereich um Größenordnungen übertreffen. Erst diese extrem lange Lebensdauer hoher Rydbergzustände ermöglicht Experimente mit verzögerter Feldionisation, die sich als leistungsfähige Methode der Kationenspektroskopie erwiesen haben (siehe Kap. 2.2.2). Nachdem erkannt wurde, daß das beobachtete Signal in Schwellenelektronen und -kationen-Experimenten auf feldionisierte hohe Rydbergzustände zurückzuführen ist [93], zog die Dynamik dieser hochangeregten Elektronenzustände einige Aufmerksamkeit auf sich und es wurden zahlreiche Konzepte entwickelt, die helfen sollen, die beobachteten sehr langen Lebensdauern dieser Zustände zu erklären. Allen vorgestellten Konzepten liegt dieselbe Grundidee zugrunde: Durch die Mischung der optisch anregbaren, kurzlebigen Zustände mit optisch inaktiven, langlebigen Zuständen wird die Lebensdauer dieser Mischzustände stark verlängert. Im Folgenden soll ein Überblick über die diskutierten Mechanismen gegeben werden, da Kenntnisse über die Dynamik für die Durchführung und Interpretation von Experimenten, die sich hoher Rydbergzustände bedienen, von großer Bedeutung sind.

3.5.2 Überblick über einige Modelle zur Beschreibung der Dynamik molekularer Rydbergzustände

In dieser Arbeit kann nur ein Überblick über die in der Literatur diskutierten Modelle gegeben werden, mit denen versucht wird, die Dynamik hoher molekularer Rydbergzustände zu beschreiben und die beobachtete lange Lebensdauer dieser Zustände zu erklären. Ausgehend von einem einfachen wasserstoffähnlichen System werden weitere Kopplungen sukzessive hinzugenommen und die daraus resultierende Wirkung beschrieben.

Prinzipiell können die diskutierten Effekte auch direkt in Kopplungsoperatoren der Hamiltonmatrix in einer quantenmechanischen Beschreibung umgesetzt werden, sofern die Kopplungsoperatoren bekannt sind oder abgeschätzt werden können. Diese meist spärlich besetzte Matrix kann anschließend in einer dem Problem angemessenen Basis diagonalisiert werden um die energetische Lage, optische Anregbarkeit und Zerfalldynamik der einzelnen Zustände zu bestimmen. Durch die hohe Zustandsdichte ergibt sich jedoch ein enormer numerischer Aufwand, der meist

nur eine Lösung in einem stark reduzierten Basissatz oder mit stark vereinfachten Annahmen erlaubt. Auf der anderen Seite können Rydbergzustände im Rahmen des Korrespondenzprinzips in klassischer Näherung behandelt werden. Es hat sich gezeigt, daß viele Eigenschaften gerader hoher Rydbergzustände mit semiklassischen Rechnungen gut beschrieben werden können.

Im Folgenden werden die Gemeinsamkeiten und Unterschiede verschiedener Modelle kurz zusammengefaßt:

1. Beschreibung des Rydbergelektrons ohne Kopplung von elektronischer, vibratorischer und rotatorischer Bewegung des Molekülgerüsts in einem reinem Coulomb-Potential.
 - Die unterschiedlichen Rotations- und Vibrations-Anregungen des Moleküls führen zu verschiedenen Ionisationsenergien und damit zu mehreren benachbarten Seriegrenzen.
 - Es kommt zu Kreuzungen der überlappenden Rydbergserien, jedoch zu keiner Wechselwirkung
 - $E_n = IE - \frac{R}{n^2}$
2. Abweichungen vom $\frac{1}{r}$ Potential, aber Erhaltung der Rotationssymmetrie.
 - Die Entartung bezüglich l wird aufgehoben.
 - Das in Kernnähe gegenüber dem reinen Coulomb-Potential veränderte Potential wird als Quantendefekt der Rydbergserie berücksichtigt.
 - Adiabatische Feldionisation wird möglich.
 - $E_n = IE - \frac{R}{(n-\delta_l)^2}$
3. Kopplungen der Rydbergzustände mit kleinen Bahndrehimpulsen an schnell zerfallende Valenzanregungen.
 - Lebensdauerverkürzung der Rydbergzustände mit kleinem l durch Kopplung mit hohen Schwingungs- oder Rotationsanregungen des Molekülgerüsts mit nachfolgender schneller intramolekularer Schwingungsumverteilung (*Intramolecular Vibrational Redistribution – IVR*), *Inter System Crossing – ISC*, oder auch Prädissoziation.
 - Modellierung der schnellen intramolekularen Zerfälle durch Einführung einer phänomenologischen Zerfallsrate Γ_{nl} .
 - $E_n = IE - \frac{R}{(n-\delta_l)^2} + i\Gamma_{nl}$
4. In realen Experimenten immer vorhandene, statische homogene elektrische Felder führen zu einer Reduktion der sphärischen auf eine Zylindersymmetrie.

- l verliert seine Bedeutung als gute Quantenzahl.
 - Die noch weitgehend entarteten Zustände mit $l \gtrsim 4$ und $\delta_l \approx 0$ spalten im elektrischen Feld auf.
 - Sequentielle Kopplung von Rydbergzuständen mit $\Delta l = \pm 1$ über das elektrische Feld.
 - Die Einkopplung langlebiger, dunkler Zustände mit großem l verlängert die Lebensdauer optisch heller, kurzlebiger Rydbergzustände mit kleinem l .
 - Zustände mit verschiedenem n mischen oberhalb des Inglis-Teller-Limits. n ist keine gute Quantenzahl mehr.
5. Inhomogene oder zeitlich langsam veränderliche Felder zerstören auch die Zylindersymmetrie.
- Umgebende Ionen führen zu inhomogenen elektrischen Feldern, die auch zeitlich veränderlich sind.
 - m_l ist keine Erhaltungsgröße mehr.
 - Es können auch größere Werte von m_l besetzt werden und damit der mögliche Bereich von l eingeschränkt werden.
6. Abweichungen vom isotropen Potential. Einführung von anisotropen Dipol- und Quadrupolkopplungen.
- Mischen der l -Zustände auch ohne externes Feld.
 - Bewegung der Elektronen koppelt an Bewegungen des Kerngerüsts.
 - Zustände, die zu verschiedenen Ionisationsenergien konvergieren, können mischen.
 - Die Anregungsquantenzahlen des Kerngerüsts sind keine gute Quantenzahlen mehr.

Untersuchungen der Dynamik hochliegender Rydbergzustände gehen meist davon aus, daß die Punkte 1 bis 3 bereits gelöst sind: Ausgangspunkt sind Rydbergzustände mit definiertem Quantendefekt δ_l als Realteil der Diagonalelemente des Hamiltonoperators und die Wechselwirkung mit Valenzzuständen des Molekülgerüsts wird mittels einer phänomenologischen, schnellen Zerfallszeit skalierend mit n^3 berücksichtigt.

3.5.3 Kopplung molekularer Rydbergzustände an Valenzzustände

Die Zerfallskanäle niedriger Rydbergzustände in größeren Molekülen unterhalb des ersten Ionisationspotentials umfassen sowohl die nicht-reaktive interne Konversion mit einem Linien-

breitenanteil Γ_{IC} und die reaktive Prädissoziation mit einem Linienbreitenanteil Γ_D [94,95]. Für Rydbergzustände oberhalb der niedrigsten Ionisationsenergie öffnen sich zusätzlich Kanäle einer vibrations-, rotations- oder Spin-Orbit-induzierten Autoionisation mit einem Linienbreitenanteil Γ_A . Dementsprechend erwartet man eine Lebensdauer der Rydbergzustände von

$$\tau(n) = \hbar/\Gamma(n) \quad (3.27)$$

mit einer absoluten natürlichen Linienbreite

$$\Gamma(n) = \Gamma_{IC} + \Gamma_D(n) + \Gamma_A(n). \quad (3.28)$$

Es wird angenommen, daß das Skalierungsgesetz für alle Zerfallskanäle anwendbar ist, so daß sich die Linienbreite eines Rydbergübergangs in Abhängigkeit von n zu

$$\Gamma(n) = \Gamma_0/n^3 \quad (3.29)$$

ergibt und damit zu einer Lebensdauer von

$$\tau(n) = (\hbar/\Gamma_0)n^3 \quad (3.30)$$

führt.

Bis zu diesem Punkt wurde lediglich die Abhängigkeit von n berücksichtigt. Da sich die genannten Zerfallsmechanismen in Kernnähe abspielen, ist der Bahndrehimpuls l ebenfalls von Bedeutung. Berücksichtigt wird dies im allgemeinen durch die Annahme, daß die Lebensdauern von l abhängig sind und mit einer phänomenologischen Konstante in Abhängigkeit von l berücksichtigt werden können:

$$\tau(n, l) = (\hbar/\Gamma_{(0,l)})n^3. \quad (3.31)$$

Kurze Lebensdauern werden dabei Zuständen mit $l \lesssim 3$ zugeordnet, die eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe besitzen.

Über diese phänomenologische Berücksichtigung hinaus stellten beispielsweise DOMCKE ET AL. [96] ein Modell vor, daß die Kopplungen eines selektiv angeregten n -Rydbergzustandes in einem isolierten mehratomigen Molekül an ein thermisches Bad von Gerüstschwingungen des molekularen Kerngerüst berücksichtigt. Gerade bei hohen Temperaturen kommt es zu einem merklichen Populationstransfer in Zustände mit hohem n , die eine geringere Zerfallswahrscheinlichkeit und damit eine höhere Lebensdauer aufweisen.

3.5.4 Intraserien-Kopplung durch externe elektrische Felder

Wie in Kap. 3.4.1 diskutiert wurde, zeigen sich hohe Rydbergzustände als sehr empfindlich gegenüber äußeren elektrischen Feldern. Kleine elektrische Streu- und Restfelder sind in einem

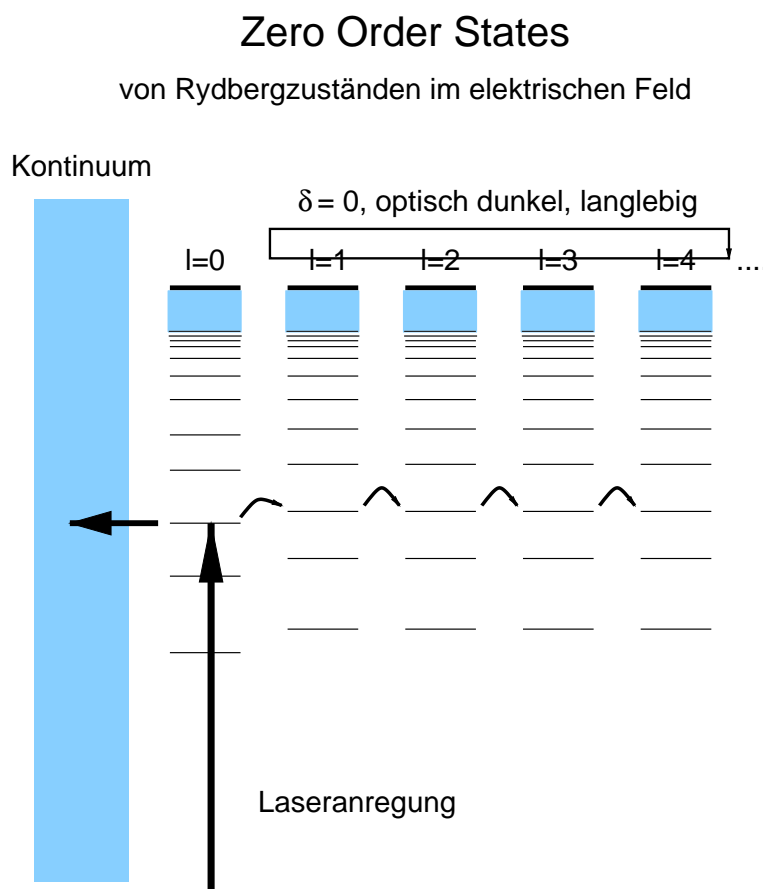


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Zero Order Zustände bei der Anregung von hohen Rydbergzuständen. Nur die Rydbergserie mit $l = 0$ ist optisch anregbar. Die Zustände dieser Serie sind energetisch von der Mannigfaltigkeit der ohne Feld entarteten Zustände mit $l > 0$ getrennt. Im Feld koppelt der optisch helle Zustand an die Starkmannigfaltigkeit der dunklen Zustände nach der Regel $\Delta l = \pm 1$ (siehe Text und Abb. 3.3)

experimentellen Aufbau niemals gänzlich zu vermeiden und müssen bei der Untersuchung der Dynamik hochangeregter Rydbergzustände berücksichtigt werden.

Abb. 3.2 zeigt ein System von Rydbergserien, die zu demselben Anregungszustand des molekularen Kations konvergieren. Dabei sei der Einfachheit halber angenommen, daß lediglich die Serie mit $l = 0$ einen endlichen Quantendefekt besitzt und Wechselwirkungen mit Zuständen außerhalb dieses Systems vernachlässigt werden können. In diesem Modell besitzt nur der Zustand $l = 0$ eine von Null verschiedene Zerfallsrate und optische Anregbarkeit. Ohne weitere Störung sind die Zustände nicht gekoppelt und der einzige in einem optischen Anregungsexperiment beobachtbare Rydbergzustand besitzt eine Zerfallsrate von Γ_0/n^3 . Diese Betrachtungs-

weise entspricht dem von VRAKING und LEE [97] sowie BIXON und JORTNER [94, 95, 98] vorgeschlagenen Modellen optisch aktiver Zustände (*doorway states*) mit kurzer Lebensdauer, die in eine Mannigfaltigkeit langlebiger, optisch inaktiver Zustände eingebettet sind.

***l*-Mischen in homogenen elektrischen Feldern**

Die sphärische Symmetrie des abgeschirmten Coulomb-Potentials wird durch das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes zerstört und Zustände mit unterschiedlichen Drehimpulsen l gekoppelt. Dabei gelten die Auswahlregeln $\Delta l = \pm 1$ und $\Delta m = 0$. Wie in Kap. 3.4.1 führt diese Kopplung zu Starkzuständen, die für kleine Felder unterhalb des Inglis-Teller-Limits aus Linearkombinationen aus Rydbergzuständen mit gleichem n und m aber unterschiedlichen Werten von l bestehen. Für kleine Felder mischen dabei die entarteten Zustände mit $\delta_l \approx 0$ untereinander und es entsteht eine Mannigfaltigkeit von optisch dunklen Starkzuständen, die jedoch eine hohe Lebensdauer besitzen. Wird die energetische Aufspaltung dieser Starkzustände vergleichbar mit dem energetischen Abstand optisch heller, aber kurzlebiger Rydbergzustände mit $l \lesssim 3$, so tritt eine vollständige Mischung aller Drehimpulszustände auf (siehe Abb. 3.3). An die Stelle einzelner, optisch anregbarer Zustände tritt dabei jetzt eine Mannigfaltigkeit von Starkzuständen, die jeweils einen Anteil optisch aktiver Zustände besitzen. Durch den Anteil optisch heller *zero order* Zustände verlieren die Starkzustände ihre unendliche Lebensdauer. Auf der anderen Seite ist die Anzahl der optisch dunklen Hintergrundzustände, die einen Beitrag zu den Starkzuständen bilden, ungleich größer. Dadurch kommt es insgesamt zu einer deutlichen Verlängerung der Lebensdauer der Starkzustände im Vergleich zu den optisch anregbaren *zero order* Zuständen ohne externes Feld.

Numerisch kann dieses einfache Modell durch Diagonalisierung der Hamiltonmatrix mit Starkkopplungen in der Basis der atomaren Rydbergzustände gelöst werden. Die endliche Lebensdauer der optisch hellen Zustände wird dabei als Imaginärteil in den Diagonalelementen der Hamiltonmatrix modelliert. Nach Diagonalisierung dieser Matrix finden sich die Energiewerte dieser neuen Starkzustände in den Realteilen der Diagonalelemente während die jeweiligen Imaginärteile die jeweiligen Zerfallszeiten repräsentieren. Es ergibt sich dabei eine breite, von der Stärke des elektrischen Feldes abhängige Verteilung der Lebensdauer auf die leicht gegeneinander verschobenen Starkzustände. Die einzelnen Starkzustände können dabei im allgemeinen nicht spektroskopisch aufgelöst werden und eine Anregung in diesem Bereich führt dabei immer zu der gleichzeitigen Anregung mehrerer Starkzustände mit unterschiedlicher Anregbarkeit und Lebensdauer. Eine Messung der Zerfallsrate wird dabei immer zu einer Überlagerung von vielen, unterschiedlich schnell zerfallenden Zuständen führen. Diese Überlagerung führt zu einer multiexponentiellen Zerfallskurve, die auch in vielen Messung, beispielsweise im Benzolmolekül [78], gefunden wurde. Im Falle einer vollständigen Mischung aller l -Ausgangszustände wird die Lebensdauer der Rydbergzustände im Mittel um den Faktor $2n$ verlängert.

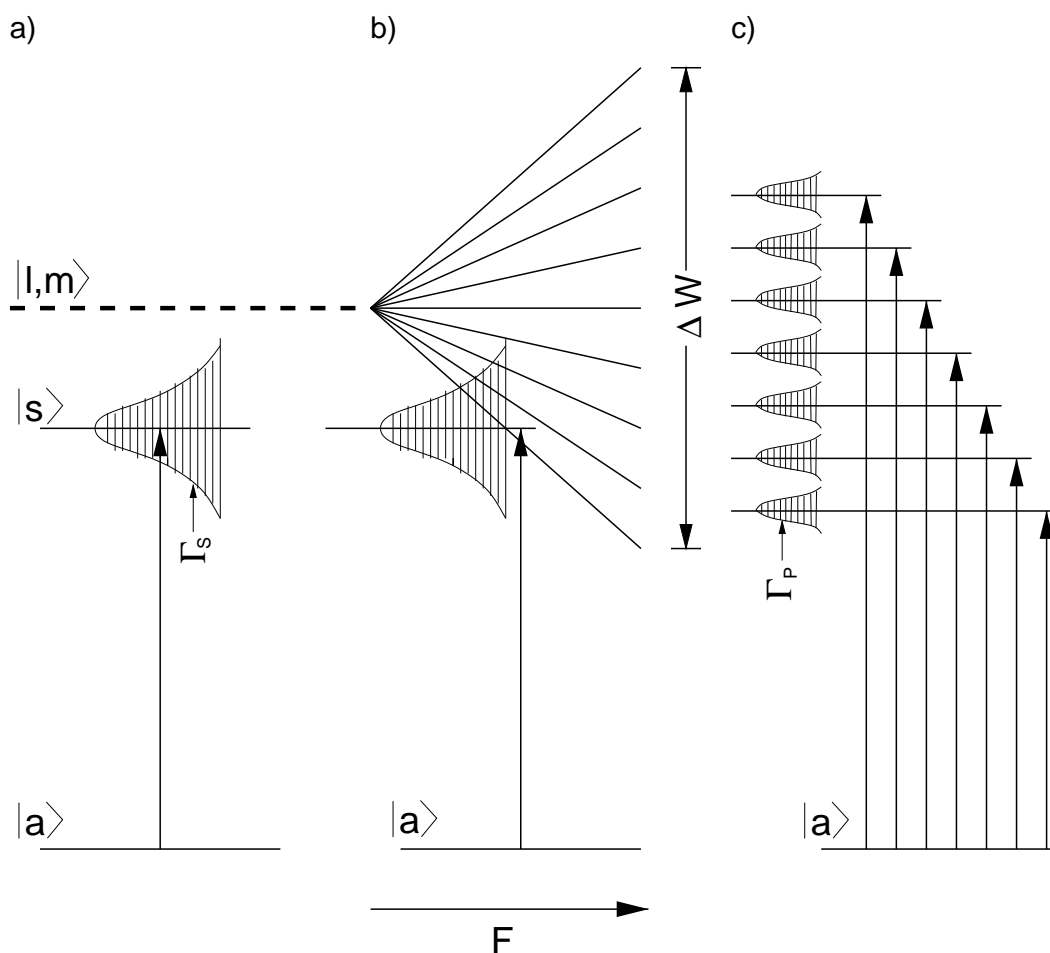


Abbildung 3.3: Niveauschema für das Aufspalten und Mischen von Rydbergzuständen in einem externen elektrischen Feld der Stärke F . a) $F=0$. Ein optisch anregbarer Zustand $|s\rangle$ mit kleinem Bahndrehimpuls l ist energetisch von den entarteten Zuständen mit großem l getrennt. Der Zustand $|s\rangle$ besitzt Osziillatorstärke für einen Übergang vom Zwischenzustand $|a\rangle$ und eine natürliche Linienbreite Γ_s , die alle intramolekularen Zerfallskanäle umfaßt. b) In einem externen elektrischen Feld spalten die Zustände mit großem l auf. Ab einer bestimmten Feldstärke beginnt der Zustand $|s\rangle$ in diese Starkmannigfaltigkeit einzumischen. c) Durch das Mischen entstehen individuelle Starkzustände, die einen Anteil des $|s\rangle$ Zero Order-Zustandes und damit Osziillatorstärke für den Übergang vom Zwischenzustand $|a\rangle$ besitzen. Sie weisen daher auch eine individuelle Zerfallsbreite $\Gamma_a \ll \Gamma_s$ auf.

Das Einmischen der optisch aktiven Zustände mit kleinem l in die dunkle Hintergrundmannigfaltigkeit der Starkzustände mit $\delta_l \approx 0$ sollte dabei ein ausgesprochenes Schwellenverhalten in Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke zeigen. Dies wurde in der Tat für kleine Moleküle von VRAKING und LEE bestätigt, die zeitaufgelöste Messungen an NO durchführten [97]. Für größere Moleküle konnte dieses Schwellenverhalten erst in dieser Arbeit am Benzolmolekül an aufgelösten Rydbergzuständen und definiertem n und l der *zero order* Zustände nachgewiesen werden (siehe Kap. 4).

***m*-Mischen in inhomogenen elektrischen Feldern**

Statische homogene elektrische Felder erhalten nach wie vor die Zylindersymmetrie des Potentials und m bleibt ist weiter eine Erhaltungsgröße. Die Zerfallswahrscheinlichkeit eines hohen Rydbergzustandes ist nach der Diskussion in diesem Kapitel direkt korreliert mit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Nähe des Molekülgerüsts. Bei der Erhaltung von m bleibt damit die große langlebige Mannigfaltigkeit von Zuständen mit großem m für die Verlängerung der Lebensdauer ungenutzt. Erreichbar sind diese Zustände etwa in inhomogenen oder zeitlich veränderlichen elektrischen Feldern, wie sie etwa von in der Nähe befindlichen Ionen erzeugt werden. Dieser Mechanismus für die Verlängerung der Rydberglebensdauern wurde zuerst von CHUPKA [6] vorgeschlagen. Eine Anzahl von Experimenten konnten einen Effekt durch umgebende Ionen bestätigen [99–102]. MERKT und ZARE [103] präsentierten erste Rechnungen, die den Einfluß von umgebenden Ladungen berücksichtigen. Das hier verwendete Modell wurde kürzlich von SOFTLEY ET AL. erweitert um von Null verschiedene Quantendefekte, die ursprüngliche Population von optisch hellen Zuständen mit kleinem l und die Möglichkeit mehrerer umgebende Ionen gleichzeitig zu berücksichtigen [104, 105]. Im Grenzfall vollständigen l - und m -Mischens wird dabei eine Lebensdauererlängerung um den Faktor n^2 relativ zum feldfreien Fall erwartet.

Das Mischen der m -Zustände hat hierbei einen weitergehenden Effekt: Die Quantenzahlen l und m sind der Beschränkung $m \leq l$ unterworfen. Wird ein Zustand mit einem höheren Wert von m besetzt, so wird l zwangsläufig in dem Bereich $m \leq l \leq n$ verbleiben müssen. Dies ist auch der gemeinsame Ansatzpunkt verschiedener Vorschläge für ein Rezept zur Lebensdauererlängerung hochangeregter Rydbergzustände durch eine Abfolge von elektrischen und/oder magnetischen Feldpulsen geeigneter Länge und Stärke [106–108]. Experimentell demonstriert werden konnte davon allerdings bisher nur das Konzept von BARANOV ET AL. [107]. Hier konnte an NO eine Erhöhung der Intensität des Signals in einem Experiment mit verzögerter Feldionisation um etwa den Faktor 2 nachgewiesen werden [109].

Neben umgebenden Ionen können eine Reihe anderer Effekte eine Mischung der m -Quantenzahlen auf einer μ -Zeitskala bewirken: Denkbar sind dabei Radiofrequenzeinstreuungen, schwache

magnetische Felder und Schwarzkörperstrahlung. Für starke Laserfelder könnten stimulierte Raman-artige Prozesse mit zirkular polarisierten Laserstrahlbündeln zu einer Umverteilung der Besetzung im m -Unterraum führen.

3.5.5 Kopplungen durch langreichweitige Anisotropien des Potentials

Im Gegensatz zu den in Kap. 3.5.3 diskutierten Anisotropien des molekularen Kerngerüsts, die stark in dessen Nähe lokalisiert sind, weist ein etwa vorhandenes Dipolmoment des Kerngerüsts mit seiner r^{-2} Abhängigkeit eine wesentlich größere Reichweite in der Größenordnung der Zentrifugalbarriere der Elektronenbewegung auf. Gleiches gilt auch für höhere Multipolmomente. Auch in Molekülen oder Clustern, deren neutrale Spezies kein oder nur ein sehr kleines Dipolmoment besitzen, können in ihren kationischen Zuständen in merkliches Dipolmoment aufweisen. Ist die positive Ladung im kationischen Kerngerüst des Chromophors lokalisiert und fällt dabei nicht mit dessen Massenschwerpunkt zusammen, so ergibt sich im rotierenden Molekül ein um den Massenschwerpunkt rotierender Monopol, der zu induzierterten Multipolmomenten im Molekülsystem führt (siehe auch Kap. 5.1). Dies kann in kationischen Clustern zu beachtlichen Dipol- und Quadrupolmomenten führen. Im Gegensatz zu den im vorherigen Kap. 3.5.4 diskutierten Kopplungen im elektrischen Feld können Kopplungen durch eine Dipolanisotropie zu großen Änderungen in n und damit zu Interserienkopplungen führen.

Das von LEVINE und EVEN vorgeschlagene Elektronen-Rumpf-Rotationsmodell [110,111] stützt sich auf klassische Bahnrechnungen des Elektrons im Feld des Ionenrumpfs. Für hohe n scheint diese klassische Betrachtungsweise gerechtfertigt. Zusätzlich zum reinen Coulombpotential werden zwei weitere Anteile zum realen Potential, in dem sich das Elektron bewegt, betrachtet: i) einem sphärisch symmetrischen Anteil nach Gl.3.8, der eine Präzession der elliptischen Bahn des Elektron bewirkt [112] und ii) einem anisotropen Anteil, der die Bewegung des Elektrons an die Rotation des Kerngerüsts koppelt. Zusätzlich wird ein schwaches externes homogenes elektrisches Feld berücksichtigt. Als Zerfallskanäle werden zwei konkurrierende Kanäle angenommen, in denen das Elektron durch die Kopplung an die Rotation des Ionenrumpfs entweder Energie an den Ionenrumpf verliert oder gewinnt [110, 113]. Diese klassischen Bahnrechnungen ergaben eine periodische Variation der Drehimpulse l zwischen m_l und $n - 1$. Eine Änderung in n kann sich nur ergeben, wenn das Elektron dem Ionenrumpf genügend nahe kommt. Das Perihel der Bahn liegt bei $n^2(1 - \sqrt{1 - l^2/n^2})$ und eine Änderung von n ist daher nur möglich, wenn $l \ll n$. Im äußeren elektrischen Feld führt dabei nicht jede Wechselwirkung mit dem Nicht-Coulomb-Anteil des Potentials zu einer Änderung von n . Die Rate der "Zerfallsprozesse" muß allerdings proportional zur Frequenz der Durchläufe des Elektrons durch das Perihel sein, die mit n^{-3} variiert. Der Einfluß des äußeren elektrischen Feldes zeigt sich in einer Erniedrigung der Frequenz der Durchläufe durch das Perihel um den Faktor \sqrt{d}/n , mit der Reichweite d des anisotropen Anteils des Potential. Hierraus wurde eine Verlängerung

der Lebensdauer von hohen Rydbergzuständen im elektrischen Feld um den Faktor n erklärt.

Abweichend von diesem einfachen klassischen Bild ergaben quantenmechanische Betrachtungen und Rechnungen ein deutlich anderes Bild. BIXON und JORTNER [114, 115] untersuchten die Kopplungen von hohen Rydbergzuständen in Abwesenheit eines äußeren elektrischen Feldes. Wenn auch auf einer μs -Zeitskala effektive Kopplungen durch Dipolmomente des Ionenrumpfs effektiv wirksam werden, so können sie nicht die lange Lebensdauer dieser Zustände durch Verteilung auf hohe Bahndrehimpulse l erklären. Die Matrixelemente der l -verändernden Kopplungen weisen im Übergang zwischen den stark mit dem molekularen Kerngerüst wechselwirkenden Zuständen mit kleinem $l \lesssim 3$ (*core penetrating states*) und den nahezu wechselwirkungsfreien Zuständen mit größerem $l > 3$ eine "Flaschenhalseffekt" (*bottleneck effect*) auf. Rechnungen von LEVINE ET AL. [116, 117] ergaben nur sehr kleine Effekte einer Interserienkopplung durch einen anisotropen Dipolanteil des Potentials, der unter experimentell realistischen Randbedingungen durch den Effekt des l -Mischens in einem sehr schwachen externen Feld dominiert wird [117]. Auf einer langen, für die beobachtete Lebensdauer hoher Rydbergzustände charakteristischen Zeitskala von μs wirken sich dagegen die Auswirkungen der Interserienkopplung ($n \neq n'$) stärker aus. Die Kopplungsmatrixelemente zwischen Rydbergserien, die zu verschiedenen Rotationszuständen des kationischen Molekülgerüst konvergieren nehmen dabei für größer werdenden Drehimpuls l ab. Dieser Abfall ist im Fall des Dipolanteils relativ langsam, für den Quadrupolanteil schneller und sehr schnell für höhere Multipolmomente. Die Kopplungselemente sind dabei allgemein für $\Delta n \ll 0$, d.h. für Kopplungen die zu der Besetzung höherer Rotationszustände führen, größer. Dies führt wiederum zu einem Flaschenhalseffekt, da dadurch die Anzahl der Ionisationskanäle durch Rotationsautoionisation verringert wird.

Zusammenfassen läßt sich feststellen, daß Anisotropien des Potentials weniger dazu geeignet sind, die langen Lebensdauern hoher Rydbergzustände zu erklären. Auf der Zeitskala von Experimenten mit verzögert gepulster Feldionisation kann die Interserienkopplung allerdings zu einer deutlich von der ursprünglichen Besetzung abweichenden Population der Anregungszustände des kationischen Molekülrumpfs zur Zeit der Detektion führen. Die in Experimenten mit selektiver Feldionisation, wie ZEKE und MATI (siehe Kap. 3.6), nachgewiesenen Anregungszustände können daher deutlich von denen in auf einer kürzeren Zeitskala ablaufenden Experimenten abweichen.

3.6 ZEKE und MATI Techniken

Vernachlässigt man Kopplungen zwischen den hohen Rydbergzuständen und dem kationischen Molekülgerüst, so können die Rydbergzustände getrennt von den Anregungen des Molekülgerüsts betrachtet werden. In diesem Bild einer inversen Born-Oppenheimer Näherung, in dem die Be-

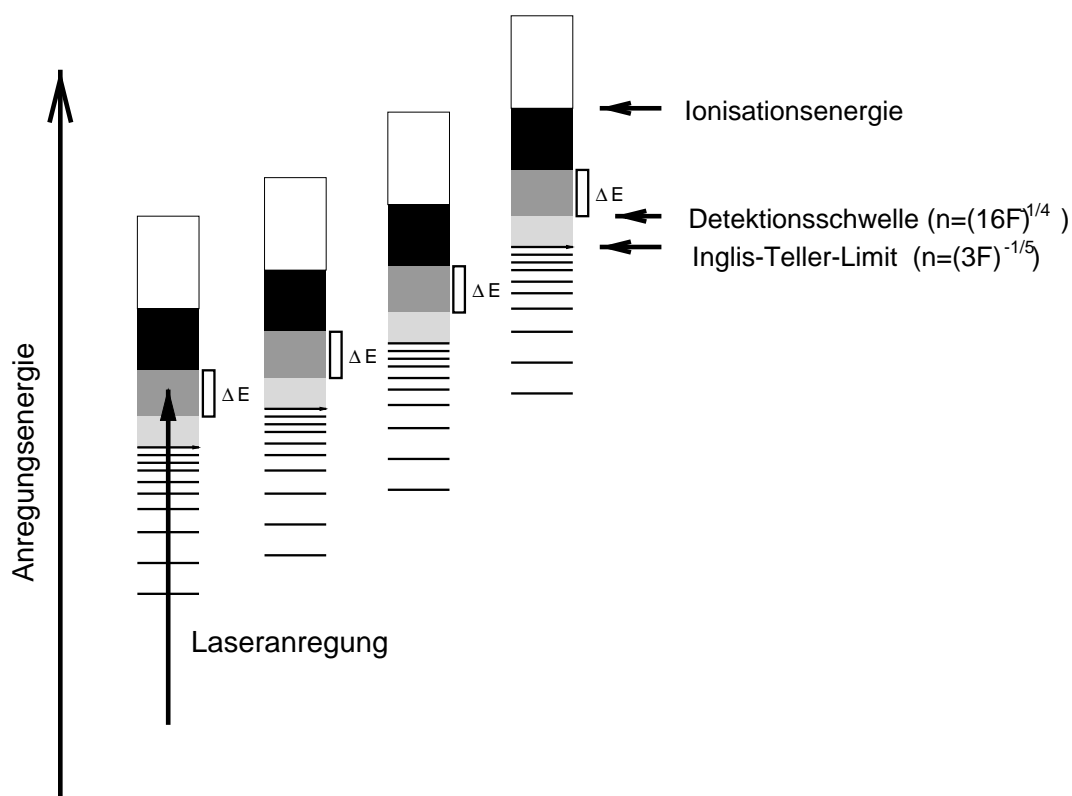


Abbildung 3.4: Anregungsschema in einem ZEKE bzw. MATI Experiment. Gezeigt werden vier getrennte Ionisationsschwellen entsprechend verschiedenen Anregungszuständen des kationischen Molekülgerüsts. Zu diesen Schwellen konvergieren jeweils Rydbergserien und die Laseranregung erfolgt dabei in den Bereich sehr hoher Rydbergzustände $150 \lesssim n \lesssim 300$. Mit einem ersten Feldpuls werden zunächst sehr hohe Rydbergzustände (schwarzer Bereich) ionisiert. Nach einer Trennzeit folgt ein zweiter, stärkerer Feldpuls, der Rydbergzustände bis zur gezeigten Schwelle ionisiert (dunkler Bereich) und die dabei entstehenden Elektronen bzw. Ionen getrennt von den prompten Ladungsträgern detektiert. Mit eingetragen ist das jeweilige Inglis-Teller-Limit der Rydbergserien (siehe Text).

wegungen des Kerngerüsts schneller und damit entkoppelt von den Bewegungen des Elektrons im Coulomb-Potential sind, ergeben sich entsprechend den Anregungsenergien des Kerngerüsts verschiedene Ionisationsschwellen. Die Existenz langlebiger Rydbergzustände kann damit bei schwacher intramolekularer Kopplung zur Bestimmung der Anregungsenergien des kationischen Molekülgerüst verwendet werden.

Wird ein schmalbandiger Laser dazu verwendet, hohe Rydbergzustände knapp unterhalb einer Ionisationsschwelle anzuregen, so können diese anschließend mit Hilfe einer gepulsten Feldio-

nisation nachgewiesen werden. Ein derartiges Anregungsschema wird in Abb. 3.4 illustriert. Abb. 3.4 zeigt dabei mehrere Rydbergserien, die zu verschiedenen Anregungszuständen des kationischen Molekülgerüst konvergieren. Die bei einer Anregung oberhalb der niedrigsten Ionisationsschwelle erzeugten prompten Elektronen und Ionen können durch das verzögerte Anlegen eines schwachen Trennfeldes nach der Laseranregung von den neutralen hohen Rydbergzuständen getrennt werden. Dieses Separationsfeld bewirkt dabei eine Feldionisierung der höchsten Rydbergzustände bis zu einer Energie $E_1 = -\alpha\sqrt{F_1}$ relativ zur jeweiligen Schwelle. Nach Ablauf einer Separationszeit werden mit Hilfe eines zweiten, stärkeren Feldpulses Rydbergzustände bis zu einer Energie $E_2 = -\alpha\sqrt{F_2}$ feldionisiert und können getrennt von den prompten Ladungen nachgewiesen werden. Dies ist die Grundlage der *Zero Kinetic Energy* (ZEKE) bzw. *Mass Analysed Threshold Ion* (MATI) Spektroskopiemethoden [14, 15, 67, 68, 118], in denen jeweils die entstehenden Elektronen respektive Ionen nachgewiesen werden (siehe Kap. 2.2.2). Der detektierte n -Bereich wird mittels der Feldstärken F_1 und F_2 im allgemeinen auf einen Bereich zwischen $n \approx 150$ und 300 eingestellt, um die hohe Zustandsdichte in diesem Bereich auszunutzen.

Durch eine Verringerung der Feldstärkendifferenz $F_2 - F_1$ kann der Bereich ΔE , aus dem Rydbergzustände nachgewiesen werden, eingengt werden. Im Bereich der Atomphysik ist dieses Verfahren als *Selective Field Ionization* (SFI) bekannt [81]. Dadurch kann auch noch für nicht mehr spektral aufgelöste Rydbergzustände eine Erhöhung der Auflösung erzielt werden und die verschiedenen Schwellen in Abb. 3.4 aufgelöst werden. An dieser Stelle soll allerdings auf einige Punkte hingewiesen werden, die die Anwendung dieser Methoden für die extrem hochauflösende Spektroskopie problematisch werden lassen und deshalb zu beachten sind:

- Für ein *diabatisches* Feldionisationsverhalten existieren prinzipiell keine scharfen Schwellen für die Feldionisation in Abhängigkeit der Feldstärke (siehe Kap. 3.4.3). Für eine gegebene Feldstärke ionisieren daher Rydbergzustände mit unterschiedlicher Energien relativ zur Ionisationsschwelle. Dies resultiert in einer von der Laserlinienbreite unabhängigen unteren Grenze für die erzielbare Auflösung sofern nicht mittels geeigneter Mechanismen nur bestimmte Starkzustände ionisiert werden. Mit der von DIETRICH ET AL. [119] demonstrierten Methode der *Selektive Stark State Ionization* gelang es, zumindest eine teilweise Selektion bestimmter Starkzustände zu erreichen. Dies führte zur der bisher höchsten erreichten Auflösung von $0.15\text{-}0.2\text{ cm}^{-1}$ in einem ZEKE-Experiment.
- Zur Bestimmung der absoluten Ionisationsenergien muß sowohl die Feldstärke F als auch die Konstante α genau bekannt sein. Die Bestimmung der Feldstärke F ist bei den kleinen Feldstärken, die für die Ionisation sehr hoher Rydbergzustände im Bereich $n \approx 300$ notwendig sind, schwierig, da elektrische Streufelder unbekannter Feldstärke überlagern. Die Konstante α ist im strengen Sinne nicht definiert und durch die verschmierten Feldionisationsschwellen bei diabatischer Ionisation schwer zu bestimmen. Üblicherweise

wird die Bestimmung der absoluten Ionisationsenergien durch Messung von Spektren bei verschiedenen Feldstärken und einer Extrapolation auf Feldstärke 0 vorgenommen. Voraussetzung ist hier allerdings, daß sich die experimentellen Bedingungen während der Messung der für die Extrapolation verwendeten Spektren nicht ändern. Die Form der ZEKE-Peaks verändert sich dabei allerdings in Abhängigkeit der Feldstärken und damit des jeweils detektierten n -Bereichs [120]. Damit wird die Bestimmung der entsprechenden Feldionisationsschwelle erschwert.

- Die erhaltenen Spektren geben nur bei verschwindender Kopplung von Rydberg- und Gerüstanregungszuständen das tatsächliche Anregungsspektrum des Kations wieder. Auf der für selektive Feldionisationsexperimente typischen Zeitskala von μs ist dies allerdings nicht zu erwarten (siehe Kap. 3.5.5). In den wenigen Fällen, in denen ein Vergleich zwischen den Ergebnissen, die mit der ZEKE-Methode und konventioneller Verfahren, d.h. schmalbandige Anregung bei nicht-selektiver Detektion auf einer kürzeren Zeitskala, ermittelt wurden möglich ist, ergaben sich deutliche Unterschieden in den detektierten Anregungszuständen des Kerngerüsts [121, 122].

Um ausreichende Zustandsdichten und damit eine ausreichende Empfindlichkeit zu erreichen, erstreckt sich der n -Bereich, der in diesen Experimenten verwendet wird, auf typisch $n \gtrsim 150$. Unter üblichen experimentellen Bedingungen befindet sich dieser Bereich deutlich oberhalb des Inglis-Teller-Limits (siehe Kap. 3.4.1). Zustände derselben Rydbergserie sind hier vollständig gemischt und sowohl n als auch l sind keine guten Quantenzahlen mehr. Auch ohne äußeres Feld sind die Zustände in diesem hohen n -Bereich äußerst empfindlich gegenüber anderen, teilweise unvermeidbaren Störungen:

- Statische, homogene elektrische Streufelder.
- Statische, homogene magnetische Felder, die nicht notwendigerweise parallel zum elektrischen Feld sind (siehe Kap. 3.4.2).
- Inhomogene elektromagnetische Felder durch umgebende Ionen.
- Stöße mit umgebenden neutralen Molekülen, Ionen oder anderen Molekülen in hohen Rydbergzuständen.
- Hochfrequente Wechselfelder durch Hochfrequenzeinstreuung in die Apparatur.
- Wechselwirkung mit Schwarzkörperstrahlung.
- Stabilisierungseffekte in starken Laserfeldern.

Jede dieser Störungen führt zu einer Störung des idealisierten Rydbergsystems und damit zu einer Dynamik innerhalb der Basis der ursprünglichen Rydbergzustände des Systems, insbesondere auf der langen Zeitskala von Experimenten mit verzögerter, gepulster Feldionisation.

In dieser Arbeit wird daher ein anderer Weg beschritten: Mittels höchstauflösender Lasersysteme werden individuelle Rydbergzustände im Bereich $40 \lesssim n \lesssim 110$ spektral aufgelöst. Dieser Bereich liegt unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen deutlich unterhalb des Inglis-Teller-Limits. Dabei werden einerseits mit Hilfe der Rydbergextrapolation die absoluten Ionisationsenergien der Anregungszustände des kationischen Molekülgerüst mit einer gegenüber der ZEKE-Spektroskopie um mindestens eine Größenordnung verbesserten Auflösung bestimmt [78]. Auf der anderen Seite können durch die hohe spektrale Auflösung Informationen über lokale Störungen der Rydbergstruktur durch intramolekulare Kopplungen und die wirksamen Mischmechanismen gewonnen werden, die zu der beobachteten langen Lebensdauer der Rydbergzustände führen [123].

Kapitel 4

Photoionisation hochliegender Rydbergzustände: d, g Rydbergserien im Benzol

In Experimenten mit aufgelösten hohen Rydbergzuständen des Benzolmoleküls [78] fanden sich im Bereich $40 \lesssim n \lesssim 110$ lediglich Rydbergserien mit einem einheitlichen Quantendefekt von $\delta_l \approx 0$. Dagegen sind im Bereich niedriger Rydbergzustände $n \leq 8$ verschiedene Rydbergserien mit von Null verschiedenen Quantendefekten ($\delta_l \neq 0$) bekannt [124, 125]. Diese sollten nach den Auswahlregeln auch in unserem Experiment von dem verwendeten Zwischenzustand aus erreichbar sein. Sind diese Serien im Bereich hoher n Quantenzahlen nicht mehr vorhanden, oder sind sie auf der μs -Zeitskala des Experiments wegen ihrer kurzen Lebensdauer nicht mehr detektierbar?

4.1 Einführung

Sehr hohe Rydbergzustände zogen in den letzten Jahre die Aufmerksamkeit der Spektroskopiker auf sich, nachdem gezeigt werden konnte, daß sie für das Signal in Schwellenionisationsexperimenten wie den ZEKE und MATI Techniken (siehe auch Kap. 3.6) verantwortlich sind. In diesen Experimenten erfolgt die Anregung in hohe Rydbergzustände oberhalb des Inglis-Teller Limits (vgl. Kap. 3.4). In diesem Bereich verlieren die für Elektronenzustände charakteristischen Quantenzahlen n und l ihre Bedeutung als gute Quantenzahlen. In der hochauflösenden Rydbergspektroskopie dieser Arbeit werden Rydbergzustände in einem energetisch etwas tieferen Bereich ($45 \lesssim n \lesssim 110$) erfaßt, der sich für typische experimentelle Bedingungen noch weit unter dem Inglis-Teller-Limit befindet. Dies ist aber genau der Bereich, in dem die energetischen

Abstände verschiedener Rydbergserien, die zu demselben rovibronischen Zustand des Kations konvergieren, klein genug werden, um in kleinen elektrischen Feldern aneinander zu koppeln.

In einem vorangegangenen Experiment am Benzolkolekül mit verzögerter, gepulster Feldionisation konnten lediglich Rydbergserien mit einem verschwindenden Quantendefekt ($\delta_l \approx 0.0$) nachgewiesen werden [78]. Dieser kleine Wert für den Quantendefekt ist typisch für Rydbergserien mit einem relativ hohen Bahndrehimpuls l ($l \gtrsim 4$). Hier stellt sich die Frage, ob am Benzol die optische Anregung nur in Serien mit verschwindendem Quantendefekt erfolgt, oder aber nur diese aufgrund ihrer höheren Lebensdauer nachgewiesen werden können (vgl. Kap. 3.5).

Im Folgenden sollen Experimente vorgestellt werden, die diese Fragestellung beantworten. Notwendig ist hier die Anwendung einer Detektionsmethode hochangeregter Rydbergzustände, die wesentlich schneller ist als die gepulste Feldionisation, so daß auch schnell zerfallende Rydbergzustände nachgewiesen werden können.

4.2 Experimentelle Voraussetzungen

Sollen Rydbergzustände selektiv angeregt werden, so muß die optische Anregung unter feldfreien Bedingungen erfolgen. Dabei ist eine Verzögerungszeit von minimal 30 ns für die anschließende gepulste Feldionisation notwendig, um einen zeitlichen Überlapp zwischen den Anregungslaserpulsen und dem elektrischen Feldpuls zu vermeiden, der sich durch das zeitliche Jittern des Excimerpulses ergeben kann. Zustände mit einer erheblich kürzeren Lebensdauer können daher mit dieser Methode nicht nachgewiesen werden.

Kürzlich konnte sich eine von JOHNSON vorgestellte neue Methode der Kationenspektroskopie etablieren [75], die hohe Rydbergzustände als neutrale Zwischenzustände vor der weiteren Anregung des kationischen Molekülgerüsts verwendet. Nach einer Verzögerungszeit zur Abtrennung von prompten Ionen wird in dem kationischen Molekülgerüst mit einem weiteren Laserpuls der Übergang in einen elektronisch angeregten Kationenzustand induziert. Durch Wechselwirkung mit diesem angeregten Zustand des Kations autoionisiert der zuvor präparierte hohe Rydbergzustand auf einer kurzen Zeitskala und die entstehenden Ionen können nachgewiesen werden. Damit ist eine elektronische Spektroskopie von Kationen ohne dem Umweg über die vorhergehende Präparation von Kationen möglich. Als Bezeichnung wurde der Begriff *Photoinduced Rydberg Ionization Spectroscopy* (PIRI) vorgeschlagen. Eine entsprechende Technik wurde von der Gruppe um MIKAMI [126, 127] für die IR-Spektroskopie an Kationen entwickelt. In der *Autoionization Detected IR* (ADIR) Spektroskopie werden Rydbergzustände im Bereich $n \approx 80$ unterhalb der niedrigsten Ionisationsenergie über einen neutralen Zwischenzustand angeregt. Eine folgende IR-Anregung hoher Schwingungen führt dann zu einer Autoionisation dieser hohen Rydbergzustände. In einer von der Gruppe um KLEINERMANN [128, 129] vorgeschlagenen

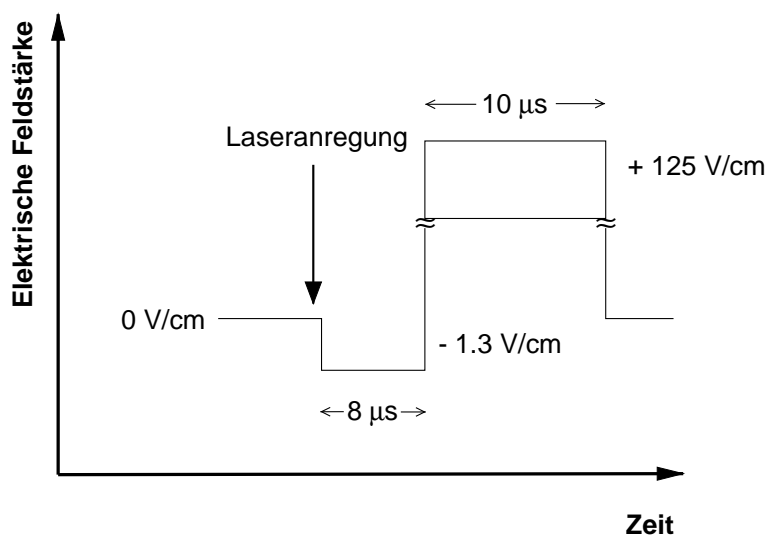


Abbildung 4.1: Elektrisches Pulsschema zu Trennung von prompten Ionen und verzögert feldionisierten Molekülen aus hohen Rydbergzuständen.

Variante (IR-PIRI) werden als neutrale Ausgangszustände höhere Rydbergzustände im Bereich $n > 150$ verwendet. Beobachtet wird dabei ein MATI-Signal, auf dem sich eine der Präparation der Rydbergzustände folgende IR-Anregung durch die damit verbundene Autoionisation als Signaleinbruch bemerkbar macht. Erfolgt die IR-Anregung allerdings oberhalb der Dissoziationsschwelle von Clustern, so öffnet sich ein weiterer und ungleich effektiverer Kanal, der einen Einbruch des MATI-Signal verursacht. Die einer schnellen Schwingungsrelaxation aus der angeregten hochliegenden Schwingungsmode folgende Dissoziation des Komplexes bewirkt ein Herausfallen aus dem Massenkanal des Mutterkomplexes, auch wenn der präparierte Rydbergzustand nicht autoionisiert und weiterhin bei einem der Fragmente verbleibt (vgl. Kap. 6).

In dieser Arbeit wird die Tatsache ausgenutzt, daß bereits die Absorption eines weiteren Photons aus den Anregungslaserpulsen zur Präparation der Rydbergzustände zu einer elektronischen Anregung des kationischen Molekülgerüst führen kann. Durch die folgende schnelle Autoionisation des Rydbergzustandes durch Wechselwirkung mit der elektronischen Anregung im Gerüst kann der Rydbergzustand ohne Feldionisation nachgewiesen werden. Im Energiebereich von einigen 10 cm^{-1} unterhalb der niedrigsten Ionisationsschwelle ist dies der einzige Kanal im isolierten Benzolmolekül, der zu prompten Ionen führt. Durch etwaige Kopplungen zwischen verschiedenen Rotationszuständen kann eine für eine Rotationsautoionisation ausreichende Energie nicht aufgebracht werden. Die Absorption des weiteren Photons aus den Anregungslaserpulsen besitzt den Vorteil, daß keinerlei weitere Verzögerungszeit notwendig ist, um die autoionisierten Rydbergzustände zu detektieren. Somit können auch kurzlebige Zustände nachgewiesen werden.

Zum Nachweis der prompten Ionen müssen diese im Experiment von den anschließend durch

das Beschleunigungsfeld ionisierten Rydbergzuständen getrennt werden. Dazu wird analog zur MATI-Methode nach der Laseranregung ein schwaches elektrisches Feld (≈ 1.3 V/cm) in der Wechselwirkungszone angelegt, das zu einer räumlichen Trennung von prompten Ionen und neutralen Rydbergzuständen führt. Der anschließende Feldionisationspuls wird um $8 \mu\text{s}$ verzögert. Die Abfolge der Pulse wird in Abb. 4.1 dargestellt. In der verwendeten Anordnung wurde damit eine Verzögerung des verzögert feldionisierten Kanals gegenüber dem prompt ionisierten Kanal im Massenspektrum erzielt, die ausreicht, um beide Kanäle getrennt voneinander zu detektieren.

4.3 Schnelle Ionisation von Rydbergzuständen im Benzolmolekül

Abb. 4.2 zeigt ein Übersichtsspektrum im Bereich der hohen Rydbergzustände von Benzol, das mit der im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Trennung von photoionisierten und verzögert feldionisierten Molekülen aufgenommen wurde. Die Anregung erfolgte über den Zwischenzustand $S_1, 6^1, J'_{K'} = 2_2(+l)$. Die obere Spur in Abb. 4.2 gibt den Kanal prompter Ionen und die untere Spur den Kanal der nach $8 \mu\text{s}$ verzögert feldionisierten Moleküle in hohen Rydbergzuständen wieder. Eine Skala für die n -Werte der stärksten Rydbergserie ist im oberen Teil des Bildes wiedergegeben.

Um die charakteristischen Befunde in den einzelnen Bereichen dieses Spektrums zu diskutieren, wird das Spektrum sinnvollerweise in drei, in Abb. 4.2 markierte Bereiche unterteilt. In der Region (I) am energetisch unteren Teil des Spektrums ist die Feldstärke des Ionisationspulses noch nicht ausreichend, um Rydbergzustände mit $n \lesssim 50$ zu ionisieren. In der Tat ist hier in dem feldionisierten Kanal kein Signal zu finden. Obwohl sich dieser Bereich ca. 50 cm^{-1} unterhalb der adiabatischen Ionisationsenergie des Benzolmoleküls ($74556.575 \text{ cm}^{-1}$) [78] befindet, können Rydbergzustände im prompten Kanal bis hinunter zu $n = 37$ nachgewiesen werden. Darunter versinkt das Signal ohne definierte Schwelle im Rauschen.

Im Bereich (II) oberhalb von $n \approx 50$ ist das gepulste Ionisationsfeld stark genug, um alle Rydbergzustände in diesem Bereich zu ionisieren. In der Folge ist nun ein Signal im verzögerten Kanal zu beobachten. Weiterhin ist auch im prompten Kanal ein Rydbergsignal mit vergleichbarer Intensität nachweisbar. Auf die Details in diesem Bereich soll weiter unten eingegangen werden.

Am unteren Ende von Bereich (III) ist das kurz nach der Laseranregung angelegte elektrische Trennfeld ausreichend, um Rydbergzustände mit $n > 155$ zu ionisieren. Diese durch das Trennfeld ionisierten Rydbergzustände sind nicht mehr von den prompten Ionen zu trennen und liefern somit eine zweite Komponente im prompten Kanal. Dies führt zu einem starken Signalanstieg im

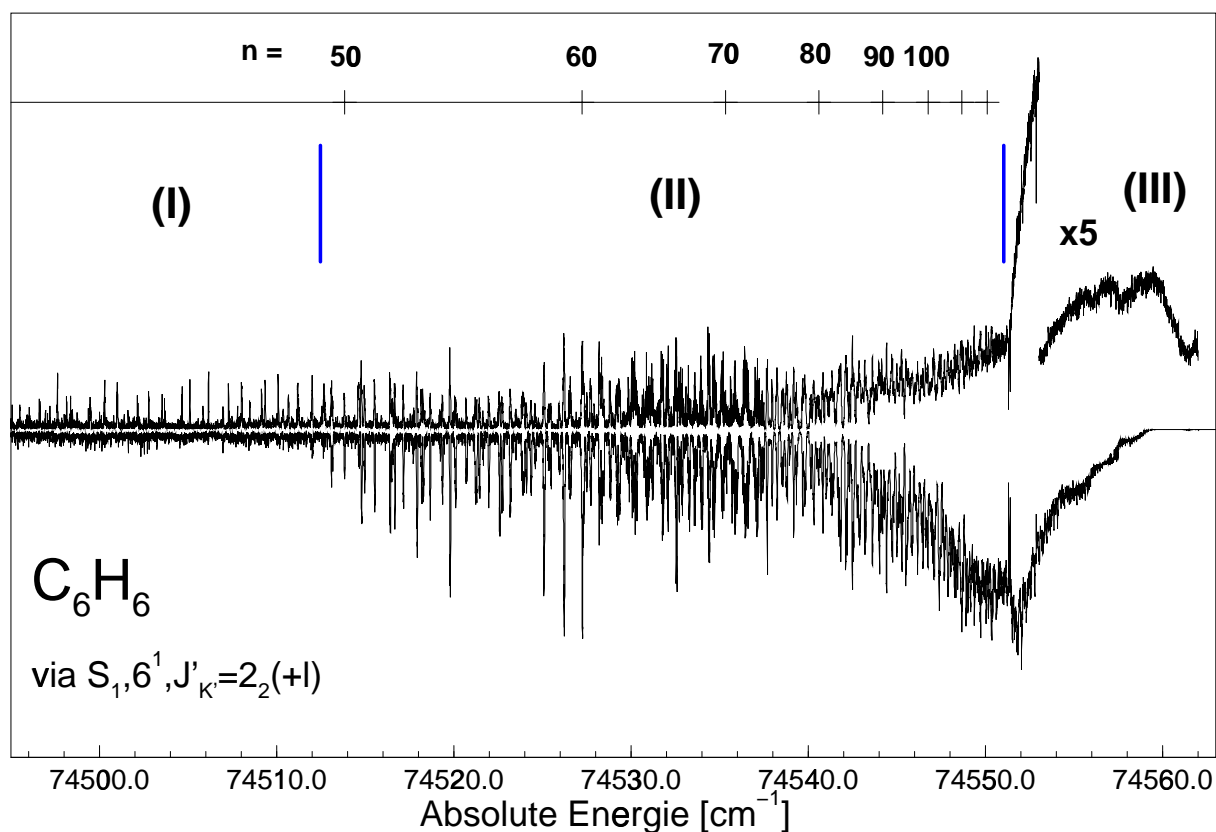


Abbildung 4.2: Rydbergspektrum von C_6H_6 über den Zwischenzustand $S_1, 6^1, J'_{K'} = 2_2(+1)$. Obere Spur: Prompte Ionen nach Photoionisation; untere, invertierte Spur: verzögert ($8\mu s$) feldionisierte Rydbergzustände. Die im oberen Teil wiedergegebenen n -Skala bezieht sich auf die stärkste Rydbergserie. Das Spektrum ist in drei charakteristische Bereiche unterteilt (siehe Text).

diesem Kanal, aber auch zu einer deutlichen Abnahme des verzögerten Signals. Zu noch höherer Anregungsenergie hin werden die Ionisationsschwellen der niedrigen Rotationszustände des Benzolmoleküls überschritten und eine direkt Photoionisation durch den zweiten Anregungslaser ist von dem Zwischenzustand im S_1 möglich. Diese beiden Mechanismen führen zu einem starken Signalanstieg im prompten Kanal, aber auch zum Verschwinden des verzögerten Signals.

4.3.1 Feldionisationsschwelle am Benzolmolekül

Wie im letzten Abschnitt herausgestellt wurde, findet sich in dem Spektrum aus Abb. 4.2 eine scharfe Schwelle für die gepulste Feldionisation hoher Rydbergzustände. Da die Anstiegszeit des Ionisationsfeldes bei 40 ns liegt, kann nach der Argumentation in Kap. 3.4.3 in diesem n -Bereich

noch von einer nahezu diabatischen Feldionisation ausgegangen werden. Die Ionisationsschwelle wird nach Gl. 3.26 um einen Energiebetrag

$$\Delta IE[\text{cm}^{-1}] = -\alpha\sqrt{F[\text{V/cm}]}$$

abgesenkt. In dem verzögertem Kanal aus Abb. 4.2 werden für alle Rydbergserien die niedrigsten Rydbergpeaks für $n = 50$ beobachtet. Damit kann aus der bekannten Feldstärke F der Wert von α für das Benzolmolekül bestimmt werden. Für das Benzolmolekül und die vorliegenden experimentellen Bedingungen, d.h. in erster Linie der Form des Ionisationsfeldpulses, ergibt sich daraus $\alpha = 4.01 \pm 0.08 \text{ cm}^{-1}(\text{V/cm})^{-1/2}$. Dieser Wert muß verglichen werden mit einem Wert von $3.89 \pm 0.05 \text{ cm}^{-1}(\text{V/cm})^{-1/2}$, der mittels Feldextrapolation mit der ZEKE Methode bestimmt wurde [67]. Die verschiedenen Werte liegen gerade noch innerhalb der jeweils angegebenen Fehlergrenzen, jedoch muß die angegebene Genauigkeit des ZEKE-Wertes angezweifelt werden: Für die Extrapolation wurden die einzelnen Werte für die feldabhängige Ionisationsenergie mit einer der Frequenzbreite der verwendeten Laserpulse entsprechenden Genauigkeit angenommen. Die Peakbreiten der beobachteten ZEKE-Peaks sind jedoch abhängig von der Stärke des Ionisationsfeldes und in jedem Fall größer als die Laserbandbreite. Der Anstiegspunkt der verbreiterten Peaks und damit die abgelesene feldabhängige Ionisationsenergie ist dabei in gewissen Grenzen willkürlich.

4.3.2 Der Bereich $n \lesssim 56$

Abb. 4.3 zeigt eine Detailansicht des Spektrums in Abb. 4.2 mit dem Rydbergpeak $n = 52$ der Rydbergserie, die zu dem Rotationzustand $J_K = 2_0$ des Kations konvergiert. Deutlich sichtbar ist, daß das Maximum des Überganges im prompten Kanal (obere Spur) um 0.024 cm^{-1} gegenüber dem Peakmaximum im verzögerten Kanal (untere, invertierte Spur) zu niedrigerer Energie hin verschoben ist. Die Kreuzkorrelationsanalyse dieses Spektrums nach Kap. 2.2.3 liefert ein Maximum der CRIES Funktion bei einem Quantendefekt von $\delta_l \approx 0.015$. Ein Nebenmaximum des $n = 52$ Rydbergpeaks im prompten Kanal entsprechend $\delta_l \approx 0.00$ fällt mit dem Maximum desselben Rydbergpeaks im verzögert feldionisiertem Kanal zusammen. Ein weiteres Nebenmaximum im prompten Kanal ist um 0.08 cm^{-1} gegenüber dem Maximum im verzögerten Kanal verschoben. Dies entspricht einem Quantendefekt von $\delta_l \approx 0.04$.

Durch die CRIES-Analyse des über den Zwischenzustand $S_1, 6^1, J_{K'} = 2_2(+l)$ gemessenen Spektrums und Vergleich mit den Ergebnissen aus Ref. [78] finden sich in dem gemessenen Spektrum Rydbergserien, die gegen die Rotationszustände $J_K = 1_0, 2_0, 3_0, 4_0$ und 5_0 des vibrationslosen Grundzustandes des Kations konvergieren. Die Intensitäten der einzelnen Anteile der Rydbergpeaks im prompten Kanal im Bereich $n \lesssim 56$ verhalten sich dabei wie 3:5:1 für die gemessenen Quantendefekte 0.00, 0.015 und 0.04. Eine Ausnahme stellen hier die Rydbergpeaks

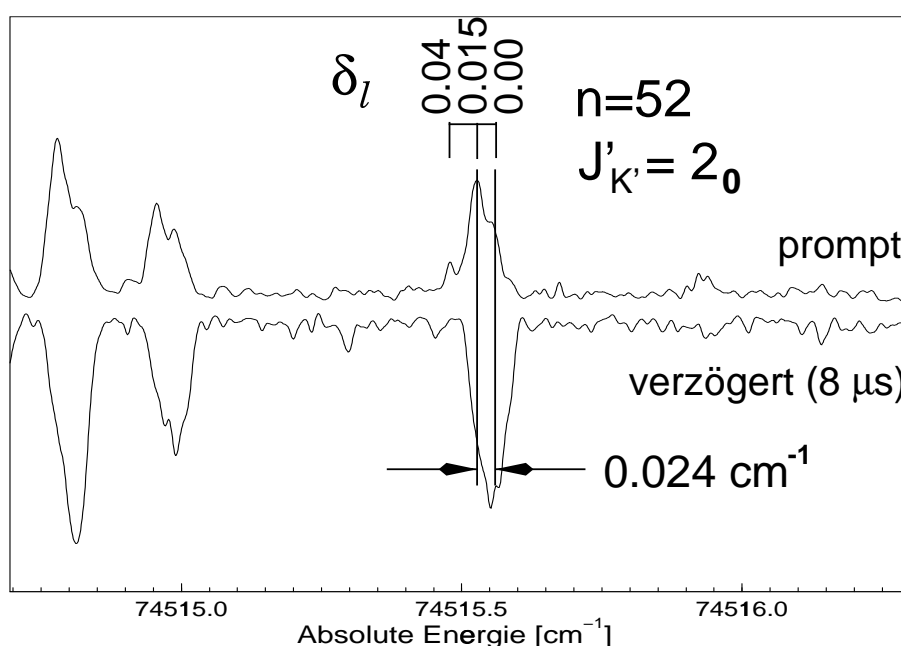


Abbildung 4.3: Detailansicht des Spektrums aus Abb. 4.2 im Bereich des Rydbergpeaks $n = 52$, $J_K = 2_0$. Obere Spur: Prompter, photoionisierter Kanal. Untere, invertierte Spur: Nach einer Verzögerung von $8 \mu\text{s}$ feldionisierter Kanal. Deutlich sichtbar ist das Maximum des Peaks im prompten Kanal zu niedrigen Energien hin verschoben. Eingezeichnet sind die Quantendefekte der Anteile des prompten Peaks.

dar, die zum Rotationszustand 1_0 des Kations konvergieren. Hier finden sich keine Hinweise auf eine Rydbergserie mit Quantendefekt $\delta_l \approx 0.04$.

Im verzögerten Kanal ist für $n < 50$ kein Signal vorhanden. Zwischen $n = 50$ und $n = 57$ besitzen die Rydbergpeaks in diesem Detektionskanal keine Unterstruktur und das Peakmaximum liegt bei einem Quantendefekt $\delta_l = 0.00$.

Um die experimentellen Befunde zu überprüfen, können mit den aus der CRIES-Analyse gefundenen Daten, also der Konvergenzenergie und Intensität und den aus Abb. 4.3 abgeleiteten Quantendefekten, Rydbergserien simuliert werden. Diese werden überlagert und mit den gemessenen Peakbreiten gefaltet. Eine Gegenüberstellung des so simulierten Spektrums mit dem gemessenen Rydbergspektrum in der Umgebung von $n \approx 50$ ist in Abb. 4.4 dargestellt. Durch Anpassung der Quantendefekte kann nun eine optimale Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und dem simulierten Rydbergspektrum gefunden werden.

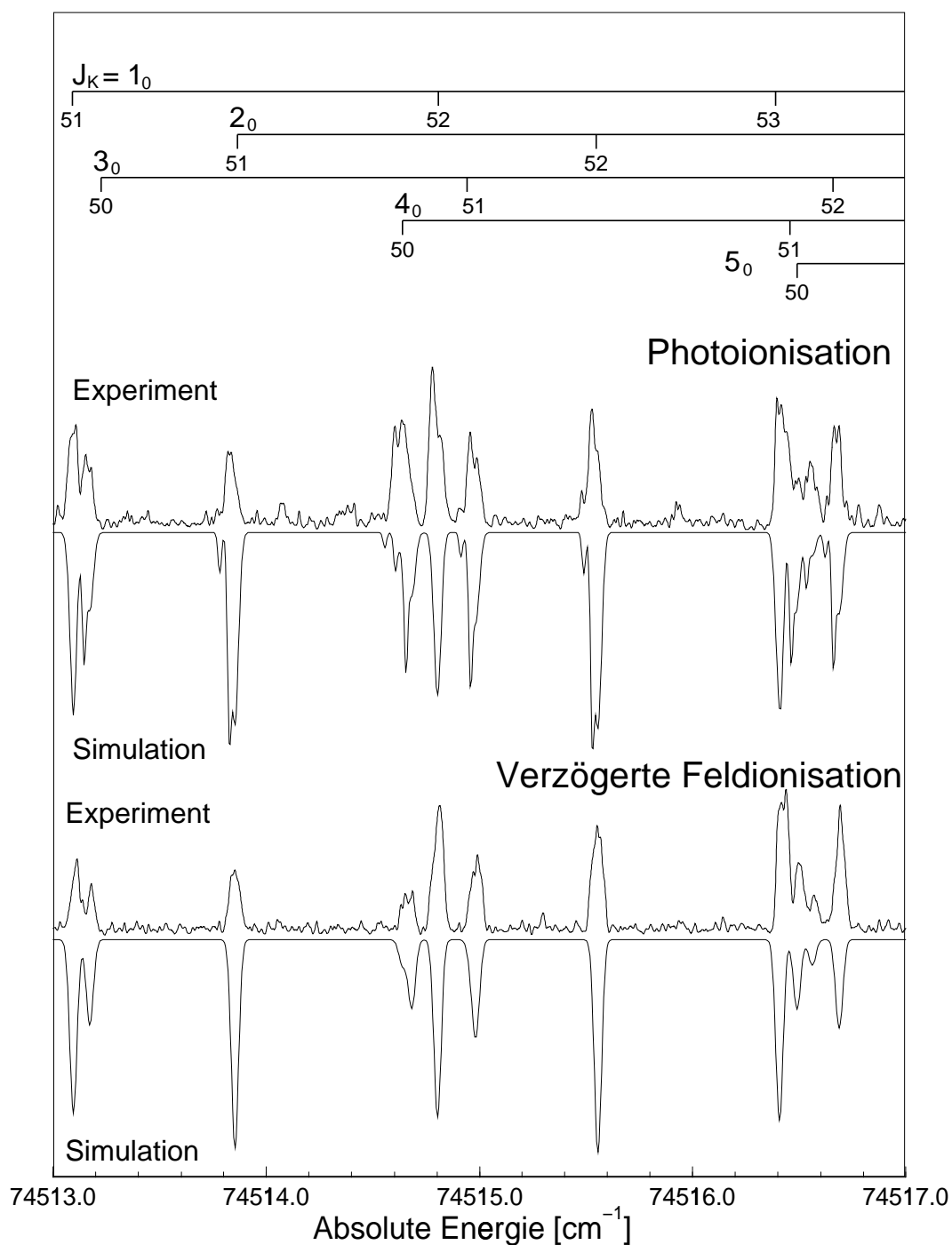


Abbildung 4.4: Vergleich der gemessenen Rydbergspektren von C_6H_6 via $S_1, 6^1, J_{K'}^l = 2_2(+l)$ mit den aus den Ergebnissen der CRIES-Analyse gewonnenen Daten simulierten Rydbergspektren. Oberes Paar: Kanal der prompten Ionen; Experiment oben, Simulation unten invertiert. Unteres Paar: Kanal der verzögerten Feldionisation; Experiment oben, Simulation unten invertiert. Obere Bildhälfte: Zuordnungen der einzelnen Rydbergpeaks n, J_K .

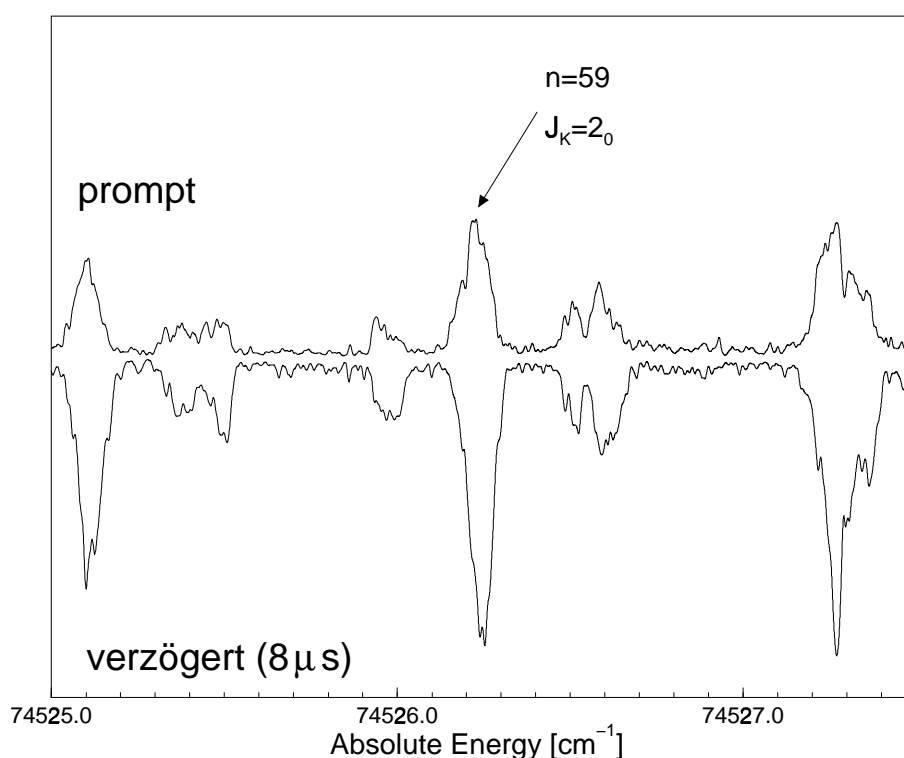


Abbildung 4.5: Detailansicht des Spektroms aus Abb. 4.2 im Bereich des Rydbergpeaks $n = 59$, $J_K = 2_0$. Obere Spur: Prompter, photoionisierter Kanal. Untere, invertierte Spur: Nach einer Verzögerung von $8 \mu\text{s}$ feldionisierter Kanal. In diesem n -Bereich sind keine Unterschiede in den Peakformen zwischen den beiden Detektionskanälen vorhanden.

4.3.3 Der Bereich $n \gtrsim 57$

Die im Bereich $n \lesssim 56$ vorhandene Unterstruktur der Rydbergpeaks im Kanal der prompten Ionen kann im Bereich $n \gtrsim 57$ nicht mehr aufgelöst werden. Die energetische Aufspaltung zwischen den verschiedenen Rydbergserien mit unterschiedlichem Quantendefekt δ_l , die zum selben Rotationszustand des Kations konvergieren, nimmt mit zunehmenden n ab. Auf der anderen Seite nimmt die Breite der Starkmannigfaltigkeit mit $\delta_l = 0$ mit zunehmendem n zu. Damit beginnt die Einmischung der Serien mit $\delta_l = 0.015$ und 0.04 durch das elektrische Streufeld in diesem n -Bereich, und die Serien mit verschiedenem Quantendefekt können nicht mehr aufgelöst werden. Abb. 4.5 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des Spektroms aus Abb. 4.2 aus diesem Bereich mit dem Rydbergzustand $n = 59$, $J_K = 2_0$. Die Signale in den beiden aufgenommenen Kanälen zeigen nun keine Unterschiede mehr und können beide durch Rydbergserien mit $\delta_l = 0$ simuliert werden.

Die Starkverbreiterung nimmt mit zunehmendem n weiter zu. Dies führt ab etwa $n \approx 100$

dazu, daß Rydbergzustände mit verschiedenem n in diesem Bereich zu überlappen beginnen. In der Konsequenz führt dies zu einer nicht mehr auflösbaren Rydbergstruktur im Sinne einzelner n -Zustände. Die entstehende Struktur kann jedoch weiter sehr gut mit der Überlagerung der verschiedenen Rydbergserien simuliert werden. Daher sind auch in diesem n -Bereich keine Anzeichen für eine Interserienkopplung zu finden.

4.3.4 Photoionisation hoher Rydbergzustände

Der untersuchte Energiebereich befindet sich unterhalb der niedrigsten Ionisationsschwelle des Benzolmoleküls. Daher können nur zwei Mechanismen für das Auftreten des beobachteten Signals im prompten Kanal verantwortlich gemacht werden:

- Ionisation nach Rydberg-Rydberg- oder Rydberg-Ionen-Stößen.
- Autoionisation nach elektronischer Anregung des kationischen Molekülgerüsts

Rydberg-Rydberg- und Rydberg-Ionen-Stöße können mit hoher Effizienz zu einer Änderung in l und m_l und sogar n führen [6, 130]. Wenn die Hauptquantenzahl n durch Stöße so vergrößert wird, daß n' im Endzustand einen Wert erreicht, der zu einer Ionisation durch das angelegte Trennfeld oder das elektrische Streufeld ausreicht, so würde dieser Zustand ebenfalls im prompten Kanal des Experiments nachgewiesen. Dennoch wird dies nicht der prominente Effekt sein, der zu dem Signal im prompten Kanal führt: Stöße während der Trennzeit liefern keinen Beitrag, da die betreffenden Ionen weder im prompten noch im verzögert feldionisierten Kanal nachgewiesen werden. Einen Beitrag könnten nur Stöße liefern, die zwischen der Laseranregung und dem Einsatz des Trennfeldes stattfinden, d.h. während einer Zeitspanne von maximal 40 ns. Es gibt keinen Anhaltspunkt dafür, daß Rydbergserien mit einem meßbaren Quantendefekt einer erhöhten Effizienz der Ionisierung durch Stöße unterliegen sollten. In dem dopplereduzierten Überschallmolekularstrahl liegt eine sehr gleichmäßige Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle vor. Daher werden Stöße am Ort der Laserwechselwirkung einige cm hinter dem Skimmer wirkungsvoll unterdrückt, auch wenn sie große Wirkungsquerschnitte aufweisen [131].

Der zweite, zur Diskussion stehende Mechanismus ist eine Photoionisation der hohen Rydbergzustände. Hier erfolgt die Ionisation nicht durch weitere Anregung des hohen Rydbergzustandes nach Absorption eines weiteren Photons, da die Wechselwirkung hoher Rydbergzustände mit dem Laserfeld nur sehr schwach ist [81]. Hingegen führt die Absorption eines UV-Photons im Molekülgerüst zu der Anregung eines höheren elektronischen Zustandes im kationischen Gerüst und in der Folge zu einer schnellen Autoionisation aus dem hohen Rydbergzustand. Voraussetzung hierfür ist eine effektive Wechselwirkung zwischen dem angeregten Gerüstzustand und dem hohen Rydbergzustand. Hierbei sind die Eigenschaften der Rydbergzustände von fundamentaler Bedeutung. Die Autoionisationswahrscheinlichkeit eines hohen Rydbergzustandes ist

für Zustände mit einem kleinen Wert von l deutlich größer als für zirkulare Rydbergzustände ($l \gtrsim 4$).

Dagegen besteht nahezu keine Wechselwirkung zwischen dem Molekülgerüst und einem zirkularen Rydbergzustand mit großen Partialwellenanteilen mit hohem l [6], die in Experimenten mit verzögerter, gepulster Feldionisation, wie ZEKE und MATI, nachgewiesen werden können. Zustände mit kleinem l überleben im allgemeinen nicht die hierbei notwendigen Verzögerungszeiten der Feldionisation. Dasselbe gilt im Prinzip auch für die PIRI-Spektroskopie (siehe Kap. 4.1), da die Rydbergzustände zumindest die notwendige Trennzeit zur Separation der prompten Ionen überstehen müssen [75]. Auf der anderen Seite wird in der PIRI-Technik eine schnelle Autoionisation benötigt, um angeregte Gerüstzustände nachzuweisen [76].

Im vorliegenden Experiment findet die Anregung in einen elektronischen Gerüstzustand während der Laseranregung in die hohen Rydbergzustände statt. Dabei wird ein weiteres Photon aus denselben Laserpulsen absorbiert, die für die Präparation der Rydbergzustände verantwortlich sind. Dies ist mit keiner Verzögerung verbunden, und Lebensdauerereffekte spielen eine geringere Rolle. Wie in Kap. 4.3.2 gezeigt wurde, sind in den im prompten Kanal nachgewiesenen Rydbergpeaks im Bereich $n \lesssim 56$ Unterstrukturen mit Quantendefekten von 0.00, 0.015 und 0.04 vorhanden. Die Anteile mit einem meßbaren Quantendefekt sind dabei Rydbergserien mit kleinem l und damit vergleichbar größerer Wechselwirkung mit dem Molekülgerüst zuzuordnen. Für diese Zustände ist die Autoionisation durch eine weitere Anregung des kationischen Molekülgerüsts effektiver, was dazu führt, daß die Maxima der Rydbergpeaks im betreffenden n -Bereich zu einem Quantendefekt von 0.015 hin verschoben sind. Dagegen sind Anteile mit einem von Null verschiedenen Quantendefekt im verzögert feldionisierten Kanal nicht nachweisbar, da ihre Lebensdauer nicht ausreichend ist, um die Verzögerungszeit für den Ionisationsfeldpuls zu überstehen.

4.3.5 Einsetzen des Stark-Mischens im elektrischen Streufeld

Im Bereich $n \approx 56$ kann in dem Rydbergspektrum aus Abb. 4.2 das Einsetzen der effektiven Mischung der verschiedenen Anregungskanäle durch den Starkeffekt im vorhandenen elektrischen Streufeld beobachtet werden. Wie allgemein akzeptiert und in Kap. 3.5 beschrieben, wird die Lebensdauer von hohen Rydbergzuständen in einem elektrischen Feld um einen Faktor n^2 verlängert. Der zugrundeliegende Mechanismus beinhaltet die Mischung der optisch anregbaren, *hellen* Zustände mit den optisch nicht anregbaren, *dunklen* Hintergrundzuständen mit Anteilen hoher Bahndrehimpulse (zirkulare Rydbergzustände), die eine verschwindende Wechselwirkung mit dem ionischen Molekülgerüst aufweisen. In diesem Bild führt die optischen Anregung zu der Ausbildung eines Stark-Zustandes, der als Superposition von l -Zuständen im feldfreien Fall dargestellt werden kann. Zu der Anregung in diesen Starkzustand tragen alle optisch *hellen* Kanäle bei, deren ungestörten Energie innerhalb der im Feld aufgespaltenen Mannigfaltigkeit der Stark-

zustände liegt. Im konkreten Fall ist dies abhängig von der Stärke des elektrischen Feldes, von n und vom Quantendefekt δ_l . Das Einmischen eines Zustandes mit Quantendefekt $\delta_l \neq 0$ in die Starkmannigfaltigkeit der Zustände mit $\delta_l \approx 0$ setzt dabei ein, wenn der Abstand ΔE_{δ_l} kleiner wird als die halbe Breite der Mannigfaltigkeit der Starkzustände mit $l \geq 4$ und $\delta_l = 0$:

$$\Delta E_{\delta_l} \lesssim \Delta E_{\text{Stark}}/2. \quad (4.1)$$

Das Einsetzen einer effektiven Verlängerung der Lebensdauer von hohen Rydbergzuständen wurde am NO-Molekül experimentell zu $\Delta E_{\delta_l} \lesssim 0.65 \cdot \Delta E_{\text{Stark}}$ bestimmt [97].

Aus der Starkverbreiterung der Rydbergzustände im verzögert feldionisierten Kanal kann die Stärke des Streufeldes abgeschätzt werden. Für das vorgestellte Experiment ergibt sich demnach ein Wert von ≈ 200 mV/cm. Setzt man Gl. 4.1 als Grenze für das Einsetzen der effektiven Mischung der optisch hellen Anregungskanäle in die Starkmannigfaltigkeit um $\delta_l = 0$ ein, so ergibt sich für die Rydbergserie mit $\delta_l = 0.015$ ein Einsetzen des Mischens für $n \geq 46$ und für die Rydbergserie mit $\delta_l = 0.04$ für $n \geq 58$. Dies befindet sich in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Kap. 4.3.2 und 4.3.3.

Wie oben festgestellt wurde, sind im Kanal der verzögert feldionisierten Rydbergzustände keine Anteile mit meßbarem Quantendefekt vorhanden. Dies wird im entwickelten Bild der Tatsache zugeschrieben, daß die optisch hellen Anregungskanäle mit $\delta_l \neq 0$ nur einen Beitrag in diesem Kanal liefern, wenn sie bereits durch das vorhandene elektrische Streufeld effektiv in die Starkmannigfaltigkeit langlebiger Zustände mit $\delta_l = 0$ beigemischt werden. In der Konsequenz bedeutet dies, daß in Experimenten mit verzögerter gepulster Feldionisation keine Erkenntnisse über die optischen Anregungskanäle gewonnen werden können, die zu der Ausbildung der langlebigen Starkzustände mit Anteilen von Zuständen mit hohem l im feldfreien Fall führen. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt werden wird, existieren im Benzolmolekül auch Anregungskanäle, die im gesamten beobachteten n -Bereich effektiv an die Starkmannigfaltigkeiten koppeln. Unterhalb der obengenannten Schwellen gibt das Signal im verzögerten Kanal dagegen nur einen Teil der angeregten Rydbergzustände wieder, nämlich die Anregungskanäle mit $\delta_l \approx 0$. Andere Anregungskanäle führen in diesem n -Bereich zwar zu der Anregung von Rydbergzuständen, die aber aufgrund ihrer kurzen Lebensdauer nicht detektiert werden können.

4.4 Auswahlregeln und Zuordnung der Rydbergserien

Im folgenden Abschnitt soll untersucht werden, welche Anregungskanäle zu dem im Experiment beobachteten Signal in beiden Kanälen führen. Die Ergebnisse sind dabei mit den in Experimenten zu niedrigen Rydbergzuständen ($n \lesssim 8$) [124, 125, 132, 133] beobachteten Serien in Beziehung zu setzen.

Bei der Beschreibung von elektronischen Übergängen in dem polyatomaren Molekül Benzol muß beachtet werden, daß die Verwendung der Quantenzahlen l des elektronischen Bahndrehimpulses und dessen Projektion auf die Molekülachse m_l in der Punktgruppe D_{6h} prinzipiell nicht möglich ist. Die Parität der Zustände bleibt dagegen erhalten. Nachdem die Drehgruppe C_6 in der Punktgruppe D_{6h} enthalten ist, müssen alle Zustände in eine der sechs irreduziblen Repräsentationen (A, B, E_1, E_2) dieser Punktgruppe einzuordnen sein [1]. Damit bleiben die Quantenzahlen $m_l \bmod(6)$ als $|m_l| = 0, 1, 2, \dots$ in der Näherung eines Zentralpotentials erhalten. GRUBB ET AL. [125] führten Ein-Elektron-Rechnungen an einem simulierten Benzolpotential durch, daß durch die Verwendung von variablen Z Wasserstoff-Basisfunktionen im Zentrum eines attraktiven hexagonalen Coulomb-Feldes angenähert wurde. Diese Näherung erscheint dabei für die Behandlung von hohen Rydbergzuständen, die von den Anisotropien des Molekülpotentials weitgehend entkoppelt sind, geeignet. Im Ergebnis zeigte sich, daß die Kopplung verschiedener l -Zustände innerhalb jeweils eines Symmetrieblocks gering ist. Daher erscheint die Zuordnung der verschiedenen Rydbergorbitale zu l Quantenzuständen vertretbar, auch wenn diese Beschreibung strenggenommen nur näherungsweise gültig ist. Mit dieser Argumentation als Rechtfertigung wird daher im folgenden der $|l, m_l\rangle$ Formalismus verwendet.

Hohe Rydbergzustände stellen gebundene Zustände dar, wenn auch die rovibronischen Zustände des Molekülumpfs denen des entsprechenden Kationenzustandes entsprechen. Auswahlregeln für die Übergänge in kationische Rumpfstände wurden von FISCHER ET AL. [67] und SIGNORELL ET AL. [134] entwickelt. Diese Verfahren werden im Zusammenhang der Diskussion der hochauflösenden Kationenclusterspektroskopie in Kap. 5.2 ausführlich beschrieben. An dieser Stelle soll lediglich eine Zusammenfassung für den konkreten Fall des Überganges von dem selektierten Zwischenzustand $S_1, 6^1, J'_{K'} = 2_2(+l)$ in hohe Rydbergzustände mittels Anregung durch ein UV-Photon gegeben werden.

Die Anregung erfolgt vom elektronischen S_1 Zustand im Benzolmolekül mit Symmetrie B_{2u} in angeregte $|l, m_l\rangle$ Orbitale des Rydbergelektrons. Die Kopplung des Rydbergelektrons $|l, m_l\rangle$ mit dem ionischen Molekülumpf der elektronischen Symmetrie $\Gamma_e^+ = E_{1g}$ führt zu einer Gesamtsymmetrie $\Gamma_{e,\text{tot}} = \Gamma_e^+ \otimes \Gamma_{lm_l}$ der elektronischen Zustände, die über einen parallelen oder senkrechten Dipolübergang von einem elektronischen B_{2u} Zustand aus erreicht werden können. Ein paralleler Übergang sollte dabei zu einem Rydbergelektron der Symmetriespezies e_{2g} führen, ein senkrechter Übergang jedoch zu einem Rydbergelektron der Spezies a_{1g} . Bei Beschränkung auf die niedrigsten Partialwellenfunktionen von s bis g (d.h. von $l = 0$ bis $l = 4$) erfüllen lediglich Rydbergelektronen des Typs $|l, m_l\rangle = |2, \pm 2\rangle, |4, \pm 2\rangle$ und $|4, \pm 4\rangle$ diese Bedingungen für einen parallelen Dipolübergang. An einem senkrechten Übergang wären Rydbergelektronen der Art $|2, 0\rangle$ und $|4, 0\rangle$ beteiligt. Ausgehend von dem rovibronischen Zwischenzustand $S_1, 6^1, J'_{K'} = 2_2(+l)$ schreiben die Auswahlregeln nach Refs. [67, 134] Übergänge mit einer geraden Änderung in K , der Projektions des Moleküldrehimpulses auf die Molekülachse mit der höchsten Symmetrie, vor. Beobachtet werden in dem Spektrum Rydbergserien, die zu den

Rotationszuständen des kationischen Molekülrumpfs mit $|J, K\rangle = |1, 0\rangle, |2, 0\rangle, |3, 0\rangle, |4, 0\rangle$ und $|5, 0\rangle$ konvergieren, resultierend aus der Kopplung an ein e_{2g} Elektron mit $|l, m_l\rangle = |2, \pm 2\rangle$ und $|4, \pm 2\rangle$ an den Molekülrumpf und damit aus einem parallelen Dipolübergang. Beide Beiträge sind dabei im Rahmen der Erhaltung des Gesamtdrehimpulses möglich. Für eine Zuordnung der verschiedenen beobachteten Serien mit den Quantendefekten $\delta_l = 0.00, 0.015$ und 0.04 ist der Vergleich mit den Ergebnissen für niedrige Rydbergzustände notwendig.

Während bisher keine Informationen zu hohen Rydbergzuständen mit $\delta_l \neq 0$ vorlagen, so gibt es doch umfangreiche experimentelle [124, 125, 135–138] und theoretische [139–141] Untersuchungen von niedrigen Rydbergzuständen am Benzol. Niedrige Rydbergzustände ($n \lesssim 8$) am Benzolmolekül wurden von GRUBB ET AL. [124] und WHETTEN ET AL. [125] in Zwei- und Vier-Photonenanregung untersucht. Diese Zustände gehören aufgrund der Anzahl der zur Anregung verwendeten Photonen zu Rydbergserien mit *gerader* Parität. WHETTEN ET AL. fanden fünf unterschiedliche Rydbergserien und ordneten sie Rydbergserien mit einem geraden Wert von $|m_l|$ und den Quantendefekten $-0.11, 0.02, 0.05, 0.06$ und 0.77 zu. Bei der Bestimmung der Quantendefekte gingen sie von dem genauesten damals bekannten Wert für das Ionisationspotential von Benzol ($74573 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$) aus, der über die Extrapolation einer *f*-Rydbergserie in einem Drei-Photonen-Spektrum bestimmt wurde [138].

Die Differenz dieses Wertes von dem heute aktuellen, mit Hilfe der hochauflösenden Rydberg-spektroskopie bestimmten Wert [78] von $74556.575(50) \text{ cm}^{-1}$ ist allerdings so groß, daß die Quantendefekte aus den in Refs. [124, 125] angegebenen Peakpositionen neu bestimmt werden müssen. Diese berichtigten Werte sind in Tab. 4.1 mit den Zuordnungen von GRUBB und WHETTEN zusammengefaßt. Die Bezeichnung der Serien nach GRUBB und WHETTEN ist dabei um die ursprünglich ermittelten Quantendefekte in Klammern ergänzt, um einen Vergleich zu erleichtern.

Der Quantendefekt einer Rydbergserie ist in erster Linie von dem elektronischen Bahndrehimpuls und damit von der Form der Wellenfunktion abhängig. Dies gilt streng nur für große Hauptquantenzahlen n . Für sehr niedrige Rydbergzustände ($n \lesssim 10$) können sich von n abhängige Abweichungen ergeben und die Position dieser niedrigen Rydbergzustände einen größeren Quantendefekt δ_l der Serie im Limit $n \rightarrow \infty$ vortäuschen. Die angegebenen Werte für den Quantendefekt stellen daher lediglich eine obere Grenze dar.

Neben der Benzol *ns* Rydbergserie mit einem Quantendefekt von $0.69(0.77)$ ¹ wurden Rydbergserien mit Beiträgen aus *d* und *g* Orbitalen gefunden. Während eine Rydbergserie mit einem Quantendefekt von $-0.03(0.00)$ eindeutig einem *ng* Orbital zugeordnet wurde, konnten für die Serien mit den Quantendefekten $\delta_l = 0.00(0.02), 0.025(0.05)$ und $0.05(0.06)$ keine eindeutigen Zuordnungen getroffen werden. Es sind allerdings starke Hinweise vorhanden: Eine dieser Se-

¹Die sich auf den alten Wert der Ionisationsenergie beziehenden Angaben für den Quantendefekt sind in Klammern angegeben.

Rydbergserien	Zuordnung	Obere Grenze für δ_l
$nR_g(0.77)^a$	ns	0.69
$nR_u(0.16)^b$	np_0	...
$nR_u(0.46)^c$	np_1	...
$nR_g(0.05)^a$	$nd_0(a_{1g})$	0.002
$nR_g(-0.08)^a$	$nd_1(e_{1g})$	-0.17
$nR_g(0.24)^a$	$nd_2(e_{2g})$	0.16
$nR_u(0.04)^d$	nf	...
$nR_u(0.11)^d$	nf	...
$nR_g(0.00)^a$	ng	-0.03
$nR_g(0.04)^a$	ng	0.016
$nR_g(0.05)^e$	$nd_0(a_{1g})$	0.025
$nR_g(-0.11)^e$	$nd_1(e_{1g})$	-0.14
$nR_g(0.02)^e$	nd, ng	0.00
$nR_g(0.06)^e$	nd, ng	0.05

^a: Ref. [125], ^b: Ref. [142], ^c: Ref. [132], ^d: Ref. [143], ^e: Ref. [124]

Tabelle 4.1: Aus der Literatur bekannte Rydbergserien von Benzol bestimmt aus der Spektroskopie niedriger Rydbergzustände. Die Bezeichnungen der Serien in der ersten Spalte folgt der Notation von GRUBB ET AL. [124] und WHETTEN ET AL. [125] mit den ursprünglich angegebenen Quantendefekten in Klammern. Weiter angegeben sind die Zuordnungen der Serien nach Refs. [124, 125] und die mit dem aktuellen Wert der Ionisationsenergie ($74556.575(50) \text{ cm}^{-1}$) [78] neu bestimmten Quantendefekte der Serien.

rien muß eine $nd_0(z^2)$ ($m_l = 0$ in der hier verwendeten Notation) Serie der Symmetrie E_1 sein. Eine andere muß einem $nd_2(x^2 - y^2, xy)$ ($|m_l| = 2$ in der hier verwendeten Notation) Orbital der Symmetrien (E_1, B_1, B_2) zugeordnet werden. Mindestens eine dieser Serien besitzt dabei wesentliche Beiträge mit $l = 4$, d.h. eines g Orbitals [125].

Diese Information muß nun mit den Rydbergserien mit $\delta_l = 0.00, 0.015$ und 0.04 verglichen werden, die in dem hier vorgestellten Experiment an hohen Rydbergzuständen gefunden wurden. Die drei Beiträge passen gut in das Bild der oben erwähnten, mittels niedriger Rydbergzustände ermittelten Rydbergserien, deren obere Grenzen für die Quantendefekte mit $\delta_l = 0.00, 0.025$ und 0.05 angegeben werden. Zusätzlich ergeben die oben beschriebenen Auswahlregeln für Übergänge in kationische Gerüstzustände weitere Forderungen. Das Maximum der Rydbergpeaks in den Spektren gemessenen über den Zwischenzustand $S_1, 6^1, J'_{K'} = 2_2(+l)$ entspricht einem Wert von $\delta_l = 0.015$. Eine Zuordnung zu dem obengenannten Rydbergorbital $nd_0(z^2)$ ist dabei nicht möglich, da dieses Orbital in der hier verwendeten Notation einem $|l, m_l\rangle = |2, 0\rangle$ Or-

bital entsprechen würde, das nach den Auswahlregeln nicht zu der Anregung in den beobachteten $|J, K\rangle = |2, 0\rangle$ Gerüstzustand beiträgt. In dem Bild der *non-core penetrating states* mit höheren Werten von l entstammt die beobachtete Stark-Mannigfaltigkeit bei $\delta_l = 0$ aus Beiträgen optisch heller nd und ng Rydbergorbitale. Dabei sollte der Absorptionsquerschnitt ausgehend von dem verwendeten Zwischenzustand im S_1 in gebundene ng Rydbergzustände geringer sein als in die ebenfalls erreichbaren nd Rydbergzustände [94]. Daher liegt es nahe, dem Maximum in der Rydbergstruktur entsprechend einem Quantendefekt von 0.015 einem dominierenden Beitrag von nd Orbitalen zuzuschreiben.

Zusammenfassen läßt sich bemerken, daß anhand der vorhandenen Daten zwar keine eindeutige Zuordnung getroffen werden kann. Es können jedoch mit den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit auch einige Möglichkeiten ausgeschlossen werden.

Das unterschiedliche Verhalten der Rydbergserie mit $|J, K\rangle = 1_0$, bei der ein Anteil mit einem Quantendefekt $\delta_l = 0.04$ fehlt, ist dabei unklar. Neben den oben erwähnten Auswahlregeln für die Projektion des Moleküldrehimpulses K auf die Hauptachse des Moleküls muß der Gesamtdrehimpuls durch Vektorkopplung des Bahndrehimpuls des Rydbergelektrons $|l, m_l\rangle = |2, \pm 2\rangle, |4, \pm 2\rangle$ und dem Rotationszustand des Molekülgerüsts $|J_b, K_b\rangle = |2, 2\rangle, |3, 2\rangle$, der über den gewählten Zwischenzustand in einem gebunden-gebunden Übergang ($\Delta J = 0, \pm 1$) erreichbar ist, konstruierbar sein. Der betreffende $|J, K\rangle = |1, 0\rangle$ Zustand kann dabei mit jedem der diskutierten Elektronenorbitale, $|l, m_l\rangle = |2, \pm 2\rangle$ und $|4, \pm 2\rangle$, realisiert werden, wohingegen der nicht beobachtete $|J, K\rangle = |0, 0\rangle$ Rotationszustand des Molekülgerüsts nur durch die Kopplung mit einem $|2, \pm 2\rangle$ Elektron verwirklicht werden könnte.

4.5 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, welche optischen Anregungskanäle zu dem in Experimenten mit verzögerter gepulster Feldionisation beobachteten Signal im Bereich hoher Rydbergzustände am Benzolmolekül führen. Dies gelang durch die simultane Detektion nicht nur des verzögert feldionisierten Signals sondern auch des Kanals der prompten Ionen. Der untersuchte Energiebereich befindet sich unterhalb der niedrigsten Ionisationsschwelle des Benzolmoleküls. Das Auftreten von prompt ionisierten Rydbergzuständen wird im vorgestellten Experiment einer schnellen Autoionisation der präparierten hohen Rydbergzustände nach der weiteren Anregung ihres Ionenrumpfes zugeschrieben, die nach der Absorption eines dritten Photons während der Laseranregung stattfindet. Diese schnelle Nachweismethode gestattet die Detektion kurzlebiger Rydbergzustände mit Quantendefekt $\delta_l = 0.015$ und 0.04 . Diese Serien korrelieren mit den in früheren Experimenten zu tiefen Rydbergzuständen beobachteten Serien. In den Spektren kann die Schwelle, ab der kurzlebigen Rydbergserien effektiv im elektrischen Streufeld an die

Stark-Mannigfaltigkeiten dunkler Zustände mit verschwindendem Quantendefekt einmischen, charakterisiert werden. Die Messung der Starkverbreiterung der $\delta_i = 0$ Rydbergzustände erlaubt dabei eine genaue Abschätzung der Stärke homogener elektrischer Streufelder in der Apparatur zur Zeit der Messung.

Eine Verbesserung der Methode ließe sich durch die Verwendung eines dritten Laserpulses mit variabler Wellenlänge und Verzögerung gegenüber den Laserpulsen zur Präparation der hohen Rydbergzustände erzielen. Damit wäre eine für die notwendige weitere Anregung des Ionenrumpfes günstigere Wellenlänge und damit eine größere Effizienz im Nachweis erreichbar. Der Messung einer mit einer variablen Verzögerung möglichen Lebensdauerbestimmung der kurzlebigen Rydbergzustände steht allerdings die erwartete kurze Lebensdauer, die unterhalb der Laserpulslänge liegt, entgegen. Dies wäre eine interessante Anwendung von Laserpulsen im ps-Bereich, deren geringere spektrale Auflösung die möglichen Untersuchungen dabei auf niedrige Rydbergzustände einschränken würde.

Kapitel 5

Hochaufgelöste Rydbergspektroskopie an Benzol-Edelgas Clustern

Kationische Cluster weisen im allgemeinen eine deutlich höhere Bindungsenergie als ihre neutralen Gegenstücke auf. Ferner sollte der Radikalcharakter des ionisierten Chromophors zu weiteren Wechselwirkungen zwischen Rumpf und dem Rydbergelektron führen. Können einzelne Rydbergzustände in diesen Systemen noch aufgelöst werden oder führen anisotropes Potential und intramolekulare Kopplungen zu einer Verbreiterung?

5.1 Einführung

Zur Untersuchung der Eigenschaften schwacher intermolekularer Kräfte bieten sich Benzol-Edelgaskomplexe als Prototypsysteme für die Bindung einer unpolaren Spezies mit einem unpolaren Aromaten an. Zahlreiche Arbeiten befaßten sich bislang mit der Untersuchung angeregter Zustände dieser Komplexe im neutralen Cluster. Hierbei lieferte die Verwendung von laser-induzierter Fluoreszenz (LIF) [19, 144–147] und resonanter Mehr-Photonen Ionisation (REMPI) [63, 148–151] wertvolle Informationen über Strukturen, Potentialform, Schwingungsfrequenzen und Bindungsstärken. Mit den genannten Verfahren konnten vollständig aufgelöste Rotationsspektren des elektronischen $S_1 \leftarrow S_0$ Überganges von Benzol-Edelgas Clustern gemessen werden [148, 149, 152–156].

Während für die neutralen Benzol-Edelgas Komplexe detaillierte Informationen aus der UV- [63] und Mikrowellenspektroskopie [157, 158] vorliegen, so existieren für den kationischen Grundzustand nur wenige Daten aus hochaufgelösten Experimenten. Die Eigenschaften der neutralen Systeme können nicht ohne weiteres auf deren Kationen übertragen werden, da sich diese et-

wa durch eine größere Bindungsenergie und den Radikalcharakter des Chromophors durch das verbleibende ungepaarte Elektron wesentlich von den neutralen Systemen unterscheiden. Die Zunahme der Bindungsenergie des ionischen Clusters bewirkt eine Absenkung der Ionisationsenergie des Clusters gegenüber der des Chromophors Benzol. Diese Absenkung kann durch die genaue Bestimmung der Ionisationsenergien ermittelt werden. Für die Angabe der absoluten Bindungsenergie muß allerdings die Dissoziationsenergie der kationischen Cluster gemessen werden. Über die Energieabsenkung in verschiedenen Anregungszuständen durch die Clusterbildung kann jedoch bei bekannter Dissoziationsenergie in einem Zustand auf deren Wert in den anderen Zuständen geschlossen werden. Ionisations- und Dissoziationsenergien sind daher wichtige experimentelle Eckdaten, die die Cluster charakterisieren.

Die Ionisationsenergie von Benzol·Ar wurde erstmals mit Zwei-Photonen-Ionisation von FUNG ET AL. über Photoionisations-Ausbeute-Spektren ermittelt [159]. Der gefundene Wert von 74354 cm^{-1} stimmte gut mit einer späteren präziseren Messung von CHEWTER ET AL. mit der ZEKE Methode überein ($IE = 74383,2 \text{ cm}^{-1}$) [160]. Die Absenkung der Ionisationsenergie gegenüber dem Benzolmonomer beträgt dabei etwa 172 cm^{-1} . Die Ionisationsenergie von Benzol· ^{84}Kr wurde von KRAUSE ET AL. mit der MATI Spektroskopie zu 74322 cm^{-1} bestimmt [161] entsprechend einer Absenkung gegenüber dem Monomer von 233 cm^{-1} . Die höhere Polarisierbarkeit des Kryptonatoms im Vergleich zu Argon erzeugt eine größere Monopolinduzierte Dipol-Wechselwirkung im Ion und damit eine erhöhte Absenkung der Ionisationsenergie. Die Ionisationsenergie des Benzol·Ne Dimers wurde bisher experimentell nicht bestimmt. Die Dissoziationsenergien von Benzol $^+$ ·Ar und Benzol $^+$ ·Kr wurden ebenfalls mittels MATI Spektroskopie untersucht [161]. Hier sei auf die Diskussion im folgenden Kap. 6 verwiesen.

Die Methoden der ZEKE und MATI Spektroskopie beruhen auf der Anregung sehr hoher Rydbergzustände ($n \gtrsim 150$), die spektroskopisch nicht aufgelöst werden können. Im Gegensatz zum Benzolmolekül, in dem die Existenz von scharfen langlebigen Rydbergzuständen im Bereich $40 \lesssim n \lesssim 110$ bereits in dieser Arbeit gezeigt wurde (vgl. Kap. 4) ist die Möglichkeit der aufgelösten Spektroskopie von Rydbergzuständen in diesem n -Bereich an Clustern allerdings fraglich. Das einfach positiv geladene Kerngerüst besitzt ein Dipolmoment, das dadurch zustande kommt, daß im rotierenden Molekül der Massenschwerpunkt nicht mehr mit dem Ladungsschwerpunkt zusammenfällt: Die positive Ladung ist an dem Chromophor des Clusters, in diesem Fall dem Benzolring, lokalisiert. Der Massenschwerpunkt um den der Cluster rotiert, liegt zwischen dem Schwerpunkt des Benzolrings und dem Edelgasatom als Clusterpartner. Jede Rotation oder intermolekulare Vibration des Komplexes führt daher zu einer zeitabhängigen Verschiebung des Ursprungs des Coulombpotentials und die Rydbergwellenfunktion muß dem sich bewegenden Ursprung folgen. Für schnelle Elektronen kann dieses Problem im Rahmen der Born-Oppenheimer Näherung beschrieben werden. Für Rydbergelektronen mit $n \gtrsim 50$ werden die Zeitskalen für intermolekulare Vibrationen und Rotationen des gesamten Clusters und die

klassischen Umlaufzeiten des Rydbergelektrons vergleichbar und eine einfache Trennung der Zeitskalen wie in der Born-Oppenheimer Näherung ist nicht mehr möglich.

Das Problem kann in einem anderen Bild veranschaulicht werden: Möchte man den Ursprung des Coulomb-Potentials weiterhin im Massenschwerpunkt erhalten, muß man das elektrostatische Potential in Multipolmomente in Bezug auf den Massenschwerpunkt entwickeln. Dabei ergibt sich ein Monopol im Ladungsschwerpunkt und zeitabhängige, rotierende Multipolmomente [117, 162]. Typische resultierende Dipolmomente betragen dabei für einen Abstand zwischen den Massenschwerpunkten der Clusterbestandteile von etwa 3.5 Å ca. 4 Debye für Benzol⁺·Ar und 6 Debye für Benzol⁺·Kr. Zusammen mit der erwarteten hohen Dichte von Rotationszuständen wurde vermutet, daß rovibronische Kopplungen zwischen Rydbergserien, die zu verschiedenen Rotations- und Vibrationszuständen des Kations konvergieren, die typische Rydbergstruktur mit der $1/n^2$ Abhängigkeit der Zustandsenergien vollständig zerstören sollte. Damit würde auch das einfache Bild der ungekoppelten Bewegungen des Rydbergelektrons und dessen Molekülgerüsts unbrauchbar werden.

NEUHAUSER ET AL. konnten erstmals zeigen, daß die aufgelöste Spektroskopie von Rydbergzuständen in Benzol·Ar Clustern auch im diskutierten n -Bereich möglich ist [28, 163]. Die vorliegende Arbeit schließt an den ersten Befund an und umfaßt Arbeiten zur Rydbergspektroskopie an Clustern von Benzol mit Neon, Argon und Krypton. Dabei wurde jeweils eine vollständige Rotationsanalyse des kationischen Grundzustandes durchgeführt, die im Falle der Benzol⁺·Ar und Benzol⁺·Kr Cluster zum spektroskopischen Nachweis des externen Schweratomeffektes in diesen Komplexionen führte.

5.2 Rotationsauswahlregeln bei der selektiven Photoionisation von polyatomaren Molekülen und Clustern

Die Gruppentheorie hat sich zu einem unverzichtbaren Hilfsmittel in der Spektroskopie entwickelt. Bei der Photoionisation werden Übergänge in nichtgebundene Molekülzustände beobachtet, die zu der Ionisation der Moleküle bzw. Molekülcluster führen. Im Gegensatz zu Übergängen zwischen gebundenen Zuständen, bei denen für Ein-Photonen-Prozesse die Auswahlregeln für die Änderung des Gesamtdrehimpulses $J(\Delta J = 0, \pm 1)$ und dessen Projektion auf die Hauptsymmetrieachse des Moleküls bzw. Clusters $K(\Delta K = 0, \pm 1)$ streng gelten, sind bei Übergängen von gebundenen in ungebundene Zustände größere Änderungen dieser Quantenzahlen möglich. Das bei der Ionisation freigesetzte Elektron kann abhängig von seinem Partialwellentyp durch Vektorkopplung für einen Ausgleich des Gesamtdrehimpulses sorgen und so größere Änderungen des Ionenrumpf-Drehimpulses ermöglichen (siehe auch Kap. 4.4).

Umfassende Konzepte für die Auswahlregeln bei der Photoionisation wurden bisher nur für zwei-atomige Moleküle entwickelt [164]. Verfahren, um allgemeingültige Auswahlregeln für polyatomare Moleküle und Cluster zu entwickeln, wurden erst in zwei Arbeiten der letzten Jahre vorgeschlagen: Das *Compound State Model* aus der Gruppe von MÜLLER-DETHLEFS [67, 165] und ein einfaches Konzept von SIGNORELL und MERKT [134]. In dem Compound State Model werden die Auswahlregeln in zwei Schritten entwickelt: In einem ersten Schritt werden die bekannten Symmetrierauswahlregeln für Übergänge zwischen gebundenen Zuständen auf einen Übergang vom Ausgangszustand in einen niedrigen Rydbergzustand angewendet, der durch die Hundschen Fälle (a) oder (b) beschrieben werden kann. In einem zweiten Schritt werden Korrelationsdiagramme zwischen niedrigen n Rydbergzuständen und hohen n Rydbergzuständen benützt, um zu entscheiden, welche ionischen Endzustände in einem optischen Übergang von dem gewählten neutralen Ausgangszustand erreicht werden können. Diese Korrelationen entsprechen einer Transformation in den Hundschen Fall (d) in der Mehr-Kanal-Quantendefekt-Theorie (MQDT) [84]. Dieser Ansatz erscheint im Prinzip dazu geeignet, die in Experimenten mit gepulster Feldionisation beobachteten Übergänge in rovibronische Zustände des Ions zu erklären, sind in diesen Experimenten doch hohe Rydbergzustände für das Ionensignal verantwortlich. Einige Punkte verhinderten jedoch die weite Anwendung dieses Ansatzes: i) Die Anwendung ist kompliziert [67]. ii) Die Korrelationsdiagramme enthalten vermiedene Kreuzungen und die Ableitung der Auswahlregeln erfordert die Kenntnis der energetischen Anordnung der Rydbergzustände mit kleinem n und l die durch den Quantendefekt δ_l beeinflusst wird. Diese Information ist mit Ausnahme einiger kleiner Moleküle im allgemeinen nicht vorhanden. iii) Dadurch, daß das Konzept auf der Existenz von Rydbergzuständen beruht, ist es nicht auf rotationsaufgelöste Photodetachment Spektren anwendbar, da negative Ionen keine Rydbergzustände besitzen. iv) In den Fällen, in denen das Konzept angewendet wurde [67, 166], ergaben sich Widersprüche, wie in späteren Arbeiten aufgezeigt werden konnte [78, 134].

Der Ansatz von SIGNORELL und MERKT begnügt sich mit einfachen Symmetrieüberlegungen [134]. Im Bereich größerer Abstände vom Molekülgerüst wird die Bewegung des Photoelektrons als unabhängig von der des Molekülrumpfes angenommen. Die Gesamtwellenfunktion des Moleküls kann daher als Produkt der Wellenfunktionen des ionischen Molekülrumpfes und der des Photoelektrons ausgedrückt werden. Der Photoionisationsprozess wird durch das Matrixelement

$$\langle \Psi(\text{Ion})\Psi(\text{Elektron}) | \mu | \Psi(\text{Neutral}) \rangle \quad (5.1)$$

beschrieben. Hierbei bezeichnet μ den Dipoloperator, $\Psi(\text{Ion})$ und $\Psi(\text{Elektron})$ die Wellenfunktionen von ionischem Molekülrumpf und Photoelektron und $\Psi(\text{Neutral})$ die des neutralen Moleküls. Die Wellenfunktion des emittierten Photoelektrons wird durch eine Partialwellenzerlegung

nach dem elektronischen Bahndrehimpuls l beschrieben:

$$\Psi_{e^-} = N \sum_{l=m_l}^{\infty} c_l Y_{lm_l}(\Theta, \Phi) R_{el}(l), \quad (5.2)$$

wobei N einem Normalisierungsfaktor, c_l einem Wichtungsfaktor der l -ten Partialwelle, $Y_{lm_l}(\Theta, \Phi)$ die Kugelflächenfunktion zu l und m_l , und $R_{el}(l)$ den Radialteil der Wellenfunktion bezeichnen. Eine, wenn auch schwache, Kopplung des Spins des Photoelektrons wird durch die Auswahlregel für den Gesamtdrehimpuls $\Delta J = J - J' = l + \frac{3}{2}, l + \frac{1}{2}, \dots, l - \frac{1}{2}, l - \frac{3}{2}$ berücksichtigt. Die Photoionisation hat keinen Einfluß auf die Kernspinwellenfunktion, so daß im folgenden nur noch die rovibronischen Wellenfunktionen Ψ_{rve} berücksichtigt werden müssen. Gl. 5.1 reduziert sich dann zu:

$$\langle \Psi_{rve}(\text{Ion}) \Psi(\text{Elektron}) | \mu | \Psi_{rve}(\text{Neutral}) \rangle. \quad (5.3)$$

Die irreduziblen Darstellungen $\Gamma_{rve}(\text{Neutral})$, $\Gamma_{rve}(\text{Ion})$ und $\Gamma(\text{Elektron})$ charakterisieren die rovibronischen Symmetrien des neutralen Ausgangszustandes, des ionischen Zustandes und des emittierten Photoelektrons, die in der geeigneten Symmetriegruppe des Moleküls bzw. Clusters beschrieben werden. Nachdem dem i) das Photoelektron vollkommen entkoppelt ist von der Bewegung des Molekülumpfs, ii) Permutationen identischer Kerne das Photoelektron nicht beeinflussen und iii) die Koordinaten des Elektrons bei allen Symmetrieoperationen, die eine Inversion enthalten, invertiert werden, transformiert sich die Wellenfunktion des emittierten Elektrons wie die totalsymmetrische Darstellung $\Gamma^{(s)}$ der molekularen Symmetriegruppe für geradzahlige Werte von l und wie die antisymmetrische Darstellung Γ^* für ungeradzahlige Werte von l :

$$\begin{aligned} \Gamma(\text{Elektron}) &= \Gamma^{(s)} && \text{für } l \text{ gerade und} \\ \Gamma(\text{Elektron}) &= \Gamma^* && \text{für } l \text{ ungerade.} \end{aligned} \quad (5.4)$$

Für einen Ein-Photonen elektrischen Dipolübergang lautet die rovibronische Auswahlregel:

$$\Gamma_{rve}(\text{Endzustand}) \otimes \Gamma_{rve}(\text{Anfangszustand}) \supset \Gamma^*, \quad (5.5)$$

die für den speziellen Fall der Photoionisation übergeht in

$$\Gamma(\text{Elektron}) \otimes \Gamma_{rve}(\text{Ion}) \otimes \Gamma_{rve}(\text{Neutral}) \supset \Gamma^*. \quad (5.6)$$

Durch Einsetzen von Gl. 5.4 in Gl. 5.6 ergeben sich die Auswahlregeln

$$\begin{aligned} \Gamma_{rve}(\text{Ion}) \otimes \Gamma_{rve}(\text{Neutral}) &\supset \Gamma^* && \text{für } l \text{ gerade} \\ \Gamma_{rve}(\text{Ion}) \otimes \Gamma_{rve}(\text{Neutral}) &\supset \Gamma^{(s)} && \text{für } l \text{ ungerade.} \end{aligned} \quad (5.7)$$

Zusätzlich sorgt die Erhaltung des Gesamtdrehimpulses für die weitere Auswahlregel:

$$\Delta J = J - J' = l + \frac{3}{2}, l + \frac{1}{2}, \dots, l - \frac{1}{2}, l - \frac{3}{2}. \quad (5.8)$$

C_{6v}	I	$2C_6$	$2C_23$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	1	T_z $\Gamma^{(s)}$
A_2	1	1	1	1	-1	-1	R_z Γ^*
B_1	1	-1	1	-1	1	-1	
B_2	1	-1	1	-1	-1	1	
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$T_{x,y}, R_{x,y}$
E_2	2	-1	-1	2	0	0	

Tabelle 5.1: Charaktertafel der Punktgruppe C_{6v} mit der Darstellung der Rotations- und Translationsoperatoren

	A_1	A_2	B_1	B_2	E_1	E_2
A_1	A_1	A_2	B_1	B_2	E_1	E_2
A_2		A_1	B_2	B_1	E_1	E_2
B_1			A_1	A_2	E_2	E_1
B_2				A_1	E_2	E_1
E_1					A_1, A_2, E_2	B_1, B_2, E_1
E_2						A_1, A_2, E_2

Tabelle 5.2: Direkte Produkte der Symmetriespezies in der Punktgruppe C_{6v}

In Atomen kann der Wert für den elektronischen Bahndrehimpuls l abgeschätzt werden aus dem l -Wert des Orbitals, aus dem das Elektron entfernt wird und der Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$ für Ein-Photonen-Absorption. In Molekülen und Clustern liegt im allgemeinen eine breitere Verteilung auf verschiedene l -Partialwellen vor (vgl. auch Kap. 4.4) [167].

Das Benzolmolekül wird in der Punktgruppe D_{6h} beschrieben. Bei einem Übergang zu den Benzol-Edelgas-Dimeren muß die Reduktion der Symmetrie berücksichtigt werden. Im neutralen Cluster befindet sich das Edelgasatom mittig über dem Benzolring auf der C_6 Achse [148, 155]. Damit geht die Dieder-symmetrie ($n C_2$ Achsen $\perp C_6$) verloren und der Cluster ist damit der Punktgruppe C_{6v} zuzuordnen. Im folgenden wird gezeigt, daß sich für die Photoionisation der Benzol-Edelgas Cluster dieselben Symmetrieauswahlregeln ergeben, wie für das Benzolmonomer. Tab. 5.3 gibt dazu die entsprechende Korrelation der Symmetriespezies D_{6h} und C_{6v} an, um einen direkten Vergleich zu ermöglichen. In Ref. [78] konnte gezeigt werden,

Gruppe	Symmetriespezies											
D_{6h}	A_{1g}	A_{2g}	B_{1g}	B_{2g}	E_{1g}	E_{2g}	A_{1u}	A_{2u}	B_{1u}	B_{2u}	E_{1u}	E_{2u}
C_{6v}	A_1	A_2	B_2	B_1	E_1	E_2	A_2	A_1	B_1	B_2	E_1	E_2

Tabelle 5.3: Korrelation der Symmetriespezies der Punktgruppe D_{6h} und ihrer Untergruppe C_{6v}

K	Γ_r
$6p$	A
$6p \pm 1$	E_1
$6p \pm 2$	E_2
$6p \pm 3$	B

Tabelle 5.4: Symmetriespezies der rotatorischen Wellenfunktion Ψ_r in der Drehgruppe C_6 .

daß das Benzolkation in seinem vibronischen Grundzustand ebenfalls wie das neutrale Benzolmolekül als oblater starrer symmetrischer Rotor beschrieben werden kann. Die Annahme, daß sich die Struktur des Benzol-Ne Clusters beim Übergang ins Kation ebenfalls nicht wesentlich ändert und der Cluster weiter in der Punktgruppe C_{6v} beschrieben werden kann, liegt daher nahe.

Aus Tab. 5.1 ist ersichtlich, daß in der Punktgruppe C_{6v} $\Gamma^{(s)} = A_1$ und $\Gamma^* = A_2$ gilt. Benötigt werden nun die Symmetriespezies der Rotationsniveaus in den beiden beteiligten vibronischen Zuständen $S_1, 6^1$ und $D_0, 0^0$. Der elektronische S_1 Zustand besitzt die Symmetriespezies B_2 und die entartete 6^1 Gerüstschwingung im Benzolchromophor die Symmetrie E_2 . Damit ist die vibronische Symmetrie im neutralen $S_1, 6^1$ Zustand $B_2 \otimes E_2 = E_1$. Die Symmetriespezies der Rotationsniveaus in der Drehgruppe C_6 , der zugehörigen Untergruppe von C_{6v} sind in Tab. 5.4 tabelliert. Die sich ergebenden Gesamtsymmetrien für die einzelnen Rotationszustände sind in dem Termschema in Abb. 5.1 zusammengefaßt. Die elektronische Symmetrie des entarteten kationischen Grundzustandes ist E_1 , die vibronische Symmetrie des schwingungslosen Ursprungs dann $E_1 \otimes A_1 = E_1$. Anfangs- und Endzustand besitzen daher dieselbe vibronische Symmetrie. Die Symmetriespezies der Rotationszustände im D_0 Zustand sind ebenfalls in Abb. 5.1 eingetragen.

Die einzelnen Rotationsniveaus in beiden elektronischen Zuständen spalten für $K > 0$ auf. In beiden Fällen handelt es sich dabei um eine Coriolisaufspaltung, die im neutralen $S_1, 6^1$ Zustand durch die entartete Schwingungsmode der Symmetrie E_2 und sich daraus ergebenden Kopplung von Schwingungsdrehimpuls mit dem Gesamtdrehimpuls der Rotation J ergibt. Im vibronischen Grundzustand des Kations $D_0, 0^0$ dagegen ist die Entartung der elektronischen Wellenfunktion für die Aufspaltung verantwortlich. Welche der aufgespaltenen Komponenten jeweils zu den Coriolis-Komponenten $(+l)$ und $(-l)$ gehört, läßt sich mit Hilfe der Hougenschen Quantenzahl G ermitteln [168].

Für die Bestimmung der Rotationsauswahlregeln müssen nun die Kombinationen der Symmetriespezies der einzelnen Rotationszustände verglichen werden mit der Forderung aus Gl. 5.7. Für Partialwellen mit geradem l muß gelten $\Gamma_{rve}(\text{Ion}) \otimes \Gamma_{rve}(\text{Neutral}) \supset \Gamma^* = A_2$. In diesem Fall folgen die Auswahlregeln $A_1 \longleftrightarrow A_2, B_1 \longleftrightarrow B_2, E_1 \longleftrightarrow E_1$ und $E_2 \longleftrightarrow E_2$. Für den Fall eines emittierten Photoelektrons mit Partialwellen ungeraden l 's verändern sich die Aus-

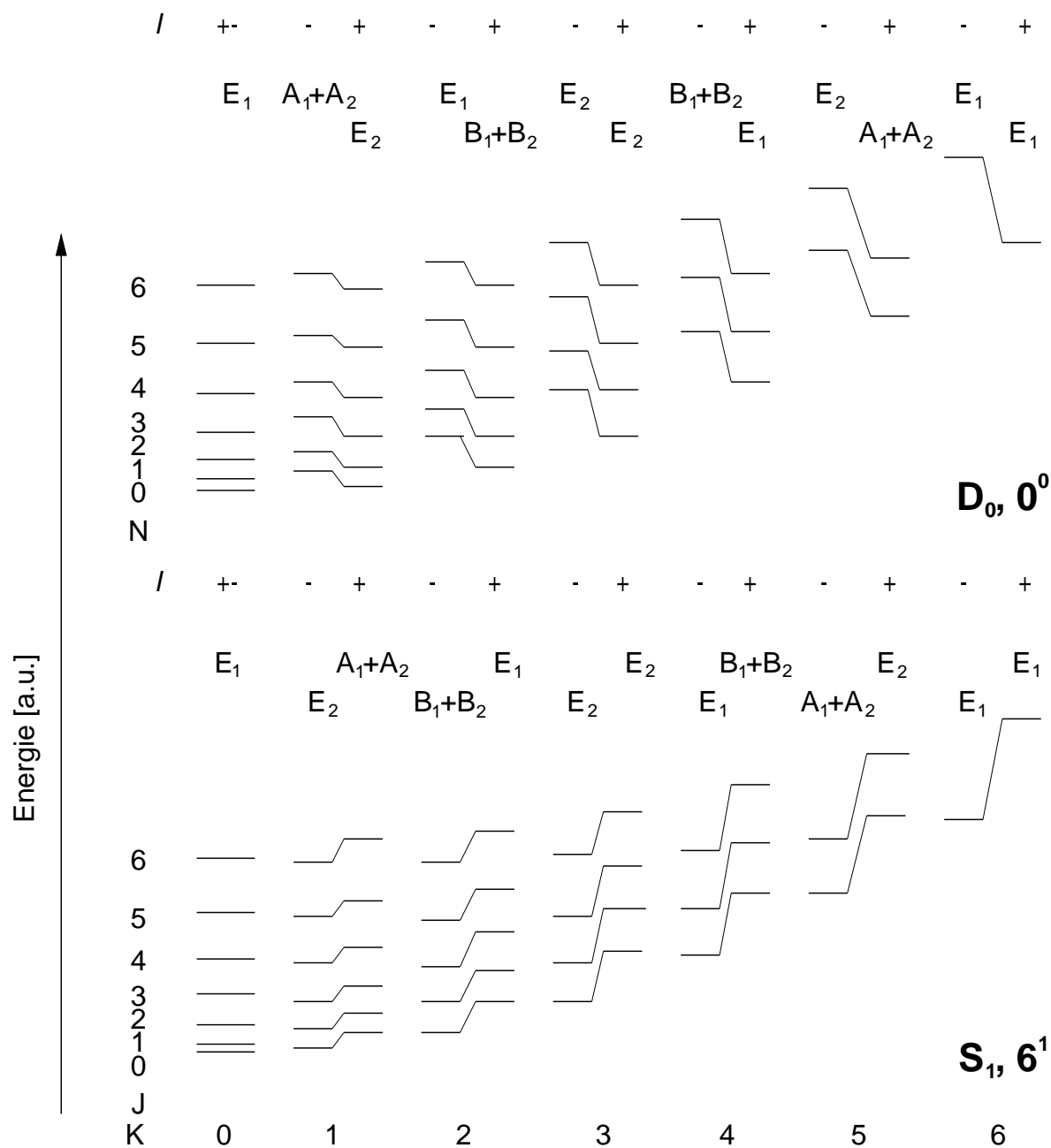


Abbildung 5.1: Termschema der Rotationsniveaus in $S_0, 6^1$ und $D_0, 0^0$ der Benzol-Edelgas Cluster. Angegeben sind die Quantenzahlen $J'_{K'}(\pm l)$ bzw. $N_K(\pm l)$ und deren Symmetriespezies in der Punktgruppe C_{6v}

$$\begin{array}{c}
 \Gamma_{rve}(\text{Neutral}) \longleftrightarrow \Gamma_{rve}(\text{Ion}) \\
 \hline
 A_1 + A_2 \longleftrightarrow A_1 + A_2 \\
 B_1 + B_2 \longleftrightarrow B_1 + B_2 \\
 E_1 \longleftrightarrow E_1 \\
 E_2 \longleftrightarrow E_2
 \end{array}$$

Tabelle 5.5: Rotationsauswahlregeln für die Photoionisation von Benzol-Edelgas Clustern

wahlregeln für die nicht entarteten Symmetriespezies in $A_1 \longleftrightarrow A_1$, $A_2 \longleftrightarrow A_2$, $B_1 \longleftrightarrow B_1$ und $B_2 \longleftrightarrow B_2$. Wie aus Abb. 5.1 zu entnehmen ist, sind alle Rotationsniveaus weiterhin entartet und es kommen neben den entarteten Symmetriespezies E_1 und E_2 nur Kombinationen $A_1 + A_2$ und $B_1 + B_2$ vor, so daß eine Feststellung des Partialwellentyps des Photoelektrons keinen Einfluß auf die Rotationsauswahlregeln hat. Die Auswahlregeln für die Photoionisation von Benzol-Edelgas-Dimeren sind in Tab. 5.5 zusammengefaßt.

5.3 Benzol.²⁰Ne

Der experimentelle Aufbau zur Untersuchung hochliegender Rydbergzustände wurde in Kap. 2.1 beschrieben. Analog zu den Untersuchungen an Rydbergzuständen im Benzolmolekül (vgl. Kap. 4) erfolgt die Anregung in die hohen Rydbergzustände über die ν_6 Schwingung im elektronisch angeregten S_1 Zustand des Clusters. Die Frequenz des ersten Anregungslasers wird auf einen selektierten Übergang $S_1, 6^1, J'_{K'} \leftarrow S_0, 0_0, J''_{K''}$ fixiert, während die Frequenz des Lasers für den zweiten Anregungsschritt über den Bereich hoher Rydbergzustände unterhalb der niedrigsten Ionisationsschwelle des Clusters variiert wird. Durch die gepulste Düse wird ein Gemisch aus 1 % Benzol in dem Trägergas Neon unter einem Hintergrunddruck von ca. 4 bar in die Probenkammer eingelassen. Neon kommt als zwei stabile Isotope, ²⁰Ne und ²²Ne, vor, deren natürliches Isotopenverhältnis 10:1 beträgt. Eine Selektion des Benzol.²⁰Ne Clusters erfolgt in dem beschriebenen Experiment hauptsächlich durch die Selektion eines einzelnen Rotationszustandes im Zwischenzustand S_1 des neutralen Clusters. Auch wenn die Massenauflösung in der verwendeten Betriebsart des Flugzeitmassenspektrometers nicht sicher zur Trennung der beiden Isotopen ausreicht, so ist die Selektion im Zwischenzustand durch die Isotopenverschiebung der verwendeten Rotationsübergänge von mehr als 500 MHz bei einer spektralen Auflösung von besser als 100 MHz gewährleistet [155].

Abb. 5.2 zeigt das Rydbergspektrum von $C_6H_6 \cdot ^{20}Ne$ nach Anregung über den selektierten Zwischenzustand $S_1, 6^1, J'_{K'} = 4_4(+l)$ im Bereich von $50 \lesssim n \lesssim 140$. In dem Spektrum sind 5 verschiedene Rydbergserien enthalten, die zu verschiedenen Rotationszuständen im kationischen Grundzustand konvergieren. Die einzelnen Rydbergzustände können dabei bis etwa $n \approx 110$

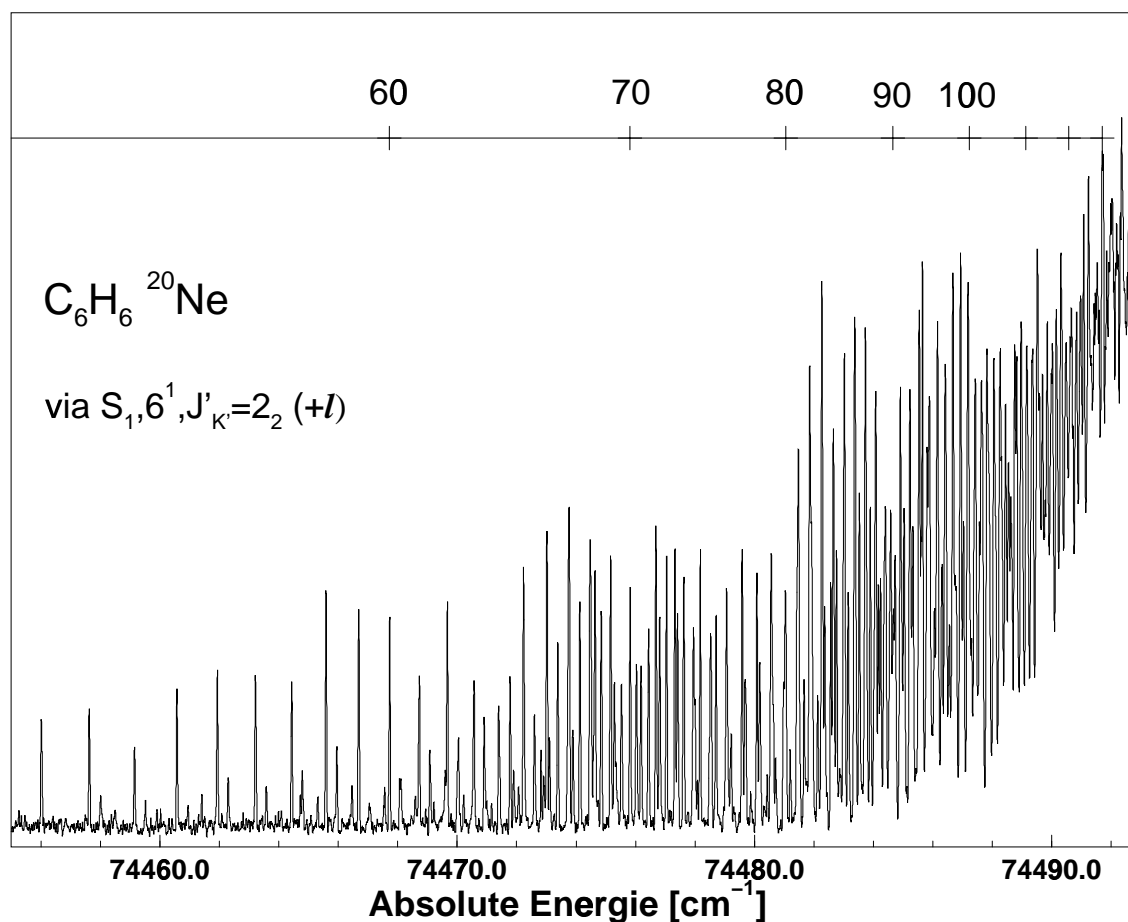


Abbildung 5.2: Rydbergspektrum von $C_6H_6-^{20}Ne$ gemessen über den Zwischenzustand $S_1, 6^1, J'_{K'} = 4_4(+l)$. Die n -Skala im oberen Teil bezieht sich auf die stärkste Serie im Spektrum

aufgelöst werden. Bei höheren Energien kommt es zu einer permanenten Überlagerung der Rydbergzustände, die zwar eine pseudo-periodische Struktur bewirkt, deren Peaks aber nicht mehr einzelnen Rydbergzuständen zugeordnet werden können.

Die typische Breite der Rydbergpeaks in Abb. 5.2 beträgt 600 MHz und ist daher nicht durch die im Experiment erreichte spektrale Auflösung von weniger als 100 MHz begrenzt. Innerhalb einer ausgewählten Rydbergserie nimmt die Peakbreite mit n zu. Dies deutet eindeutig darauf hin, daß die Breite der Rydbergpeaks gegeben ist durch die Starkverbreiterung durch elektrische Streufelder in der Apparatur (siehe auch Kap. 3.4.1).

Eine Auswertung kann mit der in Kap. 2.2.3 vorgestellten Kreuzkorrelationsanalyse vorgenommen werden. Ein wichtiger Befund ist hier zunächst, daß alle gefundenen Rydbergserien einen zu vernachlässigenden Quantendefekt aufweisen. Dies erscheint zunächst mit Blick auf die im

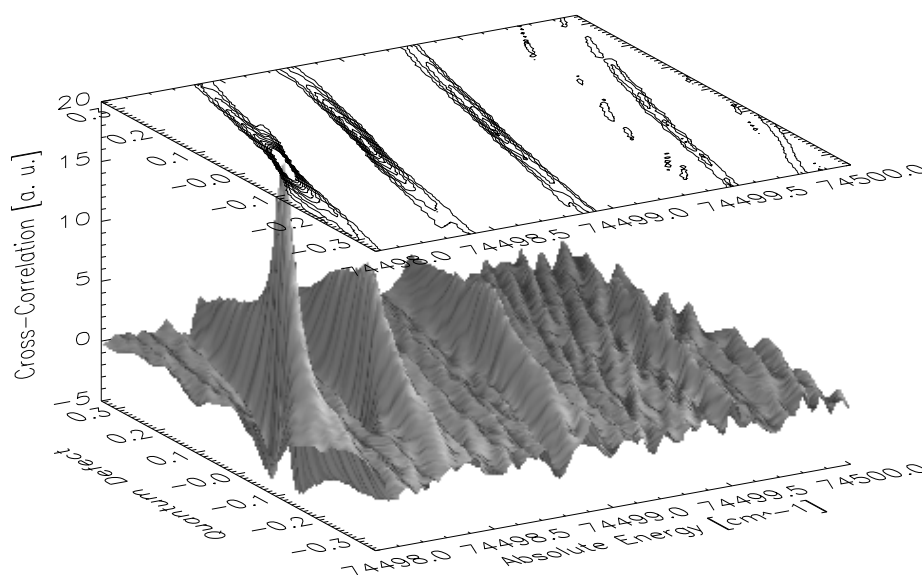


Abbildung 5.3: 3-dimensionale Darstellung des CRIES-Spektrums des Rydbergspektrums aus Abb. 5.2 gemessen über den Zwischenzustand $S_1, 6^1, J'_{K'} = 4_4(+l)$. Oberer Teil: Konturplot der 3-dimensionalen Darstellung. Deutlich erkennbar sind die lokalen Maxima der Kreuzkorrelationsfunktion bei Quantendefekt $\delta_l = 0$.

vorangegangenen Abschnitt angeführten Diskussion als sehr erstaunlich. Erklärt werden können die verschwindenden Werte für den Quantendefekt verschiedener Rydbergserien mit der Tatsache, daß von den angeregten Rydbergzuständen nur solche nachgewiesen werden können, die die verwendete Verzögerungszeit von ca. 30 ns zwischen Laseranregung und gepulster Feldionisation überleben. In Bezugnahme auf die Diskussion in Kap. 4 werden im vorliegenden Experiment Rydbergzustände nachgewiesen, die Anregungen in d und g Rydbergzustände entsprechen und damit aufgrund des schon recht hohen elektronischen Bahndrehimpulses nicht mehr von der Anisotropie des Molekülgerüsts beeinflusst werden (*non core-penetrating states*). Diesen Befund illustriert Abb. 5.3, die eine dreidimensionale Darstellung des CRIES Spektrums des gemessenen Rydbergspektrums aus Abb. 5.2 zeigt, in dem der Quantendefekt δ_l als zusätzlicher frei wählbarer Parameter der Rydbergformel variiert wurde. Das Maximum der CRIES Peaks liegt für alle in diesem Spektrum vorhandenen Rydbergserien um den Wert Null, wie der Konturplot der CRIES Funktion im oberen Teil der Abb. deutlich macht. Bei der folgenden Auswertung wurde daher der Quantendefekt einheitlich auf Null gesetzt.

Jedes Maximum der CRIES Funktion repräsentiert die Konvergenzenergie einer im gemessenen Spektrum vorhandenen Rydbergserie und entspricht hier dem Energieniveau eines Rotationszustandes des kationischen Molekülrumpfs in seinem vibronischen Grundzustand. Somit stellen die Rydbergspektren die Grundlage für die rotationsaufgelöste Spektroskopie des kationischen Grundzustandes des Benzol⁺²⁰Ne Clusters dar. Um für eine Rotationsanalyse genügend Daten

zu erhalten, wurden Rydbergspektren ausgehend von 11 verschiedenen selektierten Rotationszuständen im neutralen $S_1, 6^1$ Zwischenzustand aufgenommen. Dabei wurden 46 Rydbergserien gefunden, die die Grundlage für eine detaillierte Rotationsanalyse liefern. Abb. 5.4 zeigt die zu den entsprechenden Rydbergspektren gehörenden CRIES Spektren. Die jeweiligen Konvergenzenergien sind in Tab. 5.6 zusammengefaßt.

Im Grundzustand S_0 und dem ersten elektronisch angeregten Zustand $S_1, 6^1$ des neutralen Clusters kann der Benzol-Ne Cluster als starrer prolater symmetrischer Rotor in der Punktgruppe C_{6v} beschrieben werden [155]. Für den Übergang ins Kation wurde schon für das Benzolkation eine zunehmende Asymmetrie postuliert [169, 170], da sich aufgrund des Jahn-Teller Theorems [5] in jedem nichtlinearen polyatomaren Molekül in einem entarteten elektronischen Zustand eine Verschiebung der Kerne entlang mindestens einer nichttotalsymmetrischen Normalkoordinate ergibt, so daß das Minimum der Potentialfläche nicht mehr in der symmetrischen Position liegt [5, 164]. *Ab initio* Rechnungen schreiben *in-plane* Verzerrungen der Geometrie in eine gestreckte oder gestauchte D_{2h} Symmetrie eine niedrigere Energie als die der hochsymmetrischen D_{6h} Symmetrie zu [170]. Eine solche Struktur konnte experimentell nicht bestätigt werden [73, 78]. In der aktuellen Interpretation dieses Befundes führt die Kopplung des kationischen Grundzustandes (nominell $^2E_{1g}$) mit der Jahn-Teller aktiven ν_6 Schwingungsmode (E_{2g}) durch den Jahn-Teller Effekt in höherer Ordnung zu einer vibronischen Pseudorotation [73, 171]. Die Potentialwälle in der Koordinate der Pseudorotation entsprechen einer lokalen elektronischen B_{1g} Konfiguration (B_{2g} in der D_{2h} Symmetrie), wogegen die Sattelpunkte einer lokalen B_{2g} Konfiguration (B_{2g} in D_{2h}) entsprechen. Die Modulation des Potentials wird mit 8 cm^{-1} als klein angenommen, so daß sie wesentlich kleiner als die Nullpunktsenergie in dem nominellen elektronischen $^2E_{1g}$ Zustand ist [73, 171, 172]. Für die $\text{Benzol}^+\cdot\text{Edelgas}$ Cluster kann daher angenommen werden, daß sich die Struktur im kationischen Grundzustand gegenüber der in den neutralen Zuständen S_0 und $S_1, 6^1$ nicht ändert und der $\text{Benzol}^+\cdot\text{Ne}$ Cluster ebenfalls als starrer symmetrischer Rotor beschrieben werden kann.

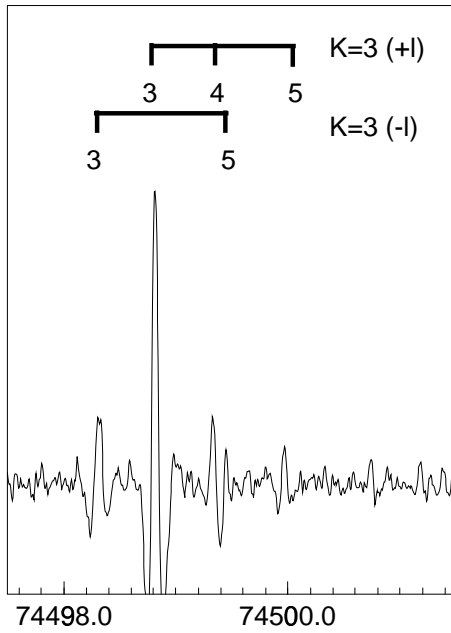
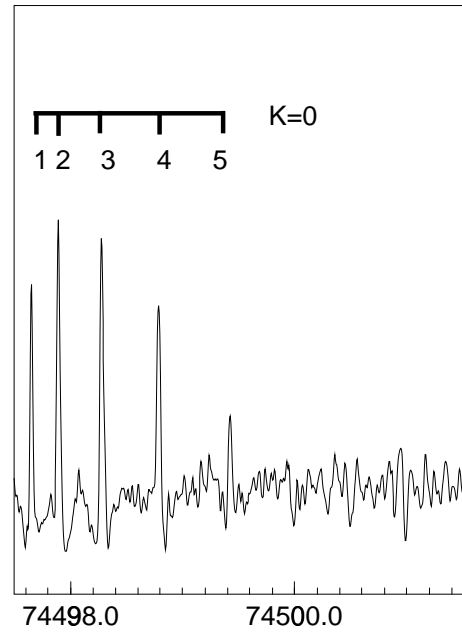
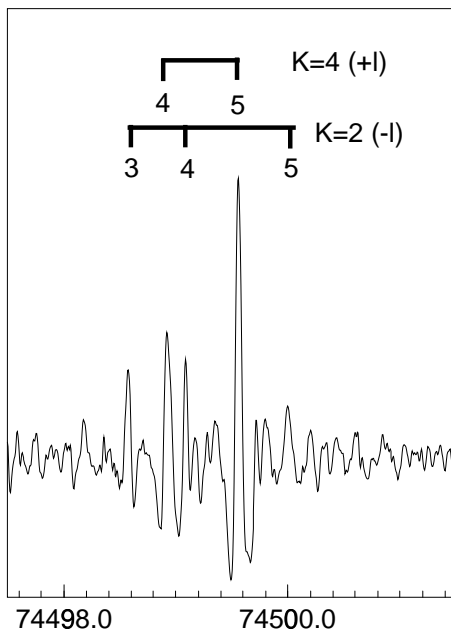
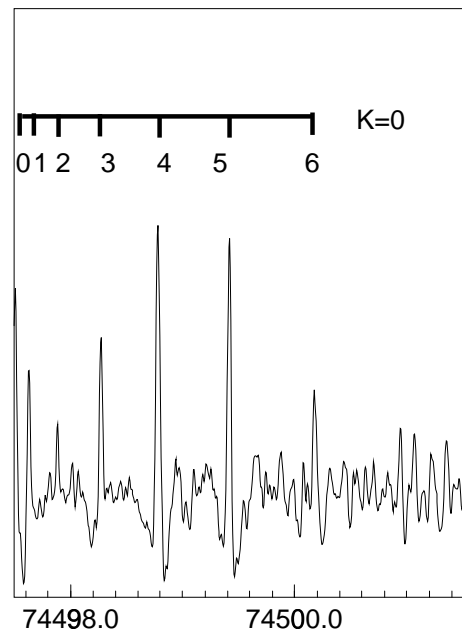
Unter Berücksichtigung der zweifachen Entartung des elektronischen Grundzustandes des Kations $\tilde{X}, ^2E_2$ in der Punktgruppe C_{6v} ergeben sich die Ionisationsenergien der Rydbergserien, die zu verschiedenen Rotationsniveaus des kationischen Grundzustandes konvergieren [173]:

$$IE_{N_K(\pm l)} = \nu_0 + BN(N+1) + (A-B)K^2 \pm 2A\zeta_{eff}K. \quad (5.9)$$

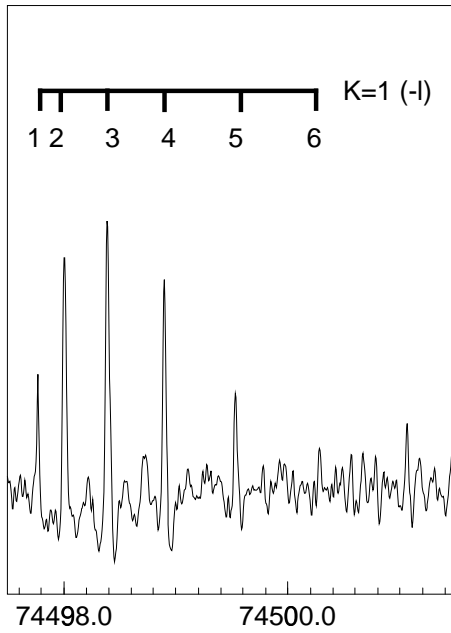
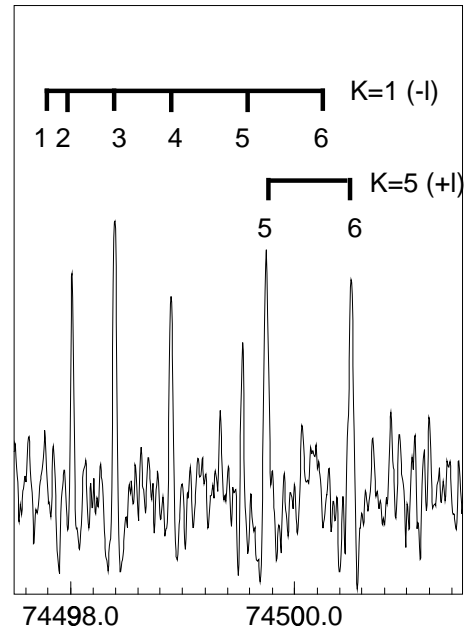
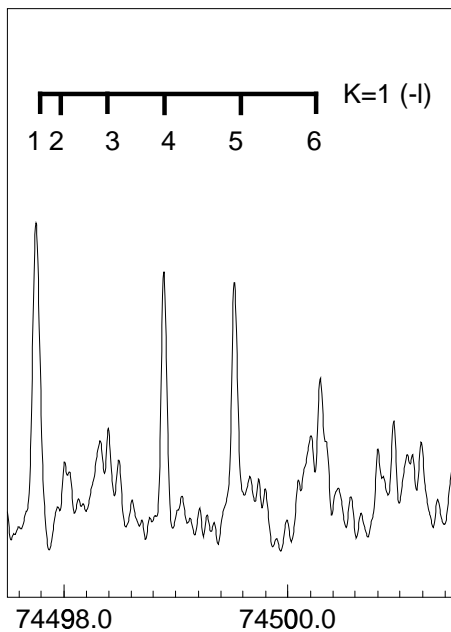
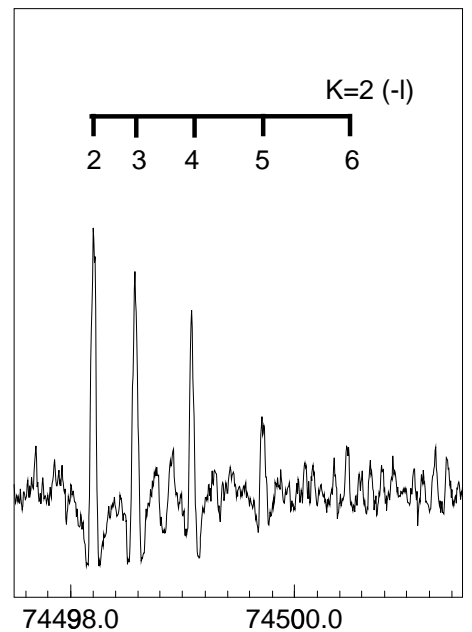
Dabei bedeuten $IE_{N_K(\pm l)}$ die Konvergenzenergie der Rydbergserie, die zu dem Rotationszustand $N_K(\pm l)$ des Kations konvergiert, ν_0 die adiabatische Ionisationsenergie des Clusters und ζ_{eff} die Coriolis-Kopplungskonstante, die die Aufspaltung durch die elektronische Entartung beschreibt. Für die Beschreibung der Rotationsniveaus im Clusterkation wird der Gesamtdrehimpuls mit Ausnahme des Spins N verwendet, da sich im folgenden (siehe Kap. 5.4 und 5.5) die Notwendigkeit der Unterscheidung von dem Gesamtdrehimpuls inklusive dem Spin J ergeben wird. Mit Hilfe der in Kap. 5.2 abgeleiteten Rotationsauswahlregeln für die Photoionisation

$J'_{K'}$	$N_K(\pm l)$	Serienlimit [cm^{-1}]	$J'_{K'}$	$N_K(\pm l)$	Serienlimit [cm^{-1}]
$1_1(-l)$	$3_3(+l)$	74498.302	$3_3(-l)$	$2_1(-l)$	74498.015
	$3_3(-l)$	74498.812		$3_1(-l)$	74498.396
	$4_3(-l)$	74499.328		$4_1(-l)$	74498.897
	$5_3(+l)$	74499.450		$5_1(-l)$	74499.535
	$5_3(-l)$	74499.971		$5_5(+l)$	74499.745
$2_2(+l)$	1_0	74497.653		$6_1(-l)$	74500.307
	2_0	74497.894		$6_5(+l)$	74500.503
	3_0	74498.272	$7_1(-l)$	74501.199	
	4_0	74498.788	$4_3(+l)$	$1_1(-l)$	74497.752
	5_0	74499.424		$2_1(-l)$	74498.008
$2_2(-l)$	$3_2(-l)$	74498.576		$3_1(-l)$	74498.398
	$4_4(+l)$	74498.922		$4_1(-l)$	74498.890
	$4_2(-l)$	74499.086		$5_1(-l)$	74499.524
	$5_4(+l)$	74499.557	$6_1(-l)$	74500.290	
	$5_2(-l)$	74499.723	$4_4(+l)$	$2_2(-l)$	74498.204
$3_2(+l)$	0_0	74497.509		$3_2(-l)$	74498.576
	1_0	74497.630		$4_2(-l)$	74499.079
	2_0	74497.887		$5_2(-l)$	74499.707
	3_0	74498.276		$6_2(-l)$	74500.462
	4_0	74498.780	$5_3(+l)$	$2_1(-l)$	74498.017
	5_0	74499.421		$3_1(-l)$	74498.389
	6_0	74500.177		$5_1(-l)$	74499.542
	7_0	74501.069		$6_1(-l)$	74500.291
$3_3(+l)$	$1_1(-l)$	74497.767		$7_1(-l)$	74501.187
	$2_1(-l)$	74498.002	$8_1(-l)$	74502.204	
	$3_1(-l)$	74498.386			
	$4_1(-l)$	74498.895			
	$5_1(-l)$	74499.530			
	$6_1(-l)$	74500.281			

Tabelle 5.6: Rydberg-Konvergenzenergien und Zuordnungen für $\text{C}_6\text{H}_6^+ \cdot ^{20}\text{Ne}$

$C_6H_6 \cdot Ne$ via $J'_{K'}=1_1 (-I)$  $C_6H_6 \cdot Ne$ via $J'_{K'}=2_2 (+I)$  $C_6H_6 \cdot Ne$ via $J'_{K'}=2_2 (-I)$  $C_6H_6 \cdot Ne$ via $J'_{K'}=3_2 (+I)$ 

Fortsetzung nächste Seite...

$C_6H_6 \cdot Ne via $J'_{K'}=3_3 (+l)$$  $C_6H_6 \cdot Ne$ via $J'_{K'}=3_3 (-l)$  $C_6H_6 \cdot Ne$ via $J'_{K'}=4_3 (+l)$  $C_6H_6 \cdot Ne$ via $J'_{K'}=4_4 (+l)$ 

Fortsetzung nächste Seite...

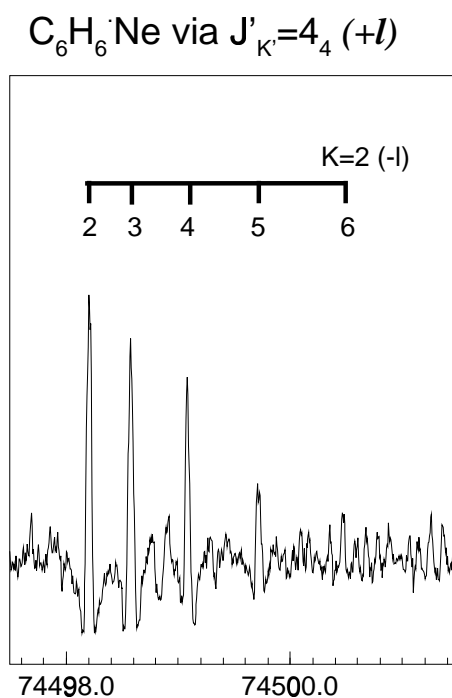


Abbildung 5.4: CRIES-Spektren aller, über verschiedene Zwischenzustände $S_1, 6^1, J'_{K'}(\pm I)$ gemessenen Rydbergspektren von $C_6H_6 \cdot Ne$.

von Benzol-Edelgas Clustern können die beobachteten Rotationsübergänge zugeordnet werden (siehe Tab. 5.6). Die angegebenen Konvergenzenergien der Rydbergserien entsprechen dabei direkt den Absolutenergien der Rotationszustände im vibronischen Grundzustand des kationischen Clusters relativ zum schwingungslosen Grundzustand im neutralen Cluster.

Aus den experimentell bestimmten Energien der Rotationsniveaus im kationischen Grundzustand können nun durch Anpassung die Rotationskonstanten A und B und die Corioliskopplungskonstante ζ_{eff} , sowie der Ursprung des Rotationspektrums ν_0 , der im Fall des Benzol-Ne Clusters auch der adiabatischen Ionisationsenergie entspricht, gefunden werden. Für diese Anpassung wurde ein Levenberg-Marquardt Algorithmus verwendet [174]. Tab. 5.7 faßt das Ergebnis der Anpassung zusammen. Zum Vergleich sind auch die Werte für das Benzol-Monomer [78, 175, 176] und die Rotationskonstanten der bekannten neutralen Zustände [155] aufgeführt. Eine ausführliche Diskussion findet sich in Kap. 5.6. Die Genauigkeit der angegebenen Werte wurde mit der doppelten Standardabweichung abgeschätzt. Bei dem Wert von ν_0 wird zusätzlich die Genauigkeit der Iodeichung ($\pm 0.03 \text{cm}^{-1}$) berücksichtigt (siehe Kap. 2.1.2).

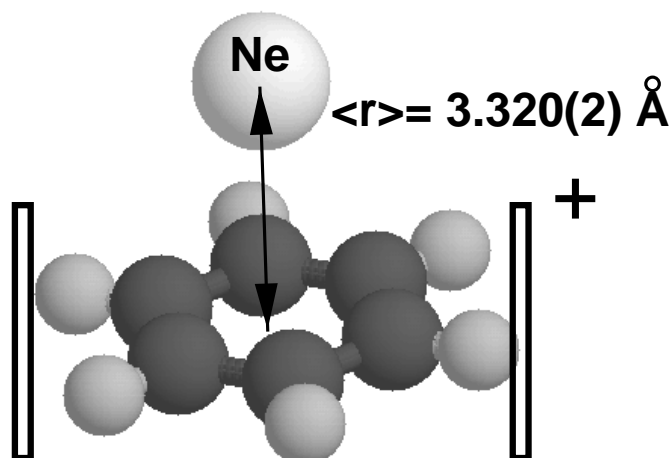


Abbildung 5.5: Struktur von $C_6H_6^+ \cdot {}^{20}Ne$. Die positive Ladung ist an dem Chromophor Benzol lokalisiert.

	$C_6H_6^+$	$C_6H_6^+ \cdot {}^{20}Ne$
$\nu_0(AIE)[cm^{-1}]$	74556.575(50) ^a	74497.512(30)
$A[cm^{-1}]$	0.0905(27) ^a	0.0944(11)
$B[cm^{-1}]$	0.1873(8) ^a	0.06349(27)
ζ_{eff}	-0.473(22) ^a	-0.465(15)
$\nu_0(S_1, 6_0^1)[cm^{-1}]$	38606.089(8) ^b	38603.223(8) ^d
$A'[cm^{-1}]$	0.090865(3) ^b	0.090779 ^d
$A''[cm^{-1}]$	0.0948809 ^c	0.0948809 ^d
$B'[cm^{-1}]$	0.181778(2) ^b	0.060448(11) ^d
$B''[cm^{-1}]$	0.1897618(14) ^c	0.060341 ^d
ζ_{eff}	-0.5785(5) ^b	-0.5909(3) ^d

a: Ref. [78], b: Ref. [175], c: Ref. [176], d: Ref. [155]

Tabelle 5.7: In dieser Arbeit experimentell bestimmte Rotationskonstanten von $C_6H_6^+ \cdot {}^{20}Ne$. Zum Vergleich mit angegeben sind die entsprechenden Werte für die neutralen Zustände S_0 (doppelt getrichen) und $S_1, 6^1$ (einfach gestrichen) sowohl die bekannten Werte für das Benzol-Monomer. Für C_6H_6 ist A durch C zu ersetzen.

5.4 Benzol·Ar

Erste Rydbergspektren des Benzol·Ar Clusters wurden von NEUHAUSER ET AL. [28,163] vorgestellt, jedoch konnte erst im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine vollständige Rotationsanalyse vorgenommen werden. Fig. 5.6 zeigt ein Rydbergspektrum von $C_6H_6 \cdot Ar$ gemessen über den Zwischenzustand $S_1, 6^1, J'_{K'} = 0_0$. Die experimentellen Bedingungen entsprechen denen in den Experimenten an Benzol·Ne. Ar kommt in der Natur zu 99.6 % als Isotop der Massenzahl 40 vor [177], so daß im Gegensatz zu Benzol·Ne keine Isotopentrennung beachtet werden muß. Für den perdeuterierten Cluster $C_6D_6 \cdot Ar$ sind spektroskopische Daten für den Grundzustand S_0 und ersten elektronisch angeregten Zustand S_1 des neutralen Cluster verfügbar und er kann daher in die Untersuchungen dieser Arbeit mit einbezogen werden.

Für $C_6H_6 \cdot Ar$ ($C_6D_6 \cdot Ar$) wurden bei den Messungen über 9 (13) verschiedene Zwischenzustände die Serienlimits von 56 (100) Rydbergserien gefunden. In Abb. 5.8 und 5.9 sind die CRIES-Rotationsspektren der gemessenen Rydbergspektren mit den Zuordnungen der einzelnen Rotationszustände dargestellt.

Der $C_6H_6 \cdot Ar$ Cluster besitzt im neutralen Grund- und angeregtem S_1 Zustand die selbe Struktur wie der Benzol·Ne Cluster: Das Ar-Atom sitzt mittig über dem Benzolring in einem schwingungsgemittelten Abstand von 3.581 Å (S_0) bzw. 3.521 Å ($S_1, 6^1$). Es liegt daher nahe, daß das Benzol⁺·Ar Clusterkation ebenfalls mit einem einfachen starren symmetrischen Rotator in der Punktgruppe C_{6v} beschrieben werden kann. Mit der Anwendung der im Kap. 5.2 entwickelten Auswahlregeln und Vergleich mit den im Benzolmolekül und Benzol·Ne Cluster beobachteten Übergänge lassen sich die beobachteten Rotationszustände des Benzol⁺·Ar Clusters zum größten Teil zuordnen und die Energien mit dem Modell des starren symmetrischen Rotors beschreiben. Dies gilt für alle Zustände mit $K > 0$ und höheren Werten für den Gesamtdrehimpuls exklusive Spin N im Ion. Verschiebungen und Aufspaltungen sind insbesondere für Zustände mit $K = 0, 1$ und dabei kleinen Werten von N zu beobachten. Dies gilt sowohl für den perprotonierten ($C_6H_6^+ \cdot Ar$) als auch für den perdeuterierten Cluster ($C_6D_6^+ \cdot Ar$). Die Beschreibung mittels dem einfachen Modell des starren symmetrischen Rotors ist also nicht mehr ausreichend.

Eine zunehmende Asymmetrie des Clusters im kationischen Grundzustand (siehe Kap. 5.3) würde sich auf alle Rotationszustände auswirken, und nicht nur auf die beschriebenen Ausnahmen. Andere Mechanismen, wie $l-$, $\lambda-$ oder $j-$ Typ Dopplung, die eine Verschiebung oder Aufspaltung der Rotationsniveaus verursachen, nehmen in der Stärke entweder mit N zu oder beeinflussen Zustände mit $K = 0$ nicht [173]. Der einzige bekannte Mechanismus, der das beschriebene Verhalten zeigt, ist Spin-Bahn-Kopplung in elektronischen Multipllettzuständen [178]. Zudem ist bekannt, daß die Anwesenheit von *schweren* Atomen die Spin-Bahn-Kopplung erheblich erhöhen kann (siehe Kap. 5.7). Im vorliegenden Fall kommt dafür der Clusterpartner, hier Ar, als Schweratom in Frage. Dies würde auch erklären, warum der Effekt in dem Benzol⁺·Ne

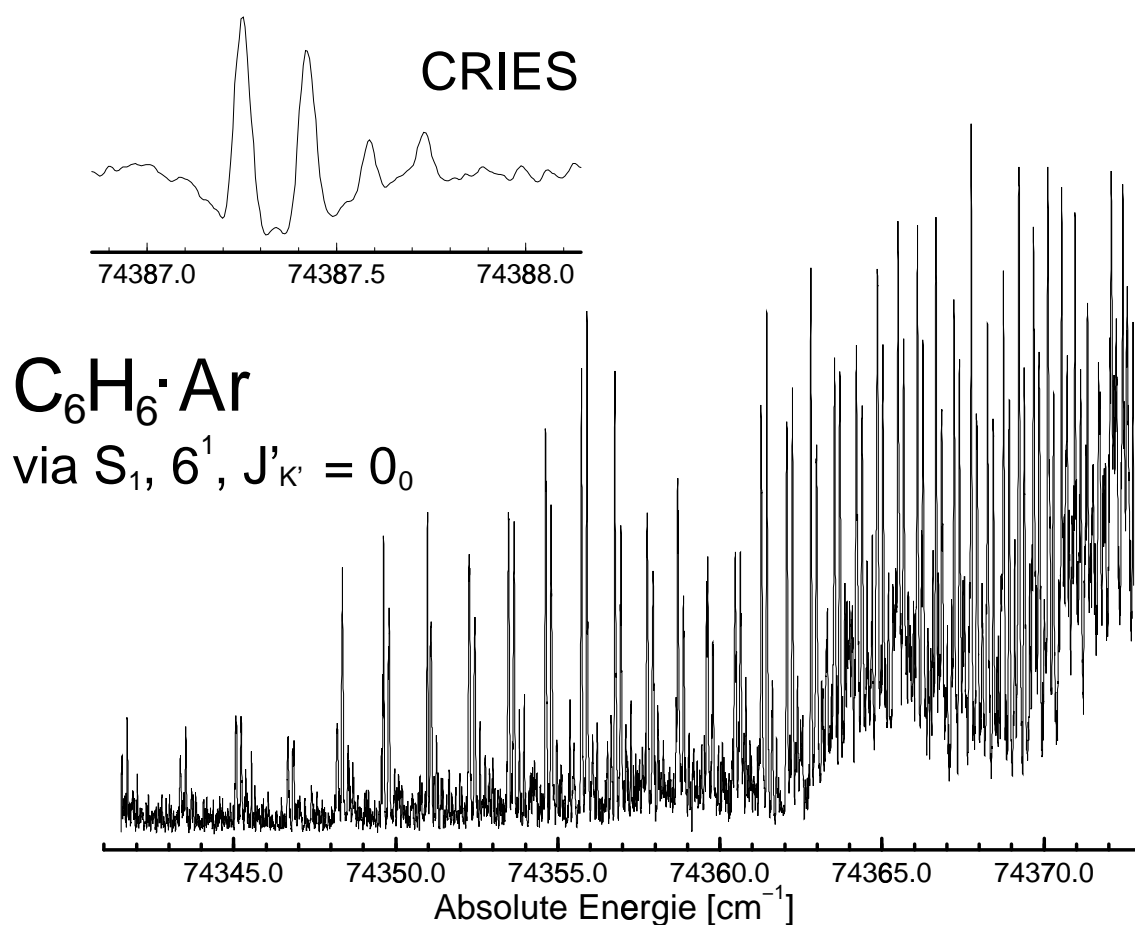


Abbildung 5.6: Rydbergspektrum von C₆H₆·Ar gemessen über den Zwischenzustand S₁, 6¹, J'_{K'} = 0₀. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt das zugehörige CRIES-Spektrum. Die Rotationsstruktur aus dem CRIES-Spektrum ist auch gut im Rydbergspektrum für kleine *n* zu erkennen.

Cluster mit dem relativ leichten Ne noch nicht sichtbar wird (siehe Kap. 5.3).

Eine Behandlung der Rotationsniveaus symmetrischer Rotoren unter Berücksichtigung von Spin-Orbit-Kopplungseffekten und vibronischer Jahn-Teller Kopplungen wurde von BROWN [179] entwickelt. Spin-Orbit-Kopplung (SO) wird dabei durch die Hinzunahme eines phänomenologischen SO-Kopplungsterms zum Hamiltonoperator

$$H_{SO} = aL \cdot S \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (5.10)$$

berücksichtigt, wie er von VAN VLECK [180] vorgeschlagen wurde. Hierbei ist *a* die SO-Kopplungskonstante in [cm⁻¹]. Die Diagonalisierung des Hamiltonoperators liefert einen Ausdruck für die Eigenwerte der Rotationszustände unter Berücksichtigung der SO-Kopplung erster

Ordnung:

$$\begin{aligned}
 E_{\pm} &= \nu_0 + BJ(J+1) + (A-B)P(P+1) \\
 &\quad - A\zeta_{eff}(2P+1) + A(\zeta_{eff}^2 + \frac{1}{4}) \\
 &\quad \pm \frac{1}{2}B\sqrt{(Yd)^2 - 2(2P+1)Yd + (2J+1)^2}.
 \end{aligned} \tag{5.11}$$

Hierbei bezeichnen J den Gesamtdrehimpuls inklusive Spin und P dessen Projektion auf die Symmetrieachse. Weiter sind $Y = a\zeta_{eff}/B$ und $d = \pm 1$. Legt man ein Kopplungsschema zugrunde, daß dem Hundschen Fall (b) in linearen Molekülen mit schwacher Kopplung des Spins an die Symmetrieachse entspricht (siehe Abb. 5.14), so zeigt sich, daß nur Zustände mit gleichem K (K bezeichnet hier die Projektion des Gesamtdrehimpulses N ohne Spin auf die Symmetrieachse) miteinander mischen. K bleibt damit als *gute* Quantenzahl erhalten. Setzt man in Gl. 5.11 $P = K - \frac{1}{2}$ ein, so ergibt sich der Ausdruck für die Eigenzustände der Rotationsniveaus:

$$\begin{aligned}
 E_{\pm} &= \nu_0 + B(J + \frac{1}{2})^2 + (A-B)K^2 \\
 &\quad - 2A\zeta_{eff}K + A\zeta_{eff}^2 \\
 &\quad \pm \frac{1}{2}B\sqrt{(Yd)^2 - 4KYd + (2J+1)^2}.
 \end{aligned} \tag{5.12}$$

E_+ wird dabei als F_2 Komponente ($J = N - \frac{1}{2}$) und E_- als F_1 Komponente ($J = N + \frac{1}{2}$) bezeichnet. Neben der Coriolis-Aufspaltung (vgl. Gl. 5.9) kommt es damit zu einer weiteren Aufspaltung der Rotationsniveaus durch die SO-Kopplung. Setzt man in Gl. 5.12 $Yd = 0$ (verschwindende SO-Kopplung), $J = N - \frac{1}{2}$ für die E_+ -Komponente und $J = N + \frac{1}{2}$ für die E_- -Komponente ein, so geht Gl. 5.12 in Gl. 5.9 über. Gl. 5.12 beschreibt 4 entartete Paare von Eigenzuständen, da jeweils gilt $K = \pm|K|$, $d = \pm 1$ und $\zeta_{eff} = \pm|\zeta_{eff}|$.

Zustände mit $J = |K| - \frac{1}{2}$, d.h. $K = \pm(J + \frac{1}{2})$, erfordern eine gesonderte Betrachtung, da hier keine Zustände mit kleineren Werten von J existieren, die eingemischt werden können. Nachdem $|K| \leq N$ gilt, handelt es sich hierbei um F_2 -Zustände. Für diese Zustände gibt BROWN den Ausdruck

$$\begin{aligned}
 E_+ &= \nu_0 + B|K| + A(K^2 + \zeta_{eff}^2) \\
 &\quad \mp a\zeta_{eff}d/2 - 2A\zeta_{eff}K
 \end{aligned} \tag{5.13}$$

an [179]. Die Vorzeichen beziehen sich dabei entsprechend auf $K = \pm|K|$.

Da der Effekt im vorliegenden Fall des Benzol⁺-Ar Clusterkations klein ist und im Rahmen der erzielten Auflösung nur wenige beobachtete Rotationszustände im Kation betrifft, wird ein erster Versuch einer Zuordnung der Quantenzahlen ohne Berücksichtigung der SO-Kopplung vorgenommen. Mit Ausnahme der oben beschriebenen Zustände mit $K = 0, 1$ liefert dies ein zufriedenstellendes Ergebnis. Eine Berücksichtigung des Spins bei der Ableitung der Rotationsauswahlregeln (vgl. Kap. 5.2) ist im Prinzip durch Entwickeln der entsprechenden Spin-Doppelgruppen

$J'_{K'}$	$N_K(\pm l), F_{1,2}$	Serienlimit [cm^{-1}]	$J'_{K'}$	$N_K(\pm l), F_{1,2}$	Serienlimit [cm^{-1}]
0_0	$3_2(+l)F_2$	74387.423	$3_3(+l)$	$1_1(-l)F_1$	74387.012
	4_0F_1	74387.588		$2_1(-l)F_2$	74387.197
	$4_2(+l)F_2$	74387.730		$3_1(-l)F_{12}$	74387.424
1_0	3_0F_1	74387.249		$4_1(-l)F_{12}$	74387.739
	$3_2(+l)F_2$	74387.418		$5_1(-l)F_{12}$	74388.154
	4_0F_1	74387.592		$6_1(-l)F_1$	74388.645
	$4_2(+l)F_2$	74387.736		$7_1(-l)F_{12}$	74389.212
	5_0F_1	74388.008	$4_2(+l)$	1_0F_1	74386.825
	$5_2(+l)F_2$	74388.131		1_0F_2	74386.953
$1_1(-l)$	$4_3(+l)F_1$	74387.759		2_0F_1	74386.979
	$4_3(+l)F_2$	74387.941		2_0F_2	74387.089
$2_2(-l)$	$3_2(-l)F_1$	74387.685		3_0F_1	74387.247
	$4_2(-l)F_1$	74388.007		4_0F_1	74387.570
	$5_2(-l)F_2$	74388.370		5_0F_1	74387.984
	$5_2(-l)F_1$	74388.409	5_0F_2	74388.036	
	$5_4(+l)F_2$	74388.428	6_0F_1	74388.475	
	$5_4(+l)F_1$	74388.609	6_0F_2	74388.520	
	$6_2(-l)F_1$	74388.891	7_0F_1	74389.059	
3_0	2_0F_1	74386.991	7_0F_2	74389.081	
	$2_2(+l)F_2$	74387.193	$4_4(+l)$	3_0F_2	74387.310
	3_0F_1	74387.248		$2_2(-l)F_1$	74387.444
	$3_2(+l)F_2$	74387.423		$3_2(-l)F_2$	74387.639
	4_0F_1	74387.588		$4_2(-l)F_1$	74387.983
	$4_2(+l)F_2$	74387.724		$5_2(-l)F_{12}$	74388.383
	5_0F_1	74387.998		$6_2(-l)F_{12}$	74388.871
	$5_2(+l)F_2$	74388.124	$5_3(+l)$	$2_1(-l)F_1$	74387.166
	6_0F_1	74388.496		$7_1(-l)F_1$	74389.198
	$6_2(+l)F_2$	74388.600		$8_1(-l)F_1$	74389.850

Tabelle 5.8: Rydberg-Konvergenzenenergien und Zuordnungen der gemessenen Rotationszustände in $\text{C}_6\text{H}_6^+ \cdot \text{Ar}$

$J'_{K'}$	$N_K(\pm l), F_{1,2}$	Serienlimit [cm^{-1}]	$J'_{K'}$	$N_K(\pm l), F_{1,2}$	Serienlimit [cm^{-1}]	
$2_2(+l)$	1_0F_1	74414.795	$3_3(+l)$	$1_1(-l)F_1$	74414.934	
	$1_0F_2/2_0F_1$	74414.948		$2_1(-l)F_1$	74415.088	
	2_0F_2	74414.052		$2_1(-l)F_2$	74415.137	
	3_0F_1	74415.186		$3_1(-l)F_{12}$	74415.340	
	3_0F_2	74415.267		$4_1(-l)F_{12}$	74415.641	
	4_0F_1	74415.505		$5_1(-l)F_{12}$	74416.030	
	4_0F_2	74415.562		$6_1(-l)F_{12}$	74416.485	
	5_0F_1	74415.887		$3_3(-l)$	$3_1(-l)F_2$	74415.337
	5_0F_2	74415.948			$4_1(-l)F_1$	74415.627
	6_0F_2	74416.396			$4_1(-l)F_2$	74415.653
$2_2(-l)$	$3_2(-l)F_{12}$	74415.494	$5_1(-l)F_{12}$		74416.027	
	$4_2(-l)F_{12}$	74415.812	$5_5(+l)F_1$		74416.452	
	$4_4(+l)F_{12}$	74415.998	$5_5(+l)F_2$	74416.661		
	$5_2(-l)F_{12}$	74416.190	$6_5(+l)F_1$	74416.918		
	$5_4(+l)F_{12}$	74416.371	$6_5(+l)F_2$	74417.105		
	$6_2(-l)F_{12}$	74416.656	$4_2(+l)$	1_0F_1	74414.776	
	$6_4(+l)F_{12}$	74416.821		$1_0F_2/2_0F_1$	74414.930	
$3_1(+l)$	$1_1(+l)F_1$	74414.721		2_0F_2	74415.048	
	$2_1(+l)F_1$	74414.894		5_0F_1	74415.880	
	$2_1(+l)F_2$	74415.029		5_0F_2	74415.931	
	$4_1(+l)F_1$	74415.462		6_0F_1	74416.346	
	$4_1(+l)F_2$	74415.568		6_0F_2	74416.382	
	$5_1(+l)F_1$	74415.840	7_0F_1	74416.885		
	$5_1(+l)F_2$	74415.913	7_0F_2	74416.918		
	$6_1(+l)F_2$	74416.386	$4_3(+l)$	$1_1(-l)F_2$	74414.813	
$3_2(+l)$	0_0F_{12}	74414.688		$1_1(-l)F_1$	74414.927	
	1_0F_1	74414.783		$2_1(-l)F_2$	74415.117	
	$1_0F_2/2_0F_1$	74414.921		$3_1(-l)F_1$	74415.308	
	3_0F_1	74415.190		$4_1(-l)F_{12}$	74415.634	
	4_0F_1	74415.502		$5_1(-l)F_{12}$	74416.008	
	4_0F_2	74415.566		$6_1(-l)F_{12}$	74416.467	
	5_0F_1	74415.894		$7_1(-l)F_{12}$	74417.021	
	5_0F_2	74415.936				
	6_0F_1	74416.359				
	6_0F_2	74416.396				
	7_0F_1	74416.930				

Fortsetzung nächste Seite

Fortsetzung von letzter Seite

$J'_{K'}$	$N_K(\pm l), F_{1,2}$	Serienlimit [cm^{-1}]	$J'_{K'}$	$N_K(\pm l), F_{1,2}$	Serienlimit [cm^{-1}]
$4_4(+l)$	$2_2(-l)F_2$	74415.192	$5_5(+l)$	$4_1(-l)F_1$	74415.668
	$2_2(-l)F_1$	74415.318		$3_3(-l)F_2$	74415.697
	$3_2(-l)F_{12}$	74415.515		$3_3(-l)F_1$	74415.825
	$4_2(-l)F_{12}$	74415.827		$4_3(-l)F_2$	74416.042
	$5_2(-l)F_{12}$	74416.205		$4_3(-l)F_1$	74416.126
	$6_2(-l)F_{12}$	74416.677		$5_3(-l)F_2$	74416.427
$5_3(+l)$	$1_1(-l)F_1$	74414.945	$5_3(-l)F_1$	74416.482	
	$2_1(-l)F_1$	74415.088	$6_6(+l)$	$4_4(-l)F_2$	74416.324
	$3_1(-l)F_{12}$	74415.337		$4_4(-l)F_1$	74416.507
	$5_1(-l)F_{12}$	74415.986		$5_4(-l)F_2$	74416.739
	$6_1(-l)F_1$	74416.455		$5_4(-l)F_1$	74416.871
	$6_1(-l)F_2$	74416.473		$6_4(-l)F_2$	74417.201
	$7_1(-l)F_1$	74417.001			
	$7_1(-l)F_2$	74417.023			
$5_4(+l)$	$2_2(-l)F_2$	74415.173			
	$2_2(-l)F_1$	74415.315			
	$4_2(-l)F_{12}$	74415.819			
	$5_2(-l)F_{12}$	74416.202			
	$6_2(-l)F_{12}$	74416.659			
	$7_2(-l)F_{12}$	74417.195			

Tabelle 5.9: Rydberg-Konvergenzenergien und Zuordnungen der gemessenen Rotationszustände in $\text{C}_6\text{D}_6^+\cdot\text{Ar}$

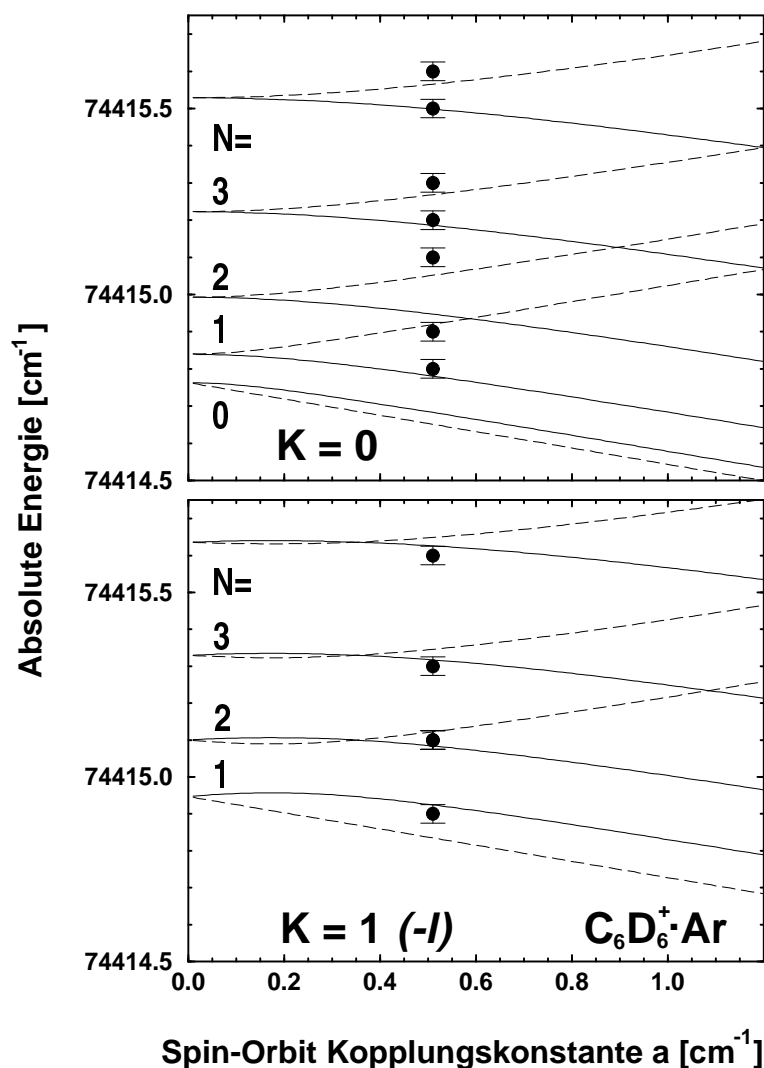
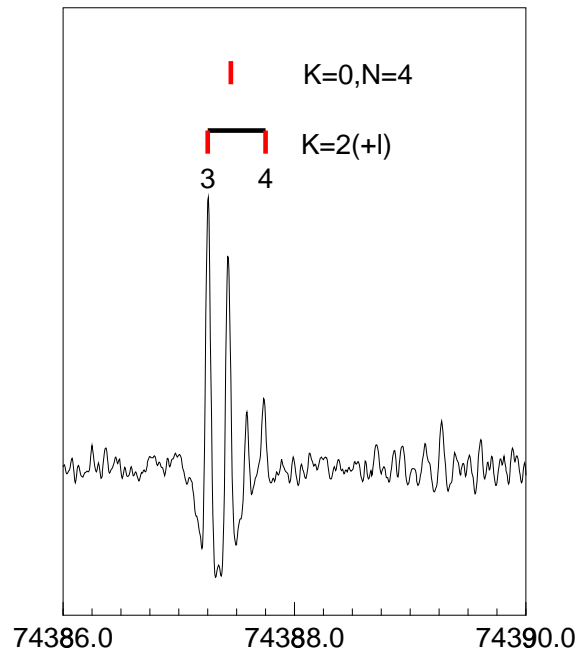
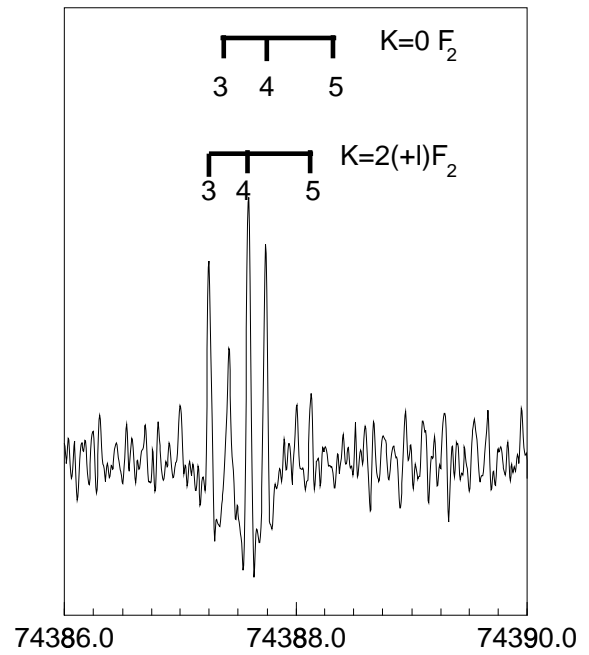
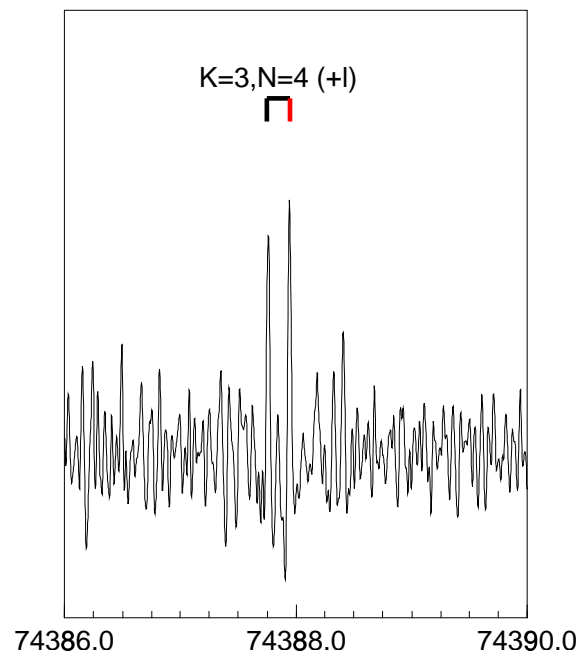
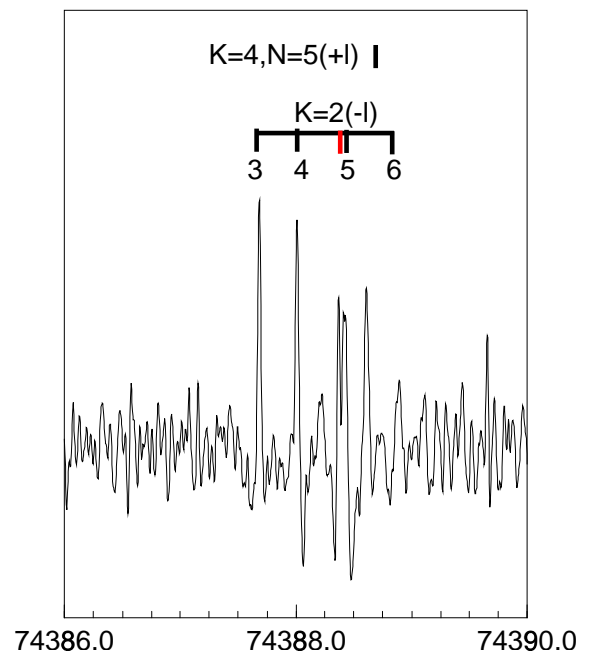


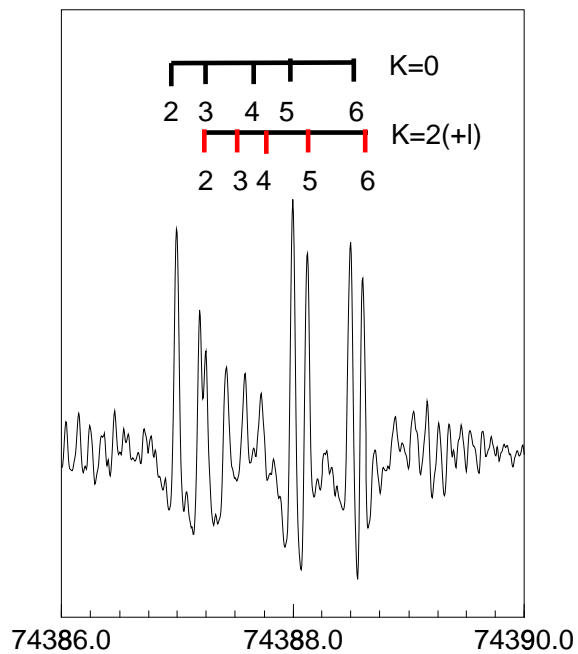
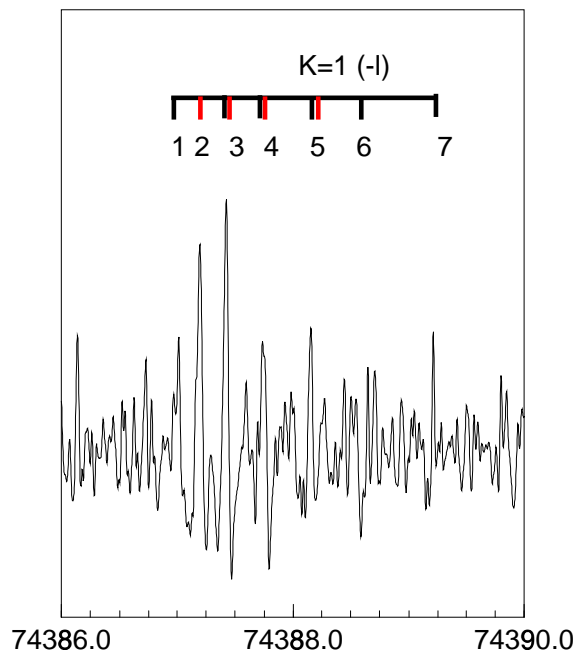
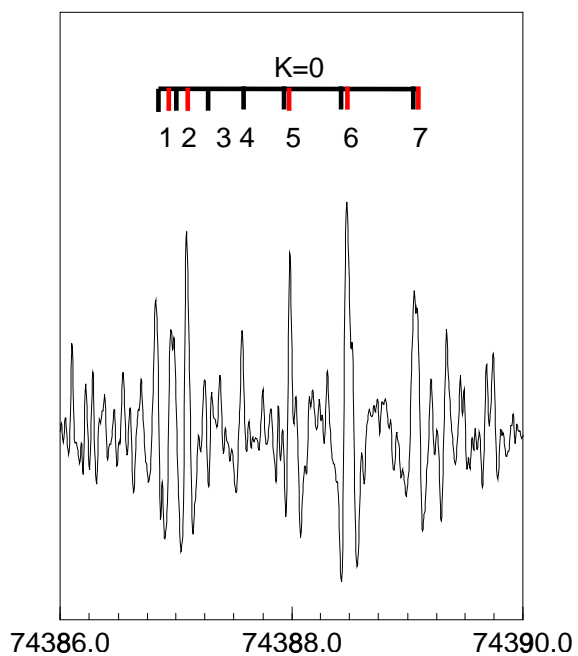
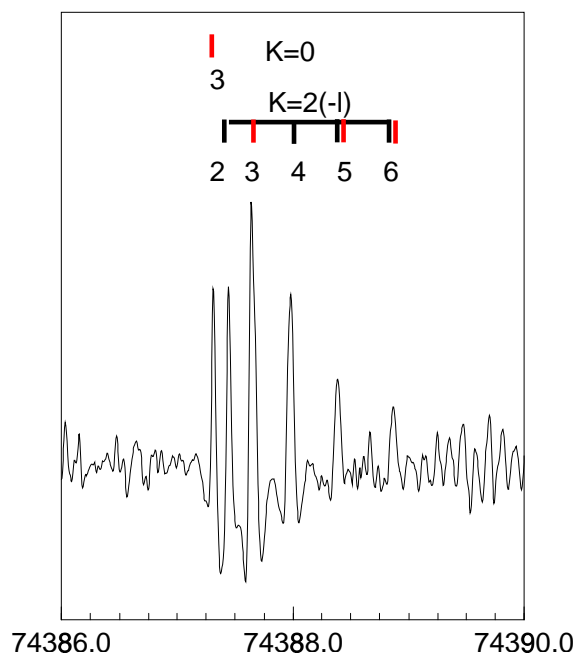
Abbildung 5.7: SO-Aufspaltung der Rotationsniveaus von $C_6D_6^+ \cdot Ar$ in Abhängigkeit der SO-Kopplungskonstanten a . Obere Abb.: $K = 0$, untere Abb.: $K = 1, (-l)$. Beachte die zufällige Entartung der beiden SO-Komponenten für $a \approx 0,4 \text{ cm}^{-1}$ im Falle von $K = 0$. Punkte: experimentell bestimmte Werte der Rotationsniveaus.

möglich, wurde aber im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt, da keine Zweideutigkeiten in der Zuordnung auftreten.

Eine Zuordnung der aufgespaltenen Spin-Komponenten kann durch Vergleich mit einer Simulation der Spin-Aufspaltung nach Abb. 5.7, die unter Verwendung der mit den nicht aufgespaltenen Rotationsniveaus angefütteten Rotationskonstanten und den Gln. 5.12 und 5.13 berechnet wird, vorgenommen werden. Die in Abb. 5.7 eingetragenen Punkte stellen die gemessenen Rotations-

$C_6H_6 \cdot Ar$ via $J'_{K'}=0_0$  $C_6H_6 \cdot Ar$ via $J'_{K'}=1_0$  $C_6H_6 \cdot Ar$ via $J'_{K'}=1_1 (-I)$  $C_6H_6 \cdot Ar$ via $J'_{K'}=2_2 (-I)$ 

Fortsetzung nächste Seite...

$C_6H_6 \cdot Ar$ via $J'_{K'}=3_0$  $C_6H_6 \cdot Ar$ via $J'_{K'}=3_3 (+l)$  $C_6H_6 \cdot Ar$ via $J'_{K'}=4_2 (+l)$  $C_6H_6 \cdot Ar$ via $J'_{K'}=4_4 (+l)$ 

Fortsetzung nächste Seite...

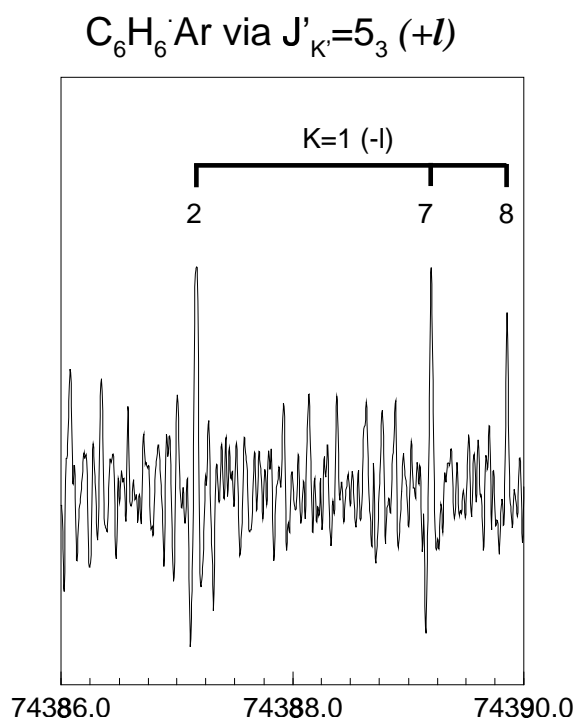
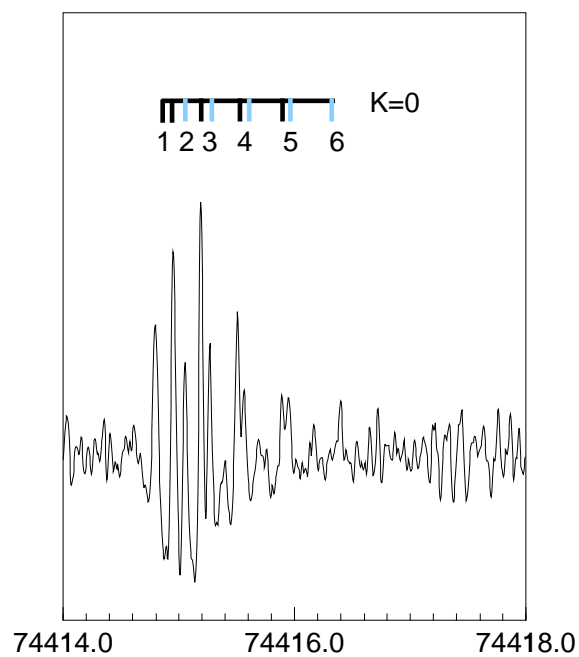
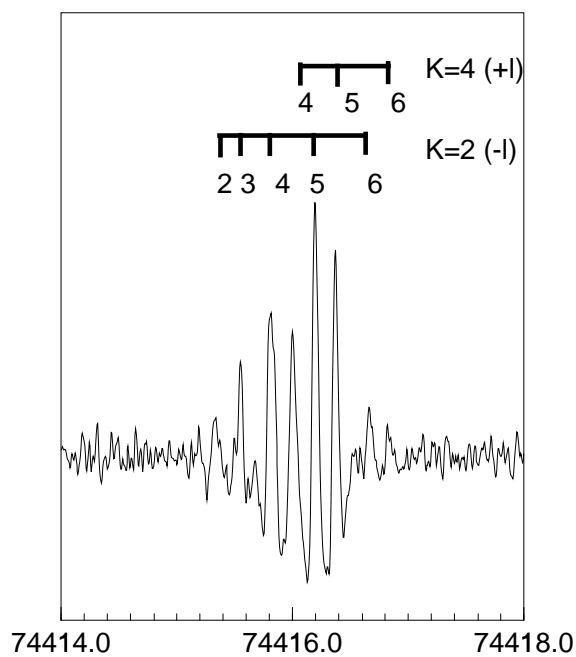
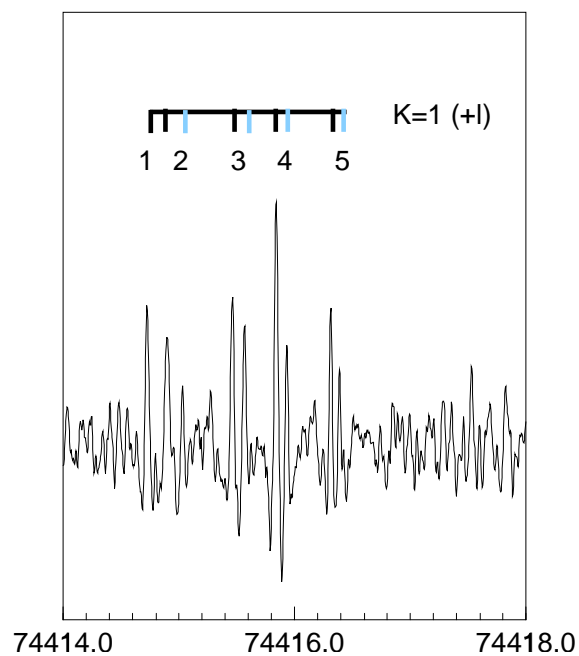
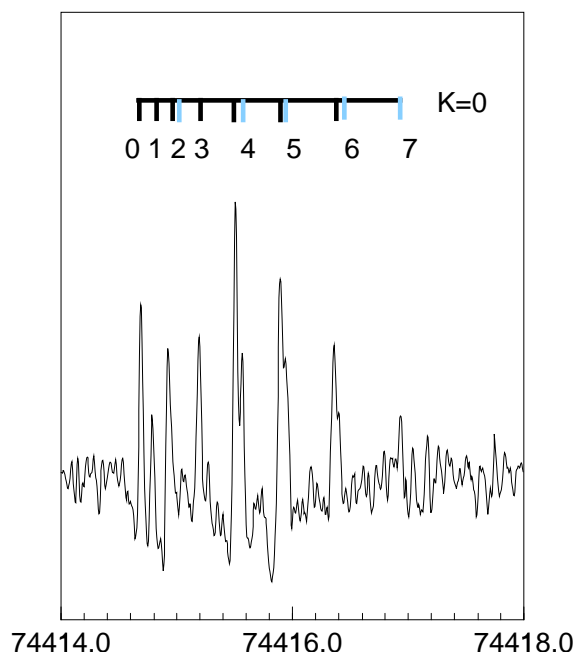


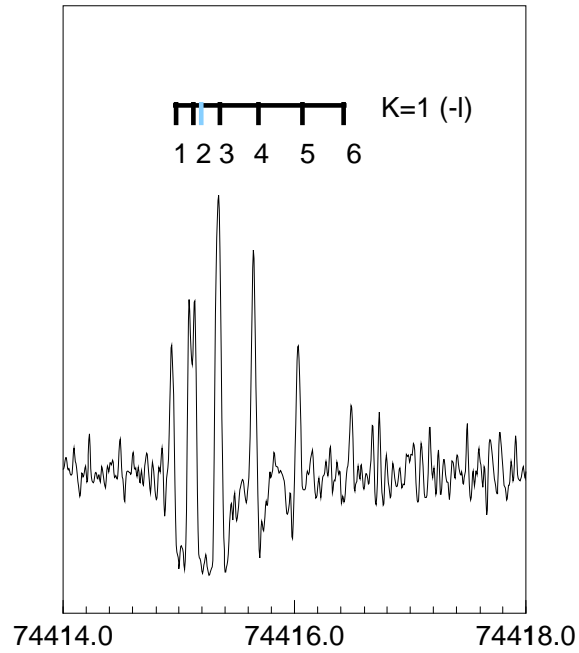
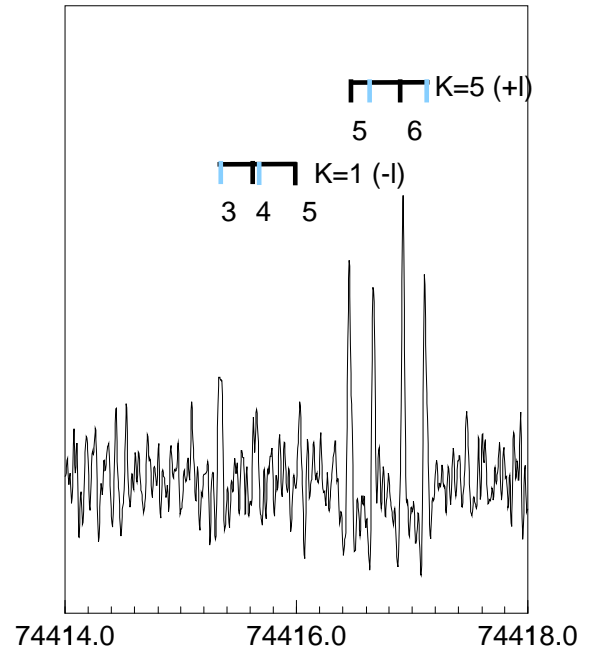
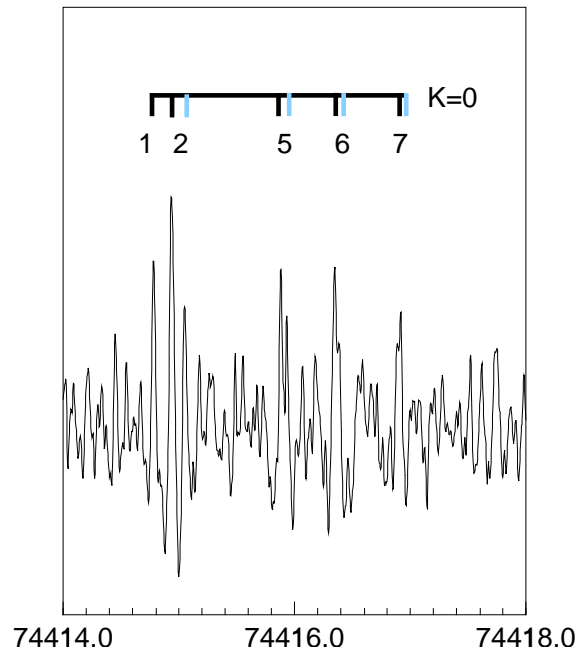
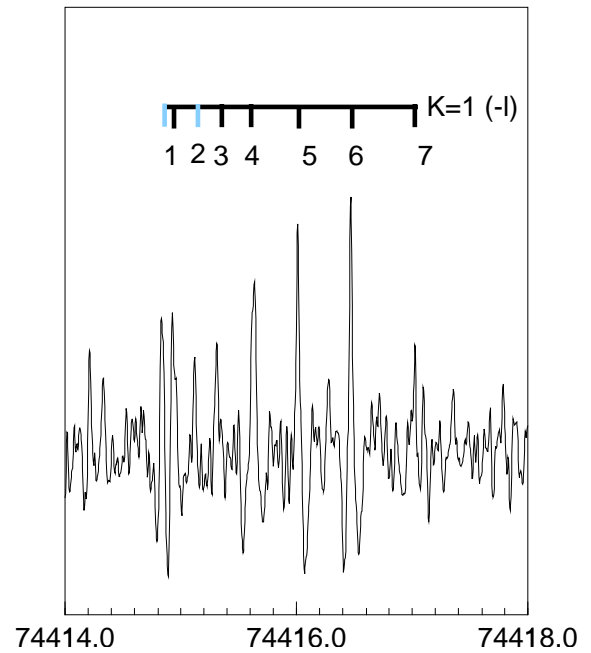
Abbildung 5.8: CRIES-Spektren aller, über verschiedene Zwischenzustände $S_1, 6^1, J'_{K'}(\pm l)$ gemessenen Rydbergspektren von $C_6H_6^+ \cdot Ar$. F_1 Spin-Orbit Komponenten sind durch schwarze Balken gekennzeichnet, F_2 Komponenten durch graue Balken.

niveaus dar. Gut sichtbar ist die deutliche Aufspaltung der Niveaus für $K = 0$ im Kation. Im Fall $K = 1$ sind die beiden Spinkomponenten in etwa isoenergetisch und spalten erst nach dem Passieren eines Kreuzungspunktes für $a > 0.6$ merklich auf. Der Grund für dieses Verhalten liegt in den ersten beiden Termen unter der Wurzel des Aufspaltungsterms in Gl. 5.12: Für kleine Werte von a und damit von Y dominiert der Term $-4KYd$, für größere Werte von a der Term $(Yd)^2$. Für $K = 0$ verschwindet der Term $-4KYd$ und die Energieniveaus spalten schon für kleine Werte von a deutlich auf. Durch Vergleich mit den gemessenen Werten läßt sich aus Abb. 5.7 ein ungefähre Wert von 0.5 für a ablesen.

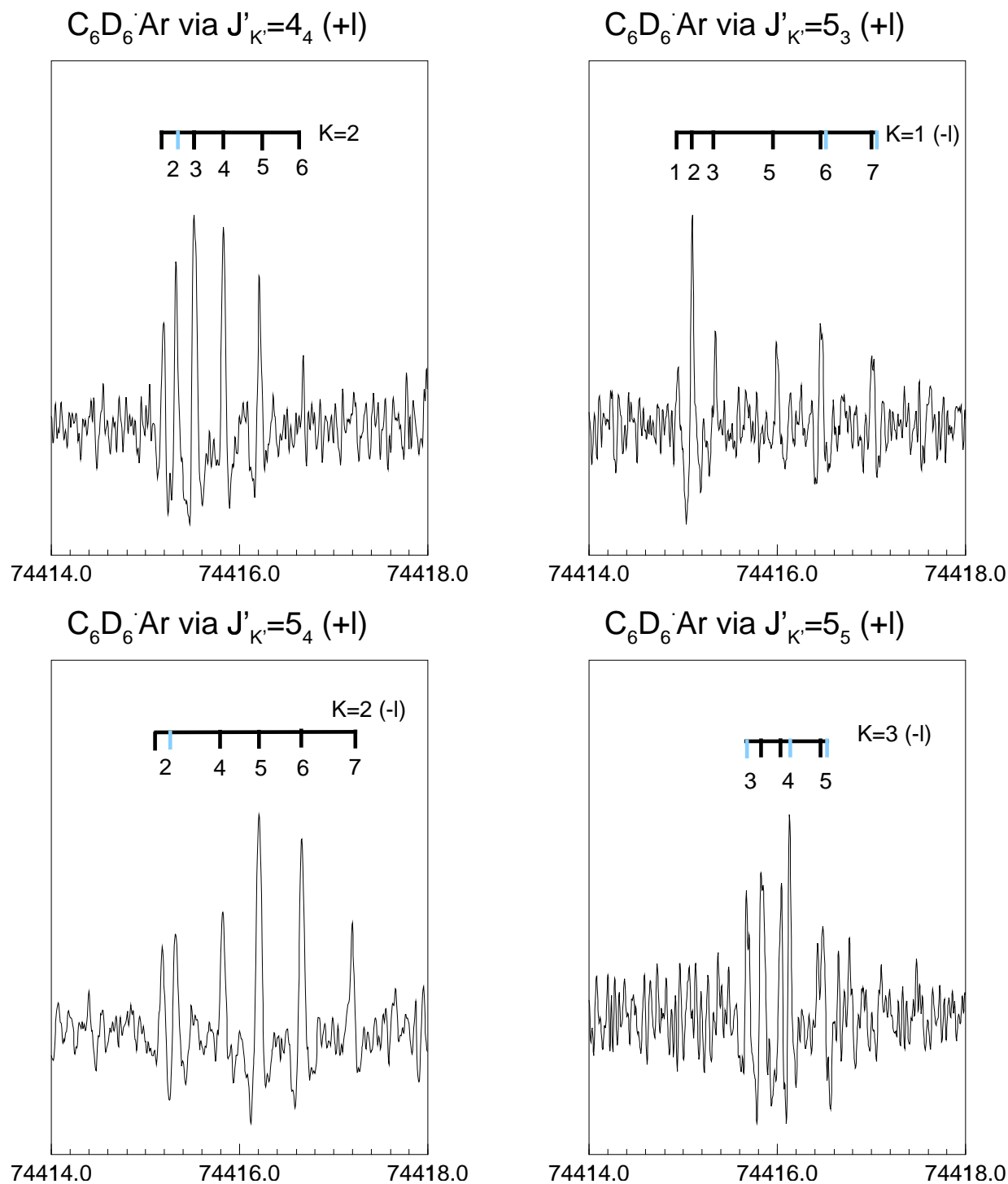
Auf diese Weise können alle gefundenen Rotationszustände im kationischen Grundzustand von $C_6H_6^+ \cdot Ar$ und $C_6D_6^+ \cdot Ar$ zugeordnet werden. Hierbei zeigt sich, daß alle gemessenen Zustände $d = -1$ aufweisen. Dies entspricht im allgemeinen der kleineren SO-Aufspaltung. Tab. 5.8 und Tab. 5.9 listen die experimentell bestimmten Konvergenzenergien der Rydbergserien in den Spektren gemessen über verschiedene Zwischenzustände $S_1, 6^1, J'_{K'}(\pm l)$ und die getroffenen Zuordnungen auf. Die CRIES-Spektren inklusive der getroffenen Zuordnungen der Rotationsübergänge sind in Abb. 5.8 und 5.9 unter Berücksichtigung der verschiedenen SO-aufgespaltenen Komponenten abgebildet.

$C_6D_6 \cdot Ar$ via $J'_{K'}=2_2 (+)$  $C_6D_6 \cdot Ar$ via $J'_{K'}=2_2 (-)$  $C_6D_6 \cdot Ar$ via $J'_{K'}=3_1 (+)$  $C_6D_6 \cdot Ar$ via $J'_{K'}=3_2 (+)$ 

Fortsetzung nächste Seite...

C_6D_6 -Ar via $J'_{K'}=3_3 (+)$  C_6D_6 -Ar via $J'_{K'}=3_3 (-)$  C_6D_6 -Ar via $J'_{K'}=4_2 (+)$  C_6D_6 -Ar via $J'_{K'}=4_3 (+)$ 

Fortsetzung nächste Seite...



Fortsetzung nächste Seite...

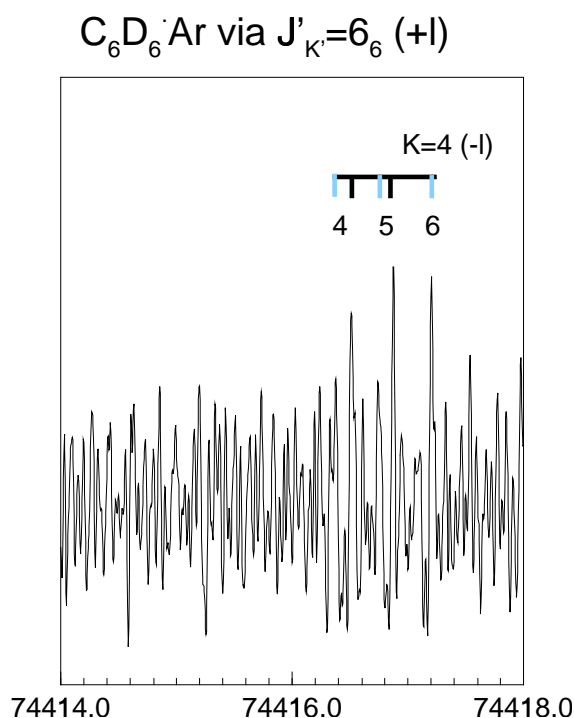


Abbildung 5.9: CRIES-Spektren aller, über verschiedene Zwischenzustände $S_{1,6^1}, J'_{K'}(\pm l)$ gemessenen Rydbergspektren von $C_6D_6 \cdot Ar$. F_1 Spin-Orbit Komponenten sind durch schwarze Balken gekennzeichnet, F_2 Komponenten durch graue Balken.

Die Zuordnung der Rotationsquantenzahlen N und K , der Corioliskomponenten $(\pm l)$ und der SO-Komponenten $F_{1,2}$ für alle experimentell bestimmten Rotationszustände gestattet eine genaue Anpassung der Rotationskonstanten A und B , der Coriolis-Kopplungskonstanten ζ_{eff} , der SO-Kopplungskonstanten a und des Ursprungs der Rotationspektren ν_0 . Hierbei ist zu beachten, daß ν_0 in diesen Fällen nicht mehr der adiabatischen Ionisationsenergie AIE entspricht, da nach Gl. 5.12 und 5.13 die niedrigsten Niveaus gegenüber ν_0 zu kleineren Energien hin verschoben sind. Die angepaßten Werte der Rotationskonstanten für die kationischen Cluster $C_6H_6^+ \cdot Ar$ und $C_6D_6^+ \cdot Ar$ sind in Tab. 5.10 zusammengefaßt. Zum Vergleich sind hier auch die bekannten Werte der jeweiligen Monomere und die der jeweiligen Spezies in den neutralen Zuständen angegeben. Eine ausführliche Diskussion der ermittelten Werte folgt in Kap. 5.6.

	$C_6H_6^+$	$C_6H_6^+ \cdot Ar$
$\nu_0 [cm^{-1}]$	74556.575(50) ^a	74386.783(18)
$A [cm^{-1}]$	0.0905(27) ^a	0.0924(33)
$B [cm^{-1}]$	0.1873(8) ^a	0.0405(6)
ζ_{eff}	-0.473(22) ^a	-0.441(45)
$a [cm^{-1}]$	—	0.52(12)
	C_6H_6	$C_6H_6 \cdot Ar$
$\nu_0(S_1, 6_0^1) [cm^{-1}]$	38606.089(8) ^b	38585.071(8) ^d
$A' [cm^{-1}]$	0.090865(3) ^b	0.090899 ^d
$A'' [cm^{-1}]$	0.0948809 ^c	0.0948809 ^d
$B' [cm^{-1}]$	0.181778(2) ^b	0.040090(2) ^d
$B'' [cm^{-1}]$	0.1897618(14) ^c	0.039402576(4) ^d
ζ_{eff}	-0.5785(5) ^b	-0.5869(3) ^d

	$C_6D_6^+$	$C_6D_6^+ \cdot Ar$
$\nu_0 [cm^{-1}]$	74583.507(50) ^a	74414.748(14)
$A [cm^{-1}]$	0.0762(7) ^a	0.0775(13)
$B [cm^{-1}]$	0.1549(3) ^a	0.0383(5)
ζ_{eff}	-0.514(17) ^a	-0.439(28)
$a [cm^{-1}]$	—	0.51(9)
	C_6D_6	$C_6D_6 \cdot Ar$
$\nu_0(S_1, 6_0^1) [cm^{-1}]$	38785.935(10) ^d	38765.164(8) ^d
$A' [cm^{-1}]$	0.075413(3) ^d	0.075440(5) ^d
$A'' [cm^{-1}]$	0.0785095 ^e	0.0785095 ^d
$B' [cm^{-1}]$	0.151112(2) ^d	0.037710(2) ^d
$B'' [cm^{-1}]$	0.1570190(17) ^e	0.03710704(2) ^d
ζ_{eff}	-0.3912(5) ^d	-0.3955(2) ^d

a: Ref. [78], b: Ref. [175], c: Ref. [176], d: Ref. [148], e: Ref. [181]

Tabelle 5.10: In dieser Arbeit experimentell bestimmte Rotationskonstanten von $C_6H_6^+ \cdot Ar$ und $C_6D_6^+ \cdot Ar$. Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte für die neutralen Zustände S_0 (doppelt getrichen) und $S_1, 6^1$ (einfach gestrichen) sowie die bekannten Werte für die jeweiligen Monomere angegeben. Für die Monomere ist A durch C zu ersetzen.

5.5 Benzol·⁸⁴Kr

Im Rahmen dieser Arbeit konnten erstmals Rydbergspektren des Benzol·⁸⁴Kr Clusters gemessen werden. Die experimentellen Bedingungen entsprechen mit kleinen Änderungen denen der vorangegangenen Messungen an Benzol·Ne und Benzol·Ar.

Um ein ausreichendes Clustersignal zu erhalten, wurden 0.4% Benzol in Kr in die Vakuumkammer expandiert. Bei diesem Mischungsverhältnis erschien das Signal des Benzol·⁸⁴Kr Clusters am stärksten und die Bildung von (Benzol)₂ Dimeren abgeschwächt. Benzoldimere wirken sich hier aufgrund der nur geringfügig kleineren Masse (156 u) gegenüber Benzol·⁸⁴Kr (162 u) störend aus, da ihr starkes Ionensignal den Detektor sättigen und damit für das gewünschte Clustersignal unempfindlich machen kann. Um dies zu vermeiden, wurde ein zusätzliches Gitter am Detektoreingang verwendet, das zur Ankunftszeit der (Benzol)₂⁺ Ionen auf dem Detektor mit einer positiven Spannung belegt wird, um diese auszublenden.

Abb. 5.10 zeigt das Rydbergspektrum von C₆H₆·⁸⁴Kr gemessen über den Zwischenzustand $S_1, 6^1, J'_{K'} = 2_2(+l)$. Das Spektrum enthält 8 Rydbergserien, die zu verschiedenen Rotationszuständen des Clusterkations konvergieren. Die resultierende, sehr dichte Rydbergstruktur, demonstriert in dem vergrößert dargestellten Ausschnitt in Abb. 5.10, kann manuell nur noch sehr schwer ausgewertet werden. Die Kreuzkorrelationsanalyse (siehe Kap. 2.2.3) ermöglicht aber dennoch eine einfache und genaue Bestimmung der Serienlimits. In den Messungen über 10 verschiedene Zwischenzustände $S_1, 6^1, J'_{K'}(\pm l)$ konnten 83 Rydbergserien identifiziert werden. Die entsprechenden CRIES-Spektren sind in Abb. 5.11 dargestellt.

Im Gegensatz zu den CRIES-Spektren von Benzol·Ar ist bei Benzol·⁸⁴Kr die SO-Aufspaltung in die F_1 und F_2 Komponenten auf dem ersten Blick erkennbar. Das CRIES-Spektrum gemessen über den $J'_{K'} = 2_2(+l)$ Zwischenzustand (vgl. Abb. 5.11) zeigt zwei getrennte Progressionen in N , die knapp 3 cm⁻¹ gegeneinander verschoben sind. Diese klare Trennung wird besonders deutlich in den Spektren, die über einen Zwischenzustand mit minimalem J' bei gegebenem K' gemessen wurden. Wird über höhere Werte von J' im Zwischenzustand angeregt, so finden sich auch Ionenzustände mit höheren Werten von N in den CRIES Spektren (vgl. Abb. 5.11) und die Rotationsprogressionen beginnen sich zu überlappen. Mit Hilfe der Auswahlregeln und durch Vergleich mit den in den anderen Benzol-Edelgas Clustern beobachteten Übergängen lassen sich wieder alle Rotationszustände des kationischen Grundzustandes von Benzol⁺·⁸⁴Kr zuordnen. Tab. 5.11 listet die Konvergenzenergien der Rydbergserien und deren Zuordnung zu den kationischen Rotationsniveaus für die Messungen über die einzelnen Zwischenzustände auf.

Die Zuordnung in die beiden Spinkomponenten kann wieder mit entsprechenden Termdiagrammen (vgl. Kap. 5.4) vorgenommen werden. Abb. 5.12 zeigt eine Simulation der Rotationsniveaus für $K = 1(-l)$ in Abhängigkeit von der SO-Kopplungskonstanten a . Die experimentell bestimmten Rotationsniveaus sind als Punkte in die Simulation eingetragen. Deutlich wird dabei

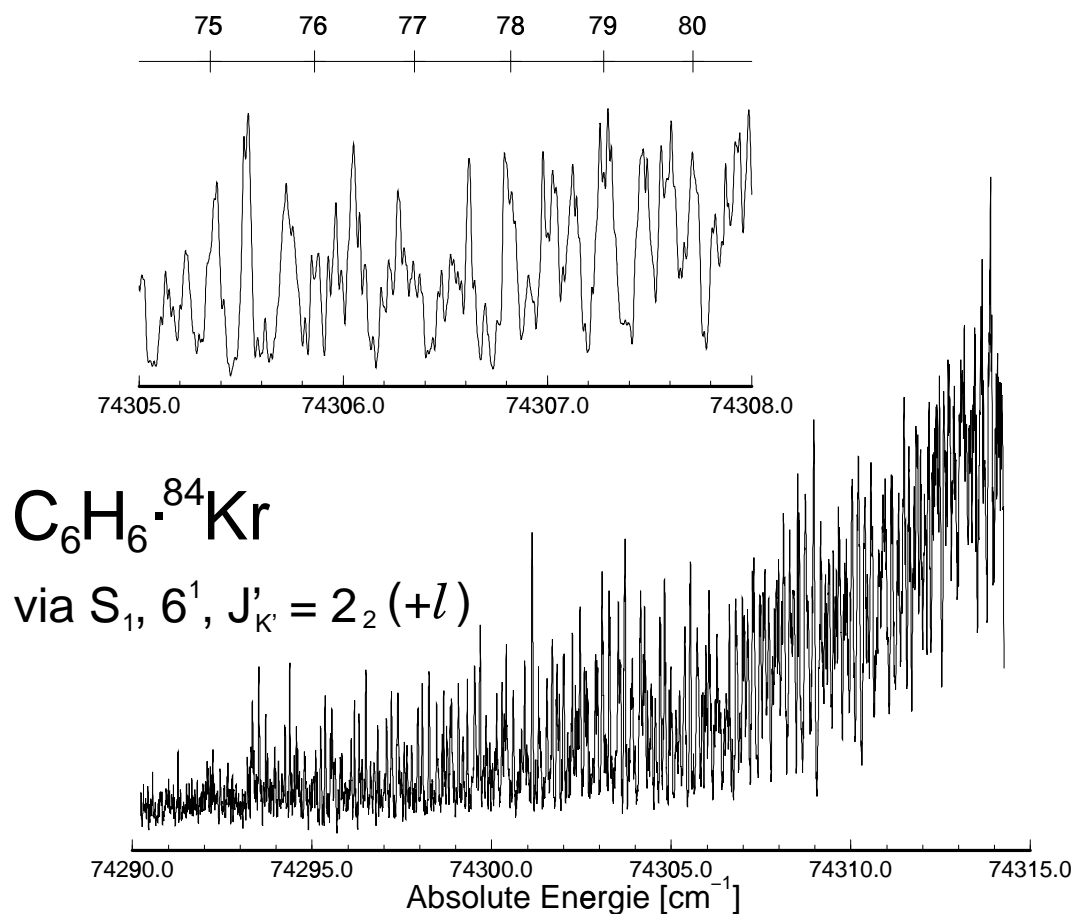
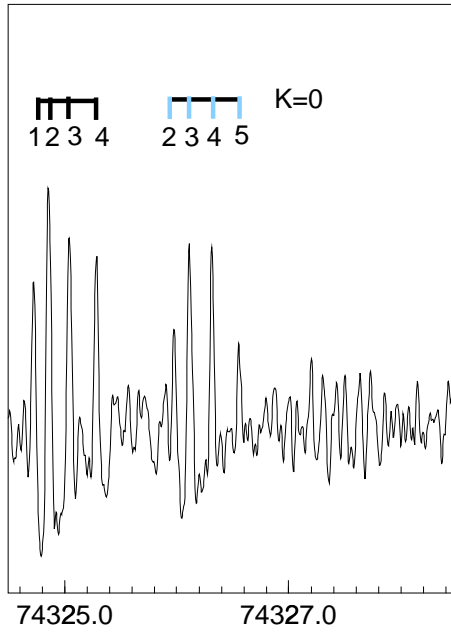
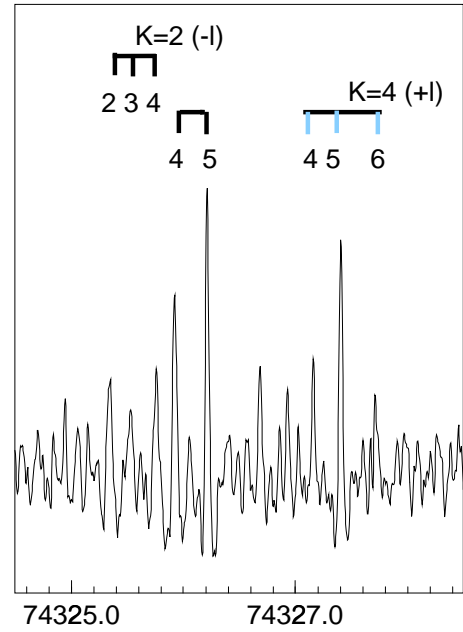
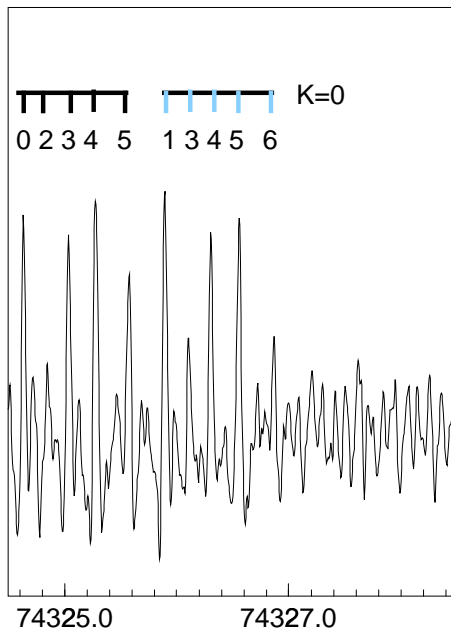
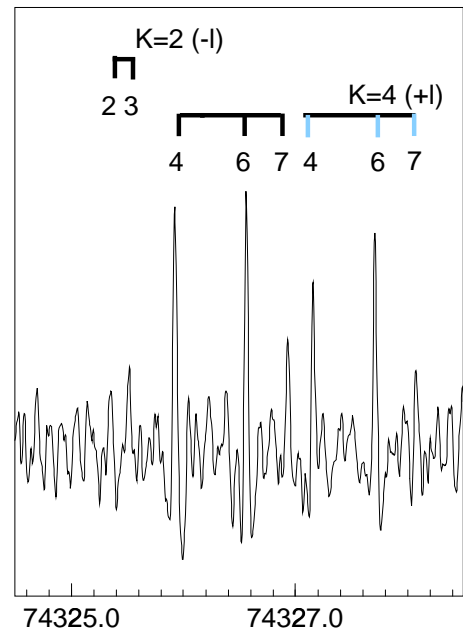
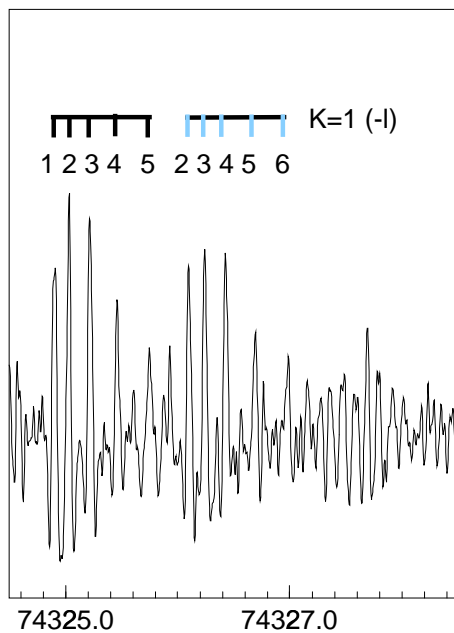
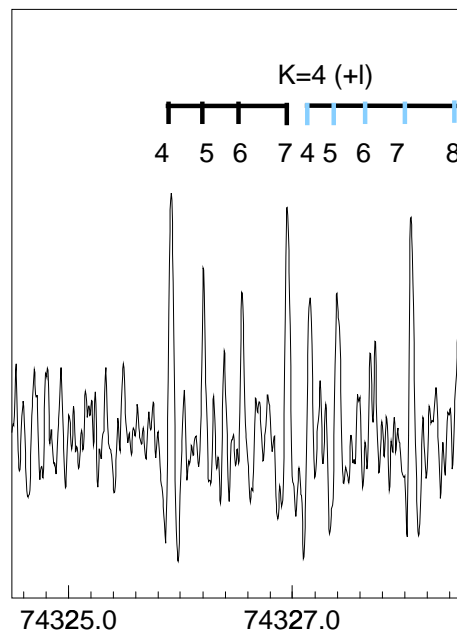
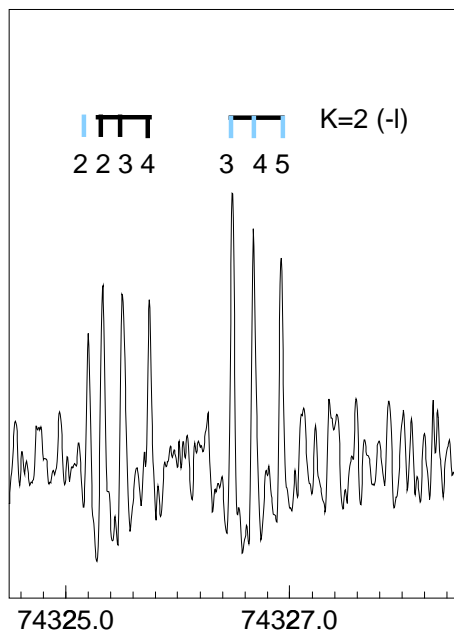
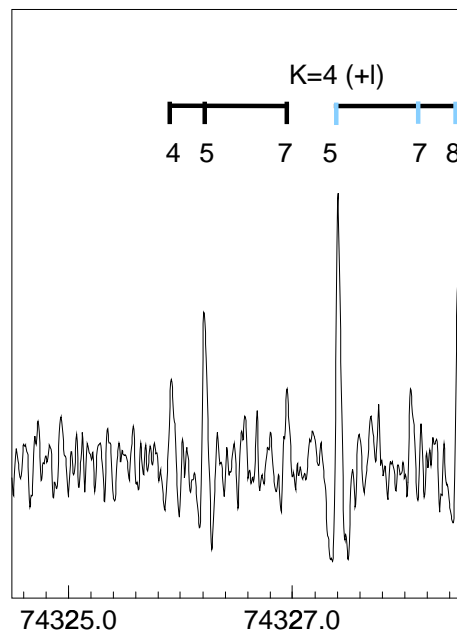


Abbildung 5.10: Rydbergspektrum von $C_6H_6 \cdot ^{84}Kr$ gemessen über den Zwischenzustand $S_1, 6^1, J'_{K'} = 2_2(+l)$. Das Spektrum enthält 8 Rydbergserien, die zu verschiedenen Rotationszuständen des kationischen Grundzustandes des Clusters konvergieren. Die Detailvergrößerung im oberen Bildteil demonstriert die sehr dichte Rydbergstruktur. Im oberen Teil des Ausschnitts sind die Hauptquantenzahlen n der stärksten Rydbergserie im Bereich $75 \leq n \leq 80$ angegeben.

die große SO-Aufspaltung von knapp 3 cm^{-1} . Mit den gewonnenen Zuordnungen der Rotationsquantenzahlen N, K , den Corioliskomponenten ($\pm l$) und Spinkomponenten $F_{1,2}$ können die Rotationskonstanten A, B , die Corioliskonstante ζ_{eff} und die SO-Kopplungskonstante a angepaßt werden. Alle beobachteten Zustände besitzen auch im $Benzol^+ \cdot ^{84}Kr$ Clusterkation $d = -1$. Die ermittelten Konstanten sind zusammen mit den entsprechenden Werten der neutralen Zustände und des Benzolmoleküls zum Vergleich in Tab. 5.12 zusammengefaßt.

$C_6H_6 \cdot Kr via $J'_{K'}=2_2 (+I)$$  $C_6H_6 \cdot Kr$ via $J'_{K'}=2_2 (-I)$  $C_6H_6 \cdot Kr$ via $J'_{K'}=3_2 (+I)$  $C_6H_6 \cdot Kr$ via $J'_{K'}=3_2 (-I)$ 

Fortsetzung nächste Seite...

$C_6H_6 \cdot Kr$ via $J'_{K'}=3_3 (+l)$  $C_6H_6 \cdot Kr$ via $J'_{K'}=4_2 (-l)$  $C_6H_6 \cdot Kr$ via $J'_{K'}=4_4 (+l)$  $C_6H_6 \cdot Kr$ via $J'_{K'}=5_2 (-l)$ 

Fortsetzung nächste Seite...

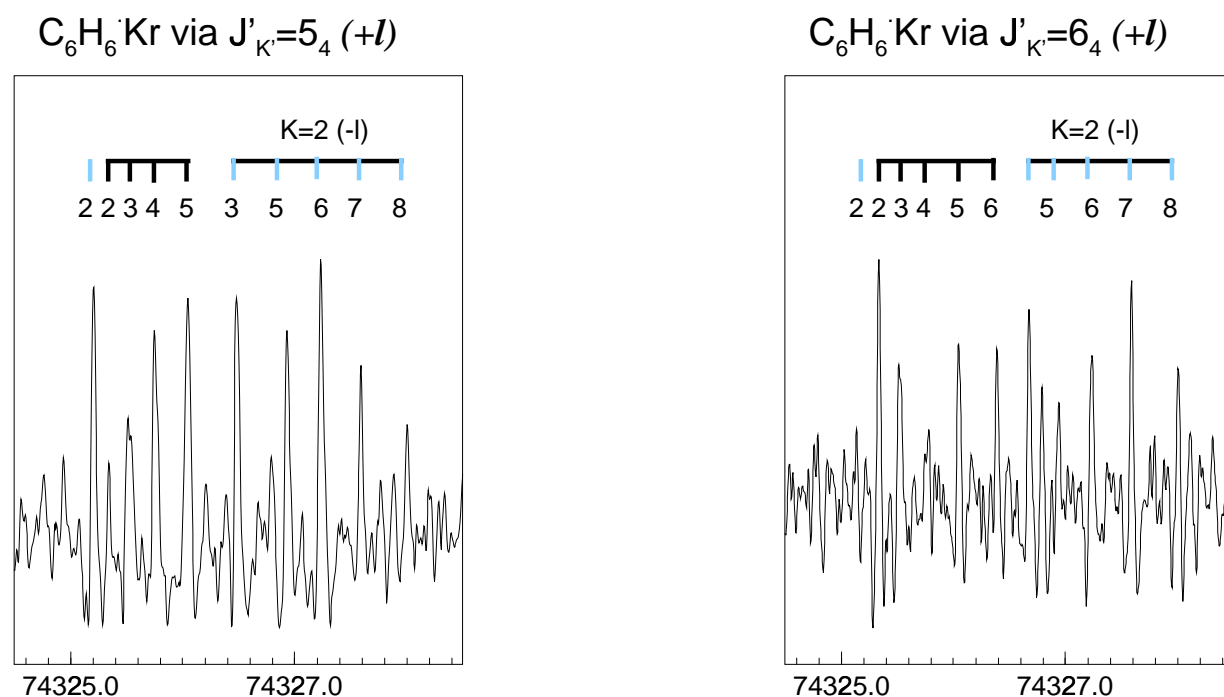


Abbildung 5.11: CRIES-Spektren aller, über verschiedene Zwischenzustände $S_1, 6^1, J'_{K'}(\pm l)$ gemessenen Rydbergspektren von $C_6H_6 \cdot ^{84}Kr$. F_1 SO-Komponenten sind als schwarze Balken dargestellt, F_2 als graue Balken.

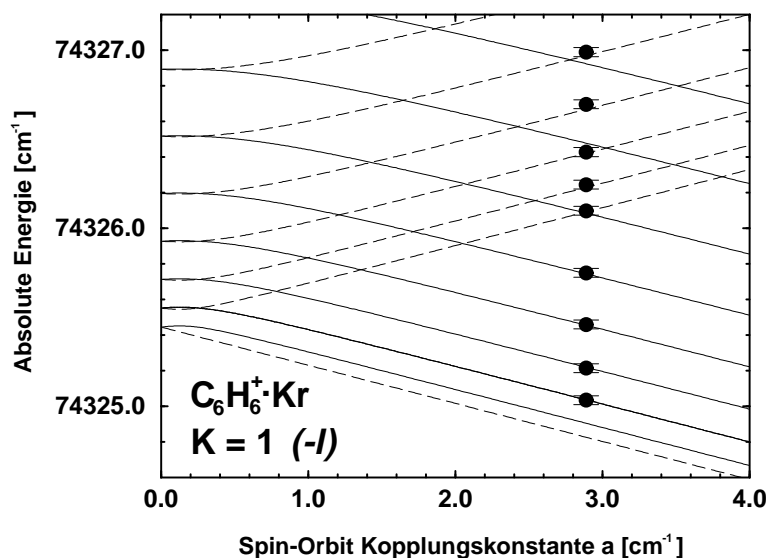


Abbildung 5.12: SO-Aufspaltung der Rotationsniveaus von $C_6H_6^+ \cdot Kr$ in Abhängigkeit der SO-Kopplungskonstanten a für $K = 1(-I)$. Die experimentell bestimmten Rotationsenergien sind als Punkte eingetragen.

$J'_{K'}$	$N_K(\pm l), F_{1,2}$	Serienlimit [cm^{-1}]	$J'_{K'}$	$N_K(\pm l), F_{1,2}$	Serienlimit [cm^{-1}]
$2_2(+l)$	1_0F_1	74324.722	$3_3(+l)$	$1_1(-l)F_1$	74324.909
	2_0F_1	74324.854		$2_1(-l)F_1$	74325.034
	3_0F_1	74325.043		$3_1(-l)F_1$	74325.214
	4_0F_1	74325.289		$4_1(-l)F_1$	74325.459
	2_0F_2	74325.975		$5_1(-l)F_1$	74325.749
	3_0F_2	74326.112		$2_1(-l)F_2$	74326.097
	4_0F_2	74326.314		$3_1(-l)F_2$	74326.244
	5_0F_2	74326.552		$4_1(-l)F_2$	74326.427
$2_2(-l)$	$2_2(-l)F_1$	74325.350	$5_1(-l)F_2$	74326.695	
	$3_2(-l)F_1$	74325.531	$6_1(-l)F_2$	74326.988	
	$4_2(-l)F_1$	74325.760	$4_2(-l)$	$4_4(+l)F_1$	74325.920
	$4_4(+l)F_1$	74325.922		$5_4(+l)F_1$	74326.206
	$5_4(+l)F_1$	74326.213		$6_4(+l)F_1$	74326.549
	$4_4(+l)F_2$	74327.159		$7_4(+l)F_1$	74326.953
	$5_4(+l)F_2$	74327.405		$4_4(+l)F_2$	74327.160
	$6_4(+l)F_2$	74327.708		$5_4(+l)F_2$	74327.398
$3_2(+l)$	0_0F_1	74324.633		$7_4(+l)F_2$	74328.058
	2_0F_1	74324.849		$8_4(+l)F_2$	74328.476
	3_0F_1	74325.034	$4_4(+l)$	$2_2(-l)F_2$	74325.201
	4_0F_1	74325.275		$2_2(-l)F_1$	74325.334
	5_0F_1	74325.579		$3_2(-l)F_1$	74325.506
	1_0F_2	74325.896		$4_2(-l)F_1$	74325.749
	3_0F_2	74326.102		$3_2(-l)F_2$	74326.487
	4_0F_2	74326.305		$4_2(-l)F_2$	74326.677
	5_0F_2	74326.560		$5_2(-l)F_2$	74326.925
	6_0F_2	74326.872		$5_2(-l)$	$4_4(+l)F_1$
$3_2(-l)$	$2_2(-l)F_1$	74325.355	$5_4(+l)F_1$		74326.210
	$3_2(-l)F_1$	74325.518	$7_4(+l)F_1$		74326.953
	$4_4(+l)F_1$	74325.923	$5_4(+l)F_2$		74327.406
	$6_4(+l)F_1$	74326.560	$7_4(+l)F_2$		74328.053
	$7_4(+l)F_1$	74326.930	$8_4(+l)F_2$		74328.475
	$4_4(+l)F_2$	74327.159			
	$6_4(+l)F_2$	74327.708			
	$7_4(+l)F_2$	74328.074			

Fortsetzung nächste Seite

Fortsetzung von letzter Seite

$J'_{K'}$	$N_K(\pm l), F_{1,2}$	Serienlimit [cm ⁻¹]	$J'_{K'}$	$N_K(\pm l), F_{1,2}$	Serienlimit [cm ⁻¹]
5 ₄ (+l)	2 ₂ (-l)F ₂	74325.207	6 ₄ (+l)	2 ₂ (-l)F ₁	74325.340
	2 ₂ (-l)F ₁	74325.340		3 ₂ (-l)F ₁	74325.515
	3 ₂ (-l)F ₁	74325.515		6 ₂ (-l)F ₁	74326.388
	4 ₂ (-l)F ₁	74325.749		4 ₂ (-l)F ₂	74326.674
	5 ₂ (-l)F ₁	74326.047		7 ₂ (-l)F ₁	74326.791
	3 ₂ (-l)F ₂	74326.482		5 ₂ (-l)F ₂	74326.941
	5 ₂ (-l)F ₂	74326.929		6 ₂ (-l)F ₂	74327.239
	6 ₂ (-l)F ₂	74327.232		7 ₂ (-l)F ₂	74327.591
	7 ₂ (-l)F ₂	74327.593		8 ₂ (-l)F ₂	74328.005
	8 ₂ (-l)F ₂	74328.003			

Tabelle 5.11: Rydberg-Konvergenzenergien und Zuordnungen der gemessenen Rotationszustände von C₆H₆⁺.⁸⁴Kr

	C ₆ H ₆ ⁺	C ₆ H ₆ ⁺ . ⁸⁴ Kr
$\nu_0(AIE)$ [cm ⁻¹]	74556.575(50) ^a	74325.226(14)
A [cm ⁻¹]	0.0905(27) ^a	0.0939(24)
B [cm ⁻¹]	0.1873(8) ^a	0.0268(5)
ζ_{eff}	-0.473(22) ^a	-0.428(22)
a [cm ⁻¹]	—	2.94(24)
	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆ . ⁸⁴ Kr
$\nu_0(S_1, 6_0^1)$ [cm ⁻¹]	38606.089(8) ^b	38572.692(7) ^d
A' [cm ⁻¹]	0.090865(3) ^b	0.090836(5) ^d
A'' [cm ⁻¹]	0.0948809 ^c	0.0948809 ^e
B' [cm ⁻¹]	0.181778(2) ^b	0.027245(2) ^d
B'' [cm ⁻¹]	0.1897618(14) ^c	0.02654110(1) ^e
ζ_{eff}	-0.5785(5) ^b	-0.5864(1) ^d

a: Ref. [78], b: Ref. [175], c: Ref. [176], d: Ref. [154], e: Ref. [182]

Tabelle 5.12: Experimentell bestimmte Rotationskonstanten von C₆H₆⁺.⁸⁴Kr. Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte für die neutralen Zustände S₀ (doppelt gestrichen) und S_{1, 6¹} (einfach gestrichen) sowohl die bekannten Werte für die jeweiligen Monomere angegeben. Für C₆H₆ bzw. C₆H₆⁺ ist A durch C zu ersetzen.

5.6 Struktur der Benzol⁺·X (X = ²⁰Ne, Ar, ⁸⁴Kr) Clusterkationen

Die Anwendbarkeit des Modells eines starren symmetrischen Rotors für die in Kap. 5.3 bis 5.5 vorgestellten Benzol⁺·Edelgas Clusterkationen legt die Struktur der Cluster im kationischen Grundzustand fest: Entsprechend der bekannten Struktur der Cluster im neutralen Grund- und elektronisch angeregten S_1 Zustand befindet sich das Edelgasatom mittig auf der C_6 Symmetrieachse des Clusters über dem Benzolring. Die Rotationskonstante A unterscheidet sich dabei nur geringfügig von dem entsprechenden Wert C im Benzolmonomer, wie dies auch in den neutralen Zuständen der Cluster der Fall ist. Da A das Trägheitsmoment bei Rotation um die C_6 -Achse beschreibt, folgt daraus, daß sich an der Struktur des Benzolrings durch die Komplexbildung wenig ändert.

Die schwingungsgemittelte van der Waals Bindungslänge kann aus dem ermittelten Wert für die Konstante B errechnet werden. B beschreibt das Trägheitsmoment bei Rotation um eine zur C_6 Achse senkrecht stehende Rotationsachse. Mit Hilfe einer Isotopensubstitution können in der rotationsaufgelösten Spektroskopie Abstände zwischen Bindungspartnern berechnet werden. Hier besteht die Substitution in dem Übergang vom Benzolkation zu den Benzol·Edelgas Clusterkationen. Die Kraitchman Gleichung [183] verknüpft die Trägheitsmomente die sich durch die Substitution ändern, und erlaubt die Berechnung des Abstandes des substituierten Teils vom Schwerpunkt des Chromophors:

$$\langle r \rangle = \sqrt{\frac{1}{\mu}(I'_B - I_B)}. \quad (5.14)$$

Hierbei ist μ die reduzierte Masse des Clusters und I'_B und I_B sind die effektiven Trägheitsmomente des Benzol·Edelgas Clusters und des Benzolmoleküls. Da $B \propto 1/I_B$ gilt, können aus den experimentell bestimmten Werten von B die van der Waals Bindungsabstände in den kationischen Clustern bestimmt werden. Die errechneten Werte sind zusammen mit den bekannten Werten in den neutralen Zuständen in Tab. 5.13 zusammengefaßt.

Die van der Waals Bindungslängen nehmen in den elektronisch angeregten neutralen Benzol·Edelgas Clustern gegenüber dem Grundzustand ab. Dies entspricht dem generellen Trend, den man aufgrund der höheren Polarisierbarkeit des Benzolmoleküls nach elektronischer Anregung erwartet. Beim Übergang ins Ion wird bei Benzol⁺·Ne und Benzol⁺·Ar eine weitere Abnahme der Bindungslänge beobachtet. Hier liefert eine ladungsinduzierte Dipolwechselwirkung einen zusätzlichen Beitrag zur Dispersionswechselwirkung, die für die Bindung im neutralen Cluster verantwortlich ist und verkürzt damit die Bindungslänge weiter. Im Benzol⁺·Kr Clusterkation ist dagegen eine Abnahme der B Konstanten beim Übergang ins Kation zu beobachten. Der vorhergehenden Interpretation nach würde dies auf eine längere Bindungslänge im Kation gegenüber

		C ₆ H ₆ · ²⁰ Ne	C ₆ H ₆ ·Ar	C ₆ D ₆ ·Ar	C ₆ H ₆ · ⁸⁴ Kr
$\langle r \rangle$ [Å]	S_0	3.454(1)	3.581(1)	3.578(1)	3.676(1)
	$S_1, 6^1$	3.415(3)	3.521(2)	3.519(2)	3.607(1)
	D_0	3.320(2)	3.513(3)	3.497(3)	3.651(3)
ΔE_{Bind} [cm ⁻¹]	$S_1, 6^1$	+2.87(1)	+21.018(15)	+20.771(15)	+33.397(15)
	D_0	+59.06(3)	+169.771(30)	+168.759(30)	+231.349(30)

Tabelle 5.13: Schwingungsgemittelte van der Waals Bindungslängen der Benzol⁺·Edelgas Cluster im kationischen Grundzustand D_0 und die entsprechenden Werte der neutralen Zustände S_0 und $S_1, 6^1$ (Refs. [148, 154]). Änderungen der van der Waals Bindungsenergien ΔE_{Bind} gegenüber dem neutralen Grundzustand.

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Atomradius [Å]		1.3	2.1	2.4	2.7
Polarisierbarkeit [Å ³]	0.205	0.396	1.642	2.487	4.020

Tabelle 5.14: Atomradien der Edelgasatome (van der Waals-Radien), gemessen mit Röntgenstrukturanalyse [184] und ihre Polarisierbarkeiten. [185, 186]

dem elektronisch angeregten, neutralen S_1 Zustand des Cluster hinweisen. Dies entspricht nicht dem beobachteten Trend in den leichteren Clusterspezies, jedoch ist der ermittelte schwingungsgemittelte Bindungsabstand im Benzol⁺·Kr Kation mit 3.651(3) Å immerhin noch geringer als der in dessen neutralem Grundzustand (3.676(1) Å).

Die Bindungslänge der verschiedenen Benzol·Edelgas Cluster wird in erster Ordnung von der Größe der Edelgasatome und ihrer Polarisierbarkeit bestimmt. Wie man es erwartet, nimmt die Bindungslänge durch die größer werdenden van der Waals-Radien daher von Ne über Ar zu Kr hin zu. Allerdings kompensiert die ebenfalls zunehmende Polarisierbarkeit der Edelgasatome teilweise diesen Effekt. Dies führt dazu, daß sich die Bindungslängen bei einem Übergang zwischen den verschiedenen Edelgasen nur geringfügig im Bereich von einigen 100 mÅ vergrößern [152, 154, 155]. Die Änderungen der Bindungsenergie der kationischen Cluster gegenüber der im neutralen elektronischen Grundzustand entsprechen direkt den Verschiebungen der Ionisationsenergien gegenüber dem Benzolmolekül und damit einer Größe, die im Rahmen dieser Arbeit sehr genau vermessen werden konnte (vgl. Tab. 5.13). Im neutralen $S_1, 6^1$ Zustand besitzt die Bandenverschiebung eine nahezu lineare Abhängigkeit von der Polarisierbarkeit der Edelgasatome, die zusammen mit den van der Waals Radien in Tab. 5.14 zusammengefaßt sind. Im kationischen Grundzustand können die Bandenverschiebungen nicht mehr befriedigend durch eine Ursprungsgerade beschrieben werden (siehe Abb. 5.13). Es ist allerdings ein deutlicher Trend bei der Änderung der Bindungslängen festzustellen: Die Bindungslänge im Benzol·Ne verringert sich beim Übergang in den kationischen Cluster um 95 mÅ, in Benzol·Ar um 8 mÅ,

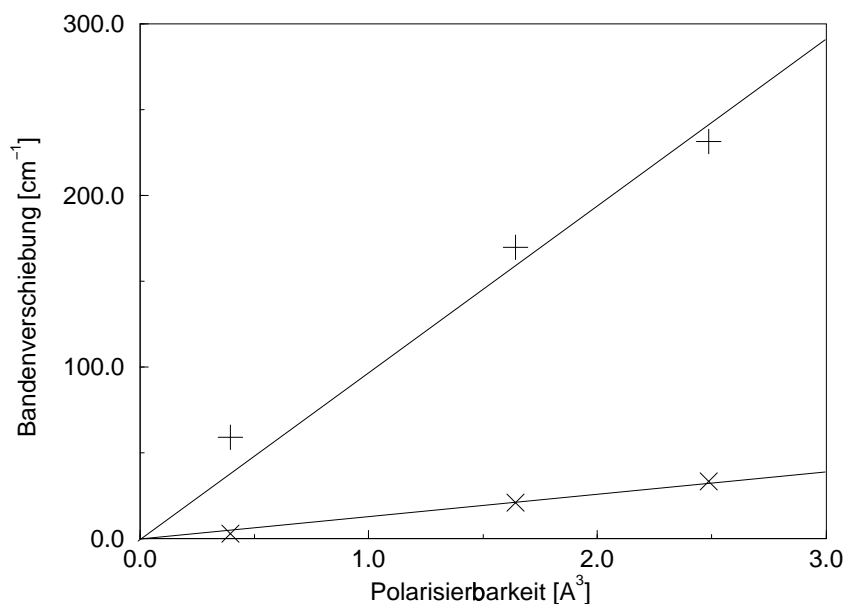


Abbildung 5.13: Bandenverschiebung der Benzol-Edelgas Cluster in neutralen $S_1, 6^1$ Zustand (x) und im kationischen Grundzustand \tilde{X} (+) aufgetragen gegen die Polarisierbarkeit der Edelgasatome (vgl. Tab. 5.14). In beiden Fällen ist eine annähernd lineare Abhängigkeit zu erkennen.

wogegen sie in Benzol·Kr um 44 mÅ verlängert wird.

An dieser Stelle muß noch einmal daran erinnert werden, daß die Bestimmung der Bindungslängen aus den experimentellen Daten schwingungsgemittelte Bindungslängen ergibt. Durch die schwache Bindung haben die Nullpunktsschwingungen schon vergleichsweise große Amplituden. Im Fall des Benzol⁺·Kr Clusterkations ist noch ein anderer Sachverhalt zu berücksichtigen: Die Anpassung der Rotationskonstanten und der anderen Parameter an die experimentellen Daten konnte am besten unter Annahme eines Kopplungsschemas analog zum Hundschen Fall (b) in linearen Molekülen vorgenommen werden (siehe Kap. 5.7). Nimmt man eine stärkere Kopplung des vorhandenen Elektronenspins an die Symmetrieachse an, so geht die Kopplung in ein Schema über, das eher dem Analogon eines Hundschen Fall (a) in linearen Molekülen entspricht. Dies würde zu einem modifizierten Ausdruck für Gl. 5.12 mit einer *effektiven* Konstante $B_{eff} = B(1 \pm B/a\zeta_{eff}d)$ führen [179]. Im Zwischenbereich zwischen den beiden Hundschen Fällen sind die Werte von B und a nicht vollkommen voneinander entkoppelt und ein Fehler in der Bestimmung der Konstanten B möglich. Dies wirkt sich dann direkt auf die daraus errechnete schwingungsgemittelte van der Waals Bindungslänge aus.

5.7 Spin-Orbit Kopplung in Benzol⁺·Ar und Benzol⁺·⁸⁴Kr: „External Heavy Atom Effekt“

Der kationische Grundzustand von Benzol ist elektronisch entartet ($\tilde{X}, ^1 E_{2g}$). Es existiert daher ein elektronischer Bahndrehimpuls $\zeta_e \hbar$, der mit dem Rotationsdrehimpuls wechselwirkt und in der Folge zu einer Aufhebung der Entartung führt. Dies wird in der Tat in den rotationsaufgelösten Spektren des Benzolkations beobachtet [78] und durch den Coriolis-Term in Gl. 5.9 berücksichtigt. Im Gegensatz zum neutralen Benzolmolekül besitzt das Benzolkation den Charakter eines Radikalkations mit einem ungepaarten Elektron und damit einen nichtverschwindenden Elektronenspin ($S = \frac{1}{2}$). Es entsteht so ein magnetisches Bahnmoment entlang der Symmetrieachse des Moleküls. In der Folge erwartet man eine Spinaufspaltung der Rotationsniveaus [178], die allerdings bisher weder im Benzolmolekülkation, noch im Benzol⁺·Ne Clusterkation beobachtet werden konnte. Diese beiden Systeme lassen sich im Rahmen der Messgenauigkeit durch einen starren symmetrischen Rotor unter Berücksichtigung der Coriolis-Aufspaltung durch die Entartung des elektronischen Zustandes, aber ohne Berücksichtigung des durch das ungepaarte Elektron vorhandenen Spins, beschreiben.

Im Gegensatz dazu weisen die Rotationsspektren von C₆H₆⁺·Ar und C₆D₆⁺·Ar Abweichungen von Gl. 5.9 für Zustände mit $K \leq 1$ auf. Rotationszustände mit $K = 0$ im kationischen Grundzustand spalten in zwei Komponenten auf. Wesentlich deutlicher ist diese Aufspaltung in den Rotationsspektren von C₆H₆⁺·⁸⁴Kr: Die CRIES-Spektren zeigen zwei um ca. 3 cm⁻¹ versetzte Progressionen von Rotationszuständen mit gleichem Wert für K und aufsteigenden Werten für N . Die Rotationsspektren dieser Clusterspezies können in dem von BROWN entwickelten Formalismus [179] beschrieben werden, der die Spin-Bahn-Kopplung in erster Ordnung berücksichtigt (vgl. Kap. 5.4 und 5.5). Die beobachteten Aufspaltungen in den Rotationsspektren dieser beiden Cluster sind in Analogie des in Ref. [187] diskutierten Falles einer Spin-Bahnkopplung des verbleibenden ungepaarten Elektrons im Benzolchromophor zuzuschreiben. Die Rotationszustände der Cluster im kationischen Grundzustand können dabei in einem Bild beschrieben werden, daß äquivalent ist zum Hundschen Fall (b) in linearen Molekülen mit einer schwachen Kopplung des Spins an die Symmetrieachse des Moleküls bzw. Clusters. Der Spin wird damit nicht entlang der Symmetrieachse quantisiert, und dessen Projektion Σ und damit auch die des Gesamtdrehimpulses J auf diese Achse P sind keine guten Quantenzahlen mehr. Dagegen bleiben der Gesamtdrehimpuls ohne Spin N und dessen Projektion auf die Symmetrieachse K erhalten. Sie stellen damit weiterhin gute Quantenzahlen dar. Das Kopplungsschema ist in Abb. 5.14 gezeigt. In einem Dublettzustand ($S = \frac{1}{2}$) nehmen J und P halbzahlige Werte an (Hundscher Fall (a)), wogegen N und K in den Hundschen Fällen (a) und (b) ganzzahlige Werte besitzen.

Die SO-Kopplung nimmt in den untersuchten kationischen Benzol⁺·Edelgas Systemen klar mit

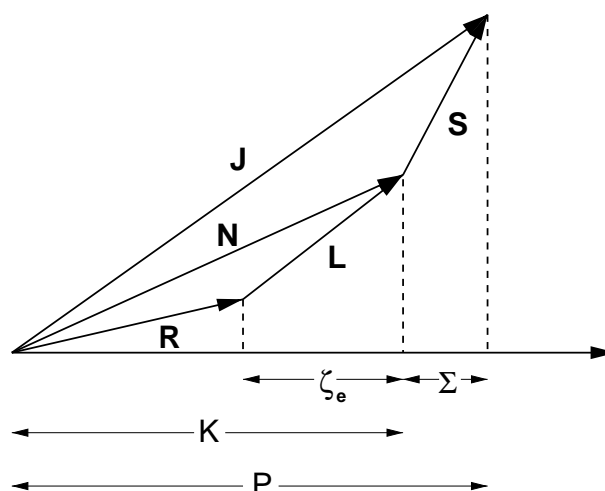


Abbildung 5.14: Kopplungsschema der Drehimpulse im Hund'schen Fall (b) einer schwachen Kopplung des Spins an die Molekülachse

der Masse der Edelgasatome als Clusterpartner zu. Derartige Phänomene sind in der Chemie als Schweratomeffekt (engl. *heavy atom effect*) bekannt. Dabei wird unterschieden zwischen dem *internen* Schweratomeffekt, bei dem das SO-induzierende Schweratom in dem Molekül enthalten ist und dem *externen* Schweratomeffekt (*external heavy atom effect* (EHA)), bei dem die SO-induzierenden Schweratome sich in der Umgebung des Moleküls befinden. Nachdem die schweren Edelgasatome, die in den betrachteten Systemen offensichtlich für die meßbare SO-Aufspaltung verantwortlich sind, nicht chemisch an die Benzolkationen gebunden sind, kann der vorliegende Effekt einem EHA zugeschrieben werden. Die untersuchten Cluster sind damit auch in diesem Zusammenhang als ein Beispiel der Mikrosolvatation von Molekülen in einem Lösungsmittel anzusehen [188].

Der Einfluß eines externen Schweratoms auf die SO-Kopplung wird aus einem in vielen Molekülen beobachteten Ansteigen der Singlett-Triplett Oszillatorstärke und der Intersystem-Crossing Rate geschlossen [189]. Ein EHA wurde erstmal von KASHA beschrieben [190], der die gelbe Einfärbung einer Lösung aus zwei farblosen Flüssigkeiten (α -Chloronaphthalen und Ethyliodid) einem Ansteigen der Oszillatorstärke der niedrigsten Singlett-Triplett Absorption des Aromaten zuschrieb. Qualitativ wurde der Effekt mit einer Störung durch Kollisionen mit den Lösungsmittelmolekülen, die Schweratome enthalten, erklärt. Dies führt zu einer Steigerung der SO-Kopplung unter den π -Orbitalen des Aromaten [191]. Seitdem wurden zahlreiche Beispiele eines EHA bei Studien in Lösungen und Gläsern [189, 192, 193], in dotierten Kristallen [194–196], und Edelgasmatrizen [197, 198] beschrieben. Die meisten Arbeiten befaßten sich dabei mit der Verringerung der Fluoreszenzlebensdauer in Triplettzuständen oder mit der Zunahme der $T_1 \leftarrow S_0$ Absorption in neutralen Molekülen. Ein EHA kann daneben eine

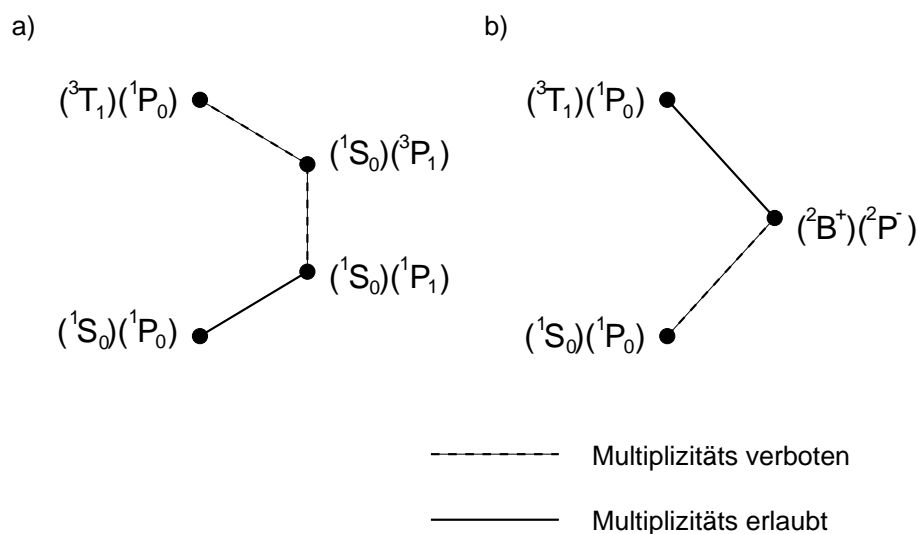


Abbildung 5.15: Schema der an einem externen Schweratomeffekt beteiligten Niveaus (linke Klammern: Gestörter Aromat, rechte Klammer: Edelgas) und Übergänge im diskutierten Austauschwechselwirkungs- (a) und Ladungstransfermechanismus (b).

Verringerung der Fluoreszenzquantenausbeute durch eine Erhöhung der $S_1 \rightsquigarrow T_1$ Intersystem-Crossing Rate bewirken. In bestimmten Fällen kann auch die Phosphoreszenzquantenausbeute erhöht werden [189].

Der EHA stellt dabei die Verstärkung eines im ungestörten Molekül schon vorhandenen Effektes dar: i) Die Form der gemessenen Absorptionsspektren wird durch die Anwesenheit von Schweratomen in der Umgebung nicht verändert und ii) der EHA wirkt stärker in Systemen mit einer größeren internen SO-Kopplung. Messungen der Triplett-Lebensdauer in neutralen van der Waals Clustern in der Gasphase wurden für Tetracen·Kr and ·Xe [199], Octatetraen·Edelgas Cluster [200], 9-Methoxyanthracen·Edelgas Cluster [201] und Benzol·Ar und Benzol·Kr [29] publiziert, wohingegen von einem Fehlen eines EHA in 9-Cyanoanthracen·Edelgas Clustern [202] berichtet wurde. Im Gegensatz zum internen Schweratomeffekt ist die theoretische Erklärung der dem EHA zugrundeliegenden Mechanismen bislang noch nicht zufriedenstellend. Gegenwärtig werden zwei unterschiedliche Mechanismen, die zu einem EHA führen können, in der Literatur diskutiert: Eine Austauschwechselwirkung (engl. *exchange mechanism*) [203] und eine Ladungstransferwechselwirkung (engl. *charge-transfer mechanism*) [204–206]. In einem auf einer Austauschwechselwirkung basierenden Mechanismus gewinnt der Singlett-Triplett Übergang des gestörten Moleküls Oszillatorstärke durch den Singlett-Triplett Übergang $^3P_1 \leftarrow ^1P_0$ des Schweratoms¹ [203, 207]. Für eine zunehmende Kernladung Z des Schweratoms nimmt die

¹Mit P werden im folgenden die Zustände des Schweratoms bezeichnet, die in die Zustände des gestörten

Stärke dieses Überganges zu und führt zu dem daraus abgeleiteten Begriff *Schweratomeffekt*. Das Kopplungsschema illustriert Abb. 5.15a).

Für einen EHA in Systemen, die Halogene als Schweratome enthalten, wird ein Ladungstransfermechanismus vorgeschlagen, in dem die gestörten Moleküle als Elektronendonoren und die Halogenide als Elektronenakzeptoren in einem Säure-Base-Konzept auftreten [189]. Hier sollte die durch den EHA induzierte SO-Kopplung mit einer niedrigeren Ionisationsenergie der gestörten, nicht-abgesättigten Kohlenwasserstoffmoleküle und einer höheren Elektronenaffinität des externen Schweratoms zunehmen. Es konnte gezeigt werden, daß in Systemen, die Alkalihalogene enthalten, ein Ladungstransfer in der umgekehrten Richtung für den auftretenden EHA verantwortlich gemacht werden muß [204]. Weitere Versuche, den EHA in einem Zusammenhang mit einem Ladungstransferprozeß zu stellen, basieren darauf, daß der $T_1 \leftarrow S_0$ Übergang Intensität von einer Ladungstransferbande ${}^3({}^2B^{+[2]}P^{-}) \leftarrow {}^1(S_0^{[1]}P_0)$ stiehlt, die wiederum Intensität aus dem ${}^3P_1 \leftarrow {}^1P_0$ Übergang des Schweratoms gewinnt [205, 206]. Hier bezeichnet ${}^2B^+$ den Beitrag des aromatischen Moleküls zu dem Ladungstransferzustand, in dem dem Aromaten die Rolle des Elektronendonors in dem diskutierten Säure-Base-Konzept zukommt. Das zugrundeliegende Kopplungsschema wird in Abb. 5.15 b) illustriert.

Beide diskutierten Mechanismen, Austausch- und Ladungstransfermechanismus, skalieren dabei mit der vierten Potenz des Überlapps der Orbitale der beteiligten Zustände [189].

Man erwartet, daß Hochauflösungsexperimente helfen die noch offene Frage nach dem zugrundeliegenden Mechanismus zu beantworten. Experimentelle Daten lagen bislang nur für einige kleine Radikale [208–210] und van der Waals Cluster mit nicht abgeschlossenen Schalen, wie SH·Edelgas Cluster [211], vor, in denen eine SO-Aufspaltung spektroskopisch aufgelöst werden konnte. Umfangreiche Arbeiten beschäftigen sich mit dem Einfluß der Clusterpartner auf die SO-Aufspaltung in neutralen Alkalimetall-Edelgas Clustern [212–216] und kationischen Erdalkali-Edelgas Clustern [217–220]. Diese kleinen, zweiatomigen Systeme eröffnen die Möglichkeit einer adäquaten theoretischen Behandlung [221, 222], die für komplexere Systeme noch nicht möglich erscheint. Die SO-Aufspaltung von Mg^+ in einem Cluster mit einem Edelgasatom ohne Berücksichtigung eines EHA wurde aus dem bekannten atomaren Wert mit 61.0 cm^{-1} abgeschätzt. Experimentell gefunden wurden jedoch SO-Aufspaltungen von 75, 140, und 260 cm^{-1} in Clustern, die Ar, Kr, und Xe enthielten [217–220]. Dabei nahmen die Aufspaltungen mit zunehmender Schwingungsanregung der Cluster ab. Ähnliche Beobachtungen wurden in den neutralen Alkalimetall-Edelgas Clustern gemacht [213–215].

Eine der angebotenen Erklärungen dieses deutlichen Effekts basiert auf der Annahme, daß die SO-Aufspaltung im Cluster zunimmt, wenn in die Clusterwellenfunktion elektronisch hochangeregte Zustände der Edelgasatome beigemischt werden [212]. Edelgas-Rydbergzustände der Form $np^5(n+1)s^1$ besitzen einen *p*-Loch Charakter und weisen eine ähnlich hohe SO-Aufspaltung wie Moleküls einmischen.

Edelgasionen auf (Ne: 782 cm^{-1} , Ar: 1649 cm^{-1} , Kr: 5220 cm^{-1}) [217]. Damit sollten schon sehr kleine Beimischungen dieser Orbitale den beobachteten Effekt hervorrufen können. Da die Bindung in den betrachteten Mg^+ -Edelgas Clustern auf einer ladungsinduzierten Dipolwechselwirkung beruht und das Edelgasatom in einem gewissen Grad polarisiert und die Elektronendichte der Edelgasatome in Richtung des Metallions verschoben wird, erscheint dieser Mechanismus plausibel. Jedoch erwartet man nach einer detaillierten Betrachtung eine invertierte Multiplettstruktur ($E(F_2) > E(F_1)$) im Hundschen Fall (a).

BRECKENRIDGE [212] schlägt dabei aber auch eine weitere, mögliche Erklärung vor: Wenn das angeregte p -Orbital im Metallion diffus genug ist, besitzt das p -Elektron eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Nähe des Edelgasatoms. Die in den Clusterionen vergrößerte SO-Aufspaltung würde dann von kleinen Beimischungen einer Mg^{2+} -Edelgas $^-$ Konfiguration herrühren, in der die verschobene Ladung in einem angeregten p Zustand des Edelgasatoms sitzt. Ein Energieausgleich ist dabei durch die wesentlich größere elektrostatische Wechselwirkung zu erzielen. Im Detail erwartet man hier eine energetisch normale Anordnung der SO-aufgespaltenen Zustände ($E(F_2) < E(F_1)$) im Hundschen Fall (a).

Experimentell konnte bisher nicht aufgeklärt werden, welche Multiplettanordnung in den Erdalkali $^+$ -Edelgas-Clustern vorliegt. Rotationsaufgelöste Photodissoziationsspektren des Mg^+ -Ar Clusters sollten diese Frage beantworten, jedoch reichte die erzielte Auflösung nicht aus, um die aufgespaltenen Rotationslinien eindeutig den jeweiligen Spinkomponenten zuzuordnen [220]. *Ab initio* Rechnungen auf den SCF und CI Niveau deuten auf eine Beimischung von Edelgas ($np\pi$) Charakter in das $\text{Mg}^+(3p\pi)$ Orbital und liefern keinen Anhaltspunkt für einen merklichen Ladungstransfer. Dieses Ergebnis wird gestützt durch eine frühere Arbeit an Li-Ne und Li-Ar [221]. In beiden der diskutierten Mechanismen besteht eine starke Abhängigkeit des Effektes von dem interatomaren Abstand.

Für polyatomare Aromaten ist die Situation wesentlich komplizierter und zur Zeit noch außerhalb der Möglichkeiten von aussagekräftigen *ab initio* Rechnungen. In einer neueren Arbeit wurden die Begrenzung der Anwendbarkeit einer pseudo-zweiatomigen Näherung schon für die relativ kleinen Systeme I·CO₂ und I·OCS herausgestellt [223].

Für die in dieser Arbeit behandelten Benzol-Edelgas Cluster liegen bislang keine experimentellen Daten und theoretische Rechnungen vor, mit denen die Ergebnisse dieser Arbeit verglichen werden können. Neuere rotationsaufgelöste Arbeiten über das Benzolkation [78] und Hexafluorbenzol [65] lieferten keinen Anhaltspunkt für eine SO-Aufspaltung der Rotationsniveaus. Frühere Arbeiten befaßten sich mit der Phosphoreszenzlebensdauer von Benzol in Edelgasmatrizen [197, 207, 224–227]. In diesen Arbeiten wurde kein Hinweis auf einen Einfluß durch Deuterierung des Benzols gefunden [197]. Dies kann im Rahmen dieser Arbeit für den vorliegenden Fall eines einzelnen Edelgasatoms im Verbund eines schwach gebundenen van der Waals Clusters als SO-induzierendes Schweratom bestätigt werden: Die ermittelte SO-Kopplungskonstante für

$C_6H_6^+ \cdot Ar$ ($0.52(12) \text{ cm}^{-1}$) unterscheidet sich im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht von der des perdeutერიerten $C_6D_6^+ \cdot Ar$ Clusters ($0.51(9) \text{ cm}^{-1}$). Rechnungen von LIN und LIN [228] über den Einfluß der elektrostatischen Wechselwirkung der Benzolorbitale und den Kernen der Edelgasatome in einer umgebenden Matrix ergaben Werte für die SO-Kopplung die vergleichbar mit den internen SO-Matrixelementen von Benzol ist [229]. Sie sind damit viel zu klein, um die beobachteten Zerfallszeiten des Triplettzustandes in Edelgasmatrixen [226, 227] zu erklären. In einer mehr qualitativen Interpretation der Ergebnisse von LIN und LIN liefern Edelgasatome der Matrix, die sich genau über und unter dem Benzolring befinden, genau wie Edelgasatome in der Ringebene, keinen Beitrag zu den externen SO-Matrixelementen. Dies ist auch anschaulich erklärbar mit der Orientierung der π -Orbitale und der verschwindenden Ausdehnung der Edelgasatomkerne. Die in den vorgestellten Experimenten beobachtete SO-Aufspaltung der Rotationsniveaus der $Benzol^+ \cdot Edelgas$ Clusterkationen, in denen die Edelgasatome auf der Symmetrieachse über dem Benzolring liegen, kann somit nicht durch eine reine elektrostatische Wechselwirkung erklärt werden.

Die hohen Ionisationsenergien der Edelgasatome (Ar: 15.7 eV, Kr: 14.0 eV) sprechen nicht für einen Mechanismus, der die Beteiligung von $Benzol \cdot (Edelgas)^+$ Ladungstransferzuständen einschließt. Welcher der beiden diskutierten Mechanismen, Austausch- oder Ladungstransfermechanismus, für die stark erhöhte SO-Aufspaltung der Cluster-Rotationszustände verantwortlich ist, kann nicht abschliessend beantwortet werden. Wahrscheinlicher erscheint aus den oben genannten Gründen ein Austauschmechanismus. Die in dieser Arbeit gewonnenen präzisen Daten lassen eine detaillierte theoretische Behandlung des EHA an Beispiel des Prototypensystems $Benzol^+ \cdot Edelgas$ Cluster mit definierter Position des Schweratoms und bekannten SO-Matrixelementen in greifbare Nähe rücken. Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit weisen auf eine normale Anordnung der Multiplett Komponenten [179] hin ($E(F_2) > E(F_1)$).

5.8 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Teil der Arbeit konnte gezeigt werden, daß langlebige Rydbergzustände auch in den van der Waals gebundenen Benzol-Edelgas-Clustern existieren. Dabei fanden sich innerhalb der Auflösung und der Zeitskala des Experiments keine Hinweise auf Interserienkopplungen, die zu Verschiebungen oder Aufspaltungen einzelner Rydbergzustände im Bereich $45 \lesssim n \lesssim 100$ führen würden. Die gemessenen Rydbergspektren lassen sich als Überlagerung von Rydbergserien, die zu verschiedenen Rotationszuständen des kationischen Cluster-Ionenrumpfs konvergieren, simulieren. Mit Hilfe der in Kap. 2.2.3 vorgestellten Kreuzkorrelationsanalyse können durch Messung von Rydbergspektren über verschiedene rovibronische Zwischenzustände $S_1, 6^1, J'_K$ ($\pm l$) die Energiepositionen der Rotationszustände der Cluster im vibronischen Grundzustand der Cluster-Kationen mit einer Auflösung von 0.01 cm^{-1} bestimmt werden. Dies bedeutet eine

Verbesserung gegenüber der höchsten bisher erreichten Auflösung in ZEKE-Experimenten um mindestens eine Größenordnung. Die durchgeführte Rotationsanalyse führte dabei zu einer genauen Bestimmung der Rotationskonstanten und damit der Struktur der Clusterkationen: Auch in den kationischen Grundzuständen besitzen die $\text{Benzol}^+ \cdot \text{Edelgas}$ -Cluster eine hochsymmetrische Struktur mit einer mittigen Position des Edelgasatoms über dem Benzolring. Diskutiert werden die veränderten Bindungsstärken und -abstände im Kation gegenüber den neutralen Zuständen.

Durch die hohe erzielte Auflösung konnte erstmals der spektroskopische Beweis eines externen Schweratomeffektes (*external heavy atom effect*) in einem polyatomaren Molekül gefunden werden. In den $\text{Benzol}^+ \cdot \text{Ar}$ und $\text{Benzol}^+ \cdot \text{Kr}$ Clusterkationen führt die Kopplung des Spins des verbleibenden ungepaarten Valenzelektrons im ionisierten Benzolchromophor an dessen Bahndrehimpuls zu einer Spin-Bahn-Aufspaltung der Rotationszustände. Der Effekt ist dabei in $\text{Benzol}^+ \cdot \text{Kr}$ am größten, im $\text{Benzol}^+ \cdot \text{Ar}$ Cluster geringer und in $\text{Benzol}^+ \cdot \text{Ne}$ Cluster und im nicht komplexierten Benzolkation nicht mehr nachweisbar. Durch diese klare Abhängigkeit des Effektes von der Masse des Clusterpartner wird die beobachtete SO-Aufspaltung der Rotationszustände einem Schweratomeffekt zugeschrieben. Da das Edelgasatom nicht chemisch gebunden ist, sondern mit dem Benzolchromophor in einer schwachen van der Waals Bindung verbunden ist, handelt es sich hier um eine Situation, die in der Literatur aus spektroskopischen Untersuchungen in Lösungen als *externer Schweratomeffekt* bekannt ist. Die vorliegenden Experimente untersuchen den Effekt an Clustern definierter Größe und Struktur, die eine Vorstufe der Solvatisierung darstellen [230].

Die theoretische Klärung der dem *external heavy atom* Effekt zugrundeliegenden Mechanismen ist bisher unbefriedigend. Durch die präzisen Ergebnisse dieser Arbeit wird ein System vorgestellt, in dem nicht nur der SO-Kopplungsparameter mit großer Genauigkeit bestimmt werden konnte, sondern auch präzise Informationen über die Struktur und die Position des SO-induzierenden Schweratoms zur Verfügung stehen. Theoretische Modelle sollten daher an diesem Prototyp-System erprobt werden können.

Kapitel 6

Rydbergzustände im Ionisationskontinuum: Schwingungs- und Dissoziationsdynamik in Benzol-Edelgas Clustern

In den vorausgegangenen Kapiteln konnte gezeigt werden, daß Rydbergzustände auch in polyatomaren Molekülen und Clustern im Bereich unterhalb der adiabatischen Ionisationsenergie aufgelöst werden konnten. Die Existenz diskreter Rydbergzustände oberhalb der adiabatischen Ionisationsenergie oder gar oberhalb der Dissoziationsschwelle der Cluster erscheint nicht selbstverständlich, stehen doch weitere Kanäle offen, die zu einer starken Kopplung der hohen Rydbergzustände führen sollten.

6.1 Einführung

Bislang wurde in dieser Arbeit die aufgelöste Spektroskopie hoher Rydbergzustände behandelt, die zur niedrigsten Ionisationsenergie des Benzolmoleküls oder der Benzol-Edelgascluster konvergieren. Es konnte dabei gezeigt werden, daß mit der Methode der hochauflösenden Rydbergspektroskopie eine bisher an derartigen polyatomaren kationischen Systemen nicht erreichte Auflösung erzielt werden kann. Im Bereich der Clusterspektroskopie sind gerade präzise Informationen über die Energetik und Dynamik intermolekularer Schwingungen, d.h. der Clusterkonstituenten gegeneinander, und intramolekularer Schwingungen eines Clusterbestandteils von größtem Interesse. Hieraus lassen sich Rückschlüsse auf das intermolekulare Potential ziehen. Kationische Cluster weisen durch die Ladung im Chromophor eine gegenüber dem entspre-

chenden neutralen Cluster deutlich erhöhte Bindungsenergie auf, die sich durch die zusätzliche ladungsinduzierte Dipolwechselwirkung erklären läßt.

In Kap. 2.2.2 wurden die Schwierigkeiten angesprochen, die in der konventionellen Kationenspektroskopie mit der Erzeugung kalter Ionen verbunden sind. Die Tatsache, daß gebundene, hochangeregte elektronische Zustände oberhalb der niedrigsten Ionisationsschwelle in Molekülen existieren, ist bekannt, seitdem der Ursprung des Signals in Schwellenelektronen und -ionen-Experimenten (siehe Kap. 3.6) auf hohe Rydbergzustände knapp unter der jeweiligen Ionisationsschwelle zurückgeführt werden konnte [14, 67]. Seither lieferten zahlreiche Experimente, die sich Variationen dieser Techniken bedienen, reichhaltige Informationen über die Schwingungsstruktur und das Dissoziationsverhalten kationischer Moleküle und Cluster. Dabei konnte eine Auflösung intramolekularer und in einigen Fällen auch intermolekularer Schwingungen erreicht werden.

Hierbei erreichte die ZEKE-Spektroskopie die bislang beste Auflösung ($< 0.3 \text{ cm}^{-1}$). Neben den bekannten Schwierigkeiten, die mit der eindeutigen Festlegung einer Feldionisationsschwelle verbunden sind und der damit prinzipiell begrenzten Auflösung (siehe Kap. 3.6), weist die ZEKE-Spektroskopie einen für die Clusterspektroskopie entscheidenden Nachteil auf: Durch den Nachweis der selektiv feldionisierten Elektronen ist keine Massenauflösung möglich. Wenn auch kationische Cluster durch die selektive Anregung im Zwischenzustand spektroskopiert werden können, ist keine Information darüber zugänglich, ob das nachgewiesene Elektron einem hohen Rydbergzustand des Clusters oder eines Fragmentes entstammt.

Durch den Nachweis der Ionen statt der Elektronen in der MATI-Spektroskopie kann diesem Nachteil begegnet werden (siehe Kap. 2.2.2). Bei einer der ZEKE-Spektroskopie i.a. unterlegenen Auflösung (siehe Kap. 3.6) ist dadurch jedoch die Masseninformation des ionisierten Systems zugänglich. Dissoziiert der Cluster nach Anregung einer Gerüstschwingung, deren Energie die Dissoziationsenergie des Clusters übersteigt, so kann das Signal in dem Masskanal eines Fragments nachgewiesen werden [15]. Beobachtet man, welche Schwingungsmoden des Chromophors auf der Masse des Clusterkations (*Mutter*) und welche auf der Masse des Chromophors als Fragment (*Tochter*) nachgewiesen werden können, so läßt sich eine untere und eine obere Grenze der Dissoziationsenergie im kationischen Cluster angeben. Befindet sich an der Dissoziationsenergie gerade eine anregbare Gerüstschwingungsmode, so kann die Dissoziationsenergie genauer angegeben werden [231–233]. Über die Dynamik der Dissoziation kann nur begrenzt Aufschluß gewonnen werden: Der Nachweis der Rydbergzustände im Masskanal eines Fragments ergibt eine obere Grenze für die Zeitskala der Dissoziation, die durch die Zeitdauer während das Separationsfeld angelegt wird, gegeben ist (μs). Metastabile Zerfälle auf einer noch längeren Zeitskala können in einem Reflektron-Massenspektrometer nachgewiesen werden [234, 235]. Die Dissoziation der in dieser Arbeit untersuchten Cluster wird aber im allgemeinen auf wesentlich kürzeren Zeitskalen stattfinden (fs bis ns).

Neben den oben erwähnten Doppelresonanzverfahren haben sich in den letzten Jahren einige Dreifach-Resonanzverfahren etabliert, die hochangeregte Rydbergzustände als neutrale Zwischenzustände verwenden. Neben den in Kap. 4.2 beschriebenen Verfahren der ADIR und der IR-PIRI Spektroskopie können Schwingungsspektren oberhalb der Dissoziationsschwelle mit der Photodissoziationsspektroskopie erhalten werden [236], die nicht auf der Verwendung von hohen Rydbergzuständen beruht. Die Verwendung von konventionellen IR-Lasern schränkt dabei den untersuchbaren Energiebereich zu kleinen Energien hin ein. Die Entwicklung eines Freie-Elektronen-Lasers in der Gruppe um MEIJER [237] gestattet durch den sehr großen Wellenlängenvariationsbereich (bis $< 100 \text{ cm}^{-1}$) dagegen die Spektroskopie von Gerüstschwingungen auch schwach gebundener Systeme bis an die Dissoziationsschwelle heran. Damit konnte der Bereich, in dem die Dissoziationsenergie des d^6 -Benzol $^+$ ·Ar Clusterkations liegen muß, weiter eingegrenzt werden.

Alle beschriebenen Verfahren weisen im allgemeinen eine Auflösung auf, die es gestattet Schwingungen der Cluster aufzulösen. In wenigen Fällen gelang auch eine teilweise Auflösung der Rotationszustände in polyatomaren Molekülen mit der ZEKE-Methode, etwa im Benzolmolekül [67, 73, 74]. Allerdings sind bislang noch keine ZEKE-Experimente mit entsprechender Auflösung an schwach gebundenen polyatomaren Clustern bekannt. Wie in Kap. 6.9 diskutiert werden wird, besteht die gängige Vorstellung der Clusterdissoziation darin, daß nach Anregung intramolekularer Gerüstschwingungen die Energie im Phasenraum der intra- und intermolekularen Schwingungsmoden umverteilt wird bis genug Energie in der Dissoziationskoordinate vorhanden ist, und der Cluster dissoziiert (Vibrations-Prädissoziation) [238, 239]. Diese Prozesse sind durch die unterschiedlichen Kopplungsstärken stark modenabhängig. Neben der Eingrenzung der absoluten Dissoziationsenergien sind daher auch Informationen über die Kopplungen von intra- und intermolekularen Schwingungsmoden von großem Interesse, deren Stärke sich in einer geringfügigen Verschiebung intramolekularer Schwingungsbanden durch die Komplexbildung widerspiegelt (siehe Kap. 6.9).

Im folgenden sollen Experimente an kationischen Benzol·Edelgas-Clustern mit Hilfe der hochauflösenden Rydbergspektroskopie beschrieben werden. Damit werden wir in der Lage sein, einige der aufgeworfenen Fragestellungen zu beantworten.

6.2 Experimentelle Voraussetzungen

Im Gegensatz zu Experimenten der hochauflösenden Rydbergspektroskopie, in denen Rydbergzustände unterhalb der niedrigsten Ionisationsenergie der Moleküle bzw. Cluster angeregt werden, muß für den Nachweis von Rydbergzuständen oberhalb dieser Schwelle in jedem Fall eine Abtrennung der prompten Ionen vorgesehen werden. Die direkte Ionisation stellt in diesem

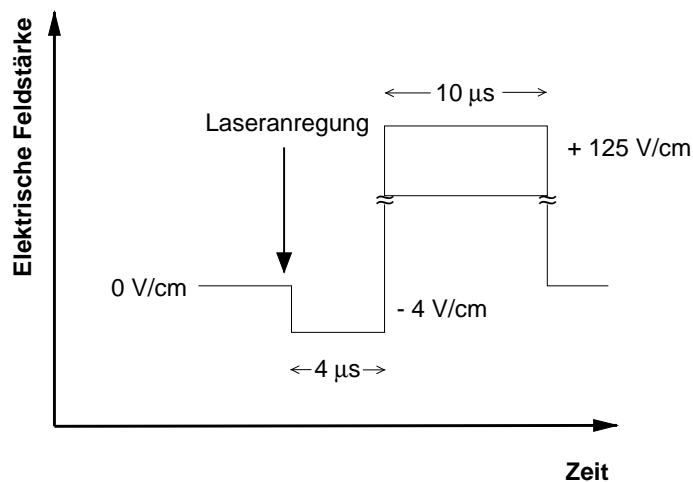


Abbildung 6.1: Pulsschema zur Trennung prompter Ionen in den Experimenten zu hohen Rydbergzuständen ($40 \lesssim n \lesssim 110$) oberhalb der AIE.

Energiebereich immer einen, meißt auch ungleich effektiveren, Konkurrenzprozess dar. Eine Trennung in den direkt ionisierten und in einen verzögert feldionisierten Kanal wurde schon in Kap. 4.2 vorgestellt. Dort wurde kurz nach der Laseranregung ein schwaches elektrisches Separationsfeld angelegt und somit eine Trennung der während oder kurz nach der Laseranregung ionisierten Moleküle von den neutralen Rydbergzuständen erreicht. Die Dauer und Stärke des elektrischen Trennfeldes ist jeweils den experimentellen Anforderungen anzupassen.

Die Dauer des Trennfeldes ist in Messungen mit einem Abzug der Ionen in Richtung des Molekularstrahls (Reflektron-Massenspektrometer) hauptsächlich durch die Geometrie gegeben, d.h. durch die Flugdauer der Moleküle und Cluster durch die entsprechenden Bereiche der Ionenoptik. In einem für MATI-Messungen in unserer Gruppe optimierten Reflektron-Massenspektrometer [232] etwa beträgt die Separationszeit etwa $45 \mu\text{s}$. Erfolgt der Abzug der Ionen senkrecht zur Flugrichtung im Molekularstrahl, so ist durch die Geometrie nur eine obere Grenze für die Separationszeit gegeben. Nach einer gewissen Zeitspanne verlassen die Moleküle im Molekularstrahl wieder die Ionenoptik. Im vorliegenden Aufbau tritt dies ab einer Verzögerungszeit von ca. $10 \mu\text{s}$ ein. Um Verluste gering zu halten, ist eine möglichst kurze Trennzeit anzustreben. Kurze Trennzeit bedeutet aber auf der anderen Seite eine möglichst hohe Feldstärke des Separationsfeldes.

Die maximal verwendbare Feldstärke ist durch den gewünschten n -Bereich der im Experiment nachzuweisenden Rydbergzustände gegeben. Nach Kap. 3.4.3 wird die Ionisationsenergie in einem elektrischen Feld um den Betrag $\Delta IE = \alpha \sqrt{F[\text{V/cm}]} \text{ [cm}^{-1}]$ (vgl. Gl. 3.26) abgesenkt. In MATI-Experimenten wird das Signal in einem Bereich sehr hoher Rydbergzustände ($150 \lesssim n \lesssim 300$) nachgewiesen. Entsprechend klein muß die Feldstärke des Separationsfeldes

des gewählt werden (typisch < 1.5 V/cm), um eine Ionisation der Rydbergzustände durch das Trennfeld zu verhindern. In den hier vorgestellten Experimenten werden Rydbergzustände in einem niedrigeren n -Bereich angeregt. Der auflösbare n -Bereich wird bestimmt durch die Stark-Verbreiterung in elektrischen Streufeldern (vgl. Kap. 2.2.2) und der Tatsache, daß die zu höheren n -Zuständen immer dichtere Rydbergstruktur ab einer gewissen Energie nicht mehr einzelnen Rydbergzuständen entspricht, sondern einer permanenten Überlagerung von Rydbergzuständen verschiedener Serien und verschiedenem n . Diese Grenze liegt unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen etwa bei $n \approx 100$. Das Trennfeld darf daher eine Maximalfeldstärke $F = \frac{R^2}{\alpha^2 n^4} \approx 7.5$ V/cm nicht übersteigen.

Abb. 6.1 zeigt das in den meisten der im folgenden beschriebenen Experimenten verwendete Pulsschema. Verwendet wurde ein Separationsfeld mit einer Dauer von $4 \mu\text{s}$ und einer Feldstärke von 4 V/cm. Mit diesen Werten konnte eine ausreichende Trennung der prompten Ionen von den verzögert feldionisierten Rydbergzuständen und gleichzeitig eine ausreichende Massenauflösung erreicht werden, um die Massen von *Mutter*- und *Tochter*-Ionen sicher zu trennen.

6.3 C₆H₆⁺ Monomer

Das Vibrationsspektrum des Benzolkations unterscheidet sich deutlich von dem des neutralen Benzols [73, 240]. Der Grund hierfür ist die starke vibronischen Kopplung des entarteten elektronischen Grundzustands des Benzolkations der Symmetrie E_{1g} mit den entarteten Vibrationszuständen niedriger Energie (hier vor allem die Schwingungen ν_6 und ν_{16})¹. Die bei der quantenmechanischen Beschreibung von Molekülen im allgemeinen verwendete Born-Oppenheimer-Näherung, nach der die schnelle Bewegung der Elektronen entkoppelt ist von der langsameren Bewegung der Kerne, versagt im Falle von entarteten oder nahezu entarteten elektronischen Zuständen. An ihre Stelle tritt das Konzept der vibronischen Wechselwirkung, das die Beeinflussung der gegenseitigen Bewegung von Elektronen und Kernen berücksichtigt. Dabei wird der Teil der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen, der von der Auslenkung Q der Kernkoordinaten abhängt, um eine Referenzkonfiguration Q_0 entwickelt. Der Jahn-Teller-Effekt [242] ist hierbei ein Spezialfall, der aus der Wechselwirkung eines entarteten elektronischen und eines entarteten Schwingungszustand resultiert. Man spricht in diesem Zusammenhang von Jahn-Teller aktiven Normalmoden, wenn schon der lineare Term der Entwicklung zu einer Aufspaltung führt und von Renner-Teller aktiven Normalmoden [243], wenn der lineare Term aus Symmetriegründen verschwindet und erst die quadratische Ordnung einen Beitrag zum Potential leistet. Im Benzolmolekül wird das niederenergetische Schwingungsspektrum von diesen aufgespaltenen Schwingungsmoden bestimmt und in der Folge ist ein sehr unregelmäßiges

¹Die Bezeichnungen der Schwingungsmoden folgt der Numerierung nach Wilson [241]

Schwingungsspektrum zu beobachten. Insbesondere fehlen deutliche Progressionen, die auf niederenergetischen Moden aufbauen. Im untersuchten Bereich bis zu 1300 cm^{-1} oberhalb des *AIE* wird das Spektrum dominiert von den verschiedenen Komponenten der einfach und zweifach angeregten Jahn-Teller-aktiven ν_6 Schwingung. Ebenso vertreten ist die Renner-Teller-aktive ν_{16} Mode und Kombinationen dieser mit der ν_6 Schwingung.

Mit dem in Kap. 6.2 beschriebenen elektrischen Pulsschema gelang es, hohe Rydbergzustände am Benzolmolekül oberhalb der Ionisationsschwelle nachzuweisen. Abb. 6.2 zeigt das Rydberg-spektrum von C_6H_6 im Bereich von 290 cm^{-1} bis 370 cm^{-1} oberhalb der *AIE*. Das Spektrum zeigt zwei große Rydbergstrukturen, die zu zwei Jahn-Teller aufgespaltenen Komponenten der 6^1 Schwingung im Benzolkation konvergieren (siehe unten). Im energetisch niedrigeren Teil des Spektrums sind zwei weitere, schwächere Rydbergprogressionen zu beobachten, die zu zwei Komponenten der Renner-Teller aktiven Mode 16^1 des Benzolkations konvergieren. Dieses Spektrum wurde mit einer Feldstärke des Trennfeldes von 0.7 V/cm und einer Verzögerungszeit von $45\text{ }\mu\text{s}$ in einem für die MATI-Spektroskopie optimierten Reflektron-Massenspektrometer [232] aufgenommen. Erstaunlich ist die sich damit ergebende untere Grenze der Lebensdauer der Rydbergzustände von $45\text{ }\mu\text{s}$ in diesem Bereich. Die typische spektrale Breite der einzelnen Rydbergpeaks beträgt weniger als 300 MHz für $n \lesssim 70$, was auf sehr kleine elektrische Streufelder in der Apparatur hindeutet (vgl. Kap. 4.3.5).

Die sehr dichte Rydbergstruktur kann mit der CRIES-Methode (siehe Kap. 2.2.3) untersucht werden. Abb. 6.3 zeigt das CRIES-Spektrum, das aus dem Spektrum aus Abb. 6.2 erhalten wird. Deutlich sind die hohen Maxima der Rotationszustände der beiden Komponenten der $6^1(j = \pm\frac{3}{2})$ Jahn-Teller aufgespaltenen 6^1 Mode des Benzolkations erkennbar. Die schwächeren Rydbergstrukturen, die zu zwei der drei Komponenten der Renner-Teller-aufgespaltenen 16^1 Mode konvergieren, gehen hier fast im hohen Rauschen unter, das durch zufällige Überlagerungen der starken Rydbergserien mit dem Testspektrum entsteht. Werden die Bereiche der CRIES-Analyse begrenzt, so lassen sich die CRIES-Spektren auch dieser schwachen Rydbergserien gut extrahieren (siehe Abb. 6.5).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Schwingungen des Benzolkations im Bereich bis 1300 cm^{-1} Überschußenergie über dem *AIE* mit der hochaufgelösten Rydbergspektroskopie untersucht. Neben der totalsymmetrischen 1^1 Schwingung (vibronische Symmetrie E_{1g}) wurden verschiedene Komponenten der Jahn-Teller-aktiven ν_6 Mode und einige Komponenten der Renner-Teller-aktiven ν_{16} Mode vermessen. Die 6^1 Schwingungsmode von Benzol besitzt eine e_{2g} Symmetrie. Zusammen mit dem elektronischen Grundzustand des Benzolkations der Symmetrie E_{1g} ergeben sich die vibronischen Symmetrien $E_{1g} \otimes e_{2g} = B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus E_{1g}$. In der einfach angeregten Schwingung können mit dem resultierenden Schwingungsdrehimpuls ($l = \pm 1$) die Gesamtdrehimpulse $j = \pm\frac{1}{2}$ und $j = \pm\frac{3}{2}$ realisiert werden [244]. Diese werden durch den linearen Jahn-Teller-Effekt aufgespalten. Der Zustand mit $j = \pm\frac{3}{2}$ der Symmetrie $B_{1g} \oplus B_{2g}$ wird durch

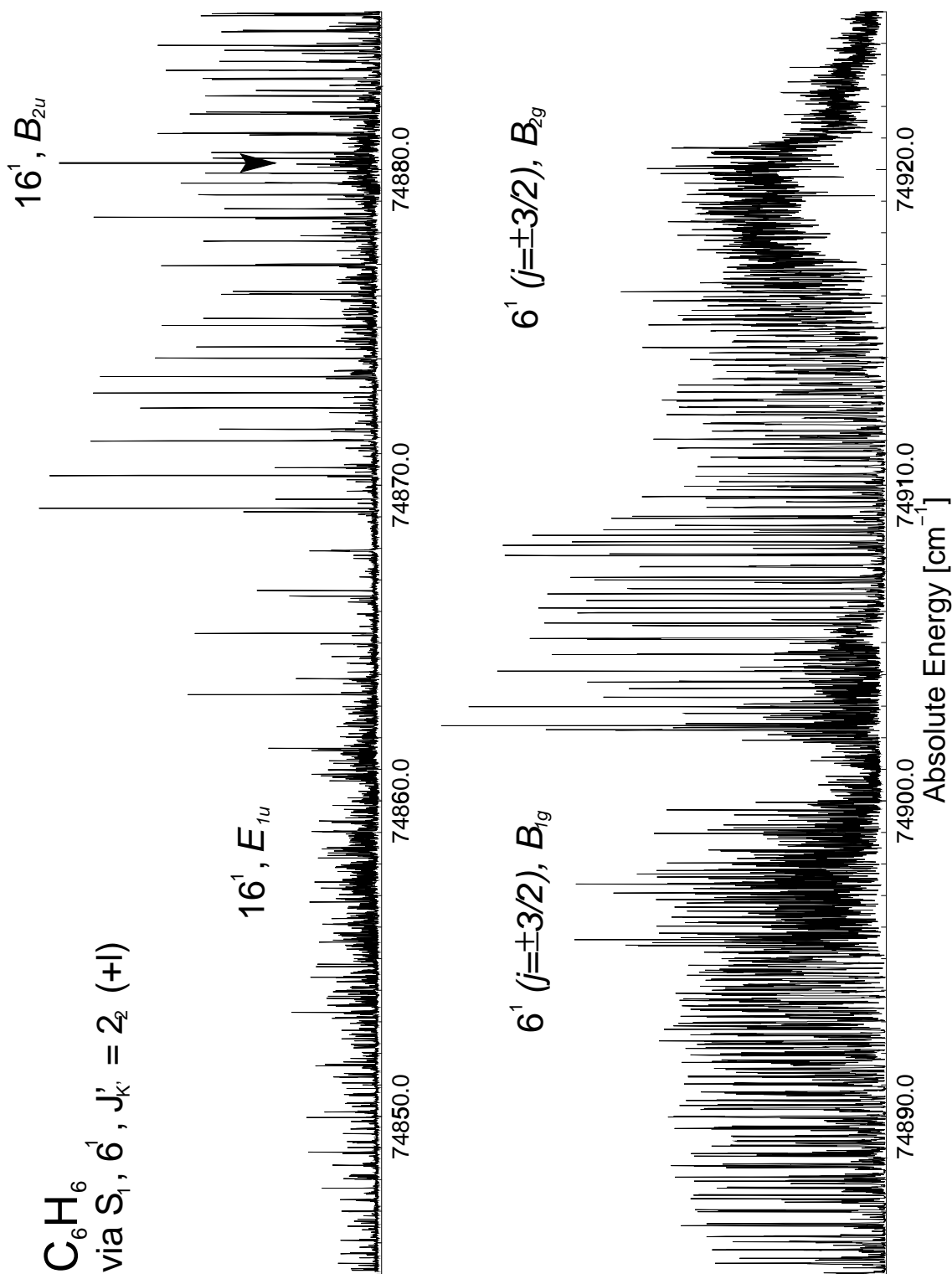


Abbildung 6.2: Rydbergpektrum C₆H₆ im Bereich 290 bis 370 cm⁻¹ über dem adiabatischen Ionisationspotential (AIP). Gezeichnet sind die Bereiche der Rydbergserien die zu den beiden starken, durch den quadratischen Jahn-Teller Effekt aufgespaltenen Komponenten der $6^1 (j = \pm 3/2)$ Mode konvergieren, sowie die schwächeren Rydbergserien, die zu zwei Komponenten der Renner-Teller-aktiven Mode 16^1 konvergieren.

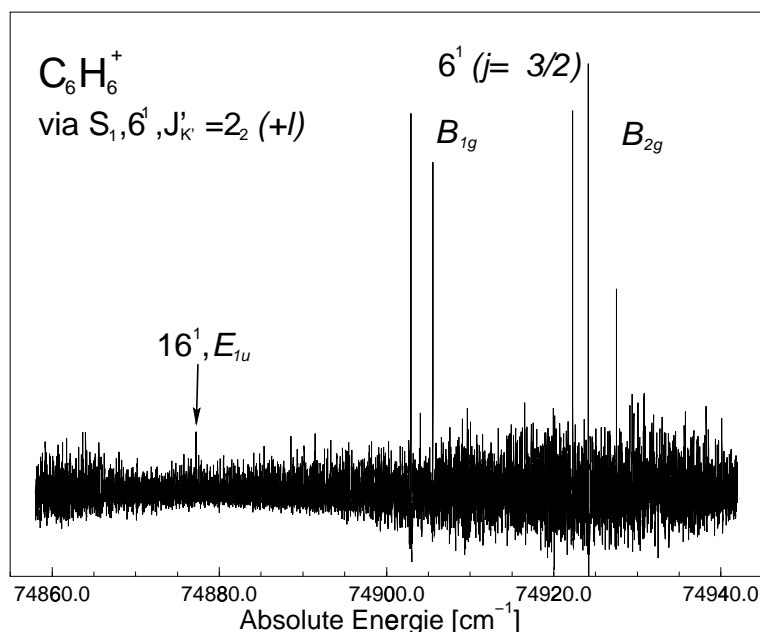


Abbildung 6.3: CRIES-Spektrum des Rydbergspektrums aus Abb. 6.2. Die starken, in diesem Maßstab sehr schmalen Maxima entsprechen den Rotationszuständen der beiden Komponenten der $6^1 (j = \pm \frac{3}{2})$ Jahn-Teller aufgespaltenen Schwingung ν_6 .

den quadratischen Jahn-Teller-Effekt weiter in zwei Komponenten der Symmetrie B_{1g} und B_{2g} aufgespalten, wohingegen der Zustand $j = \pm \frac{1}{2}$ der Symmetrie E_{1g} auch durch Kopplungen höherer Ordnung nicht beeinflusst wird. Die Schwingung $6^1 (j = \pm \frac{1}{2})$ besitzt demnach dieselbe vibronische Symmetrie wie der elektronische Grundzustand und auch der totalsymmetrischen 1^1 Schwingung. Die zweifach angeregte Schwingung 6^2 verhält sich analog zur 6^1 Mode. Die Renner-Teller-aktive Schwingung ν_{16} wird erst durch den quadratischen Jahn-Teller-Effekt in drei Komponenten der Symmetrie B_{1u} , B_{2u} und E_{1u} aufgespalten. Alle Komponenten weisen demnach eine vom vibrationslosen Ursprung abweichende vibronische Symmetrie auf. Die mit der hochauflösten Rydbergspektroskopie vermessenen Gerüstmoden des Benzolkations sind in Tab. 6.1 zusammengefaßt. Angegeben sind dort auch die mit der vibrationsaufgelösten ZEKE-Spektroskopie bestimmten Schwingungsfrequenzen und die Zuordnungen nach LINDNER [245] und WATERSTRADT [246], sowie die vibronischen Symmetrien der Schwingungen.

Eine genaue Bestimmung der Schwingungsfrequenzen und damit der Ursprünge der Rotationsstrukturen der verschiedenen Banden erfordert eine ausführliche Rotationsanalyse. Dazu müssen analog zur Untersuchung des schwingungslosen Grundzustands im Benzolkation [78] und der Benzol-Edelgas Cluster aus Kap. 5 Rydbergspektren über möglichst viele selektierte rovibronische Zwischenzustände im neutralen S_1 gemessen werden, um genug Datenmaterial für eine Anpassung der Konstanten an eine Beschreibung der Rotationsniveaus nach Gl. 5.9 zu erhalten.

Schwingungsmode		ν [cm ⁻¹] Ref. [245, 246]	ν [cm ⁻¹] Diese Arbeit
16 ¹	E_{1u}	305.9	—
	B_{2u}	328.2	—
6 ¹ ($j = \pm\frac{3}{2}$)	B_{1g}	346.9	—
	B_{2g}	367.0	—
6 ¹ ($j = \pm\frac{1}{2}$)	E_{1g}	677.1	676.45(6)
1 ¹	E_{1g}	968.7	968.51(6)
6 ² ($j = \pm\frac{1}{2}$)	E_{1g}	1073.1	1071.56(6)
6 ² ($j = \pm\frac{3}{2}$)	B_{1g}	1229.6	—

Tabelle 6.1: Schwingungsbanden des Benzolkations C₆H₆⁺ hoher Intensität, die in dieser Arbeit untersucht wurden. Angegeben sind die Schwingungsfrequenzen und Zuordnungen nach Ref. [245, 246], sowie die mit der hochaufgelösten Rydbergspektroskopie bestimmten Schwingungsfrequenzen der totalsymmetrischen Moden dieser Arbeit.

Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden. Entsprechende Messungen wurden zwar in der Gruppe um MÜLLER-DETHLEFS mit der ZEKE-Spektroskopie durchgeführt [67, 73, 245, 246], jedoch weisen die nur teilweise rotationsaufgelösten ZEKE-Spektren große Unterschiede von den mit der hochaufgelösten Rydbergspektroskopie erhaltenen auf, die einen direkten Vergleich verhindern. Gründe sind hier u.a. in der nicht vollständigen Auflösung der Zwischenzustände in den ZEKE-Messung durch unzureichende Laserauflösung zu suchen. Von MÜLLER-DETHLEFS zugeordnete Ionisationsenergien bestimmter J Progressionen sind eher der Anregung über mehrere nahe beieinanderliegende Zwischenzustände zuzuordnen [245, 246]. Auch weist das zur Zuordnung verwendete *Compound State Model* [67, 165] (siehe Kap. 5.2) Diskrepanzen mit dem einfacheren Symmetrierauswahlregeln nach MERKT [134] auf, die schon in den Untersuchungen zum Grundzustand des Benzolkations bestätigt werden konnten [78, 134]. Auf einen direkten Vergleich mit den Ergebnissen von MÜLLER-DETHLEFS ET AL. aus Refs. [245, 246] wird daher hier verzichtet.

Im Falle der totalsymmetrischen Schwingungen 1¹, 6¹($j = \pm\frac{1}{2}$) und 6²($j = \pm\frac{1}{2}$), die wie der kationische Grundzustand die vibronische Symmetrie E_{1g} besitzen, können auch ohne eine ausführliche Rotationsanalyse genaue Werte für die Schwingungsfrequenzen angegeben werden. Durch dieselbe Symmetrie der Endzustände sollten dieselben Rotationsübergänge aus den jeweiligen Zwischenzuständen zu beobachten sein. Vorausgesetzt, die Rotationskonstanten ändern sich nicht stark, so sind dieselben Rotationsstrukturen zu erwarten. Die Frequenzverschiebung gegenüber den Rotationsspektren des schwingungslosen Grundzustandes entspricht dann der Schwingungsfrequenz der jeweiligen Gerüstschwingung. Tatsächlich sind die Rotationsspektren der Schwingungsmoden 1¹, 6¹($j = \pm\frac{1}{2}$) und 6²($j = \pm\frac{1}{2}$) bis auf die absolute Verschiebung der

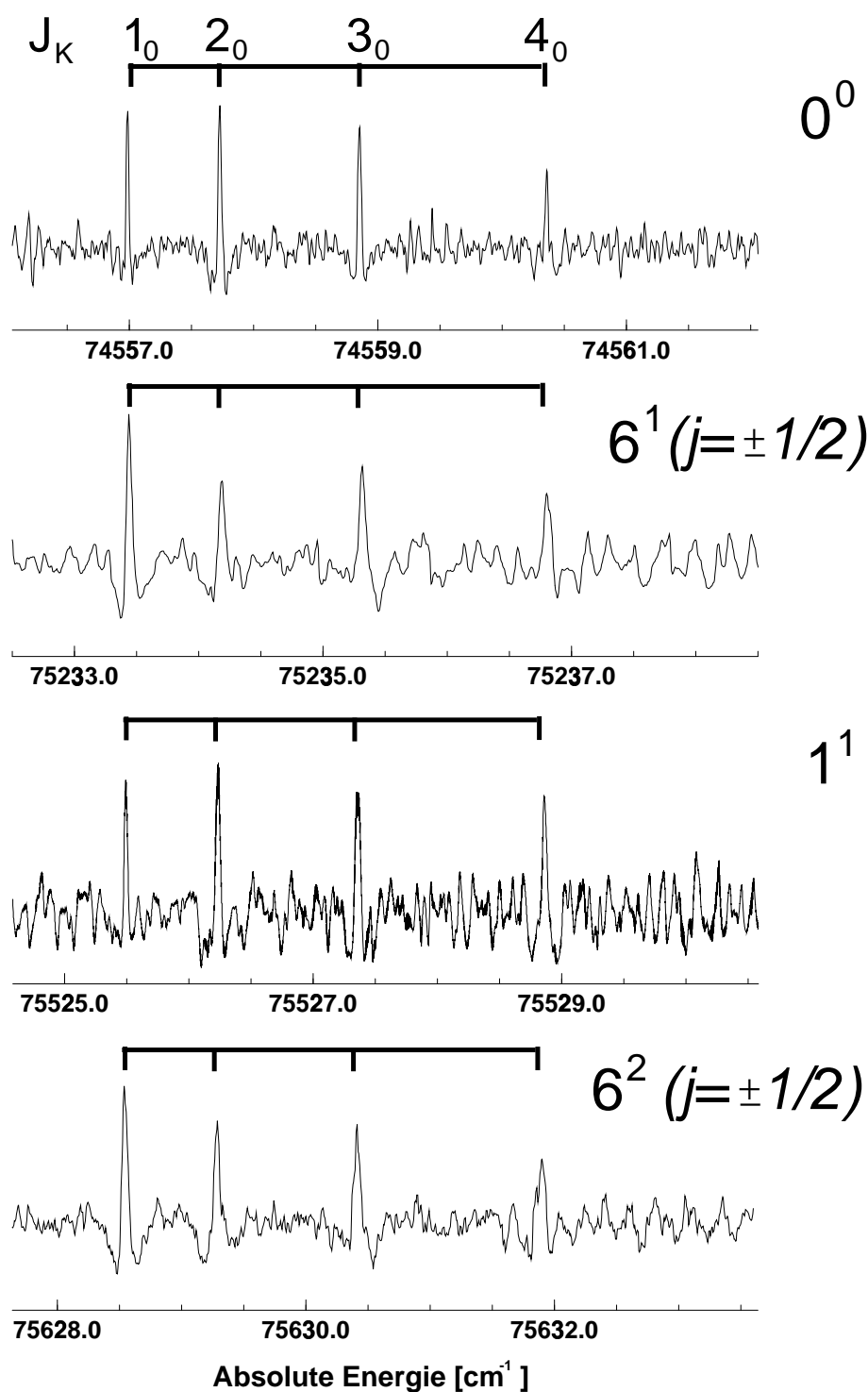


Abbildung 6.4: CRIES-Spektren der totalsymmetrischen Schwingungsmoden 0^0 , $6^1 (j = \pm \frac{1}{2})$, 1^1 und $6^2 (j = \pm \frac{1}{2})$ von $C_6H_6^+$ bei Anregung aus demselben Zwischenzustand $S_1, 6^1, J'_{K'} = 2_2(+l)$. Durch dieselbe vibronische Symmetrie der Endzustände sind dieselben Rotationsübergänge in die Zustände mit $K = 0$ im Ion zu beobachten.

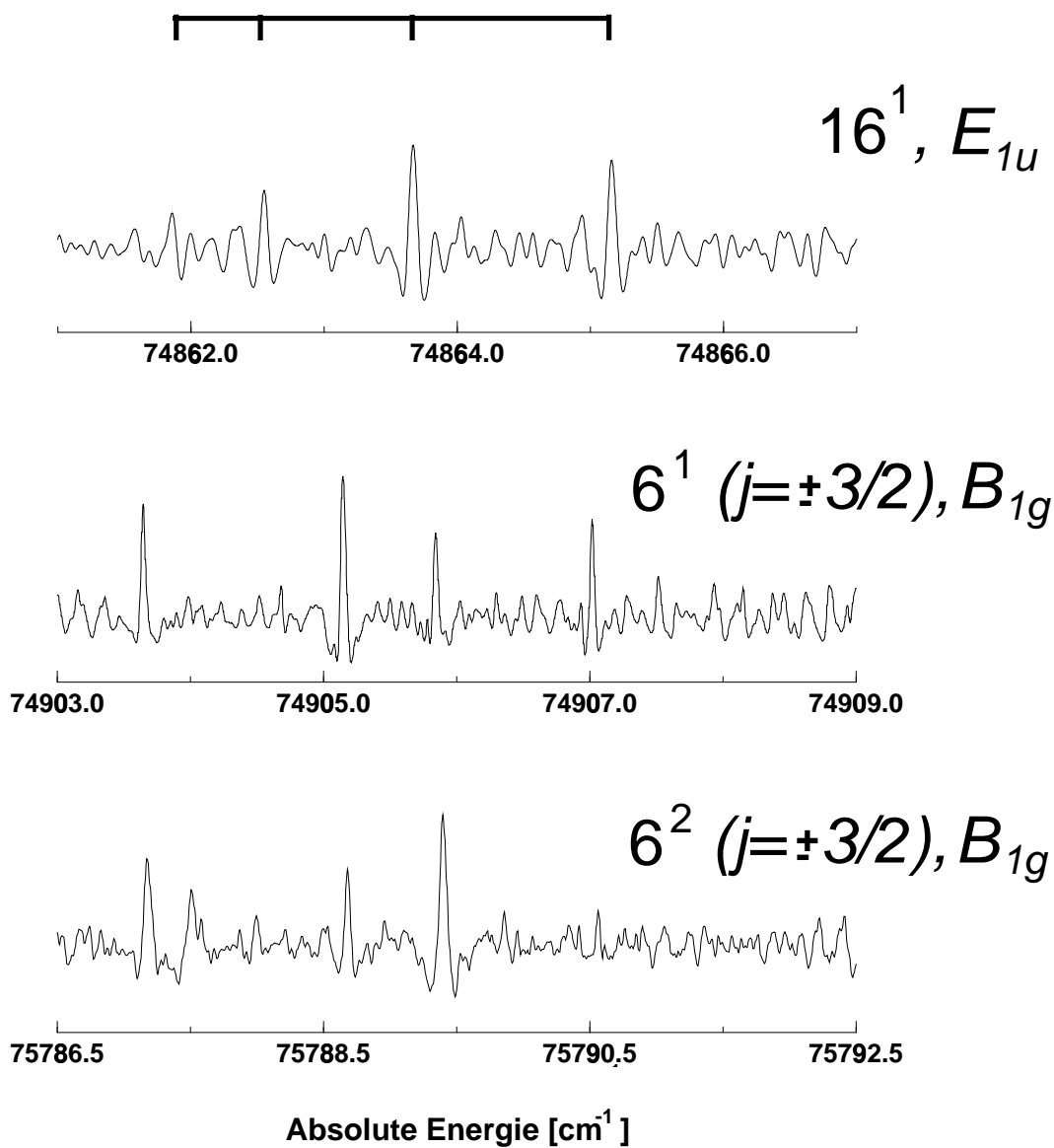


Abbildung 6.5: CRIES-Spektren der nicht-totalsymmetrischen Schwingungsmoden $16^1(E_{1u})$, $6^1(j = \pm \frac{2}{2})(B_{1g})$, und $6^2(j = \pm \frac{3}{2})(B_{1g})$ von $C_6H_6^+$ bei Anregung aus demselben Zwischenzustand $S_1, 6^1, J'_{K'} = 2_2(+l)$. Durch die abweichende Symmetrie der vibronischen Endzustände sind andere Rotationsübergänge im Ion als bei den totalsymmetrischen Moden zu beobachten.

Frequenzen identisch mit dem entsprechenden Spektrum zum Grundzustand 0^0 . Abb. 6.4 zeigt die CRIES-Spektren der totalsymmetrischen Gerüstmoden bei Anregung über den Zwischenzustand $S_1, 6^1, J'_{K'} = 2_2(+l)$. Im Rahmen der erzielten Auflösung kann keine gravierende Änderung in den Rotationskonstanten festgestellt werden. Die abgeleiteten Schwingungsfrequenzen der totalsymmetrischen Moden sind in Tab. 6.1 angegeben. Die erzielte Genauigkeit der Werte von 0.06 cm^{-1} setzt sich zusammen aus der beobachteten Breite der CRIES-Peaks von 0.05 cm^{-1} (FWHM) und der jeweiligen Genauigkeit der absoluten Frequenzmessung von jeweils 0.03 cm^{-1} . Verbessert werden kann die Genauigkeit durch die weitere Verringerung der elektrischen Streufelder und der daraus resultierenden geringeren Stark-Verbreiterung der Rydbergpeaks, die sich direkt auf die Breite der CRIES-Peaks auswirkt. Da sich die einzelnen Fehler quadratisch addieren, brächte die Verbesserung der absoluten Wellenlängeichung dabei einen geringeren Effekt.

Abb. 6.5 zeigt die CRIES-Spektren zu den nicht totalsymmetrischen Schwingungen 16^1 (vibronische Symmetrie E_{1u}), $6^1(j = \pm\frac{3}{2}) (B_{1g})$ und $6^2(j = \pm\frac{3}{2}) (B_{1g})$ bei der Anregung über denselben Zwischenzustand $S_1, 6^1, J'_{K'} = 2_2(+l)$ wie die totalsymmetrischen Schwingungen aus Abb. 6.4. Deutlich ist die unterschiedliche Rotationsstruktur im Vergleich zu den totalsymmetrischen Schwingungen zu erkennen. Die einfach und zweifach angeregten $j = \pm\frac{3}{2}$ Komponenten der ν_6 Schwingung der vibronischen Symmetrie B_{1g} zeigen dabei, wie zu erwarten, dieselbe Rotationsstruktur.

6.4 $\text{C}_6\text{H}_6^+\cdot\text{Ne}$

Nach den als Vorarbeit zu sehenden Messungen am Benzolmonomer wurden Rydbergspektren des Benzol·Ne Clusters zu verschiedenen Gerüstschwingungsmoden des Benzolchromophors gemessen. Tab. 6.2 stellt die gemessenen Schwingungsbanden wieder unter Angabe der bekannten Schwingungsfrequenzen des Benzolmoleküls, die im Rahmen einer vibrationsaufgelösten ZEKE-Messung bestimmt wurden, und deren Zuordnungen nach Ref. [245, 246] zusammen. Nachdem schon die niedrigste gemessene Schwingungsenergie die Dissoziationsenergie des Benzol·Ne Clusterkations übersteigt, ist kein Rydbergsignal auf der Mutter-Masse, d.h. der Masse des Clusterkations (98 u), nachweisbar. Stattdessen findet sich das Rydbergsignal auf der Masse des Benzolkations (78 u) als Fragment nach der Dissoziation des Clusters. Abb. 6.6 zeigt das Rydbergspektrum des Benzol·Ne Clusters, gemessen über den Zwischenzustand $S_1, 6^1, J'_{K'} = 2_2(+l)$, konvergierend zu der totalsymmetrischen 1^1 Schwingung des Benzolchromophors im Bereich $59 \leq n \leq 94$ der stärksten Rydbergserie. Das Spektrum enthält 5 Rydbergserien, die zu verschiedenen Rotationszuständen der 1^1 Schwingungsbande des kationischen Clusters konvergieren. Die einzelnen n Rydbergzustände können in diesem Bereich voll aufgelöst werden, und die Struktur stellt eine einfache Überlagerung der 5 Rydbergserien ohne

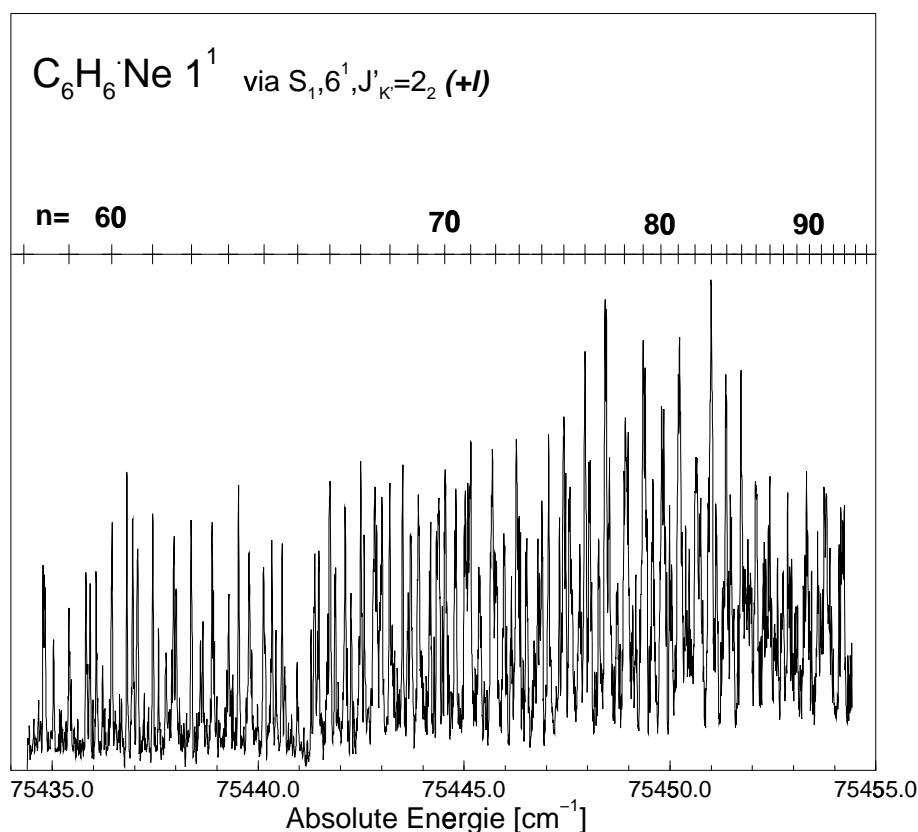


Abbildung 6.6: Rydbergspektrum von $C_6H_6 \cdot Ne$ über den Zwischenzustand $S_1, 6^1, J'_{K'} = 2_2(+l)$ konvergierend zur 1^1 Gerüstschwingung des Benzolchromophors. Die n -Skala bezieht sich auf die stärkste Serie.

Aufspaltungen und Mischen an Kreuzungspunkten dar. Die Peakbreite der einzelnen Rydbergpeaks liegt bei minimal 750 MHz. Dies entspricht dem Wert, der für dieselben experimentellen Bedingungen auch für Rydbergzustände im Benzolkation gefunden wurde.

Die Tatsache, daß die Rydbergzustände nach einer Verzögerungszeit von 4 μs auf der Fragmentmasse des Benzolmoleküls durch gepulste Feldionisation nachgewiesen werden können, demonstriert, daß zumindest ein Teil der Rydbergzustände auch bei einer Schwingungsüberschußenergie von nahezu 1000 cm^{-1} eine Lebensdauer im μs -Bereich aufweisen. Dabei überleben sie die Dissoziation ihres Cluster-Ionenrumpfs und verbleiben nach diesem Prozeß in dem n -Bereich, in dem sie durch eine verzögerte gepulste Feldionisation nachgewiesen werden können. Bei den verwendeten Feldstärken des Separationsfeldes (4 V/cm) und des Feldionisationspulses (125 V/cm) bedeutet dies, daß die Rydbergzustände nach der Dissoziation des Cluster-Ionenrumpfs in dem Bereich $50 \lesssim n \lesssim 120$ verbleiben müssen, um nachgewiesen werden zu können. Würden sie durch den Dissoziationsprozeß in einem Zustand mit $n < 50$ enden, so wäre eine Ionisation durch den Feldpuls nicht mehr möglich; bei $n > 120$ erfolgte eine prompte Ionisation durch das

Schwingungsmode		$C_6H_6^+$ ν [cm^{-1}] Ref. [245, 246]	$C_6H_6^+ \cdot Ne$ ν [cm^{-1}] Diese Arbeit
$6^1(j = \pm \frac{3}{2})$	B_{1g}	346.9	—
	B_{2g}	367.0	—
4^1	E_{2g}	417.9	—
$6^1(j = \pm \frac{1}{2})$	E_{1g}	677.1	676.73(6)
1^1	E_{1g}	968.7	968.65(6)
$6^2(j = \pm \frac{1}{2})$	E_{1g}	1073.1	—
$6^2(j = \pm \frac{3}{2})$	B_{1g}	1229.6	—

Tabelle 6.2: Schwingungsbanden des $C_6H_6^+ \cdot Ne$ Clusterkations, die in dieser Arbeit untersucht wurden. Angegeben sind die Schwingungsfrequenzen und Zuordnungen im Benzolkation nach Ref. [245, 246], sowie die mit der hochaufgelösten Rydbergspektroskopie bestimmten Schwingungsfrequenzen des Clusters der totalsymmetrischen Moden dieser Arbeit.

Separationsfeld.

Das Auftreten des Rydbergsignals im Massenkanal des Benzolfragmentes schon bei der niedrigsten gemessenen Schwingung des Benzolchromophors setzt eine obere Grenze für die Dissoziationsenergie des $Benzol \cdot ^+Ne$ Clusterkations bei 346 cm^{-1} . Der tatsächliche Wert muß allerdings als bedeutend niedriger angenommen werden. Das Auftreten des Signals im Fragmentkanal setzt ebenfalls eine obere Grenze für die Zeitskala der Dissoziation auf $4 \mu s$ fest, die durch die Verzögerungszeit des gepulsten Ionisationsfeldes gegeben wird. Der Vergleich der Rydbergspektren mit dem Rydbergspektrum das zum schwingungslosen Ursprung gemessen wurde (vgl. Kap. 5.3) läßt keine Verbreiterung der Rydbergpeaks erkennen und setzt damit eine experimentelle untere Grenze der Dissoziationszeitskala fest (siehe Kap. 6.8).

Analog zu dem in Kap. 6.3 verwendeten Verfahren können durch Vergleich der CRIES-Rotationsspektren des schwingungslosen Ursprungs und der totalsymmetrischen Schwingungsmoden experimentelle Werte der Schwingungsfrequenzen der totalsymmetrischen Gerüstmoden mit hoher Genauigkeit angegeben werden. Zur Demonstration der identischen Rydbergstrukturen zeigt Abb. 6.7 einen Ausschnitt der Rydbergspektren konvergierend zum kationischen Grundzustand (untere, invertierte Spur) und zu der totalsymmetrischen 1^1 Gerüstschwingung des Benzolchromophors (obere Spur) im Bereich $n \approx 70$. Beide Spektren sind bis auf die absolute Verschiebung von $968.655(60) \text{ cm}^{-1}$ identisch. Beide Spektren wurden zeitlich unmittelbar hintereinander bei gleichen experimentellen Bedingungen aufgenommen. Insbesondere sind die Peakbreiten der Rydbergübergänge in beiden Spektren gleich. Abb. 6.8 zeigt die zugehörigen CRIES-Rotationsspektren dieser beiden Schwingungsbanden. Die Auswahlregeln für die Ro-

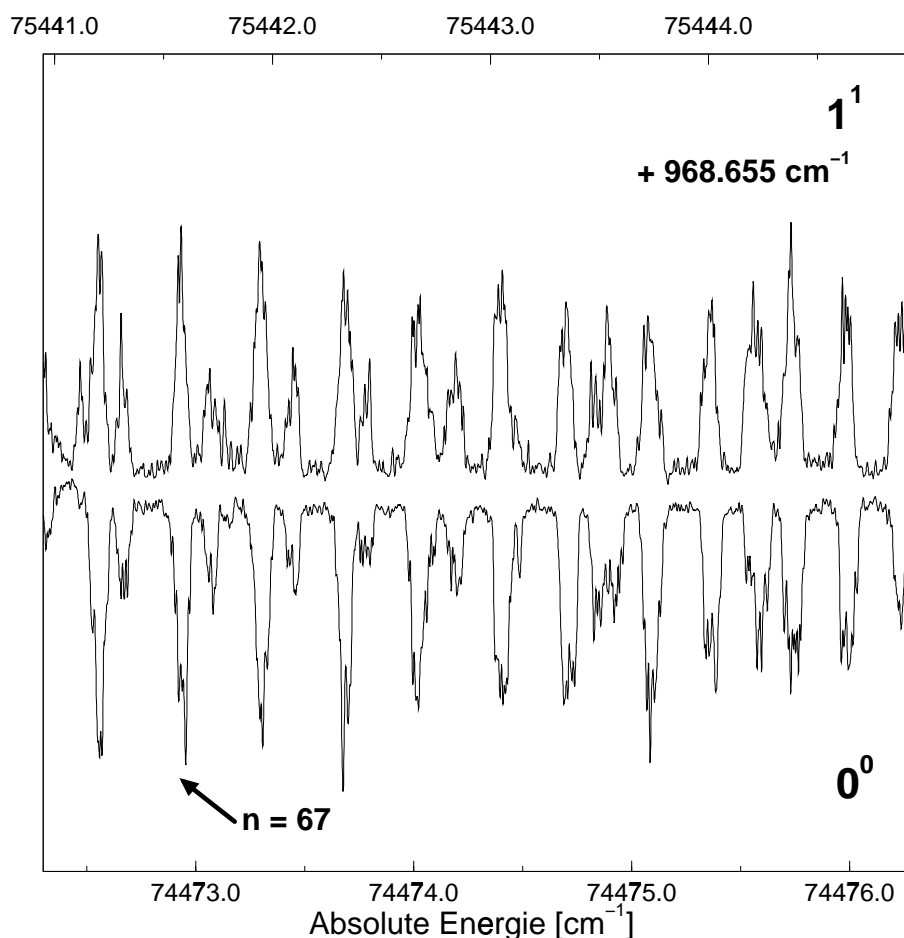


Abbildung 6.7: Detailansicht der Rydbergspektren von $C_6H_6^+ \cdot Ne$ konvergierend zum kationischen Grundzustand 0^0 (untere, invertierte Spur) und zur 1^1 Gerüstschwingung des Benzolchromophores (obere Spur) im Bereich $n \approx 70$. Man beachte die bis auf die absolute Verschiebung der Frequenz identischen Spektren.

tationsübergänge in den kationischen Grundzustand lassen für den gewählten Zwischenzustand $S_1, 6^1, J_{K'}^1 = 2_2(+l)$ Rotationszustände mit $K = 0$ im Ion erwarten (siehe auch Tab. 5.6). Nach Gl. 5.9 sind die Energieniveaus der Rotationszustände mit $K = 0$ lediglich durch die Rotationskonstante B bestimmt. Abb. 6.8 zeigt dabei keine große Änderung dieser Konstanten zwischen dem vibrationslosen kationischen Grundzustand und der angeregten totalsymmetrischen 1^1 Schwingungsmode. Es kann lediglich aus einer leichten Streckung der Rotationsprogression in N eine geringfügige Vergrößerung von B abgelesen werden. Im Rahmen der Meßgenauigkeit sind allerdings beide Werte gleich.

Die absolute Verschiebung der 1^1 Schwingungsbände gegenüber dem vibrationslosen Ursprung beträgt im $Benzol^+ \cdot Ne$ Clusterkation $968.655(60) \text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert muß verglichen werden

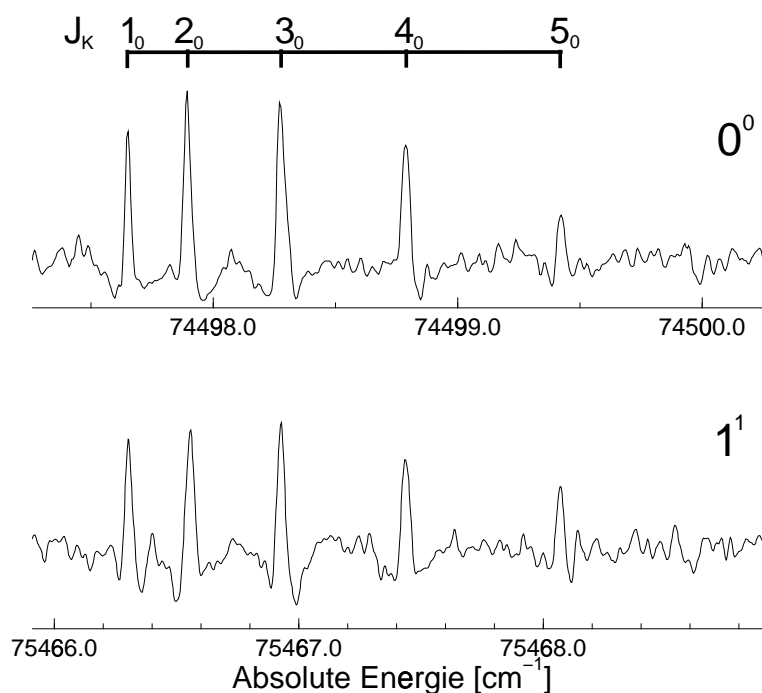


Abbildung 6.8: CRIES-Spektren der totalsymmetrischen Gerüstmoden 0^0 und 1^1 von $C_6H_6^+.^{20}Ne$ nach Anregung über den Zwischenzustand $S_1, 6^1, J_{K'}^l = 2_2(+l)$. Durch dieselbe vibronische Symmetrie der Endzustände sind dieselben Rotationsübergänge in Zustände mit $K = 0$ im Ion zu beobachten.

mit der entsprechenden Schwingungsfrequenz im Benzolkationmonomer von $968.501(60) \text{ cm}^{-1}$. Es ergibt sich eine Verschiebung der Schwingungsfrequenz von $0.15(6) \text{ cm}^{-1}$ durch die Komplexbildung. Dies ist ein kleiner, allerdings deutlich über der Meßgenauigkeit von 0.06 cm^{-1} liegender Wert.

Das Rydbergspektren zu der weiteren totalsymmetrischen Schwingungsmode in diesem Energiebereich, $6^1(j = \pm\frac{1}{2})$, zeigt denselben Befund einer identischen Rotationsstruktur im Vergleich zum schwingungslosen Ursprung. Die $6^1(j = \pm\frac{1}{2})$ Schwingungsbande weist mit einer Schwingungsfrequenz von $676.729(6) \text{ cm}^{-1}$ eine Verschiebung durch die Komplexbildung von $0.27(6) \text{ cm}^{-1}$ gegenüber dem entsprechenden Wert des kationischen Benzolmonomers auf. Die doppelt angeregte $6^2(j = \pm\frac{1}{2})$ Schwingung sollte ebenfalls entsprechend dem Benzolkation dieselbe Symmetrie besitzen. Jedoch verhinderte eine Überlagerung mehrerer Schwingungsmoden in diesem Energiebereich im Cluster die eindeutige Bestimmung der Verschiebung gegenüber dem schwingungslosen Ursprung.

Aus den in Kap. 6.3 dargelegten Gründen können durch Messung eines Rydbergspektrums über einen einzelnen rovibronischen Zwischenzustand keine genauen Angaben für die Schwingungs-

frequenzen der nicht-totalsymmetrischen Moden gemacht werden. Jedoch treffen hier auch die oben gemachten Feststellungen zum Erscheinen des Rydbergsignals auf der *Tochter*-Masse und den identischen spektralen Linienbreiten der Rydbergzustände im Vergleich zum Ursprung zu. In Tab. 6.4 werden die mit der hochaufgelösten Rydbergspektroskopie dieser Arbeit bestimmten Schwingungsfrequenzen hoher Genauigkeit zusammengefaßt.

6.5 C₆H₆⁺·Ar

Eine Eingrenzung der Dissoziationsenergie des C₆H₆⁺·Ar Clusterkations wurde von KRAUSE mit der MATI-Spektroskopie gewonnen [15]. Damit liegt der wahre Wert zwischen 418 cm⁻¹ (4¹ Schwingung des Benzochromophors) und 630 cm⁻¹ (16¹6¹($j = \pm\frac{3}{2}$) Kombinationsbande). Aus experimentellen Gründen konnte als niedrigste Schwingungsbande im Benzol⁺·Ar Clusterkation ein Rydbergspektrum konvergierend zur 6¹($j = \pm\frac{1}{2}$) bei 677.1 cm⁻¹ gemessen werden. Somit liegen alle vermessenen Schwingungsbanden (siehe Tab. 6.3) oberhalb der Dissoziationschwelle. Folglich konnte analog zum Benzol⁺·Ne Clusterkation Signal nur im Massenkanal des Benzolfragments (78 u) nachgewiesen werden. Abb. 6.9 zeigt das Rydbergspektrum zu der Schwingungsbande 6¹($j = \pm\frac{1}{2}$). Das zugehörige CRIES-Spektrum ist als Einsatz oben in dem Spektrum dargestellt.

Die Ergebnisse zum perprotonierten C₆H₆⁺·Ar Clusterkation lassen sich kurz zusammenfassen: Alle Rydbergspektren erscheinen auf der Masse der Benzolfragmente. In allen Spektren mit Ausnahme des zu den Komponenten der 6²($j = \pm\frac{3}{2}$) konvergierenden, konnten alle Rydbergzustände bei einer Peakbreite der Übergänge von minimal 750 MHz aufgelöst werden. Der Bereich um die 6²($j = \pm\frac{3}{2}$) Schwingungsmoden ist charakterisiert durch eine Anzahl überlappender Schwingungsbanden und die daraus resultierende hohe Zustandsdichte führt dazu, daß einzelne Rydbergzustände nicht mehr aufgelöst werden können.

Die Schwingungsfrequenzen der totalsymmetrischen Moden 1¹, 6¹($j = \pm\frac{1}{2}$) können wieder durch Vergleich mit der Rotationsstruktur des schwingungslosen Ursprungs mit hoher Genauigkeit bestimmt werden. In Tab. 6.3 werden die so bestimmten Schwingungsfrequenzen angegeben. Die sich daraus ergebenden Verschiebungen der Benzolgerüstschwingungen durch die Komplexbildung sind in Tab. 6.4 zusammen mit den in dieser Arbeit bestimmten Werten für das Benzol⁺·Ar Clusterkation, das Benzol⁺·Ne Clusterkation und den entsprechenden Werten im neutralen S₁ Zustand vergleichend zusammengefaßt.

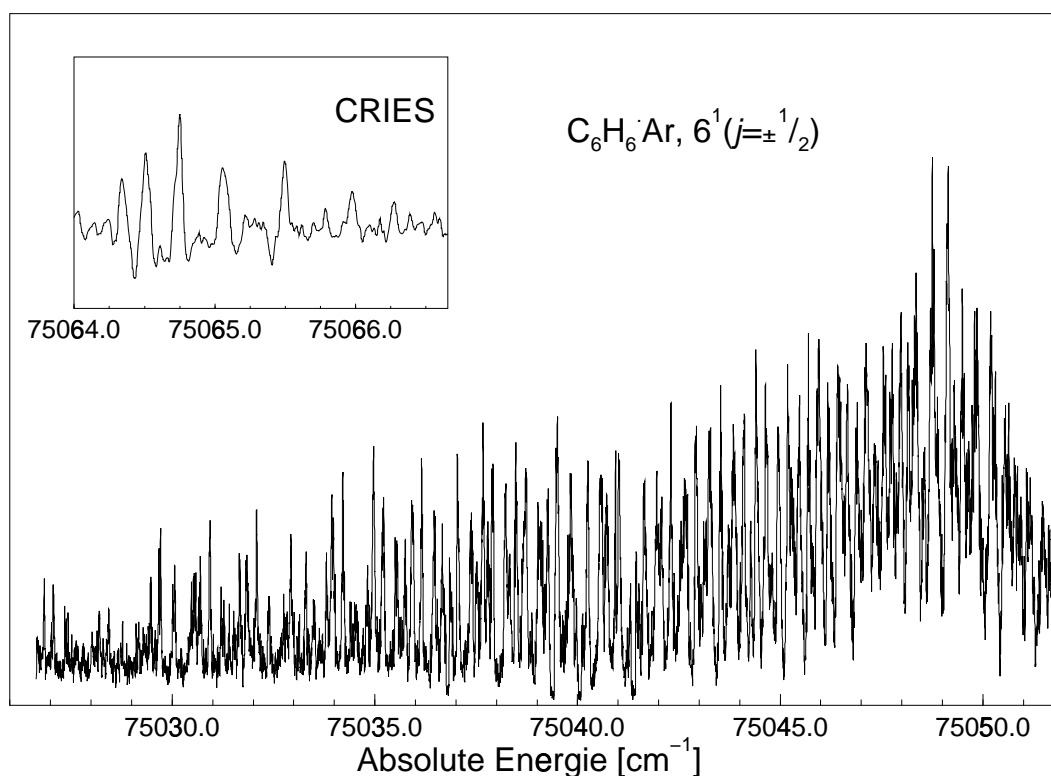


Abbildung 6.9: Rydbergspektrum konvergierend zur $6^1(j = \pm \frac{1}{2})$ Schwingungsbande von $C_6H_6^+ \cdot Ar$. Das daraus abgeleitete CRIES-Spektrum ist als Einsatz oben links dargestellt.

Schwingungsmode		$C_6H_6^+$	$C_6H_6^+ \cdot Ar$
		ν [cm^{-1}] Ref. [245, 246]	ν [cm^{-1}] Diese Arbeit
$6^1(j = \pm \frac{3}{2})$	B_{1g}	346.9	—
	B_{2g}	367.0	—
4^1	E_{2g}	417.9	—
$6^1(j = \pm \frac{1}{2})$	E_{1g}	677.1	677.45(6)
1^1	E_{1g}	968.7	968.82(6)
$6^2(j = \pm \frac{1}{2})$	E_{1g}	1073.1	—
$6^2(j = \pm \frac{3}{2})$	B_{1g}	1229.6	—

Tabelle 6.3: Schwingungsbanden des $C_6H_6^+ \cdot Ar$ Clusterkations, die in dieser Arbeit untersucht wurden. Angegeben sind die Schwingungsfrequenzen und Zuordnungen im Benzolkation nach Ref. [245, 246], sowie die mit der hochaufgelösten Rydbergspektroskopie bestimmten Schwingungsfrequenzen des Clusters der totalsymmetrischen Moden dieser Arbeit.

Benzol ⁺ -Schwingung	C ₆ H ₆ ⁺ [cm ⁻¹]	C ₆ H ₆ ⁺ · ²⁰ Ne [cm ⁻¹]	C ₆ H ₆ ⁺ ·Ar [cm ⁻¹]
6 ¹ ($j = \pm \frac{1}{2}$)	676.46(6)	676.73(6)	677.45(6)
$\Delta E_{\text{Komplex}}$		+0.27(8)	+0.99(8)
1 ¹	968.50(6)	968.66(6)	968.82(6)
$\Delta E_{\text{Komplex}}$		+0.16(8)	+0.32(8)
Benzol-Schwingung	C ₆ H ₆ [cm ⁻¹]	C ₆ H ₆ · ²⁰ Ne [cm ⁻¹]	C ₆ H ₆ ·Ar [cm ⁻¹]
6 ^{1 a}	520.28	—	521(1)
$\Delta E_{\text{Komplex}}$		—	< 1
1 ^{1 a}	923.541(16)	923.862(18)	924.131(18)
$\Delta E_{\text{Komplex}}$		+0.32	+0.59

^a Refs. [148, 152]

Tabelle 6.4: Schwingungsfrequenzen der totalsymmetrischen Gerüstschwingungen des Benzolkation im Monomer und in den van der Waals-Dimeren mit Ne und Ar dieser Arbeit. Angegeben sind die Verschiebungen der Gerüstschwingung durch die Komplexbildung und zum Vergleich die jeweiligen Werte im neutralen S₁ Zustand [148, 152].

6.6 C₆D₆⁺·Ar

Das Spektrum des perdeuterten Benzolkations im Energiebereich bis zu 1400 cm⁻¹ Überschubenergie unterscheidet sich sehr deutlich von dem des perprotonierten Benzols [245]. In diesem Energiebereich ist das Schwingungsspektrum weniger dicht und die energetische Abfolge der verschiedenen Schwingungsmoden hat sich gegenüber dem perprotonierten Benzol verändert. Die obere Grenze für die Dissoziationsenergie von C₆D₆⁺·Ar wurde von MEIJER ET AL. [237] mit der Photodissoziationsspektroskopie kürzlich auf 485 cm⁻¹ herabgesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit konnten Rydbergspektren konvergierend zu den Gerüstschwingungen 6¹ ($j = \pm \frac{3}{2}$), 6¹ ($j = \pm \frac{1}{2}$), 1¹ und der Kombinationsbande 1¹6¹ aufgenommen werden. Sie werden in Tab. 6.5 mit den entsprechenden Schwingungsfrequenzen im C₆D₆⁺ Monomer zusammengefaßt.

Die $j = \pm \frac{3}{2}$ Komponente der 6¹ Schwingung im perdeuterten Benzolkation wird analog zum perprotonierten Benzolkation durch den quadratischen Jahn-Teller-Effekt weiter in zwei Komponenten aufgespalten. Der Bereich von 330 bis 360 cm⁻¹ befindet sich unterhalb der Dissoziationsschwelle, so daß man das Signal auf der Clustermasse (124 u) erwartet. Abb. 6.10 zeigt das Rydbergspektrum in diesem Bereich. In der unteren Spur ist der Massenkanal des Clusters aufgezeichnet. Der obere Bereich zeigt den Massenkanal des Benzolfragments. Wie Abb. 6.10 zeigt, findet sich hier in beiden Massenkanälen Rydbergsignal, obwohl man sich unterhalb der Dissoziationsschwelle des C₆D₆⁺·Ar Clusterkations befindet. Das Intensitätsverhältnis zwischen beiden Kanälen ist dabei von der Intensität des zweiten Laserpulses abhängig, wobei die In-

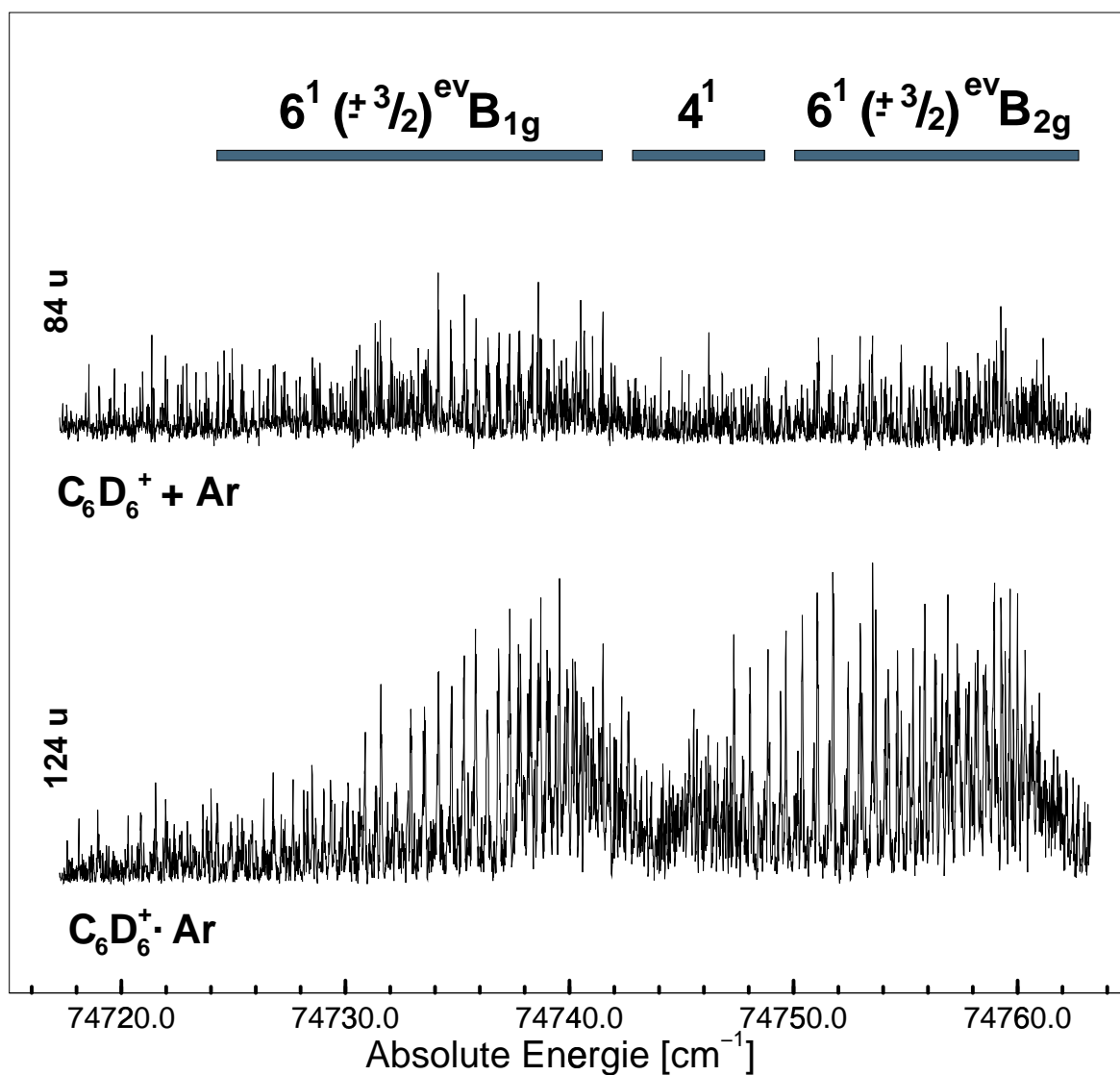


Abbildung 6.10: Rydbergspektrum von $C_6D_6 \cdot Ar$ gemessen über den Zwischenzustand $S_1, 6^1, J'_{K'} = 4_4(+l)$ im Bereich 340 cm^{-1} über dem AIE. Unter Spur: Massenkanal des Clusters (124 u). Oberre Spur: Massenkanal des Benzolfragments (84 u). Die Rydbergspektren zu den drei verschiedenen Gerüstschwingungsmoden $6^1 (j = \pm \frac{3}{2})(B_{1g})$, 4^1 und $6^1 (j = \pm \frac{3}{2})(B_{2g})$ überlappen in diesem Bereich.

Schwingungsmode		C ₆ D ₆ ⁺ ν [cm ⁻¹] Ref. [245]	C ₆ D ₆ ⁺ ·Ar ν [cm ⁻¹] Diese Arbeit
6 ¹ (j = ± $\frac{3}{2}$)	B _{1g}	338.0	—
	B _{2g}	356.6	—
6 ¹ (j = ± $\frac{1}{2}$)	E _{1g}	635.8	636.16(6)
1 ¹	E _{1g}	926.2	—
1 ¹ 6 ¹		1266.1	—

Tabelle 6.5: Schwingungsbanden des C₆D₆⁺·Ar Clusterkations, die in dieser Arbeit untersucht wurden. Angegeben sind die Schwingungsfrequenzen und Zuordnungen im Benzolkation nach Ref. [245, 246], sowie die mit der hochaufgelösten Rydbergspektroskopie bestimmten Schwingungsfrequenzen des Clusters der totalsymmetrischen Moden dieser Arbeit.

intensität im Fragmentkanal mit abnehmender Laserintensität ebenfalls abnimmt. Dieser Effekt wurde schon von KRAUSE [161] in einem MATI-Experiment beobachtet und mit der Absorption eines weiteren Photons im kationischen Gerüst des Clusters erklärt (vgl. auch Kap. 4). Hier sollte ein Elektron aus dem $e_{1u}(\rho)$ Orbital des Benzolmoleküls in das höchste besetzte Orbital (HOMO) $e_{1g}(\pi)$ angeregt werden und damit der elektronische Zustand $\tilde{D}(E_{1u})$ im Ion besetzt werden. Danach wird die in der elektronischen Anregung steckende Energie auf einer ps-Zeitskala in Schwingungsenergie umgewandelt [247–249], worauf der Cluster schnell dissoziieren kann. Die für die Anregung von dem kationischen elektronischen Grundzustand \tilde{X} in den angeregten elektronischen Kationenzustand \tilde{D} notwendige Energie wird dabei von dem zweiten Laserpuls gerade für die Anregung in die 6¹(j = ± $\frac{3}{2}$) Banden aufgebracht. Bei der Anregung in niederenergetischeren Schwingungen oder dem kationischen Schwingungsgrundzustand ist dieser Kanal noch nicht geöffnet und es kann kein Signal auf der Tochtermasse registriert werden. Die 4¹ Schwingungsbande im perdeuterierten Cluster befindet sich gerade zwischen den beiden Komponenten der 6¹(j = $\frac{3}{2}$) Bande und ist ebenfalls im Spektrum aus Abb. 6.10 sichtbar.

Die übrigen in dieser Arbeit untersuchten Gerüstschwingungen des perdeuterierten Clusters befinden sich oberhalb der Dissoziationsschwelle und demzufolge erscheint das Signal nur im Masskanal des C₆D₆⁺ Fragments. Das Rydbergspektrum zu der 6¹(j = ± $\frac{1}{2}$) Bande zeigt wieder eine sehr regelmäßige Rydbergstruktur mit einer typischen Peakbreite von 750 MHz. Nach den Ausführungen in Kap. 6.3 kann durch Verschiebung und Vergleich mit dem entsprechenden Rotationsspektrum des Schwingungsgrundzustandes wieder ein genauer Wert für die Schwingungsfrequenz der totalsymmetrischen 6¹(j = ± $\frac{1}{2}$) Schwingung im Cluster ermittelt werden. Es ergibt sich dabei ein Wert von 636.16(6) cm⁻¹. Da keine genauen Angaben der Schwingungsfrequenzen im C₆D₆⁺ Monomer verfügbar sind, kann die Verschiebung der Schwingungsfrequenz

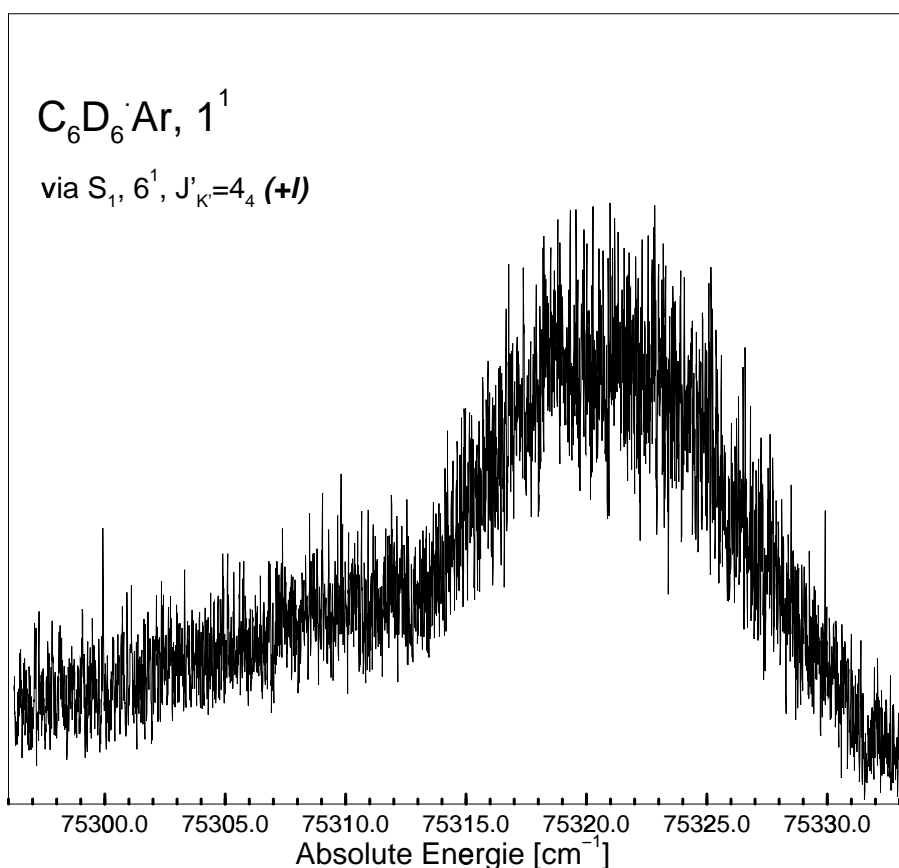


Abbildung 6.11: Rydbergspektrum von $C_6D_6 \cdot Ar$ konvergierend zur 1^1 Schwingung des Benzolchromophors. Die Rydbergstruktur ist deutlich verbreitert und einzelne n Rydbergzustände können nicht mehr aufgelöst werden. Die Verbreiterung der individuellen Rydbergzustände wird einer schnellen Dynamik der 1^1 -Schwingungsmode im Cluster zugeschrieben (siehe Text).

durch die Komplexbildung in diesem Fall nicht angegeben werden.

Die Rydbergspektren zu der höheren Schwingungsbande 1^1 und der Kombinationsbande 1^16^1 zeigen ein deutlich anderes Bild: Im Fragmentkanal wird ein stark verbreitertes Spektrum gemessen und es ist nicht mehr möglich, einzelne Rydbergzustände aufzulösen. Durch die vorgenommene Trennung der prompten Ionen muß das Signal jedoch hohen Rydbergzuständen entstammen, die die Verzögerungszeit von $4 \mu s$ überleben. Abb. 6.11 zeigt das gemessene Rydbergspektrum im Kanal der Benzol⁺ Fragmente. In diesem Bereich befinden sich keine Überlappungen verschiedener Gerüstschwingungsmoden wie im Fall der $6^2(j = \pm \frac{3}{2})$ Moden im perprotonierten Benzol⁺·Ar Cluster, die eine Auflösung der einzelnen Rydbergzustände verhindert. Die globale Intensitätsverteilung in dem Spektrum ist dabei identisch mit der aus aufgelösten Rydbergspektren (vgl. z.B. Abb. 6.9). Eine Verbreiterung der einzelnen Rydbergzustände kann mit

Lebensdauereffekten der angeregten Gerüstschwingungen erklärt werden und wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

6.7 Van der Waals-Schwingungen in Benzol⁺·Ne

Für die Diskussion der Clusterdissoziation nach der selektiven Anregung von Gerüstschwingungsmoden in den Benzol⁺·Edelgas-Clusterkationen ist neben den Gerüstschwingungsmoden auch Information über die van der Waals-Schwingungsmoden der Cluster von großem Interesse. Die Frequenzen der niedrigsten van der Waals-Schwingungsmoden des Benzol⁺·Ar Clusterkations wurden von KRAUSE [250] mit Hilfe der MATI-Spektroskopie bestimmt (siehe Kap. 6.9). Aufgelöste Rydbergspektren konnten in dem kationischen System von NEUHAUSER ET AL. [163] im Bereich bis zu 60 cm⁻¹ oberhalb des *AIE* gemessen werden. Dagegen liegt bisher keine Information über die van der Waals-Schwingungsmoden im neutralen *S*₁ Zustand und im Clusterkation des schwächer gebundenen Benzol·Ne Clusters vor.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte als erstes Ergebnis ein aufgelöstes Rydbergspektrum von C₆H₆·Ne im Bereich bis zu 20 cm⁻¹ über dem *AIE* gemessen werden (siehe Abb. 6.12). Dabei ist eindeutig eine aufgelöste Rydbergstruktur auch im Bereich oberhalb des *AIE* bei 74497.5 cm⁻¹ sichtbar. Abb. 6.13 zeigt einen Ausschnitt des Spektrums aus Abb. 6.12 im Bereich von etwa 5 cm⁻¹ oberhalb des *AIE*. Deutlich sichtbar ist eine stärkere Rydbergserie im mittleren *n*-Bereich zu erkennen. In der näheren Analyse läßt sich eine Ionisationsenergie der stärksten Serie von 74521.80 cm⁻¹ bestimmen. Diese starke Serie ist überlagert von Rydbergsignal, das u.a. zu einer Schwelle zwischen diesem Wert und dem *AIE* konvergiert. Diese extrem dichte Rydbergstruktur verhindert vorerst noch eine genauere Auswertung. Die Schwelle bei 74521.80 cm⁻¹ erscheint dabei aber sicher.

Ordnet man diese starke Rydbergprogression einer van der Waals-Schwingungsmode des Clusters zu, so ergibt sich eine Schwingungsfrequenz von etwa 23 cm⁻¹. Durch die fehlende Rotationsanalyse ist eine genauere Angabe dieser Schwingungsfrequenz nicht möglich. Durch den Vergleich mit den Ergebnissen für das Benzol⁺·Ar Clusterkation [250] erscheint es plausibel, diese Schwingung einer van der Waals-Streckschwingung des Benzol⁺·Ne Clusterkations zuzuordnen. Die Biegeschwingungsmoden sind dabei bei kleinerer Energie zu suchen [250] und könnten den schwächeren Rydbergprogressionen in diesem Zwischenbereich zuzuordnen sein.

Um diesen Sachverhalt aufzuklären, sind weitere Messungen notwendig, die auch den neutralen *S*₁ Zwischenzustand umfassen. Bei der Anregung von van der Waals Moden im kationischen Cluster ist eine *propensity rule* zu beobachten, nach der im Kation die van der Waals-Schwingungsmode besonders effektiv angeregt werden kann, die auch im neutralen Zwischenzustand präpariert wurde [250].

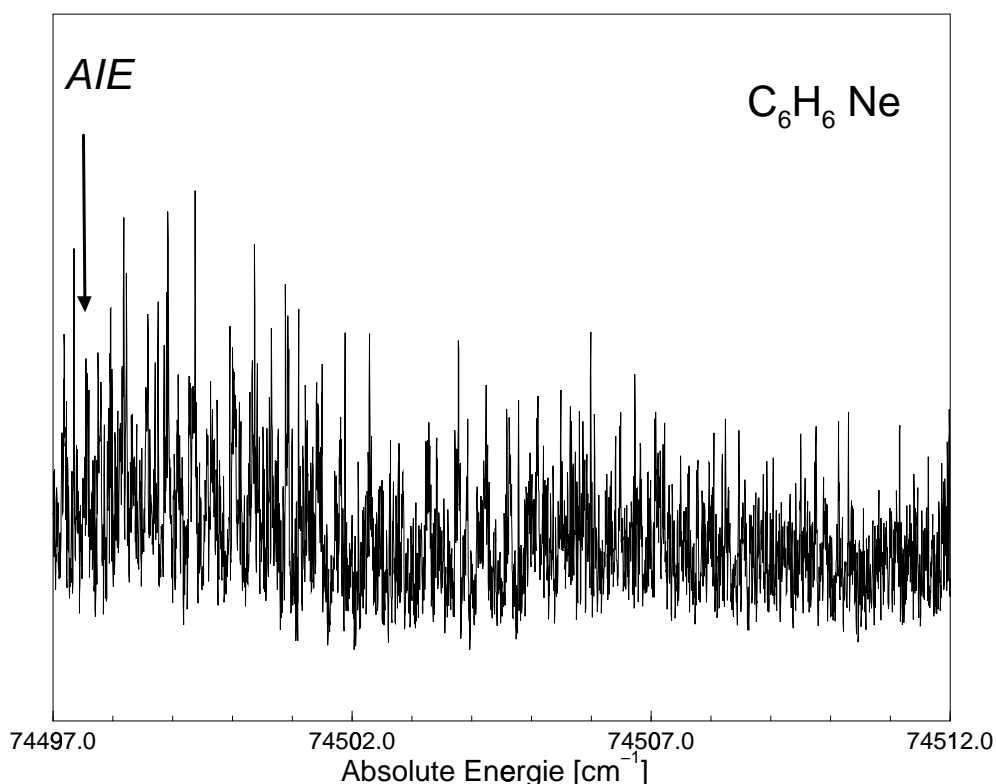


Abbildung 6.12: Rydbergspektrum von $C_6H_6 \cdot Ne$ im Bereich der van der Waals-Schwingungen. Deutlich sichtbar ist auch oberhalb des AIE in Benzol-Ne aufgelöstes Rydbergsignal vorhanden. Deutlich ist die extrem dichte Struktur in diesem Bereich.

6.8 Linienbreiten der Rydbergübergänge

In den Experimenten dieser Arbeit ist die spektrale Auflösung besser als 100 MHz und es ist somit möglich, die Linienbreiten der Rydbergübergänge zu bestimmen. Die beobachtete Breite der Übergänge in hohe Rydbergzustände in den Messungen zu Gerüstschwingungen des Benzolchromophors in den Benzol-Edelgas Clustern beträgt 750 MHz. Die Wechselwirkung der hochangeregten Rydbergelektronen mit ihrem kationischen Kerngerüst ist so gering, daß die Lebensdauer dieser Zustände im μs -Bereich liegt und sie sogar die Dissoziation ihrer Cluster-Kerne überstehen. Die Lebensdauer der Rydbergzustände trägt somit nicht zu den beobachteten Linienbreiten bei.

Es verbleiben daher zwei Mechanismen, die für die beobachteten Linienbreiten in den Rydbergspektren verantwortlich gemacht werden können:

- Starkverbreiterung der Rydbergzustände in elektrischen Streufeldern

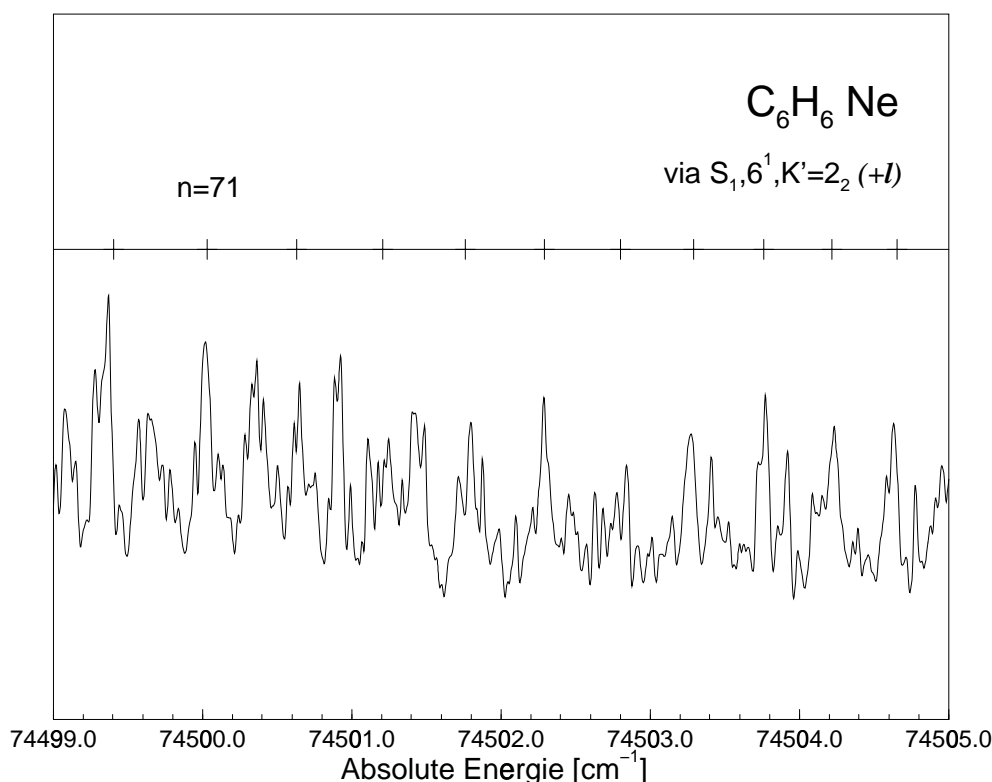


Abbildung 6.13: Detailansicht des Spektroms aus Abb. 6.12. Zu erkennen ist eine stärkere Rydbergserie, die zu einer Ionisationsenergie 24.3 cm^{-1} oberhalb der AIE konvergiert und einer van der Waals-Schwingung des Clusters zugeordnet werden muß.

- Lebensdauer der Rumpfzustände, d.h. der mit der elektronischen Anregung zusätzlich angeregten Gerüstschwingungen

Die beobachtete minimale Peakbreite der Rydbergzustände in den gemessenen Spektren beträgt bis auf wenige Ausnahmen etwa 750 MHz. Dies gilt für den kationischen Schwingungsgrundzustand genauso wie für angeregte Gerüstschwingungen im Bereich bis 1300 cm^{-1} oberhalb der AIE und zwar sowohl für das Benzolmonomer, wie für die Cluster mit Ne und Ar. Die Peakbreite nimmt dabei in den einzelnen Spektren mit n zu. Entsprechend den Diskussionen in Kap. 2.2.2 und 3.4.1 ist die beobachtete Linienverbreiterung der Rydbergzustände daher einer Starkverbreiterung im elektrischen Streufeld der Apparatur zuzuschreiben.

Auch wenn die beobachtete Linienbreite dem Starkeffekt zugeschrieben werden muß, so legt sie dennoch eine untere Grenze für die Lebensdauer der angeregten Gerüstschwingungen fest. Ausgehend von einer Auflösung des Experiments von $< 100 \text{ MHz}$ und einer gemessenen Linienbreite von $\approx 750 \text{ MHz}$ wären Verbreiterungen der Übergänge durch Lebensdauerereffekte von etwa

200 MHz detektierbar. Da eine solche Verbreiterung in den meisten Fällen nicht beobachtet wird, legt dies die untere Grenze der Lebensdauer des Clusterrumpfes auf etwa 2 ns fest. Eine obere Grenze der Lebensdauer ergibt sich aus der Tatsache, daß die angeregten Rydbergzustände nach einer Verzögerungszeit von 4 μ s bereits im Kanal der Benzol⁺ Fragmente nachgewiesen werden. Ähnliche Ergebnisse konnten für neutrale Aromat-Edelgas Cluster gefunden werden [251, 252], die eine noch geringerer Bindungsenergie aufweisen.

6.9 Dissoziationsenergetik und -dynamik der Benzol-Edelgas Cluster

Prozesse, die nach der Anregung intramolekularer Gerüstschwingungen eines Clusterbestandteils auftreten können, umfassen die intramolekulare Schwingungsumverteilung (*Intramolecular Vibrational Redistribution – IVR*), die intermolekulare Schwingungsumverteilung zwischen Gerüstschwingungsmoden des Chromophors und intermolekularen van der Waals Schwingungsmoden (*Intermolecular Vibrational Redistribution – ICVR*) und eine Schwingungs-Prädissoziation (*Vibrational Predissociation – VP*) [238, 239]. Eine VP wird dabei möglich, wenn die Schwingungsenergie die Dissoziationsenergie des Clusters übersteigt. Optisch anregbar sind die Zustände, die Oszillatorstärke besitzen: In einem Cluster mit einer geringen Rotations- und Vibrationstemperatur werden dies kohärente Überlagerungen von Eigenzuständen sein, die Chromophor-Schwingungsmoden, aber keine Beiträge von van der Waals-Schwingungsmoden enthalten. IVR und ICVR stellen die Dephasierung bzw. zeitliche Entwicklung der optisch angeregten Zustände in niedrigere Gerüstschwingungsmoden und van der Waals-Schwingungsmoden mit derselben Gesamtenergie dar. Übersteigt die Energie in einer van der Waals-Schwingungsmode, die die Dissoziationskoordinate umfaßt, die Dissoziationsenergie des Komplexes, so kann VP stattfinden. Obwohl IVR/ICVR und VP parallel ablaufen können, schlagen die meisten Autoren einen sequentiellen Prozeß vor, in dem IVR/ICVR einer VP vorausgeht [251–256]. Im Falle der Benzol⁺-Edelgas-Cluster werden IVR und ICVR im Energiebereich bis 1300 cm⁻¹ Schwingungsüberschußenergie nicht als getrennte Prozesse behandelt, da in den meisten der beobachteten Übergänge nur ein Quant einer Gerüstschwingungsmode angeregt wird. Sobald die Schwingungsenergie in den van der Waals-Moden erscheint, kann eine VP stattfinden. Abb. 6.14 illustriert den angenommenen sequentiellen Prozeß, der nach der selektiven Anregung einer Gerüstschwingungsmode oberhalb der Dissoziationsschwelle der kationischen Cluster zu einer IVR gefolgt von der VP führt.

Eine VP kann in Rechnungen, die auf einem eingeschränkten *RRKM*²-Mechanismus [257] basieren, behandelt werden [255]. In diesem Zusammenhang bedeutet *eingeschränkt*, daß die *RRKM*-

²Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus

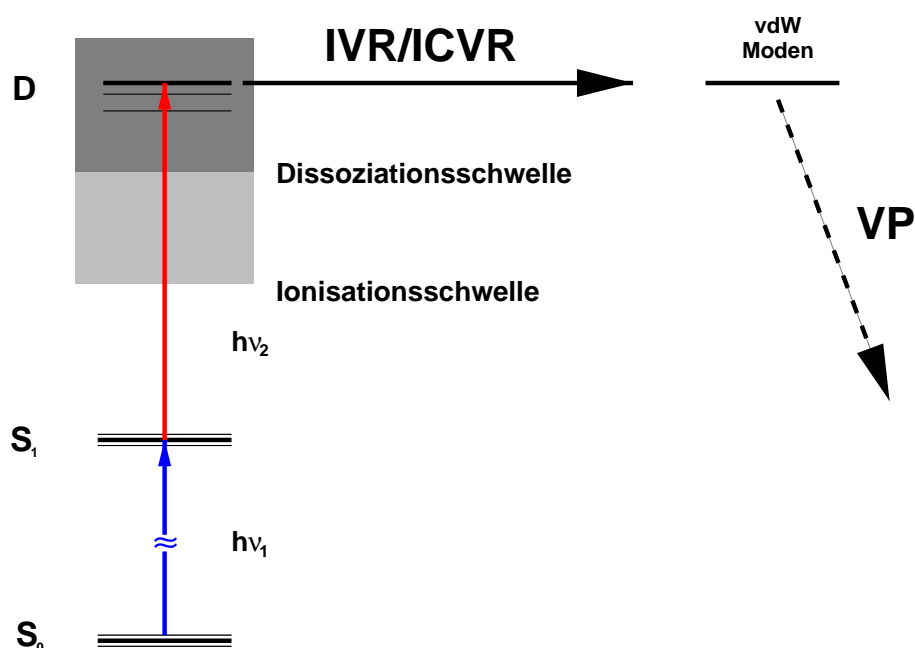


Abbildung 6.14: Schematische Darstellung des zugrundeliegenden sequentiellen Prozesses bei der Dissoziation kationischer Cluster nach der selektiven Anregung einer Gerüstschwingung des Benzolchromophors oberhalb der Dissoziationsschwelle

Rechnung auf den Phasenraum der van der Waals-Schwingungsmoden eingeschränkt wird. Im Gegensatz zu diesem reinen statistischen Modell wurde von einer ausgeprägten Modenselektivität von sowohl der IVR als auch der VP berichtet [255, 258].

Für neutrale Benzol-Edelgas-Cluster sind einige theoretische Daten auf dem *ab initio* Niveau vorhanden [256, 259–263]. Für die kationischen Spezies fehlen solche Informationen bisher, da keine van der Waals Potentialflächen verfügbar sind. Die folgende Diskussion kann sich daher nur auf semiklassische und statistische Abschätzungen stützen.

In der IVR spielen Fermi-Resonanzen eine wichtige Rolle bei der Kopplung einiger weniger, dicht liegender van der Waals Schwingungsmoden an bestimmte Gerüstschwingungsmoden des Cluster-Chromophors [264]. Eine Kopplung intra- und intermolekularer Schwingungsmoden findet statt, wenn die beteiligten Schwingungsmoden dieselbe Symmetrie besitzen. Jedoch erfordert die Kopplung von Gerüstschwingungs- an van der Waals-Moden zusätzlich eine Komponente der intramolekularen Schwingungsbewegung in der Richtung der van der Waals Bindung. Im Falle der Benzol⁺-Edelgas Cluster, in denen sich das Edelgasatom mittig über dem Benzolring befindet (siehe Kap. 5), würde dies bedeuten, daß lediglich Gerüstschwingungsmoden, die eine Bewegung der an der Schwingung beteiligten Atome aus der Ebene des Benzolringes heraus beinhalten, effektiv an van der Waals-Schwingungsmoden koppeln sollten. Allerdings

können sich auch in den Gerüstschwingungsmoden, die lediglich Bewegungen in der Ringebeine beinhalten, deutliche Änderungen in der Polarisierbarkeit des Benzolringes, des Quadrupolmomentes und andere Multipolmomente ergeben [264]. Dies führt zu einer Modulation des van der Waals-Potentials und in der Folge können auch diese Gerüstschwingungsmoden effektiv an van der Waals-Schwingungsmoden koppeln, vorausgesetzt, sie besitzen dieselbe Symmetrie. Dieser Sachverhalt ist in dieser Arbeit von einiger Bedeutung, spielen doch Schwingungsmoden, die eine Bewegung der Atome aus der Ringebeine heraus enthalten, in den UV-Doppelresonanzspektren der Cluster eine geringere Rolle da alle hier untersuchten Schwingungsmoden *in-plane*-Moden darstellen.

Die Kopplung von Gerüstschwingungsmoden an van der Waals-Schwingungsmoden äußert sich in einer kleinen Verschiebung der Schwingungsfrequenz der Gerüstmoden, die in erster Ordnung Störungstheorie bestimmt werden kann [264]. Für Gerüstschwingungen, die Bewegungen aus der Ringebeine heraus enthalten, ist diese Verschiebung proportional zu $1/E(\nu_i)$ und ν_i , der Schwingungsquantenzahl der Schwingung ν_i . Bei dem Vergleich der Frequenzverschiebungen verschiedener Gerüstschwingungsmoden muß allerdings beachtet werden, daß die Verschiebung stark von der Komponente der jeweiligen Gerüstschwingung abhängt, die eine Bewegung in Richtung des Edelgasatoms beinhaltet. Damit ist diese Frequenzverschiebung ebenfalls stark modenselektiv [264].

Durch die hohe erreichte Auflösung wurde es in den Experimenten dieser Arbeit möglich, diese Frequenzverschiebungen für $C_6H_6^+ \cdot Ne$ und $C_6H_6^+ \cdot Ar$ mit einer Genauigkeit von 0.08 cm^{-1} zu bestimmen. Die ermittelten Werte für die 1^1 und $6^1(j = \pm \frac{1}{2})$ Gerüstschwingungen sind in Tab. 6.4 zusammengefaßt. Der zu erwartende generelle Trend eines Abnehmens der Frequenzverschiebung mit zunehmender Energie (siehe oben) der einfach angeregten Schwingungsmoden ist in den Werten aus Tab. 6.4 gut zu erkennen, auch wenn jeweils nur zwei Schwingungsmoden eine zu kleine Datenbasis darstellen. Die für das $Benzol^+ \cdot Ar$ gegenüber dem $Benzol^+ \cdot Ne$ Clusterkation jeweils betragsmäßig größere Frequenzverschiebung steht dabei in Übereinstimmung mit dem Modell von EWING [264]: Die größere Tiefe und Steigung des Potentials führt zu einer Vergrößerung der Frequenzverschiebung im $Benzol^+ \cdot Ar$ Clusterkation.

Zum Vergleich sind in Tab. 6.4 die bekannten Werte der Schwingungsfrequenzen und deren Verschiebung gegenüber den Schwingungsfrequenzen im Monomer für die neutralen Cluster im S_1 Zustand angegeben. Da der elektronische Ursprung S_1 der neutralen Spezies in UV-Experimenten nicht zugänglich ist, kann lediglich für die 1^1 Schwingungsmoden ein genauerer Wert angegeben werden. Dieser kann aus der Verschiebung der Ursprünge der 6^1 Schwingungsbande und der $6^1 1^1$ Kombinationsbande abgeleitet werden [148]. Die genauesten, verfügbaren Angaben der Schwingungsfrequenz der 6^1 Bande entstammen der Messung der jeweiligen 6_1^0 *hot band* [152]. An dieser Stelle muß allerdings noch einmal darauf hingewiesen werden, daß die Schwingungsspektren der neutralen Spezies kaum mit denen der entsprechenden Kationen ver-

glichen werden können. Durch den im Kation wirksamen Jahn-Teller-Effekt verändert sich das Schwingungsspektrum deutlich und gerade die Komponenten der Jahn-Teller-aufgespaltenen 6^1 Bande im Kation weisen einen Unterschied der Schwingungsfrequenzen um fast den Faktor 2 auf.

Die Dichte der van der Waals Schwingungen im hier interessanten Bereich von etwa 400 cm^{-1} bis 1300 cm^{-1} Schwingungsüberschußenergie stellt sicher, daß immer wenigstens ein van der Waals-Zustand nahe genug liegt, um eine Kopplung der Gerüstschwingungsmoden an die van der Waals-Moden sicherzustellen. Van der Waals-Schwingungen in dem $\text{Benzol}^+\cdot\text{Ar}$ Clusterkationen wurden von KRAUSE [172] mit der MATI-Spektroskopie untersucht. Das MATI-Spektrum weist dabei im Bereich bis 100 cm^{-1} über dem *AIE* Schwingungsbanden bei 23 cm^{-1} , 30 cm^{-1} , 48 cm^{-1} und 66 cm^{-1} auf, die van der Waals-Schwingungen zugeordnet wurden. Die Zuordnungen zu der möglichen Streckschwingungsmoden und den zwei Biegeschwingungsmoden ist dabei noch nicht vollständig geklärt. Als sicher gilt jedoch die Zuordnung der Mode bei 48 cm^{-1} als einfach angeregte Streckschwingung [250]. Über die van der Waals-Schwingungen im $\text{Benzol}^+\cdot\text{Ne}$ Clusterkation ist dagegen bisher wenig bekannt. In dieser Arbeit konnte erstmals eine van der Waals-Schwingungsmoden bei 23.4 cm^{-1} gefunden werden, die mit hoher Wahrscheinlichkeit der einfach angeregten Streckschwingung zugeordnet werden kann (siehe Kap. 6.7). Die Änderung der van der Waals-Streckschwingungsfrequenz ist dabei im Bild einer einfachen Kraftkonstanten-Rechnung nicht alleine durch den Massenunterschied von Ar und Ne zu erklären. Die Bindungsenergie des Benzol-Ne Clusters im neutralen Cluster wurde dagegen von COLE ET AL. [265] als um den Faktor 2 kleiner als im Benzol-Ar Cluster abgeschätzt. Durch das flachere intermolekulare Potential, verursacht durch die um den Faktor 4 geringere Polarisierbarkeit des Ne-Atoms (siehe Tab. 5.14), erwartet man dennoch niedrigere Frequenzen der Fundamentalen der van der Waals-Schwingungen in $\text{Benzol}^+\cdot\text{Ne}$ Clusterkation und damit eine höhere Schwingungsdichte im relevanten Energiebereich. Für beide kationischen Cluster ist allerdings im niederen Energiebereich unter 1300 cm^{-1} keine sehr glatte Verteilung der Schwingungsdichte zu erwarten und damit ein modenspezifisches Verhalten der IVR.

Mit Hilfe der aufgelösten Rydbergspektren aus Kap. 6.4 bis 6.6 kann eine untere Grenze der Zeitskala für die Dissoziation der Clusterkationen von etwa 2 ns angegeben werden. Damit ist die IVR-Rate aus den untersuchten Gerüstschwingungsmoden als klein anzusetzen. Eine Ausnahme stellen hier die Gerüstschwingungsmoden 1^1 und 1^16^1 in dem perdeutierten d^6 - $\text{Benzol}^+\cdot\text{Ar}$ Cluster dar. Das verbreiterte, nicht mehr auflösbare Rydbergspektrum ist in diesen Fällen einer schnellen IVR zuzuordnen. Dies führt dabei in der Folge zu einer effizienten Dissoziation des Clusters.

Der Zusammenhang zwischen einer Bandenverschiebung und der IVR-Rate wurde von WEBER und RICE [252] folgendermaßen postuliert: Eine große Bandenverschiebung gilt als ein Zeichen einer starken Modulation des van der Waals-Potentials durch die Gerüstschwingungen. Diese

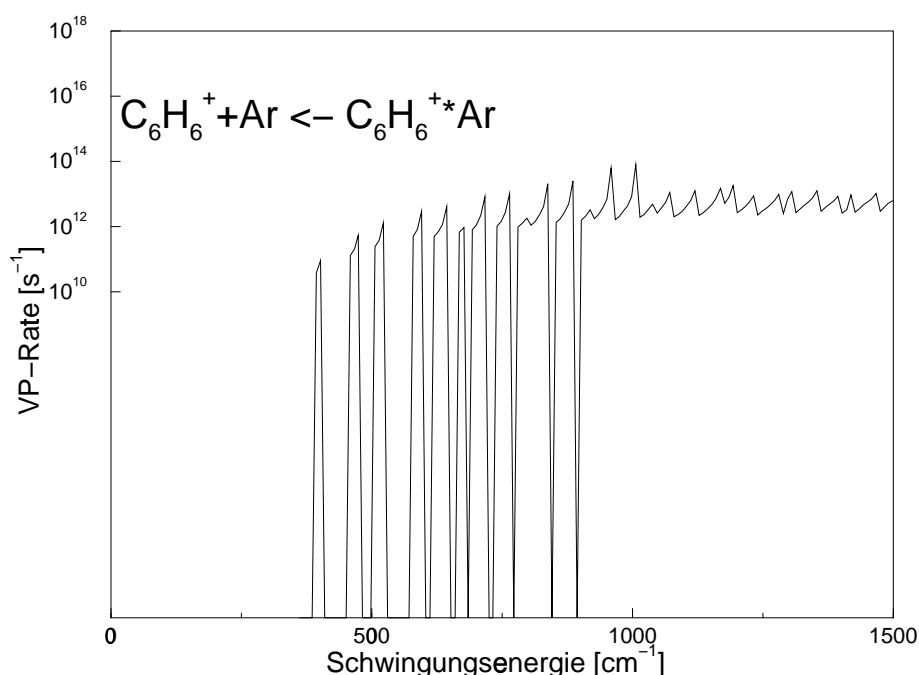


Abbildung 6.15: Vibrations-Prädissoziations-Rate des Benzol⁺·Ar Clusterkations in einer Abschätzung im Rahmen der eingeschränkten RRKM-Theorie.

Modulation induziert dabei effektiv Schwingungsrelaxationsprozesse. Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die beobachteten Bandenverschiebungen auch im Vergleich mit den bekannten Verschiebungen in kleinen dreiatomigen van der Waals Clustern [266] sehr klein sind. Damit ist die Kopplungsstärke zwischen den optisch angeregten Gerüstschwingungen und den van der Waals-Moden und damit die IVR-Rate als relativ klein anzusehen.

Die Rate der bei der Clusterdissoziation der IVR folgenden Vibrationsprädissoziation (VP) kann mittels einer eingeschränkten RRKM-Rechnung (siehe oben) abgeschätzt werden [253]. Die van der Waals-Moden koppeln untereinander durch die starke Anharmonizität und Rotations-Vibrations-Wechselwirkungen sehr effektiv. Auch sind die Schwingungsfrequenzen in einem deutlich anderen Bereich im Vergleich zu den Gerüstschwingungsmoden. Die IVR innerhalb des Phasenraumes der van der Waals-Moden ist daher als sehr viel schneller anzunehmen als die IVR im Phasenraum der Gerüstschwingungsmoden. Dies rechtfertigt die Verwendung einer auf den Phasenraum der van der Waals-Schwingungsmoden eingeschränkten RRKM-Rechnung, um die Raten der VP abzuschätzen. Sobald eine IVR zwischen den Gerüstschwingungsmoden und den van der Waals-Schwingungen einsetzt, ist ein zunehmender Betrag der Schwingungsenergie in den van der Waals Schwingungen zu finden. Erreicht die Energie in den van der Waals-Moden die Dissoziationsenergie des Clusters, so kann VP auftreten. Die Dichte der van der Waals-Schwingungen wird in den im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen RRKM-Rechnungen mit

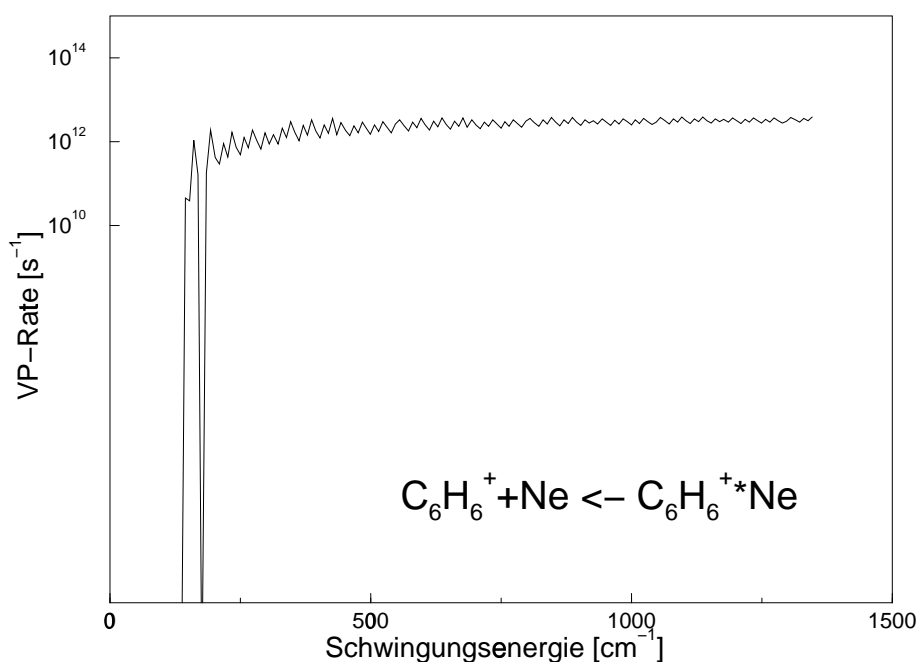


Abbildung 6.16: Vibrations-Prädissoziations-Rate des Benzol⁺·Ne Clusterkations in einer Abschätzung im Rahmen der eingeschränkten RRKM-Theorie. Dabei wurden von der Waals-Schwingungen bei 10 cm⁻¹ und 23 cm⁻¹ angenommen (siehe Text).

einem Beyer-Swinehart-Algorithmus [267] bestimmt. Nahe der Dissoziationsschwelle kommt es zu Fluktuationen der so bestimmten Dissoziationsrate, da die Zustandsdichte hier noch recht gering ist. Anschaulich wird dies in Abb. 6.16 und 6.15, in denen die abgeschätzten VP-Raten für das Benzol⁺·Ne bzw. das Benzol⁺·Ne Clusterkation in Abhängigkeit der Überschußenergie im Bereich bis 1500 cm⁻¹ aufgetragen sind. Die mittleren Ratenkonstanten der VP liegen für Benzol⁺·Ar und für Benzol⁺·Ne bei $k \approx 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Für das Benzol⁺·Ne Clusterkation wurden dabei von der Waals-Schwingungsfrequenzen der Fundamentalen von 23 cm⁻¹ (siehe Kap. 6.7) und 10 cm⁻¹ angenommen.

Diese Abschätzungen führen zu dazu, daß der ratenbestimmenden Schritt der Dissoziation der Benzol⁺·Edelgas-Cluster in der IVR und nicht in der VP zu sehen ist. Die Effektivität der IVR ist dabei in den meisten der beobachteten Gerüstschwingungsmoden recht gering und erklärt damit den experimentell bestimmten Rahmen der Zeitkonstante für die Dissoziation, der klein ist und von 2 ns bis 4 μs reicht. Eine Ausnahme stellen dabei die Gerüstschwingungsmoden 1¹ und 1¹6¹ im perdeutierten d⁶-Benzol⁺·Ar Clusterkation dar: Hier ist die beobachtete Verbreiterung der Rydbergspektren mit hoher Wahrscheinlichkeit einer effektiven IVR durch eine zufällige Resonanz zwischen inter- und intramolekularen Schwingungen zuzuschreiben, die zu einer effektiven Kopplung der optisch anregbaren Gerüstschwingungsmoden zu den optisch dunklen, dissoziati-

ven van der Waals-Schwingungsmoden führt.

6.10 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, daß individuelle hohe Rydbergzustände im Benzolmolekül und in Benzol·Ne und Benzol·Ar Clustern im Bereich bis knapp 1300 cm^{-1} oberhalb der adiabatischen Ionisationsenergie aufgelöst werden können. Dabei überleben die Rydbergzustände selbst die Dissoziation ihres kationischen Molekülrumpfs ohne dabei den detektierbaren n -Bereich ($50 \lesssim n \lesssim 120$) zu verlassen und können im Massenkanal des Benzolchromophors als Fragment nachgewiesen werden. Diese Arbeit erweitert die Aussagen von KRAUSE [250] mit nicht aufgelösten Bündeln von Rydbergzuständen und zeigt, daß die Rydbergzustände im Bereich $40 \lesssim n \lesssim 100$ nach der Dissoziation ihre Schärfe behalten. Mit der hohen Auflösung des vorliegenden Experiments konnten sehr präzise Werte für die Schwingungsfrequenzen der totalsymmetrischen Gerüstschwingungsmoden des Benzolkations im Monomer und in den van der Waals-Clustern mit Ne und Ar mit einer Genauigkeit von 0.06 cm^{-1} bestimmt werden. Die so meßbaren Verschiebungen dieser Schwingungsfrequenzen durch die Komplexbildung spiegeln dabei die Kopplung der angeregten Gerüstschwingungsmoden an die optisch nicht aktiven, dissoziativen van der Waals-Moden wieder. Aus den beobachteten Linienbreiten der Rydbergübergänge und der Tatsache, daß nach der verwendeten Verzögerungszeit von $4\text{ }\mu\text{s}$ der gepulsten Feldionisation das Signal der Cluster auf der Fragmentmasse des Benzolkations erscheint, kann die Zerfallszeit der Cluster auf den Zeitbereich zwischen 2 ns und $4\text{ }\mu\text{s}$ eingegrenzt werden. Der Dissoziationsprozeß wird im Bild einer, der intermolekularen Schwingungsrelaxation (IVR/ICVR) folgenden Vibrations-Prädissoziation (VP) diskutiert. Die Abschätzung der VP-Raten durch ein statistisches Modell im Rahmen einer eingeschränkten RRKM-Rechnung deutet auf eine langsame Umverteilung der Energie in den Phasenraum der van der Waals-Schwingungen als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hin. Eine Ausnahme bilden die untersuchten 1^1 und 1^16^1 Gerüstschwingungen im perdeutierten d_6 -Benzol $^+$ ·Ar Clusterkation. Hier wird die in den Spektren beobachtete Verbreiterung der Rydbergpeaks einer schnellen Dynamik der gleichzeitig angeregten Schwingungsmoden durch zufällige Resonanz mit optisch nicht aktiven, dissoziativen van der Waals-Moden zugeschrieben.

Die hohen Rydbergzustände scheinen bei der Dissoziation ihrer Ionenrümpfe lediglich eine Zuschauerfunktion zu erfüllen. Nicht geklärt werden konnte in den vorgestellten Experimenten, ob die Rydbergelektronen wirklich im ursprünglich angeregten n -Zustand verbleiben oder ob eine geringfügige Änderung der n -Quantenzahl erfolgt. Ihr Nachweis durch die um $4\text{ }\mu\text{s}$ verzögerte Feldionisation belegt, daß sie in dem detektierbaren n Bereich verbleiben. Durch eine selektive Feldionisation ließe sich dieser Bereich weiter einengen und die Kopplungen der Rydbergzustände an den Clusterrumpf in diesem Energiebereich genauer untersuchen.

Kapitel 7

UV Spektroskopie von Starkzuständen in polaren Molekülen: Benzotrinitril

7.1 Einführung

Die Untersuchung von Ladungstransferprozessen (*Charge Transfer* – CT) in der Photochemie ist ein sehr aktuelles Gebiet, das in der physikalischen Chemie und Biochemie zunehmende Bedeutung besitzt [268]. Durch Photoanregung kann in Molekülen und Komplexen ein ladungsgetrennter Zustand besetzt werden. So getrennte Ladungen können chemische Reaktionen auslösen oder in biologischen Vorgängen zum Informationstransport genutzt werden [269]. Weitere Anwendungen liegen in der molekularen Elektronik (*molecular wires*) [270]. Ladungsgetrennte Zustände zeichnen sich durch eine deutliche Veränderung der Polarität, d.h. zum Beispiel einer Vergrößerung des Dipolmoments durch die optische Anregung aus ([271] und Refs. darin).

Zu den Systemen, in denen das Auftreten eines CT-Prozesses nach elektronischer Anregung vermutet wird, gehören verschiedene Benzotrinitrilderivate, die intensiv auf Anzeichen einer Ladungstrennung im ersten elektronisch angeregten Zustand S_1 untersucht wurden. Auslöser für diese Untersuchungen war die Beobachtung einer dualen Fluoreszenz nach elektronischer Anregung von 4-Dimethylaminobenzotrinitril (4-DMABN) in verschiedenen polaren Lösungsmitteln von LIPPERT ET AL. [272]. Neben der normalen Fluoreszenz aus dem S_1 Zustand von 4-DMABN beobachteten sie dabei einen rotverschobenen breiten Anteil, der zunächst Lösungsmittelleffekten zugeschrieben wurde. Spätere Rechnungen wiesen allerdings auf eine im S_1 Zustand energetisch bevorzugte Struktur hin, in der durch die Verdrillung der Methylgruppen (*Twisted Intramolecular Charge Transfer* – TICT) ein intramolekularer CT-Zustand besetzt wird [271]. Ein alternatives Modell wurde von ZACHARIASSE und Mitarbeitern [273–275] vorgeschlagen, in dem sich die Struktur des 4-DMABN von einer pyramidalen Konfiguration im Grundzustand zu

einer planaren Konfiguration im S_1 ändert (*Planarity Induced Charge Transfer* – PICT). Induzierend wirkt hier die vibronische Kopplung der energetisch nahe beieinander liegenden S_1 und S_2 Zustände durch die Amino-Inversions-Mode. SOBOLEWSKI und DOMCKE [276, 277] schlugen einen weiteren Mechanismus vor, der die beobachtete duale Fluoreszenz erklären soll: Eine Stabilisation der Energie wird durch eine Rehybridisierung von sp zu sp^2 im Kohlenstoffatom der Cyano-Gruppe erreicht. Die zusätzliche Ladung entstammt dabei dem aromatischen Ring. Dieser Vorgang wird als Ladungstransfer durch Rehybridisierung (*Rehybridization by Intramolecular Charge Transfer* – RICT) bezeichnet und konnte in Rechnungen auf dem CASPT2/DZP-Niveau einen CT in den Molekülen Benzonitril, 4-Aminobenzonitril (4-ABN) und 4-DMABN gut erklären. Die Koordinate im Molekül, die zu der Stabilisierung des CT-Zustandes führt, ist dabei eine Biegung der Cyano-Gruppe in der Ebene des Ringes. Dabei wird die Symmetrie des Benzonitrilmoleküls verringert, und es muß statt in der C_{2v} Symmetriegruppe nun in C_s beschrieben werden. Im Gegensatz zu den beiden erstgenannten Mechanismen (TICT und PICT), erklärt der RICT-Mechanismus einen CT-Zustand auch in Benzonitril, dem Grundbaustein der diskutierten Derivat-Familie.

Fluoreszenzanregungsspektren und die dispergierte Fluoreszenz von isolierten Benzonitril und *p*-Tolunitril im Molekularstrahl wurden von MORDZINSKI ET AL. [278] gemessen. Dabei wurde analog zum 4-DMABN von einer dualen Fluoreszenz nach Anregung in verschiedene Schwingungsbanden des S_1 Zustandes berichtet. Das dispergierte Fluoreszenzsignal wies dabei neben scharfen Linien auch einen breiten rotverschobenen Untergrund auf. Die Beobachtung dieser dualen Fluoreszenz ist dabei konsistent mit einer Voraussage der Theorie, die das Auftreten der breiten rotverschobenen Fluoreszenz einer Kreuzung der Potentialflächen des lokal angeregten S_1 -Zustandes und eines RICT-Zustandes zuschreiben [276–278]. Dementsprechend ordnete man den breiten Untergrund der Fluoreszenz ebenfalls einem RICT-Zustand zu. Kürzlich wurde dieses Phänomen von SEKIYA und Mitarbeitern mit wesentlich höherer Auflösung der dispergierten Fluoreszenz untersucht [279]. Dabei stellte sich der breite Untergrund in den Messungen von MORDZINSKI ET AL. als eine dichte Struktur scharfer Zustände heraus, die nach der Meinung der Autoren daher nicht von der Emission aus einem RICT-Zustand herrühren könne [279].

Ein deutlicher Hinweis auf die Beimischungen von CT-Transferzuständen an lokale vibronische S_1 Zustände könnte ein deutlich erhöhtes Dipolmoment in diesen Zuständen sein. Größere Änderungen in der Polarität von Molekülen bei einer elektronischen Anregung wurden schon von FÖRSTER [280] im Jahre 1939 vorhergesagt und von MULLIKEN [281] in CT-Komplexen und von NAGAKURA ET AL. [282] in einer intramolekularen CT-Absorption beobachtet. Benzonitril besitzt schon im Grundzustand ein sehr großes Dipolmoment von 4.18 Debye [177]. Dipolmomente werden in der Mikrowellenspektroskopie routinemäßig aus der Aufspaltung der Rotationszustände in einem externen elektrischen Feld bestimmt [48, 49]. Ein äußeres elektrisches Feld stellt für den rotatorischen Anteil des Hamiltonoperators nur eine kleine Störung dar. Daher liegen die beobachteten Aufspaltungen der Rotationszustände im allgemeinen im kHz-Bereich.

Aus diesem Grunde ist die Bestimmung der Starkaufspaltung in äußeren elektrischen Feldern in der hochaufgelösten UV-Spektroskopie ungleich schwieriger, da sich die Auflösung solcher Experimenten im Bereich ab etwa 10 MHz bewegt. In der Literatur sind daher nur sehr wenige Ergebnisse derartiger Messungen bekannt. Kürzlich konnte beispielsweise die Starkaufspaltung der Rotationszustände von Benzol im S_1 Zustand in elektrischen Feldern bis 22 kV/cm durch das im externen Feld induzierte Dipolmoment gemessen und daraus die Polarisierbarkeit im S_1 Zustand bestimmt werden [283].

Am Benzonitril wurden von HUANG und LOMBARDI [284] Starkaufspaltungen von Rotationszuständen verschiedener Schwingungsbanden im elektronischen S_1 Zustand in Absorptionmessungen in der Gaszelle bei Raumtemperatur untersucht. Die Messungen sind dabei im ruhenden Gas Doppler-limitiert und aufgrund der hohen Rotationstemperatur sind nur hochangeregte Rotationszustände auflösbar. Dabei konnten die Autoren einen meßbaren Effekt nur im vibronischen Ursprung $S_1, 0^0$ bei Feldstärken ab 0.5 kV/cm nachweisen. Die dabei gemessenen Starkaufspaltungen waren nicht mit einem festen Dipolmoment des Moleküls im angeregten Zustand S_1 zu erklären. Messungen an Schwingungsbanden bei 520.0 cm^{-1} , 938.0 cm^{-1} und 1180.0 cm^{-1} ergaben einen deutlich schwächeren Effekt. Die Autoren zogen daraus den Schluß, daß es sich hier um eine selektive Kopplung von Rotationszuständen des optisch aktiven $S_1, 0^0$ Zustandes an Rotationszustände eines optisch nicht aktiven Hintergrundzustandes handelt. Neben der Tatsache, daß eine solche zufällige Resonanz mit einem geforderten Abstand der wechselwirkenden Zustände von etwa $0.01(1)\text{ cm}^{-1}$ eher als sehr unwahrscheinlich gelten muß, wurden für die postulierten Kopplungen Dipolmomente der beteiligten Zustände von 1 Debye für den gestörten Zustand $S_1, 0^0$ und 1.4 Debye für den einkoppelnden Zustand bestimmt. Angesichts des bekannten Dipolmoments im elektronischen Grundzustand von über 4 Debye erscheinen diese Annahmen im heutigen Bild als nicht realistisch.

Ab initio Rechnungen zur Bestimmung der Energien und Dipolmomente verschiedener elektronischer Zustände auf dem CASSCF/CASPT2 Niveau von Benzonitril wurden von SOBOLEWSKI und DOMCKE [276] im Rahmen der Untersuchungen zur RICT-Theorie (siehe oben) durchgeführt. Für das Benzonitrilmolekül mit einer Geometrie, die in der C_{2v} Punktgruppe beschrieben werden kann, ergaben sich dabei Dipolmomente von 4.26 Debye für den elektronischen Grundzustand und 4.20 Debye für den S_1 Zustand. Der ermittelte Wert für den Grundzustand ist dabei in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert (4.18 Debye). Das Dipolmoment für einen postulierten RICT-Zustand, der nach einer Biegung der Cyano-Gruppe in der Ebene des Ringes nurmehr in der C_s Punktgruppe beschrieben werden kann, wird dagegen mit 8.06 Debye im S_1A'' Zustand als wesentlich größer vorausgesagt.

Im vierten Teil dieses Kapitels werden erste Ergebnisse zu Starkeffektmessungen in einem äußeren elektrischen Feld bis zu 700 V/cm vorgestellt, die eine Abschätzung der Änderung des Dipolmoments beim $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang in Benzonitril erlauben. Im Gegensatz zu Messungen

bei Raumtemperatur können dabei auch niedrige Rotationszustände aufgelöst werden, die einen klareren und betragsmäßig stärkeren Starkeffekt zeigen sollten.

7.2 Starkeffekt im Rotationspektrum asymmetrischer Rotoren

Als Starkeffekt wird die Änderungen im Spektrum eines Systems bezeichnet, wenn dieses einem äußeren elektrischen Feld ausgesetzt wird. Die Auswirkungen eines externen elektrischen Feldes auf hohe Rydbergzustände wurden in Kap. 3.4 diskutiert. Für das Rotationspektrum eines polaren Moleküls in einem äußeren elektrischen Feld werden ebenfalls Änderungen erwartet, da durch das elektrische Feld ein Drehmoment auf das Dipolmoment des Moleküls ausgeübt wird. Dabei wird die Rotation durch die Wechselwirkung beschleunigt, wenn das Dipolmoment in Richtung des Feldes orientiert ist und verlangsamt, wenn das Dipolmoment entgegen der Feldrichtung orientiert ist. Während sich das Dipolmoment im nicht rotierenden Molekül längs des Feldes ausrichtet, ist das Dipolmoment nach dieser einfachen Vorstellung im rotierenden Molekül meist entgegen der Feldrichtung ausgerichtet. Dadurch ergeben sich Änderungen der Rotationsenergie in Abhängigkeit der Rotationsquantenzahlen J und K (in symmetrischen Rotoren) und vor allem der Projektion M des Rotationsgesamtdrehimpulses J auf eine raumfeste Achse, die hier durch die Feldrichtung des externen elektrischen Feldes festgelegt wird.

Quantenmechanisch können die Änderungen der Rotationsenergie im Rahmen der Störungstheorie bestimmt werden [285]. Die Verschiebung der Energieniveaus ergibt sich somit in erster Ordnung zu

$$\Delta E_1 = - \int \Psi^* \mu F \cos\Theta \Psi dv. \quad (7.1)$$

Hier ist $-\mu F \cos\Theta$ die Energie des Dipolmoments im elektrischen Feld. Damit entspricht der Ausdruck in Gl. 7.1 gerade dem Produkt aus äußerem Feld und der z Komponente des elektrischen Dipolmatrixelements. Für einen symmetrischen Rotor ergibt sich dabei

$$\Delta E_1 = -\mu F \frac{MK}{J(J+1)}. \quad (7.2)$$

Für lineare Moleküle verschwindet der lineare Beitrag in F , da $K = 0$ ist. In zweiter Ordnung Störungstheorie werden durch die Störung verursachte, kleine Änderungen der Wellenfunktion des Moleküls berücksichtigt und die resultierende Energieverschiebung ergibt sich zu

$$\Delta E_2 = \sum_{n'} \frac{|\mu_{nn'}|^2 F^2}{E_n - E_{n'}}, \quad (7.3)$$

wobei E_n die Energie des ungestörten Zustandes und $E_{n'}$ die Energie aller anderen ungestörten Zustände bezeichnet. $\mu_{nn'}$ ist die z -Komponente des Dipolmatrixelements zwischen den Zuständen n und n' . In symmetrischen Rotoren sind lediglich die Matrixelemente zwischen Zuständen mit $J' = J$ oder $J' = J \pm 1$ (bei $M' = M$ und $K' = K$) von Null verschieden. Damit ergibt sich die Korrektur in 2. Ordnung Störungstheorie zu

$$\Delta E_2 = \frac{\mu^2 F^2}{2Bgh} \left[\frac{(J^2 - K^2)(J^2 - M^2)}{J^3(2J - 1)(2J + 1)} - \frac{8(J + 1)^2 - K^2}{(J + 1)^3(2J + 1)(2J + 3)} \right]. \quad (7.4)$$

Der Starkeffekt in erster Ordnung hebt dabei die $(2J + 1)$ -fache Entartung der Rotationszustände in M vollständig auf. Dabei bleibt der Schwerpunkt erhalten. Der Beitrag in 2. Ordnung führt durch die M^2 -Abhängigkeit zu einer echten Verschiebung der Zustände.

In asymmetrischen Rotoren liegen die Verhältnisse ungleich komplizierter. Die Starkeffekte in asymmetrischen Rotoren sind im allgemeinen von 2. Ordnung in F , da die K -Entartung schon in den ungestörten Zuständen aufgehoben ist. Oft können zufällig naheliegende Rotationszustände zu lokalen Effekten führen. Eine ausführliche Behandlung des Stark-Effektes in asymmetrischen Rotoren legten GOLDEN und WILSON [286] im Jahre 1948 vor. Für den Fall, daß zufällige Nahezu-Entartungen von Rotationszuständen keine Rolle spielen, kann die Energieverschiebung nach Gl. 7.3 bestimmt werden. Die Dipolmatrixelemente lassen sich dabei nur im Falle von fast-symmetrischen Rotoren in einfachen Ausdrücken angeben. In den anderen Fällen müssen sie numerisch bestimmt werden und liegen in tabellarischer Form vor [287]. Hierbei hilft, daß die Übergangs-Dipolmatrixelemente mit den Übergangsstärken der Rotationsübergänge in einem asymmetrischen Rotor zusammenhängen. Für ein Dipolmoment μ_x entlang einer Symmetrieachse des Moleküls gilt demnach:

$$\sum_M \sum_{M'} |\mu_{J\tau M, J'\tau' M'}|^2 = (2J + 1) \frac{|\mu_{ij}|^2}{3} = \frac{\mu_x^2}{3} S_{J\tau, J'\tau'}(\kappa). \quad (7.5)$$

Hierbei gilt $\tau = K_a - K_c$. κ ist der Asymmetrieparameter $\kappa = \frac{2b-a-c}{a-c}$. Die Übergangsstärken $^x S_{J\tau, J'\tau'}$ liegen tabelliert vor [288] oder können numerisch berechnet werden. Daraus ergeben sich die Energieverschiebungen der Rotationszustände im elektrischen Feld als Summe der Beiträge der Dipolmomente in Richtung der verschiedenen Hauptträgheitsachsen des Moleküls:

$$E_{J\tau M}^{(2)} = \sum_{i=a,b,c} \frac{\mu_i^2 F^2}{2J + 1} \sum_{\tau'} \left[\frac{J^2 - M^2}{J(2J - 1)} \frac{^i S_{J\tau, J-1\tau}}{E_{J\tau}^0 - E_{J-1\tau}^0} + \frac{M^2}{J(J + 1)} \frac{^i S_{J\tau, J\tau'}}{E_{J\tau}^0 - E_{J\tau'}^0} + \frac{(J + 1)^2 - M^2}{(J + 1)(2J + 3)} \frac{^i S_{J\tau, J+1\tau}}{E_{J\tau}^0 - E_{J+1\tau}^0} \right] \quad (7.6)$$

a , b und c bezeichnen hier die Richtungen der drei Hauptträgheitsachsen des Moleküls, $E_{J\tau}$ die ungestörten Energien der Rotationszustände im asymmetrischen Rotor und die Summation \sum'

erstreckt sich über alle Zustände mit Ausnahme von J_τ . Die Aufspaltung ist dabei quadratisch in der elektrischen Feldstärke F . Diese Energieeigenwerte besitzen die generelle Form:

$$E_{J_\tau M} = \frac{2\mu^2 F^2}{a + c} (A_{J_\tau}(\kappa, \alpha) + B_{J_\tau}(\kappa, \alpha) M^2). \quad (7.7)$$

Die Werte von $A_{J_\tau}(\kappa, \alpha)$, $B_{J_\tau}(\kappa, \alpha)$ wurden für alle Rotationszustände mit $J = 0, 1, 2$ von GOLDEN und WILSON [286] berechnet und tabelliert und können für eine Abschätzung der Energien der Starkzustände für diese J verwendet werden. Für $J \geq 3$ kann Gl. 7.6 mit tabellierten Werten für die Übergangsmatrixelemente ${}^i S_{J_\tau, J'_\tau}$ verwendet werden.

Die Auswahlregeln für M bei dem Übergang zwischen Starkzuständen lautet $\Delta M = 0$ für ein elektrisches Feld parallel zur Polarisation der anregenden Strahlung und $\Delta M = \pm 1$ für eine Feldrichtung senkrecht zur anregenden Strahlung. Da nach Gl. 7.7 M quadratisch eingeht, wird die Entartung in M bis auf Zustände mit gleichem $|M|$ aufgehoben. Im Falle paralleler Felder ($\Delta M = 0$) erwartet man für einen Übergang von $J'' = 1$ nach $J' = 2$ daher eine Aufspaltung in zwei Starkkomponenten.

Bei Berücksichtigung des Starkeffektes in dem Übergang $S_1, J'_\tau \leftarrow S_0, J''_\tau$ kommt es zu einer Aufspaltung durch die unterschiedlichen J_τ Zustände im Grund- und angeregten Zustand. Ändert sich bei dem elektronischen Übergang zusätzlich das Dipolmoment im angeregten Zustand gegenüber dem Grundzustand, so ist eine Modifikation der Aufspaltung zu erwarten. Die Aufspaltung beträgt nach Gl. 7.7 dabei im Falle paralleler Felder

$$\begin{aligned} \Delta\nu = 2F^2 & \left[\frac{\mu'^2}{a' + c'} A_{J'_\tau}(\kappa', \alpha') - \frac{\mu''^2}{a'' + c''} A_{J''_\tau}(\kappa'', \alpha'') \right. \\ & \left. + M^2 \left(\frac{\mu'^2}{a' + c'} B_{J'_\tau}(\kappa', \alpha') - \frac{\mu''^2}{a'' + c''} B_{J''_\tau}(\kappa'', \alpha'') \right) \right]. \quad (7.8) \end{aligned}$$

Die einfach und doppelt gestrichenen Größen beziehen sich dabei jeweils auf den angeregten bzw. Grundzustand.

7.3 Rotationsaufgelöste Messungen verschiedener Schwingungsbanden von Benzonitril im S_1 Zustand

Das Schwingungsspektrum von Benzonitril im elektronischen S_1 Zustand wurde erstmals von TIN TAN und THISLETHWAITE [289, 290] in Absorption in der Gaszelle bei Raumtemperatur gemessen. Spätere Messungen mit laserinduzierter Fluoreszenz von KOBAYASHI [291] und von KIMURA [292] und Mitarbeitern mit der REMPI-Methode ließen eine weitgehende Zuordnung der Schwingungen im beobachtbaren Bereich bis etwa 2000 cm^{-1} Schwingungsenergie zu.

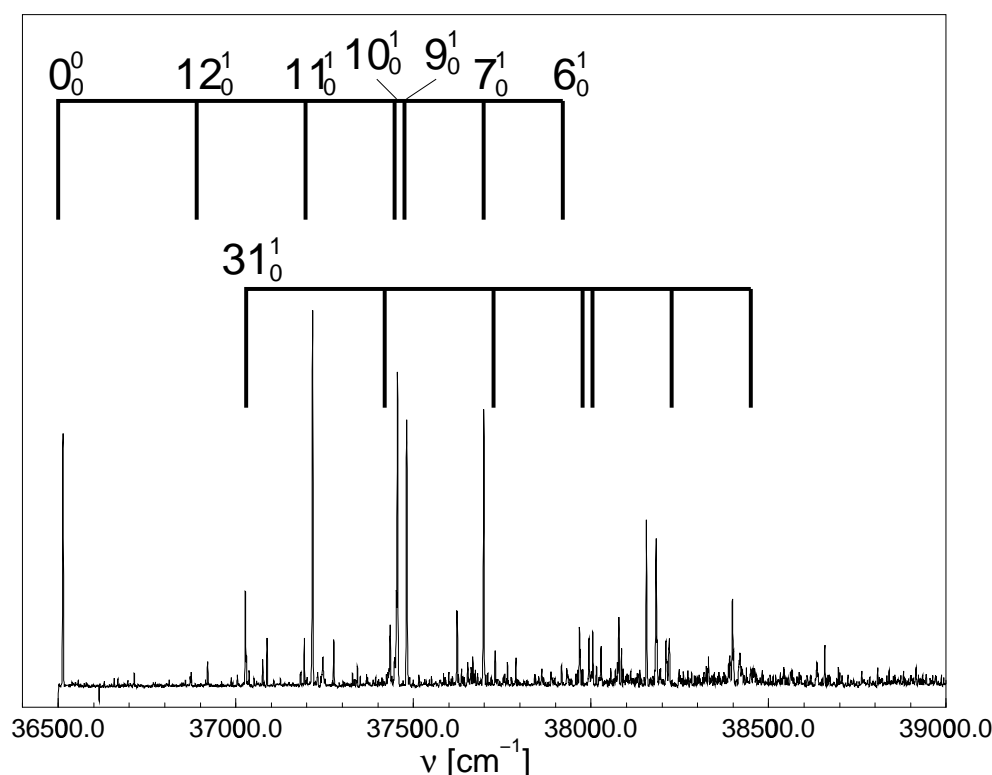


Abbildung 7.1: Schwingungsaufgelöstes Spektrum des $S_1 \leftarrow S_0$ Überganges in Benzonitril. Zuordnungen der Schwingungsmoden nach Ref. [293]. Die Komponenten der auf der 31_0^1 Mode aufbauenden Progression von Kombinationsbanden sind identisch mit denen der auf dem Ursprung aufbauenden Progression.

Kürzlich wurde von CLARA ET AL. [293] ein Zwei-Photonen Anregungsspektrum in dem Bereich bis 3000 cm^{-1} gemessen, das zusätzlich die Zuordnung der in Zwei-Photonen-Absorption aktiven 25_0^1 Bande und der darauf aufbauenden Schwingungsprogression erlaubt. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde vom Autor ein niederaufgelöstes UV-REMPI-Spektrum über den gesamten zugänglichen Bereich gemessen. Abb. 7.1 zeigt das gemessene Spektrum mit den Zuordnungen der Schwingungen. Da Benzonitril bei Raumtemperatur einen zu geringen Dampfdruck aufweist, mußte für diese Messung eine beheizte Düse nach Ref. [294] verwendet werden. Dabei wurde Ar als Trägergas bei einem Hintergrunddruck von 5 bar über ein auf 70° C geheiztes Reservoir mit Benzonitril geleitet und in die Vakuumapparatur entspannt (siehe Kap. 2.1.1).

Eine Rotationsanalyse des Ursprungs konnte erstmals von BRAND ET AL. [295] nach Absorptionmessungen bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Mit der hochaufgelösten REMPI-Spektroskopie konnte die Genauigkeit der Bestimmung der Rotationskonstanten und des Ursprungs der Rotationsstruktur von HELM verbessert werden [296]. Die grobe Form der Rotationsstruktur zeigt zwei breite Flügel und eine Vertiefung in der Mitte, die typisch für ein b -Typ

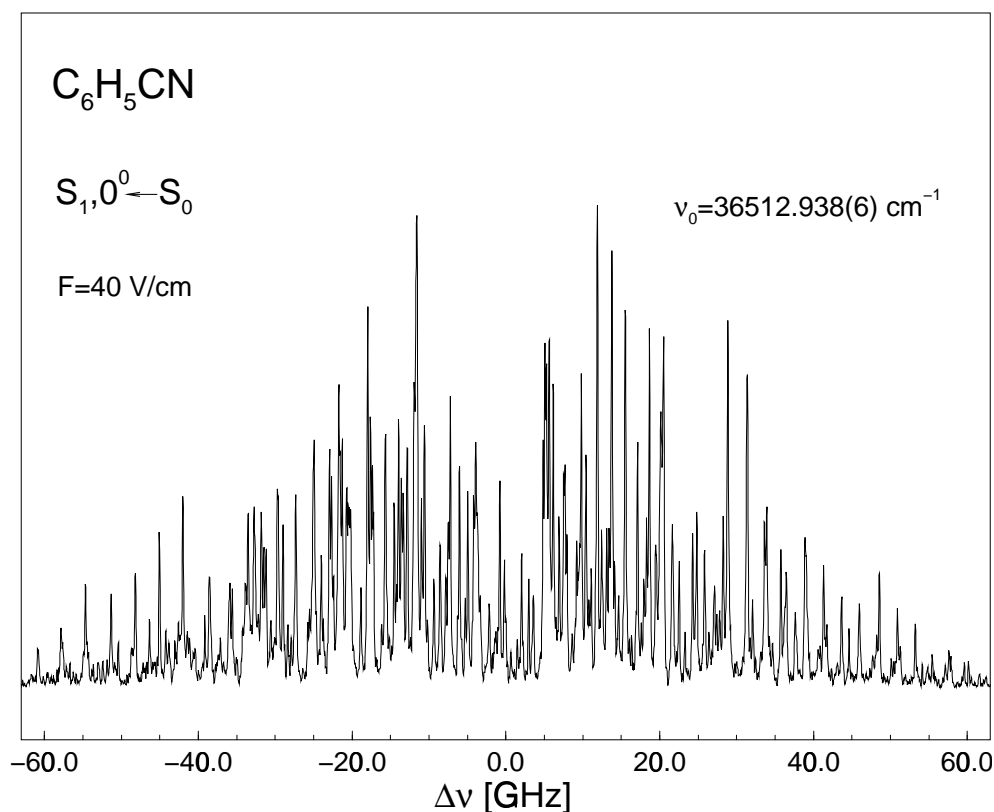


Abbildung 7.2: Hochaufgelöstes UV-Spektrum des $S_{1,0^0} \leftarrow S_0$ Überganges in Benzonitril. Das Spektrum wurde in einem externen Feld von 40 V/cm aufgenommen.

Spektrum mit fehlendem Q-Zweig ist. Abb. 7.2 zeigt ein in der vorliegenden Arbeit erhaltenes hochaufgelöstes REMPI-Spektrum des $S_{1,0^0} \leftarrow S_0$ Überganges von Benzonitril. Die Simulation der Rotationsstruktur durch den Hamiltonian eines asymmetrischen Rotors mit einer C_{2v} Symmetrie des Kerngerüsts brachte eine gute Übereinstimmung der Rotationskonstanten mit den Werten von HELM (siehe Tab. 7.1). Dabei wurden für den elektronischen Grundzustand mit Hilfe der Mikrowellenspektroskopie [297] bestimmte Werte der Rotationskonstanten verwendet. Die Linienbreite einzelner Rotationsübergänge liegt dabei in einem externen elektrischen Feld von 40 V/cm bei 120 MHz und damit nahe an der apparativen Auflösung von etwa 100 MHz. Nichtstrahlende Prozesse nach der Anregung können daher nicht schneller als auf einer Zeitskala von 1 ns ablaufen.

Um eine etwaige selektive Kopplung an Hintergrundzustände zu untersuchen, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein hochaufgelöstest REMPI-Spektrum der totalsymmetrischen 11_0^1 Schwingungsbande bei 703 cm^{-1} gemessen. Um Effekte durch ein äußeres elektrisches Feld zu vermeiden, wurde dabei das für den Nachweis der Ionen in dem TOF-Massenspektrometer erforderliche Beschleunigungsfeld erst verzögert nach der Laseranregung eingeschaltet. Abb. 7.3 zeigt das

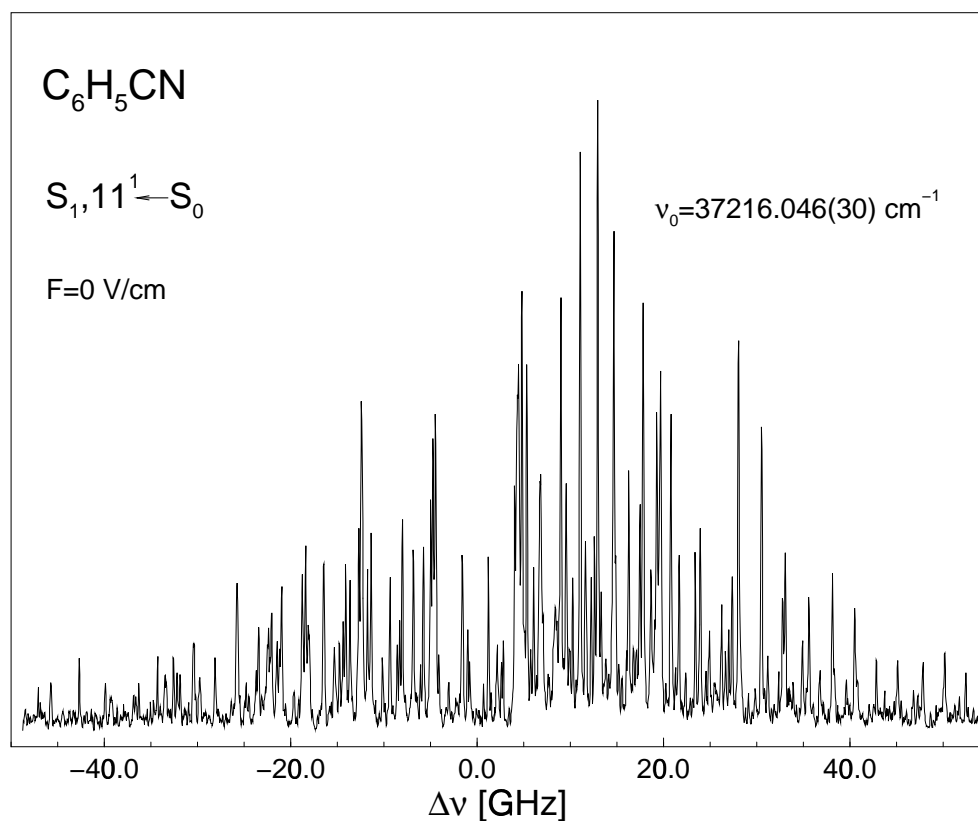


Abbildung 7.3: Hochaufgelöstes UV-Spektrum des $S_1, 11_0^1 \leftarrow S_0$ Überganges in Benzonitril. Das Spektrum wurde unter feldfreien Bedingungen zur Zeit der Laseranregung aufgenommen.

rotationsauflöste Spektrum dieser Bande ohne äußeres Feld zum Zeitpunkt der Laseranregung. Die Anpassung der Rotationskonstanten ergab keine merklichen Änderungen im Vergleich zum schwingungslosen Ursprung. Abb. 7.4 zeigt die UV-Spektren aus Abb. 7.2 und 7.3 in einer Detailansicht in der Nähe des Ursprungs der Rotationsstruktur. Die Spektren sind dabei bis auf die absolute Verschiebung der Ursprünge identisch. In beiden Fällen liegt keine Verbreiterung der Übergänge vor und es können keine Anzeichen einer lokalen Störung gefunden werden. Die ermittelten Werte für die Rotationskonstanten und die Bandenursprünge sind in Tab. 7.1 zusammengefaßt. Der Ursprung der Rotationsstruktur der 11_0^1 Bande ist um $703.11(4) \text{ cm}^{-1}$ gegenüber dem Schwingungsursprung verschoben. Die Genauigkeit der Bestimmung der Bandenursprünge ist dabei analog zu Kap. 6 durch die Unsicherheiten in der absoluten Frequenzkalibrierung der Anregungslaserpulse gegeben.

	S_0 Ref. [297]	$S_1, 0_0^0$ Ref. [296]	$S_1, 0_0^0$ Diese Arbeit	$S_1, 11_0^1$ Diese Arbeit
ν_0 [cm ⁻¹]	—	36512.94(3)	326512.96(3)	37216.05(3)
A [cm ⁻¹]	0.188638(5)	0.18251(4)	0.1827	0.1828
B [cm ⁻¹]	0.05159814(5)	0.050386(2)	0.05029	0.05033
C [cm ⁻¹]	0.0405823(5)	0.03944(1)	0.03952	0.03937

Tabelle 7.1: Rotationkonstanten von Benzonitril in den Zuständen $S_1, 0_0^0$ und 11_0^1 .

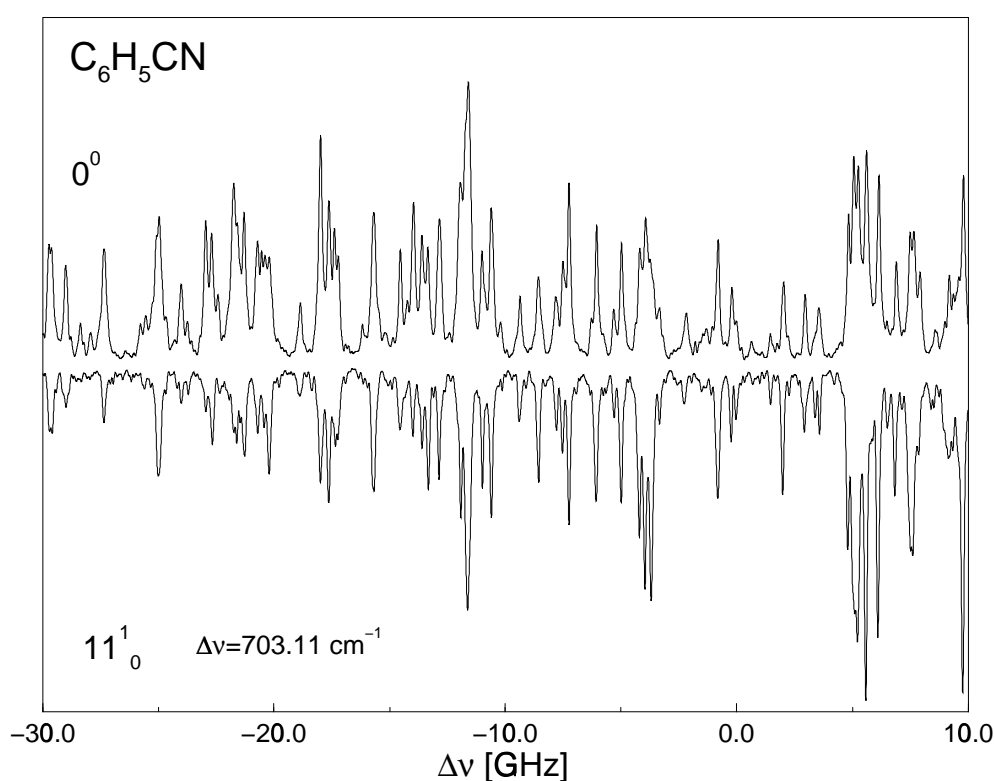


Abbildung 7.4: Detailansicht der Spektren der Übergänge $S_1, 0_0^0 \leftarrow S_0$ und $S_1, 11_0^1 \leftarrow S_0$. Im Rahmen der Auflösung des Experiments sind beide Spektren bis auf die absolute Verschiebung von 703.11 cm^{-1} identisch.

7.4 Starkeffekt im $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang des Benzonitrils

Nach Gl. 7.8 ist bei einem aufgelösten elektronischen Übergang $S_1, J_{\tau'} \leftarrow S_0, J_{\tau''}$ eine Aufspaltung der Zustände in einem äußeren elektrischen Feld zu erwarten. Unter der Annahme, daß sich das Dipolmoment durch die elektronische Anregung nicht ändert ($\mu'' = \mu'$), ergibt sich dann eine Aufspaltung der Rotationsübergänge, wenn gilt $J_{\tau'} \neq J_{\tau''}$. Dies ist im Falle des $S_1 \leftarrow S_0$

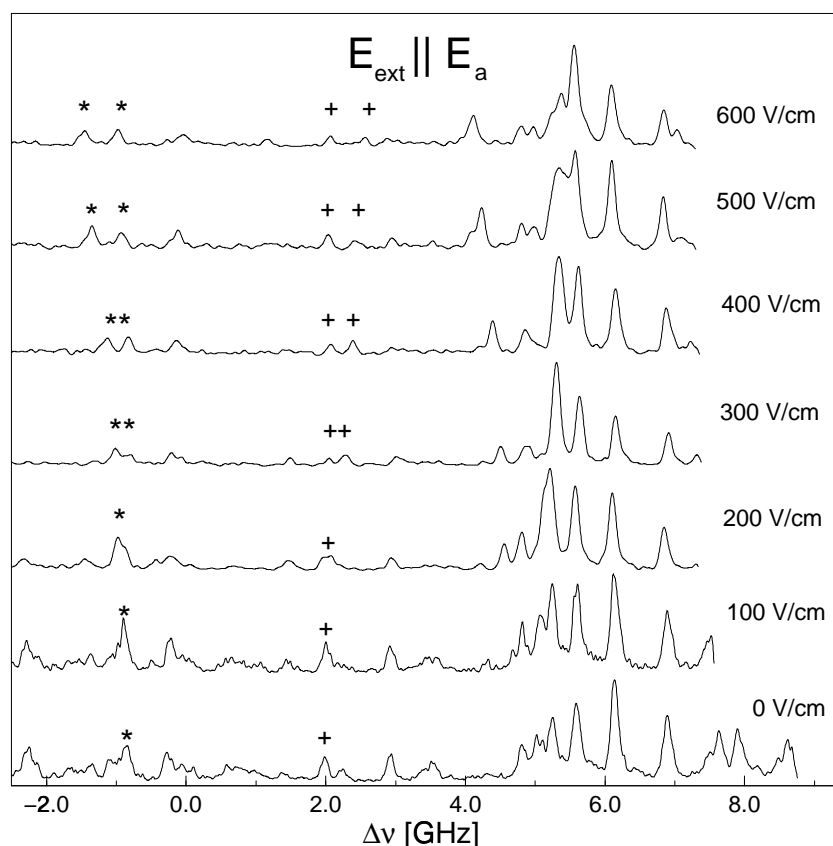


Abbildung 7.5: Starkaufspaltung der Rotationsübergänge von Benzonitril im Bereich des Ursprungs der Rotationsstruktur. Das äußere elektrische Feld ist parallel zur Polarisierung der Laserpulse ausgerichtet. Markiert sind die Rotationsübergänge $|J'K'_aK'_c\rangle = |111\rangle \leftarrow |202\rangle$ (*) und $|202\rangle \leftarrow |111\rangle$ (+) (siehe Text).

Übergang mit seinem typischen b -Typ Spektrum durch den fehlenden Q-Zweig bei allen beobachtbaren Rotationsübergängen der Fall. Ändert sich zusätzlich das Dipolmoment durch die elektronische Anregung, so wird diese Aufspaltung nach Gl. 7.8 modifiziert.

Abb. 7.5 zeigt Ausschnitte der mit verschiedenen elektrischen Feldstärken gemessenen Spektren des $S_1, 0_0^0 \leftarrow S_0$ Überganges in Benzonitril. Das externe elektrische Feld ist hier parallel zu der Polarisationsrichtung der Laserpulse ausgerichtet. Deutlich ist die Starkaufspaltung der Zustände im elektrischen Feld zu erkennen, die nichtlinear in der Feldstärke F ist. Die mit “*” und “+” gekennzeichneten Rotationszustände spalten dabei im Feld in jeweils zwei Starkkomponenten auf. Abb. 7.6 zeigt denselben Bereich des Spektrums, der diesmal mit einem zu der Polarisierung der Laserpulse senkrecht angelegten elektrischen Feld gemessen wurde. Deutlich wird auch hier der Effekt des externen Feldes sichtbar, allerdings ist die Aufspaltung unterschiedlich. Die wieder mit “*” und “+” gekennzeichneten Übergänge entsprechen denen in Abb. 7.5, die bei

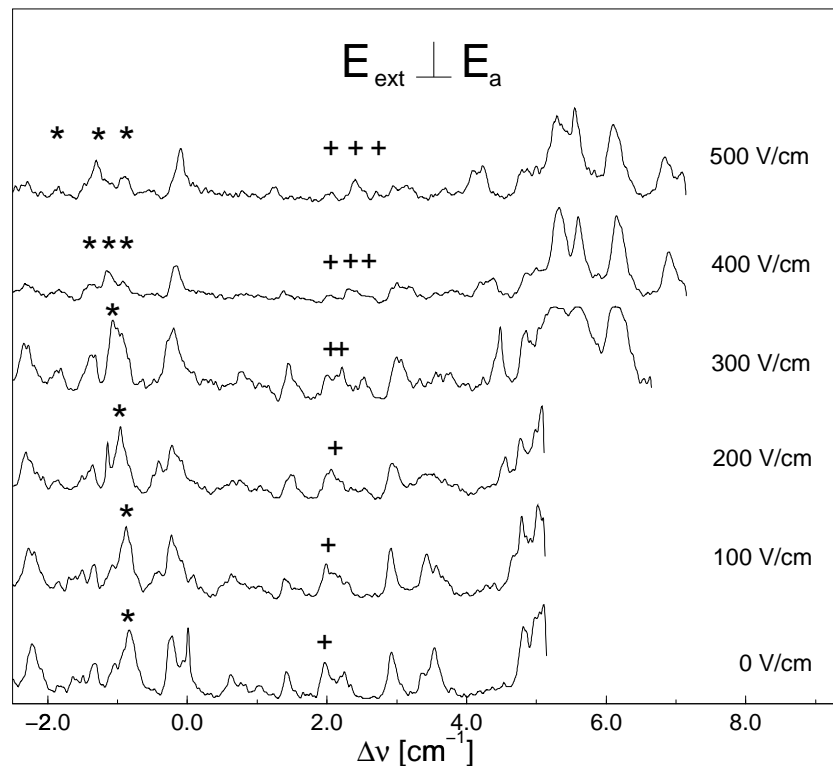


Abbildung 7.6: Starkaufspaltung der Rotationsübergänge von Benzonitril im Bereich des Ursprungs der Rotationsstruktur. Das äußere elektrische Feld ist senkrecht zur Polarisation der Laserpulse ausgerichtet. Markiert sind die Rotationsübergänge $|J'K'_aK'_c\rangle = |111\rangle \leftarrow |202\rangle$ (*) und $|202\rangle \leftarrow |111\rangle$ (+) (siehe Text).

senkrechtem Feld in drei Komponenten aufspalten, während bei parallelen Feld nur ein Dublett zu beobachten war.

Zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit kann noch keine detaillierte Analyse der Starkaufspaltung der Rotationsübergänge beim elektronischen Übergang $S_1 \leftarrow S_0$ vorgelegt werden. Einige Abschätzungen lassen sich aber anhand der vorgestellten Beispiele dennoch vornehmen. Bei den beiden in Abb. 7.5 markierten Übergänge handelt es sich um die komplementären Übergänge $|J'K'_aK'_c\rangle = |111\rangle \leftarrow |202\rangle$ (*) und $|202\rangle \leftarrow |111\rangle$ (+). Ein vereinfachtes Energieniveauschema ist in Abb. 7.7 dargestellt. Die Starkkoeffizienten aus Gl. 7.7 hängen stark von der Rotationshauptquantenzahl J ab und werden für größer werdendes J schnell kleiner. Im Falle des mit (*) bezeichneten Überganges $|111\rangle \leftarrow |202\rangle$ mit im Endzustand größeren Starkkoeffizienten bedeutet dies, daß die einzelnen Starkkomponenten im UV-Spektrum durch das elektrische Feld rotverschoben werden. Dies ist in der Tat in Abb. 7.5 zu beobachten. Im komplementären Fall des $|202\rangle \leftarrow |111\rangle$ (+) Überganges erwartet man genau das Gegenteil, d.h. eine Blauverschiebung im Spektrum, die in Abb. 7.5 deutlich zu beobachten ist. In beiden

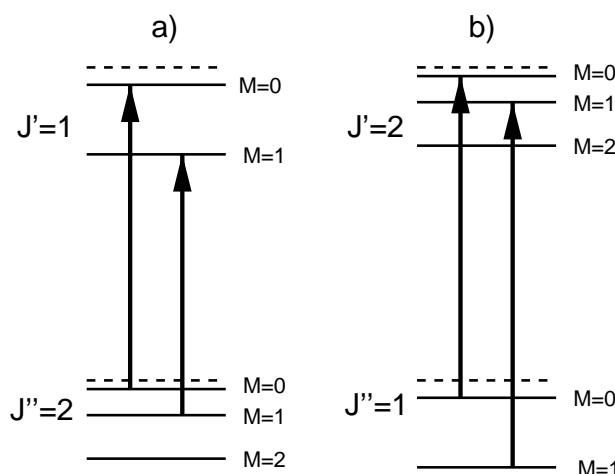


Abbildung 7.7: Energieniveauschema der Starkübergänge $J' = 1, 2 \leftarrow J'' = 2, 1$, $\Delta M = 0$.
 a) $J' = 1, J'' = 2$. Durch die größere Verschiebung der Starklevels im oberen Zustand folgt eine Rotverschiebung der Übergangsfrequenzen. b) $J' = 2, J'' = 1$. Durch die kleinere Verschiebung der Starklevels im oberen Zustand folgt eine Blauverschiebung der Übergangsfrequenzen.

Übergängen ist wegen der Auswahlregel $\Delta M = 0$ bei paralleler Polarisation der Laserpulse zum äußeren Feld eine Aufspaltung in zwei Starkkomponenten zu beobachten (siehe auch Abb. 7.7). Wird die Polarisation der Laserpulse senkrecht zum elektrischen Feld eingestellt ($\Delta M = \pm 1$), so folgt dagegen eine Aufspaltung in 3 Komponenten. Dies ist in Abb. 7.6 für beide markierte Übergänge deutlich zu beobachten.

Abb. 7.8 zeigt den Übergang $|J'K'_aK'_c\rangle = |330\rangle \leftarrow |441\rangle$ aus einem anderen Teil des $S_1, 0_0^0 \leftarrow S_0$ Spektrums. Durch die höheren beteiligten Rotationsquantenzahlen erwartet man eine Aufspaltung in 4 Starkkomponenten. Die zu beobachtende maximale Aufspaltung zwischen den extrem rot- und blauverschobenen M -Komponenten beträgt in diesem Fall etwa 900 MHz.

LOMBARDI ET AL. [284] berichteten von einer lokalen Störung des Rotationsspektrums des $S_1, 0_0^0 \leftarrow S_0$ Überganges (siehe Kap. 7.1). In diesem Zusammenhang ist das Verhalten der in Kap. 7.3 hochaufgelöst vermessenen 11_0^1 Schwingungsbande im äußeren elektrischen Feld von besonderem Interesse. Abb. 7.9 zeigt den Bereich um den Ursprung der Rotationsstrukturen für den $S_1, 0_0^0 \leftarrow S_0$ (obere, aufrechte Spur) und den $S_1, 11_0^1 \leftarrow S_0$ (untere, invertierte Spur) Übergang in einem elektrischen Feld von 300 V/cm. Die deutlich sichtbare Aufspaltung im Feld ist in beiden Spektren identisch. Somit kann eine lokale Störung einer der beiden Schwingungsbanden ausgeschlossen werden. Dieses Ergebnis widerspricht damit den Schlußfolgerungen von LOMBARDI zumindestens für die niedrigsten Schwingungsbanden.

Im UV-Spektrum des $S_1 \leftarrow S_0$ Überganges sind nur wenige Rotationslinien vorhanden, die

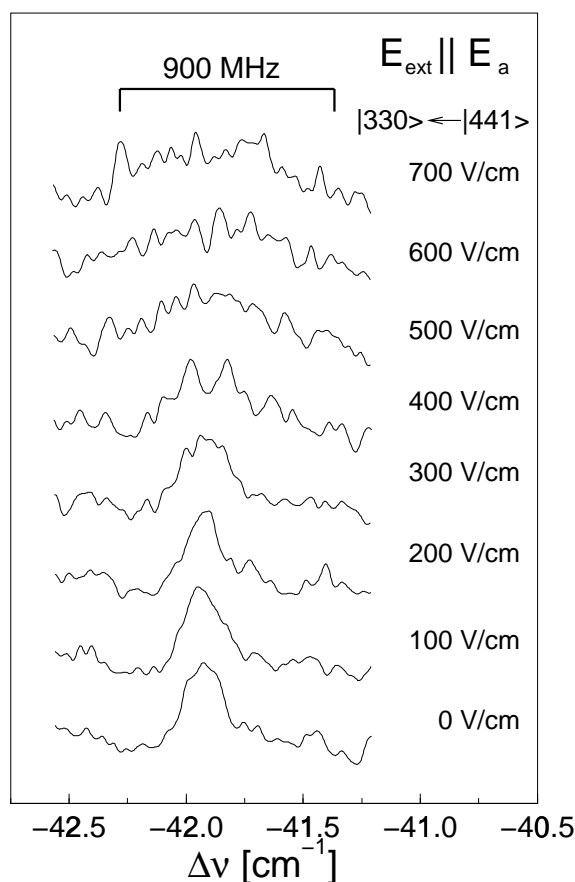


Abbildung 7.8: Starkaufspaltung des Überganges $|J'K'_aK'_c\rangle = |330\rangle \leftarrow |441\rangle$ bei zur Feldrichtung paralleler Polarisation der Laserpulse. Die maximale Aufspaltung beträgt hier 900 MHz bei 600 V/cm (siehe Text).

keine Überlagerung mehrerer Rotationsübergänge darstellen. Um eine genaue Analyse der Starkaufspaltung der Übergänge durchführen zu können, erscheint der Weg über Verfahren der Mustererkennung [296] für dichte Spektren mit vielen überlagernden Übergängen auch zur Analyse der Starkzustände erfolgversprechend. Aus den ersten Ergebnissen dieser Arbeit können jedoch schon folgende Schlüsse gezogen werden:

- Eine Starkaufspaltung einzelner Rotationsübergänge des $S_1 \leftarrow S_0$ Überganges ist schon bei kleinen Feldern ($F \leq 700 \text{ V/cm}$) im Benzonitrilmolekül auflösbar.
- Der Haupteffekt ist dabei die Änderung der Rotationsquantenzahl J bei den Übergängen in dem b -Typ Spektrum.
- Die gemessenen Aufspaltungen sind durch die Änderung von J qualitativ erklärbar. Deswegen erscheint eine Änderung des Dipolmomentes zwischen S_0 und S_1 um einen grös-

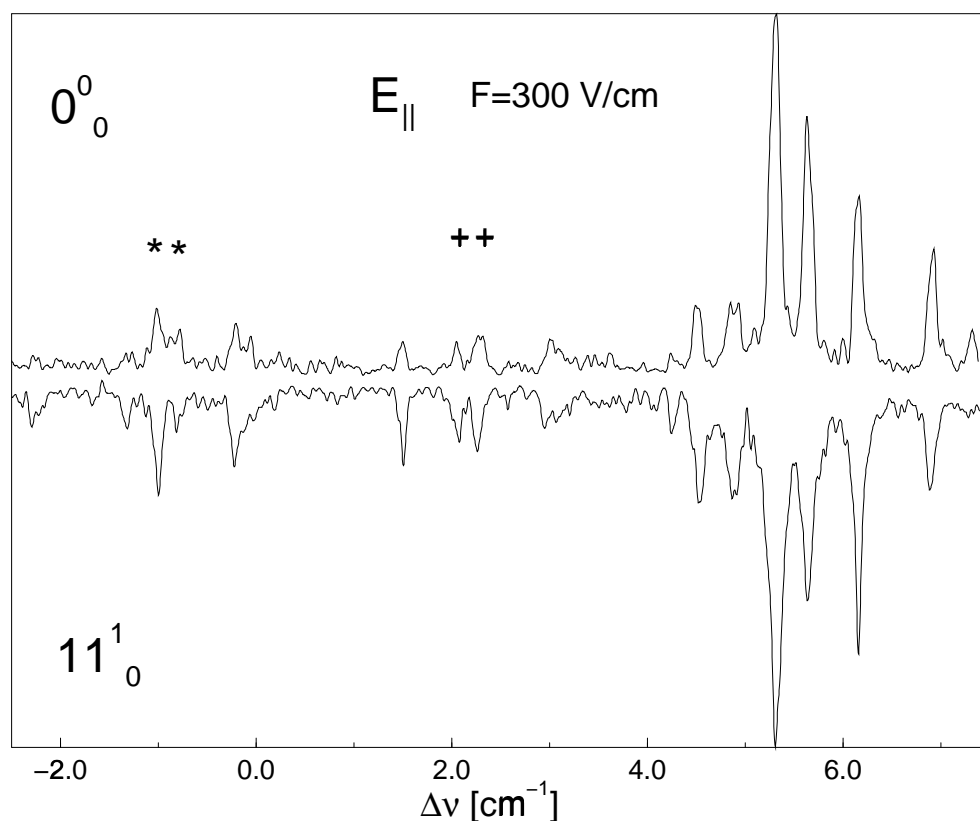


Abbildung 7.9: Starkaufspaltung der Rotationsübergänge in den 0_0^0 und 11_0^1 Schwingungsbanden von Benzonitril. Die Aufspaltungen im elektrischen Feld sind in beiden Schwingungsbanden identisch.

seren Betrag als unwahrscheinlich.

- Verschiedene Schwingungsbanden sind in gleicher Form betroffen. Daher handelt es sich bei der beobachteten Starkaufspaltung nicht um eine lokale Störung.
- Die Ergebnisse mit präziser hochauflösender Spektroskopie dieses Abschnitts zeigen, daß zumindest bei kleinen Schwingungsüberschußenergien keine deutliche Einmischung eines CT-Zustandes mit hohem Dipolmoment erkennbar ist.

7.5 Hohe Rydbergzustände im Benzonitril

In der Diskussion der Dynamik hoher Rydbergzustände an Molekülen und Clustern in Kap. 3.5.2 wurden in Abschnitt 3.5.5 der Einfluß einer langreichweitigen Anisotropie des modifizierten Coulomb-Potentials, in dem sich das Rydbergelektron bewegt, diskutiert. Im Falle eines vorhan-

denen Dipolmomentes des Ionenrumpfes erwartet man deutliche Effekte von Intra- und Inter-Serien Kopplungen. Die Benzol-Edelgas-Cluster aus Kap. 5 und 6 stellen in diesem Zusammenhang interessante Systeme dar: Die positive Ladung des kationischen Clusterrumpfes ist in dem Chromophor Benzol lokalisiert. Da die Rotation der Cluster um den Massenschwerpunkt erfolgt, kommt es durch die rotierende positive Ladung bei der Entwicklung des Coulomb-Potentials im Schwerpunktsystem zu zeitabhängigen, rotierenden Multipolmomenten. Der Dipolanteil erreicht in diesen Systemen größere Werte als die statischen Dipolmomente in vielen größeren Molekülen (siehe Kap. 5.1).

Benzonitril stellt ein anderes interessantes Beispiel dar, da es in den neutralen Zuständen über ein großes permanentes Dipolmoment verfügt. Benzonitril bietet sich daher zur Untersuchung der möglichen Auswirkungen dieses Dipolmomentes auf die Rydbergzustände an. Auch wenn bislang keine Information über das Dipolmoment des kationischen Benzonitril⁺ vorliegt, so ist doch anzunehmen, daß sich das Dipolmoment beim Übergang ins Kation nicht wesentlich ändert. Vibrationsaufgelöste ZEKE Spektren des Benzonitrilmoleküls wurden von KIMURA [292] und Mitarbeitern vorgestellt. Die Tatsache, das langlebige Rydbergzustände in dem sehr hohen n -Bereich ($150 \lesssim n \lesssim 300$) existieren, der in der ZEKE-Spektroskopie nachgewiesen wird, bedeutet allerdings nicht automatisch, daß auch niedrigere Rydbergzustände in dem Bereich $40 \lesssim n \lesssim 100$, die mit der hochaufgelösten Rydbergspektroskopie dieser Arbeit zugänglich sind, aufgelöst werden können. Die Stärke der Inter- und Intraserienkopplungen durch Anisotropien des Potentials sind stark von der Dichte der Zustände abhängig (siehe Kap. 3.5.5), welche zwischen dem Bereich sehr hoher Rydbergzustände oberhalb des Inglis-Teller-Limits und den hier interessierenden Rydbergzuständen weit unterhalb dieses Limits deutlich variiert.

Hier sollen erste Ergebnisse für hochaufgelöste Messungen an hohen Rydbergzuständen des Benzonitrils präsentiert werden. Eine der Voraussetzungen für die Spektroskopie hoher Rydbergzustände ist die Anregung über einen selektierten rovibronischen Zwischenzustand im S_1 Zustand. Mit den Informationen aus Ref. [296] und Kap. 7.3 dieser Arbeit ist dies für das Benzonitril mit der in dieser Arbeit verfügbaren Auflösung des Experiments jetzt möglich. Dennoch ist es in dem dichten $S_1, 0_0^0 \leftarrow S_0$ UV-Spektrum schwierig, Rotationspeaks zu finden, die nicht aus der Überlagerung mehrerer Rotationsübergänge resultieren.

Abb. 7.10 zeigt ein Spektrum des Benzonitrilmoleküls im Bereich hoher Rydbergzustände nach Anregung über eine starke Linie im Spektrum aus Abb. 7.2. Diese Linie besteht aus Anteilen dreier verschiedener Rotationsübergänge $|J'K'_aK'_c\rangle = |717\rangle$ (47 %), $|220\rangle$ (29 %) und $|633\rangle$ (24 %). Die jeweiligen relativen Übergangsstärken sind dabei in Klammern angegeben. Das Spektrum in Abb. 7.10 zeigt ein sehr dichtes Rydbergspektrum mit einzelnen aufgelösten Rydberglinien, die typische Rydbergserien bilden. Dies zeigt, daß auch in Benzonitril mit seinem großen statischen Dipolmoment im neutralen Zustand einzelne Rydbergzustände im Bereich $40 \lesssim n \lesssim 100$ aufgelöst werden können. Die große Dichte von Zuständen in dem Spektrum

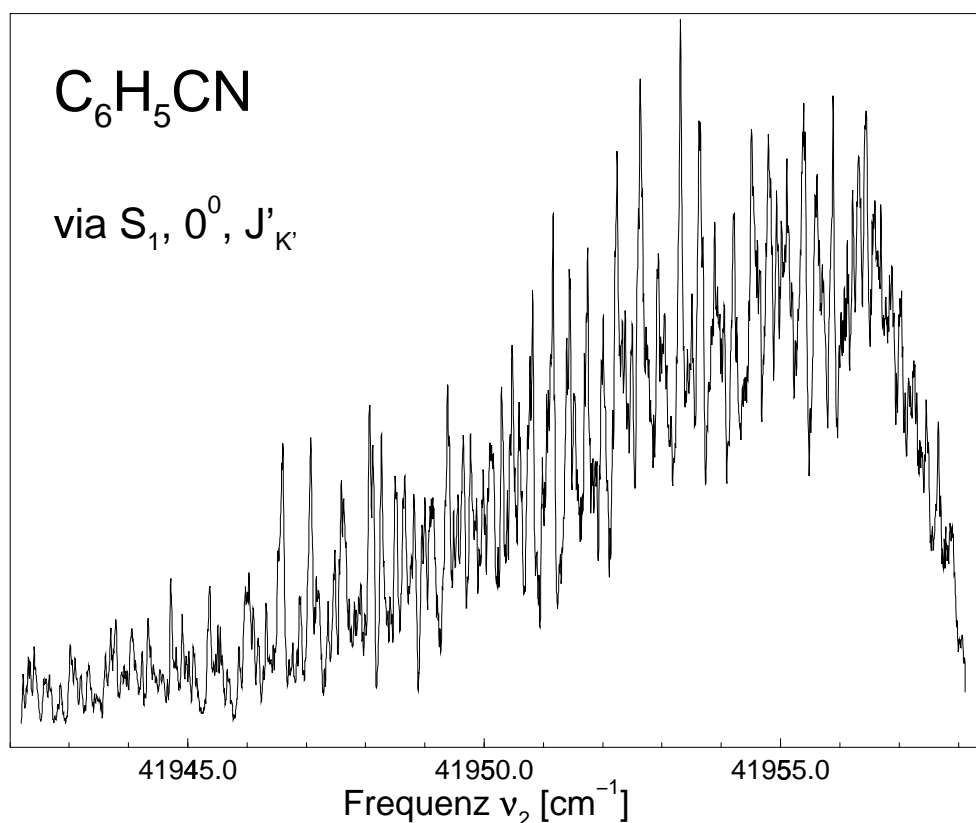


Abbildung 7.10: Rydbergspektrum von Benzonitril. Der angeregte Zwischenzustand $S_1, J'_{K'_a K'_c}$ enthält Anteile der $|J'K'_a K'_c\rangle = |717\rangle$ (47 %), $|220\rangle$ (29 %) und $|633\rangle$ (24 %) Rotationszustände (Anteile in Klammern).

aus Abb. 7.10 erklärt sich aus der gleichzeitigen Anregung von drei Rotationszuständen im Zwischenzustand. Aus diesem Grunde ist auf der Frequenzachse die Frequenz des zweiten Anregungslasers in der Doppelresonanzanregung angegeben und nicht die absolute Energie über dem Grundzustand des neutralen Moleküls, die bei gleicher Frequenz ν_2 wegen der unterschiedlichen Rotationsenergie für verschiedenen Zwischenzustände unterschiedlich ist. Eine Skala der totalen Energie wäre nur für einen angeregten Rotationszustand gültig. Auch sind in dem asymmetrischen Benzonitrilmolekül weniger strikte Rotationsauswahlregeln (vgl. Kap. 5.2) zu erwarten, die zu der Anregung einer größeren Zahl von Rydbergserien ausgehend von einem selektierten Zwischenzustand führen sollten. Für die Analyse derartig dichter Rydbergspektren ist die in Kap. 2.2.3 vorgestellte Kreuzkorrelationsmethode CRIES essentiell.

Erstaunlich ist im besonderen, daß die in Abb. 7.10 sichtbaren Rydbergzustände die in dem Experiment verwendete Verzögerungszeit der gepulsten Feldionisation von $4 \mu\text{s}$ überleben. Starke Kopplungen des Rydbergelektrons an den polaren Ionenrumpf führen daher offensichtlich nicht zu einer deutlich kürzeren Lebensdauer der Rydbergzustände.

7.6 Zusammenfassung und Ausblick

Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, daß auch kleine Störungen, wie die Starkaufspaltung in einem äußeren elektrischen Feld, im Rahmen von hochauflösenden UV-REMPI-Experimenten für den Übergang vom Grundzustand in den ersten elektronisch angeregten Zustand S_1 im Falle des Benzonitrils aufgelöst werden können. Die Frage nach dem Dipolmoment von Benzonitril in angeregten elektronischen Zuständen ist im Zusammenhang mit der Diskussion über die Existenz von ladungstrennten CT-Zuständen in verschiedenen Benzonitrilderivaten von großem Interesse.

Erste Ergebnisse der Starkaufspaltung des $S_1 \leftarrow S_0$ Überganges lassen einen dominierenden Effekt der Änderung der Rotationsquantenzahl J bei dem Übergang in dem b -Typ Spektrum des Benzonitrils erkennen. Man erwartet, daß sich eine etwaige Änderung des Dipolmomentes von Benzonitril beim Übergang in den S_1 Zustand im Falle von Übergängen mit höheren J stärker bemerkbar macht. Wegen der hohen Zahl der dann zu erwartenden M Komponenten kann mit der Auflösung des Experimentes keine Analyse einzelner Starklinien durchgeführt werden. Einen Lösungsweg stellt hier der Einsatz von automatisierten Verfahren zur Analyse dichter Spektren [296] dar. Die in dieser Arbeit gezeigte Starkaufspaltung in den rotationsaufgelösten Spektren des schwingungslosen Ursprungs des S_1 Zustandes von Benzonitril und der 11_0^1 Schwingungsbande zeigt, daß es sich hier mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht um einen Effekt durch lokale Einkopplung eines elektronischen Zustandes mit hohem Dipolmoment handeln kann, wie von LOMBARDI ET AL. [284] gefolgert wurde: Die Aufspaltung in den beiden Schwingungsbanden in einem Abstand von 703.11 cm^{-1} ist identisch. Dies wäre bei lokalen Störungen nicht zu erwarten.

Über Einfluß eines Lösungsmittels können die Experimente am isolierten Molekül nichts aussagen. Für zukünftige Untersuchungen sind daher Messungen der Starkaufspaltung in der Gasphase in Benzonitril oder einem seiner Derivate wie ABN oder DMABN, im Verbund mit van der Waals oder wasserstoffbrücken-gebundenen Lösungsmittelatomen und -molekülen von großem Interesse.

In einem ersten Experiment zur hochauflösenden Rydbergspektroskopie an Benzonitril konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, daß auch in einem Molekül mit großem permanenten Dipolmoment scharfe Rydbergzustände im Bereich $50 \lesssim n \lesssim 100$ existieren, die als individuelle n Rydbergzustände aufgelöst werden können. Aufgrund der zu erwartenden starken Kopplungen des Rydbergelektrons mit der durch das Dipolmoment verursachten langreichweitigen Anisotropie des Kernpotentials, erstaunt dabei besonders die beobachtete lange Lebensdauer dieser hohen Rydbergzustände von mehr als $4 \mu\text{s}$. In künftigen Experimenten soll geklärt werden, ob diese Anisotropie zu merklichen Interserienkopplungen im Bereich der Kreuzungspunkte verschiedener Rydbergserien führt. Auch ist noch nicht geklärt, ob die Rydbergserien in Benzonitril einen

merklichen Quantendefekt aufweisen.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Schwach gebundene van der Waals Cluster weisen in ihren kationischen Zuständen Eigenschaften auf, die sich wesentlich von denen des neutralen Systems unterscheiden. Die liegt an der stärkeren Bindung durch die zusätzliche ladungsinduzierte Wechselwirkung und am Radikalencharakter des geladenen Clusterbestandteils aufgrund des fehlenden Elektrons. Ziel dieser Arbeit war es, detaillierte spektroskopische Information über kationische Prototyp-Cluster mittels hochaufgelösten spektroskopischen Experimenten zu erhalten. Die verwendete neue Methode der hochaufgelösten Rydbergspektroskopie hatte sich schon bei der Untersuchung des kationischen Grundzustandes des Benzolmoleküls bewährt. Offen blieb die Frage, ob hohe Rydbergzustände auch in schwach gebundenen Clustern aufgelöst werden können. Aufgrund der zu erwarteten zusätzlichen Kopplungen durch die Anisotropien des Potentials ist hier die Untersuchung der Dynamik von hohen Rydbergzuständen und die Charakterisierung der experimentellen Bedingungen von besonderem Interesse.

In der vorliegenden Arbeit wurde mit Hilfe Fourier-transformierter Laserpulse in Experimenten hochauflösender Spektroskopie die Struktur und Dynamik kationischer Benzol·Edelgaskomplexe untersucht. Besonderes Augenmerk lag dabei auf der Untersuchung hoher Rydbergzustände in den neutralen Molekülen und Clustern, die als Vehikel zur Untersuchung der kationischen Systeme benutzt werden. In den vorgestellten Doppelresonanzexperimenten werden hohe Rydbergzustände knapp unter den verschiedenen Ionisationsschwellen von Molekülen und Clustern über einen selektierten rovibronischen Zwischenzustand $S_1, J'_{K'}$ angeregt und im Sinne von einzelnen n -Rydbergzuständen im Bereich $37 \lesssim n \lesssim 110$ spektroskopisch aufgelöst. Voraussetzung ist, daß in dem Doppelresonanzexperiment ein selektierter rovibronischer Zwischenzustand präpariert werden kann. Der spektralen Auflösung des ersten Anregungsschrittes kommt daher die größere Bedeutung zu. Der anschließende Nachweis der hohen Rydbergzustände erfolgt dabei durch die massenselektive Detektion in einem Flugzeitmassenspektrometer nach gepulster Feldionisation. Mit Hilfe der Extrapolation der Energiepositionen der einzelnen Rydbergzustände

einer Rydbergserie konnten dabei die Ionisationsenergien, die im Falle kleiner Kopplungen der Rydbergzustände an den kationischen Molekülrumpf dessen Anregungszustände repräsentieren, mit einer Auflösung von 0.01 cm^{-1} bestimmt werden. Dies übertrifft die bislang höchste, mit der ZEKE-Spektroskopie erreichte Auflösung um mindestens eine Größenordnung. Die Auflösung wird in den vorgestellten Experimenten durch die Starkverbreiterung in elektrischen Streufeldern begrenzt. Eine weitere Verringerung dieser Streufelder läßt dabei eine deutlich höhere Auflösung erwarten. Als zusätzliche Information der Rydbergextrapolation steht dabei ein etwa vorhandener Quantendefekt der Rydbergserien zur Verfügung, der Kopplungen der Rydbergzustände an ihren kationischen Molekülrumpf charakterisiert. Die hochaufgelöste Rydbergspektroskopie gestattet es dabei, in dem großen beobachtbaren n -Bereich lokale Störungen und Interserienkopplungen festzustellen.

Bei der Auswertung der dichten Rydbergspektren leistet dabei die Anwendung einer Kreuzkorrelationsanalyse (CRIES) wertvolle Hilfe. Mit Hilfe einer Mustererkennung können die Konvergenzenergien der einzelnen Rydbergserien auch in Spektren, die durch eine große Anzahl von Rydbergserien und damit einer starken Überlappung einzelner Rydbergzustände gekennzeichnet sind, mit großer Genauigkeit bestimmt werden. Dabei kann ein eventuell vorhandener Quantendefekt mit einbezogen werden.

Durch die Implementation eines Verfahrens, das die Trennung von direkt erzeugten Ionen und verzögert feldionisierten Rydbergzuständen erlaubt, konnten hohe Rydbergzustände auch oberhalb der niedrigsten Ionisationsenergie untersucht werden. Damit wurde das hochauflösende Verfahren zur Ionenspektroskopie auch auf intra- und intermolekulare Schwingungen in den untersuchten Clustern ausgedehnt.

Diese Trennung von prompt und verzögert feldionisierten Rydbergzuständen wurde weiter genutzt, um unterhalb der niedrigsten Ionisationsschwelle ein Nachweisverfahren für schnell zerfallende Rydbergzustände zu realisieren. Durch Absorption eines weiteren Photons aus den Anregungslaserpulsen wird dabei eine weitere elektronische Anregung des kationischen Molekülrumpfes erreicht. In der Folge kommt es zu einer schnellen Autoionisation hoher Rydbergzustände unterhalb der niedrigsten Ionisationsschwelle durch Wechselwirkung mit dem angeregten Rumpfungszustand. Durch diesen schnellen Ionisationsmechanismus konnten kurzlebige Rydbergzustände des Benzolmoleküls nachgewiesen werden, die Experimenten mit verzögerter gepulster Feldionisation nicht zugänglich sind. Diese schnell zerfallenden Rydbergzustände weisen Quantendefekte von 0.015 und 0.04 auf und korrelieren dabei mit Rydbergserien, die in Experimenten zu niedrigen Rydbergzuständen des Benzols gefunden wurden. In den Spektren kann die Schwelle, ab der kurzlebige, optisch helle Rydbergserien im elektrischen Streufeld effektiv an die Stark-Mannigfaltigkeiten optisch dunkler Zustände mit verschwindendem Quantendefekt einmischen, charakterisiert werden. Da die spektrale Auflösung des Experiments die Breite der Rydbergübergänge im elektrischen Streufeld übertrifft, konnte dieses anhand der Starkverbreite-

rung gemessen werden.

In einem weiteren Teil der Arbeit konnte gezeigt werden, daß langlebige Rydbergzustände im Bereich $45 \lesssim n \lesssim 100$ auch in van der Waals gebundenen Benzol-Edelgas Clustern existieren. Dieser Befund ist aufgrund der zu erwartenden Anisotropien des Rumpfpotentials im rotierenden Cluster bemerkenswert. Dabei fanden sich innerhalb der Auflösung und der Zeitskala des Experiments keine Hinweise auf Interserienkopplungen. Damit konnten die Energiepositionen der Rotationszustände im kationischen vibronischen Grundzustand von $\text{Benzol}^+ \cdot {}^{20}\text{Ne}$, $\text{Benzol}^+ \cdot \text{Ar}$ und $\text{Benzol}^+ \cdot {}^{84}\text{Kr}$ mit einer Auflösung von 0.01 cm^{-1} bestimmt werden. Die Analyse ergab dabei nicht nur eine genaue Bestimmung der Ionisationsenergien der Cluster und der kationischen Clusterstruktur, sondern auch die erste spektroskopische Manifestation eines externen Schweratomeffekts in größeren Molekülclustern. Die sich im Clusterverbund in unmittelbarer Nähe des Benzolchromphors befindlichen schweren Edelgasatome Ar und Kr induzieren dabei eine Verstärkung der Spin-Bahn-Kopplung des im kationischen Benzol verbleibenden ungepaarten Elektrons. Die Auswirkungen dieser Spin-Bahn-Kopplung auf die Rotationszustände der Clusterkationen konnten spektroskopisch aufgelöst und präzise Werte für die Spin-Bahn-Kopplungskonstanten bestimmt werden. Die dem externen Schweratomeffekt zugrundeliegenden Mechanismen konnten bislang noch nicht zufriedenstellend geklärt werden. Hier gelang es, genaue experimentelle Information an einem Prototypsystem zu ermitteln: Dies führte nicht nur zu exakten Werten für die Stärke der resultierenden Spin-Bahn-Kopplung, sondern auch zur Position und den Abstand des Schweratoms.

Mit Hilfe der erwähnten Trennung prompter Ionen konnten Rydbergzustände oberhalb der niedrigsten Ionisationsschwelle des Benzolmoleküls und der Benzol-Ne und Benzol-Ar Cluster bis zu einer Energie von 1300 cm^{-1} über der adiabatischen Ionisationsenergie selektiv nachgewiesen werden. Die Rydbergserien konvergieren dabei zu Gerüstschwingungen des Benzolchromophors. In dem untersuchten Energiebereich der Rumpfanregung wird dabei die Dissoziationschwelle in den Clustern überschritten. Oberhalb dieser Schwelle wurden die Rydbergzustände im Massenkanal des Benzolfragments nachgewiesen. Dies bedeutet, daß sie die Dissoziation ihres Molekülrumpfs überleben. Aus der beobachteten Linienbreite der einzelnen Rydbergzustände konnte eine untere Grenze für die Zeitskala der Clusterdissoziation von 2 ns angegeben werden. Die hochaufgelösten Spektren gestatteten eine präzise Bestimmung der Bandenverschiebungen durch die Komplexbildung, die die Kopplung der angeregten intramolekularen Gerüstschwingungen im Benzol an die intermolekularen van der Waals-Schwingungen beschreiben. Anhand dieser Daten konnte die Dynamik der Dissoziationsprozesse der kationischen Cluster diskutiert werden.

Erste Ergebnisse konnten auch für die aufgelöste Rydbergspektroskopie eines für die Ladungstransferprozesse typischen Moleküls, dem Benzotrinitril, vorgestellt werden. Es wurde der Nachweis erbracht, daß langlebige Rydbergzustände mit einer Lebensdauer von $4 \mu\text{s}$ auch im Be-

reich $50 \lesssim n \lesssim 100$ existieren und spektroskopisch aufgelöst werden können. Hohe Rydbergzustände am Benzonitril sind dabei von besonderem Interesse, da das erwartete große Dipolmoment des kationischen Molekülrumpfs mit der daraus folgenden langreichweitigen Anisotropie des Rumpfpotentials zu einer starken Kopplung des Rydbergelektrons an seinen Molekülrumpf führen sollte. Detaillierte Untersuchungen an den Kreuzungspunkten der aufgelösten Rydbergserien können Aufschluß über eine eventuell vorhandene Interserienkopplung geben.

In dem letzten Teil dieser Arbeit konnten erste Ergebnisse von Untersuchungen zum Starkeffekt in dem $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang in Benzonitril präsentiert werden. Benzonitril besitzt schon im Grundzustand ein außerordentlich großes Dipolmoment von 4.18 Debye und ist der Grundbaustein einer Familie von Benzonitrilderivaten, die im Zusammenhang mit ladungstrennten Zuständen nach elektronischer Anregung diskutiert werden. Hierbei gelang es, eine Starkaufspaltung der Rotationsübergänge auch schon bei mäßig starken elektrischen Feldern ($\lesssim 700$ V/cm) nachzuweisen. Der dominierende Einfluß ist dabei die Änderung der J Quantenzahlen in den Übergängen des b -Typ Spektrums, wenngleich eine genauere Analyse der Daten die Bestimmung einer etwaigen Änderung des Dipolmoments von Benzonitril nach elektronischer Anregung möglich machen sollte. Diese Arbeiten konnten zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit noch nicht abgeschlossen werden. Die gemessenen Aufspaltungen sind dabei jedoch im Schwingungsursprung und in der totalsymmetrischen 11_0^1 Schwingungsbande identisch und es kann sich daher nicht um eine lokale Störung handeln. Aus diesen Befunden kann geschlossen werden, daß im beobachteten Energiebereich keine Einmischung eines ladungstrennten Zustandes erkennbar ist.

Zusammenfassend konnte in dieser Arbeit demonstriert werden, daß mit der hochauflösenden Rydbergspektroskopie eine Methode zur Verfügung steht, die es gestattet, nicht nur einzelne Rotationsübergänge in kationischen Clustern aufzulösen, sondern zusätzlich auch Effekte, wie die Spin-Bahn-Kopplung in kationischen Clustern oder kleine Bandenverschiebungen von Gerüstschwingungen durch die Komplexbildung, nachzuweisen.

Die Methode ist dabei universell einzusetzen und nicht nur auf hochsymmetrische Spezialfälle, wie das Benzolmolekül anwendbar. Gerade Untersuchungen an Systemen mit einem starken permanenten Dipolmoment versprechen neue Einsichten in die Kopplungsmechanismen der verschiedenen Freiheitsgrade einschließlich hoch angeregter elektronischer Zustände. Hohe Rydbergzustände weisen dabei Eigenschaften auf, die einerseits Quantenphänomenen zuzuordnen sind, auf der anderen Seite viele Aspekte auch großer astronomischer Systeme widerspiegeln.

Mit dieser Arbeit wurde versucht, im aktuellen Bereich der Untersuchung von schwach gebundenen Clustern möglichst präzise experimentelle Daten zu gewinnen, die die Kopplungen zwischen verschiedenen Anregungen des Gesamtsystems charakterisieren. Damit wird Basisinformation für eine Weiterentwicklung von theoretischen Molekülvorstellungen geliefert. Das Wechselspiel von Experiment und Theorie sollte auf diese Weise in gegenseitiger Ergänzung erfolgreich zum

Verständnis der komplexen Systeme führen, mit denen sich die Chemie befasst.

Literaturverzeichnis

- [1] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure, III. Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules* (Van Nostrand, Princeton, 1967).
- [2] M.B. Robin, *Higher excited states of polyatomic molecules I-III*, (Academic Press, New York, 1974).
- [3] J.P. Maier, ed., *Ion and Cluster Ion Spectroscopy and Structure* (Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1989).
- [4] T.A. Miller, V.E. Bondybey, *Molecular Ions: Spectroscopy, Structure and Chemistry* (North-Holland, Amsterdam, the Netherlands, 1983).
- [5] H. A. Jahn, E. Teller, Proc. R. Soc. London A **A161**, 220 (1937).
- [6] W.A. Chupka, J. Chem. Phys. **98**, 4520 (1993).
- [7] I. Holvan, Diplomarbeit, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München (1992).
- [8] G. Scoles, *Atomic and molecular beam methods* (Oxford University Press, Oxford, 1988).
- [9] J. Braun, Diplomarbeit, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München (1995).
- [10] D.H. Levy, Science **214**, 263 (1981).
- [11] R. M. Helm, Dissertation, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technische Universität München, 1998.
- [12] W. C. Wiley, I. H. McLaren, Rev. Sci. Instr. **26**, 1150 (1955).
- [13] K. Siglow, Diplomarbeit, Fakultät für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München (1996).
- [14] L. Zhu, P.M. Johnson, J. Chem. Phys. **94**, 5769 (1991).
- [15] H. Krause, H.J. Neusser, J. Chem. Phys. **97**, 5923 (1992).

- [16] G. Berden, W. L. Meerts, D. F. Plusquellic, I. Fujita, D. W. Pratt, *J. Chem. Phys.* **104**, 3935 (1996).
- [17] P. A. Hepworth, J. McCombie, J. P. Simons, J. F. Pfanstiel, J. W. Ribblett, D. W. Pratt, *Chem. Phys. Lett.* **249**, 341 (1996).
- [18] G. Berden, W. L. Meerts, *Chem. Phys. Lett.* **224**, 405 (1994).
- [19] W. M. van Herpen, W. L. Meerts, A. Dynamus, *J. Chem. Phys.* **87**, 182 (1987).
- [20] G. Meijer, G. Berden, W. L. Meerts, *Chem. Phys.* **163**, 209 (1992).
- [21] M. Becucci, G. Pietraperzia, N. M. Lakin, E. Castellucci, Ph. Bréchnignac, *Chem. Phys. Lett.* **260**, 87 (1996).
- [22] E. R. Kerstel, M. Becucci, G. Pietraperzia, E. Castellucci, *J. Chem. Phys.* **106**, 1318 (1997).
- [23] M. Becucci, N.M. Lakin, G. Pietraperzia, E. Castellucci, Ph. Bréchnignac, B. Coutant, P. Hermine, *J. Chem. Phys.* **110**, 9961 (1999).
- [24] R. Wallenstein, T. W. Hänsch, *Opt. Comm.* **14**, 353 (1975).
- [25] R. Wallenstein, T. W. Hänsch, *Phys. Rev.* **A22**, 192 (1980).
- [26] R. M. Helm, Diplomarbeit, Institut für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München (1995).
- [27] R. M. Helm, R. Neuhauser, H. J. Neusser, *Chem. Phys. Lett.* **249**, 365 (1995).
- [28] R. Neuhauser, Dissertation, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München, 1997.
- [29] H.J. Neusser, R. Neuhauser, *Adv. Chem. Phys.* **101**, 409 (1997).
- [30] R. Sußmann, R. Neuhauser, H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **100**, 4784 (1994).
- [31] R. Neuhauser, R. Sußmann, H. J. Neusser, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3141 (1995).
- [32] R. Sussmann, R. Neuhauser, H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **103**, 3315 (1995).
- [33] R. Neuhauser, H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **103**, 5362 (1995).
- [34] R. Neuhauser, Diplomarbeit, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München (1993).
- [35] M. M. Salour, *Opt. Commun.* **22**, 202 (1977).
- [36] U. Schubert, Dissertation, Institut für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München (1988).

- [37] E. Riedle, R. Moder, H. J. Neusser, *Opt. Commun.* **43**, 388 (1982).
- [38] J. E. M. Goldsmith, E. M. Weber, F. V. Kowalski, A. L. Schawlow, *Appl. Optics* **18**, 1983 (1979).
- [39] S. Gerstenkorn, P. Luc, *Atlas du spectre d'absorption de la molécule d'Iode* (Centre du National de la Recherche Scientifique, CNRS, Paris, 1978).
- [40] Fa. Atos, Firmenangaben.
- [41] W. Demtröder, *Laserspektroskopie* (Springer, Berlin, 1993).
- [42] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure, I. Spectra of diatomic molecules* (Van Nostrand, New York, 1966).
- [43] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure, II. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules* (Van Nostrand, New York, 1945).
- [44] K. H. Hellwege, *Einführung in die Physik der Molekeln* (Springer, Berlin, 1974).
- [45] F. Engelke, *Aufbau der Moleküle* (Teubner, Stuttgart, 1985).
- [46] J. M. Hollas, *Modern spectroscopy* (John Wiley & Sons, New York, 1992).
- [47] H. Haken, H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie* (Springer, Berlin, 1991).
- [48] W. Gordy, R. L. Cook, *Microwave molecular spectra* (Wiley-Interscience, New York, 1984).
- [49] C.H. Townes, A.L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy* (Dover Publications, New York, 1975).
- [50] L.S. Vasilenko, V.P. Chebotayev, A.V. Shishaev, *JETP Lett.* **12**, 1 (1970).
- [51] H.J. Neusser, *Chimia* **38**, 379 (1984).
- [52] S.H. Lin, Y. Fujimura, H.J. Neusser, E.W. Schlag, *Multiphoton Spectroscopy of Molecules, Quantum Electronics, Principles and Applications* (Academic Press, New York, 1984).
- [53] H.J. Neusser, *Jahrbuch Akademie der Wissenschaften* (Vandenhoeck, Jahrbuch Akademie Göttingen, 1983).
- [54] M. Clara, K. Siglow, H.J. Neusser, *Z. Phys. Chemie* **214**, 493 (2000).
- [55] J.S. Baskin, P.M. Felker, A.H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **84**, 4708 (1986).
- [56] P. M. Felker, *J. Phys. Chem.* **96**, 7844 (1992).
- [57] P. W. Joireman, Sh. M. Ohline and P. M. Felker, *J. Phys. Chem. A* **102**, 4481 (1998).

- [58] P. M. Andrews, B. A. Pryor, M. B. Berger, P. M. Palmer, M. R. Topp, *J. Phys. Chem. A* **101**, 6222 (1997).
- [59] T. Fujiwara, Y. Fujimura, O. Kajimoto, *Chem. Phys. Lett.* **261**, 201 (1996).
- [60] Ch. Riehn, A. Weichert, M. Zimmermann, B. Brutschy, *Chem. Phys. Lett.* **299**, 103 (0).
- [61] T. Troxler, P. G. Smith, J. R. Stratton, M. R. Topp, *J. Chem. Phys.* **100**, 797 (1994).
- [62] Th. F. Magnera, D.M. Sammond, J. Michl, *Chem. Phys. Lett.* **211**, 378 (1993).
- [63] Th. Weber, Dissertation, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München (1991).
- [64] V. S. Letokhov, V. P. Chebotayev, *Nonlinear laser spectroscopy* (Springer, Berlin, 1977).
- [65] L. Yu, S.C. Foster, J.M. Williamson, T.A. Miller, *J. Chem. Phys.* **92**, 5794 (1990).
- [66] L. A. Chewter, M. Sander, K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, *J. Chem. Phys.* **86**, 4737 (1987).
- [67] I. Fischer, R. Lindner, K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Soc, Faraday Transactions* **17**, 2425 (1994).
- [68] K. Müller-Dethlefs, E.W. Schlag, *Angew. Chemie* **110**, 1415 (1998).
- [69] K. Müller-Dethlefs, O. Dopfer, T.G. Wright, *Chem. Rev.* **94**, 1845 (1994).
- [70] H. Sekiya, R. Lindner, K. Müller-Dethlefs, *Chem. Lett.* 485 (1993).
- [71] R. Lindner, H. Sekiya, K. Müller-Dethlefs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **32**, 1364 (1993).
- [72] R. Lindner, H. Sekiya, B. Beyl, K. Müller-Dethlefs, *Angew. Chemie Int. Ed. Engl.* **32**, 603 (1993).
- [73] R. Lindner, K. Müller-Dethlefs, E. Wedum, K. Haber, E.R. Grant, *Science* **271**, 1698 (1996).
- [74] H.J. Dietrich, R. Lindner, K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Phys.* **101**, 3399 (1994).
- [75] D.P. Taylor, J.G. Goode, J.E. LeClaire, P.M. Johnson, *J. Chem. Phys.* **103**, 6293 (1995).
- [76] J.G. Goode, J.E. LeClaire, P.M. Johnson, *Int. J. Mass. Spec. Ion Processes* **159**, 49 (1996).
- [77] R. Neuhauser, H. J. Neusser, *Chem. Phys. Lett.* **253**, 151 (1996).
- [78] R. G. Neuhauser, K. Siglow, H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **106**, 896 (1997).
- [79] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical recipes in C: The art of scientific computing* (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).

- [80] H. Friedrich, *Theoretische Atomphysik* (Springer, Heidelberg, 1994).
- [81] Th. F. Gallagher, *Rydberg Atoms* (Cambridge Monographs, Cambridge, 1994).
- [82] Ref. [80], S. 118ff.
- [83] Ref. [81], S. 18ff.
- [84] Ch. Jungen, S.C. Ross, *Phys. Rev. A* **55**, 2503 (1997).
- [85] P.M. Koch, D.R. Mariani, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1275 (1981).
- [86] R.J. Damburg, V.V. Kolosov in *Rydberg states of atoms and molecules*, R.F. Stebbings, F.B. Duning (Eds.), Cambridge University Press, Cambridge (1983).
- [87] Ref. [81], S. 70ff.
- [88] Ref. [80], S. 164ff.
- [89] Ref. [81], S. 87ff.
- [90] Ref. [81], S. 83ff.
- [91] L.Y. Baranov, R. Kris, R.D. Levine, U. Even, *J. Chem. Phys.* **100**, 186 (1994).
- [92] Ref. [81], S. 87ff.
- [93] W.A. Chupka, P.J. Miller, *J. Chem. Phys.* **88**, 3032 (1988).
- [94] M. Bixon, J. Jortner, *J. Phys. Chem.* **99**, 7466 (1995).
- [95] J. Jortner, M. Bixon, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99**, 296 (1995).
- [96] M. Thoss, W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* **245**, 364 (1995).
- [97] M.J.J. Vrakking, Y.T. Lee, *J. Chem. Phys.* **102**, 8818 (1995).
- [98] J. Jortner, M. Bixon, *J. Chem. Phys.* **102**, 5636 (1995).
- [99] J.D.D. Martin, J.W. Hepburn, C. Alcaraz, *J. Phys. Chem. A* **101**, 6728 (1997).
- [100] A. Held, L.Y. Baranov, H.L. Selzle, E.W. Schlag, *J. Chem. Phys.* **106**, 6848 (1997).
- [101] H. Palm, R. Signorell, F. Merkt, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **355**, 1551 (1997).
- [102] M.J.J. Vrakking, I. Fischer, D.M. Villeneuve, A. Stolow, *J. Chem. Phys.* **103**, 4538 (1995).
- [103] F. Merkt, R.N. Zare, *J. Chem. Phys.* **101**, 3495 (1994).
- [104] T.P. Softley, R.J. Rednall, *J. Chem. Phys.* **112**, 7992 (2000).
- [105] S.R. Procter, M.J. Webb, T.P. Softley, *Faraday Discuss.* **115**, in Druck (2000).

- [106] M.Y. Ivanov, A. Stolow, Chem. Phys. Lettr. **265**, 231 (1997).
- [107] L.Y. Baranov, A. Held, H.L. Selzle, E.W. Schlag, Chem. Phys. Lett. **291**, 311 (1998).
- [108] P. Bellomo, C.R. Stroud jr., J. Chem. Phys. **110**, 7658 (1999).
- [109] A. Held, L.Y. Baranov, H.L. Selzle, E.W. Schlag, Chem. Phys. Lett. **291**, 318 (1998).
- [110] U. Even, M. Ben-Nun, R. D. Levine, Chem. Phys. Lett. **210**, 416 (1993).
- [111] E. Rabani, R.D. Levine, U. Even, J. Phys. Chem. **98**, 8834 (1994).
- [112] M. Born, *Mechanics of the atom* (Blackie, London, 1951).
- [113] D. Bahatt, U. Even, R.D. Levine, J. Chem. Phys. **98**, 1744 (1993).
- [114] M. Bixon, J. Jortner, J. Phys. Chem. **100**, 11914 (1996).
- [115] M. Bixon, J. Jortner, Mol. Phys. **89**, 373 (1996).
- [116] F. Remacle, R.D. Levine, J. Chem. Phys. **105**, 4649 (1996).
- [117] L.Y. Baranov, R. Remacle, R.D. Levine, Phys. Rev A **54**, 4789 (1996).
- [118] K. Müller-Dethlefs, E.W. Schlag, Annu. Rev. Phys. Chem. **42**, 109 (1991).
- [119] O. Dopfer, R.V. Otkhov, J.P. Maier, J. Chem. Phys. **111**, 10754 (1999).
- [120] D. M. Villeneuve, I. Fischer, A. Zavriyev, A. Stolow, J. Chem. Phys. **107**, 5310 (1997).
- [121] G.P. Bryant, Y. Jing, M. Martin, E.R. Grant, J. Phys. Chem. **96**, 6875 (1992).
- [122] C. Linton, B. Simard, H.P. Looock, S. Wallin, G.K. Rothschoopf, R.F. Gunion, M.D. Morse, P.B. Armentrout, J. Chem. Phys. **111**, 5017 (1999).
- [123] K. Siglow, H.J. Neusser, J. Chem. Phys. **112**, 647 (2000).
- [124] R.L. Whetten, S.G. Grubb, C.E. Otis, A.C. Albrecht, E.R. Grant, J. Chem. Phys. **82**, 1115 (1985).
- [125] S.G. Grubb, C.E. Otis, R.L. Whetten, E.R. Grant, A.C. Albrecht, J. Chem. Phys. **82**, 1135 (1985).
- [126] A. Fujii, A. Iwasaki, T. Ebata, N. Mikami, J. Phys. Chem. A **101**, 5963 (1997).
- [127] E. Fujimake, A. Fujii, T. Ebata, N. Mikami, J. Chem. Phys. **112**, 137 (2000).
- [128] M. Gerhards, M. Schiwiek, C. Unterberg, K. Kleinermanns, Chem. Phys. Lett. **297**, 515 (1998).

- [129] K. Kleinermanns, Ch. Janzen, D. Spangenberg, M. Gerhards, *J. Phys. Chem. A* **103**, 5232 (1999).
- [130] P. Bellomo, D. Farrelly, T. Uzer, *J. Chem. Phys.* **107**, 2499 (1997).
- [131] Ref. [81], S. 195ff und S. 290ff.
- [132] P.M. Johnson, *J. Chem. Phys.* **64**, 4143 (1976).
- [133] R.L. Whetten, K.-J. Fu, E.R. Grant, *J. Chem. Phys.* **79**, 2626 (1983).
- [134] R. Signorell, F. Merkt, *Mol. Phys.* **92**, 793 (1997).
- [135] W.C. Price, R.W. Wood, *J. Chem. Phys.* **3**, 439 (1935).
- [136] A.J. Twarowski, D.S. Kliger, *Chem. Phys.* **20**, 259 (1977).
- [137] P.M. Johnson, G.M. Korenowski, *Chem. Phys. Lett.* **97**, 53 (1983).
- [138] S.G. Grubb, R.L. Whetten, A.C. Albrecht, E.R. Grant, *Chem. Phys. Lett.* **108**, 420 (1984).
- [139] J.M.O. Matos, B.O. Roos, P.-Å. Malmqvist, *J. Chem. Phys.* **86**, 1458 (1987).
- [140] O. Kitao, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **87**, 1169 (1987).
- [141] A. Staib, W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **94**, 5402 (1991).
- [142] R. Vittenberg, B. Katz, B. Scharf, *Chem. Phys. Lett.* **71**, 187 (1980).
- [143] P.A. Snyder, P.A. Lund, P.N. Schatz, E.M. Rowe, *Chem. Phys. Lett.* **82**, 546 (1981).
- [144] C.A. Haynam, D.V. Brumbaugh, D.H. Levy, *J. Chem. Phys.* **80**, 2256 (1984).
- [145] W. M. van Herpen, W. L. Meerts, A. Dymanus, *Laser. Chem.* **6**, 37 (1986).
- [146] W. L. Meerts, W. A. Majewski, W. M. van Herpen, *Can. J. Phys.* **62**, 1293 (1984).
- [147] W. M. van Herpen, W. L. Meerts, *Chem. Phys. Lett.* **147**, 7 (1988).
- [148] Th. Weber, A. von Barga, E. Riedle, H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **92**, 90 (1990).
- [149] Th. Weber, H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **94**, 7689 (1991).
- [150] W. E. Sinclair, D. W. Pratt, *J. Chem. Phys.* **105**, 7942 (1996).
- [151] T.M. Korter, J. Küpper, D.W. Pratt, *J. Chem. Phys.* **111**, 3946 (1999).
- [152] E. Riedle, R. Sußmann, Th. Weber, and H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **104**, 865 (1996).
- [153] Th. Weber, E. Riedle, H. J. Neusser, *Z. Phys. D* **20**, 43 (1991).
- [154] Th. Weber, E. Riedle, H. J. Neusser, E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **183**, 77 (1991).

- [155] Th. Weber, E. Riedle, H. J. Neusser, E. W. Schlag, *J. Mol. Struct.* **249**, 69 (1991).
- [156] H.J. Neusser, R. Sußmann, A.M. Smith, E. Riedle, Th. Weber, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **96**, 1252 (1992).
- [157] Th. Brupbacher, A. Bauder, *Chem. Phys. Lett.* **173**, 435 (1990).
- [158] Th. Brupbacher, J. Makarewicz, A. Bauder, *J. Chem. Phys.* **101**, 9736 (1994).
- [159] K.H. Fung, W.E. Henke, T.R. Hays, H.L. Selzle, E.W. Schlag, *J. Phys. Chem.* **85**, 3560 (1981).
- [160] L. A. Chewter, K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **135**, 219 (1987).
- [161] H. Krause, H.J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **99**, 6278 (1993).
- [162] R. Neuhauser, H.J. Neusser, *Comm. At. Mol. Phys.*, in press (0).
- [163] R. Neuhauser, K. Siglow, H. J. Neusser, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 5089 (1998).
- [164] J. Xie, R.N. Zare, *J. Chem. Phys.* **93**, 3033 (1990).
- [165] K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Phys.* **95**, 4821 (1991).
- [166] W. Habenicht, G. Reiser, K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Phys.* **95**, 4809 (1991).
- [167] F. Merkt, T.P. Softley, *Int. Rev. Phys. Chem.* **12**, 205 (1993).
- [168] Ref. [1], S. 92ff.
- [169] K. Raghavachari, R.C. Haddon, T.A. Miller, V.E. Bondybey, *J. Chem. Phys.* **79**, 1387 (1983).
- [170] T.A. Miller, V.E. Bondybey in *Molecular Ions: Spectroscopy, Structure and Chemistry*, T.A. Miller, V.E. Bondybey (Eds.) (North-Holland, Amsterdam, 1983), S. 201ff.
- [171] K. Müller-Dethlefs, J.B. Peel, *J. Chem. Phys.* **111**, 10550 (1999).
- [172] H. Krause, H.J. Neusser, *Chem. Phys. Lett.* **213**, 603 (1993).
- [173] Ref. [1], S. 84ff.
- [174] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.R. Flannery, *Numerical Recipes in C* (Cambridge University Press, Cambridge, 1992), S. 681ff.
- [175] E. Riedle, Th. Knittel, Th. Weber, H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **91**, 4555 (1989).
- [176] J. Pliva, A. S. Pine, *J. Mol. Spectrosc.* **93**, 209 (1982).
- [177] R. C. Weast, M. J. Astle, *Handbook of chemistry and physics* (CRC Press, Boca Raton, 1979).

- [178] Ref. [1], S. 87ff.
- [179] J.M. Brown, *Mol. Physics* **20**, 817 (1971).
- [180] J.H. van Vleck, *Revs. mod. Phys.* **23**, 213 (1951).
- [181] J. Pliva, A. Valentin, J. Chazelas, L. Henry, *J. Mol. Spectrosc.* **134**, 220 (1989).
- [182] T.D. Klots, T. Emilsson, H.S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* **97**, 5335 (1992).
- [183] J. Kraitchman, *Am. J. Phys.* **21**, 17 (1953).
- [184] H. Haken, W. Wolf, *Atom- und Quantenphysik* (Springer Verlag, Berlin, 1980), S. 20.
- [185] T.M. Miller, B. Bederson, *Adv. At. Mol. Phys.* **13**, 1 (1977).
- [186] S. Rauber, J.R. Klein, M.W. Cole and L.W. Bruch, *Surf. Sci.* **123**, 173 (1982).
- [187] C.O. Reinhold, J. Burgdörfer, M.T. Frey, F.B. Dunning, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5226 (1997).
- [188] S. Leutwyler, J. Bösigler, *Chem. Rev.* **90**, 489 (1990).
- [189] S.P. McGlynn, T. Azumi, M. Kinoshita, *Molecular spectroscopy of the triplet state* (Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1969).
- [190] M. Kasha, *J. Chem. Phys.* **20**, 71 (1952).
- [191] S.P. McGlynn, R. Sunseri, N. Chistodouleas, *J. Chem. Phys.* **37**, 1818 (1952).
- [192] S.P. McGlynn, T. Azumi, M. Kasha, *J. Chem. Phys.* **40**, 507 (1964).
- [193] E. S. Klimchuk, B. P. Makarov, Qu. A. Serebrennikov, I. V. Khudyakov, *Bull. Acad. Sci. USSR Chem. Sci.* **38**, 16271630 (1989).
- [194] G. Weinzierl, J. Friedrich, *Chem. Phys. Lett.* **80**, 55 (1981).
- [195] Y. Komada, S. Yamaushi, N. Kirota, *J. Chem. Phys.* **82**, 1651 (1985).
- [196] S. Yamaguchi, H. Saigusa, T. Azumi, *J. Chem. Phys.* **74**, 5335 (1981).
- [197] Y.P. Hsu, P.M. Johnson, *J. Chem. Phys.* **59**, 136 (1973).
- [198] M. A Morgan, G. C. Pimentel, *J. Phys. Chem.* **93**, 3056 (1989).
- [199] A. Amirav, U. Even, J. Jortner, *Chem. Phys. Lett.* **67**, 9 (1979).
- [200] Taek-Soo Kim, Y. S. Choi, K. Yoshihara, *Chem. Phys. Lett.* **247**, 541 (1995).
- [201] S. Hirayama, F. Tanaka, K. Shobatake, *Chem. Phys. Lett.* **153**, 112 (1988).
- [202] S. Hirayama, K. Shobatake, K. Tabayashi, *Chem. Phys. Lett.* **121**, 228 (1985).

- [203] G.J. Hoijtink, Mol. Phys. **3**, 67 (1960).
- [204] B. F. Minaev, S. Knuts, H. Agren, Chem. Phys. **181**, 15 (1994).
- [205] H. Tsubomura, R.S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc. **82**, 5966 (1960).
- [206] J.N. Murrell, Mol. Phys. **3**, 319 (1960).
- [207] G.W. Robinson, J. Mol. Spect. **6**, 58 (1961).
- [208] T.M. Cerny, X.Q. Tan, J.M. Williamson, E.S.J. Robles, A.M. Ellis, T.A. Miller, J. Chem. Phys. **99**, 9376 (1993).
- [209] X.-Q. Tan, M.-C. Yang, C.C. Carter, J.M. Williamson, T.A. Miller, T.E. Mlsna, J.D.O. Anderson, D.D. Desmarteau, J. Phys. Chem. **98**, 2732 (1994).
- [210] T.M. Cerny, J.M. Williamson, T.A. Miller, J. Chem. Phys. **102**, 2372 (1995).
- [211] C.C. Carter, T.A. Miller, J. Phys. Chem. **107**, 3447 (1997).
- [212] W.H. Breckenridge et. al. in, *Advances in metal and semiconductor clusters* (M.A. Duncan (Ed.), JAI, Greenwich, Connecticut, 1995).
- [213] R.E. Smalley, D.A. Auerbach, P.S.H. Fitch, D.H. Levy, L. Wharton, J. Chem. Phys. **66**, 3778 (1977).
- [214] D.L. Cooper, J. Chem. Phys. **75**, 4157 (1981).
- [215] R. Brühl, J. Kapetanakis, D. Zimmermann, J. Chem. Phys. **94**, 5865 (1991).
- [216] H. Partridge, Ch.W. Bauschlicher, S.R. Langhoff, J. Phys. Chem. **96**, 5350 (1992).
- [217] J.S. Pilgrim, C.S. Yeh, K.R. Berry, M.A. Duncan, J. Chem. Phys. **100**, 7945 (1994).
- [218] C.T. Scurlock, J.S. Pilgrim, M.A. Duncan, *ibid* **105**, 7876 (1996).
- [219] J.E. Reddic, M.A. Duncan, J. Chem. Phys. **110**, 9948 (1999).
- [220] C.T. Scurlock, J.S. Pilgrim, M.A. Duncan, J. Chem. Phys. **103**, 3293 (1995).
- [221] K. Sohlberg, D.R. Yarkony, J. Chem. Phys. **107**, 7690 (1997).
- [222] S. Matsika, R.M. Pitzer, J. Phys. Chem. A **102**, 1652 (1998).
- [223] A. Sanov, J. Faeder, R. Parson, W.C. Lineberger, Chem. Phys. Lett. **313**, 812 (1999).
- [224] G.W. Robinson, R.P. Frosch, J. Chem. Phys. **38**, 1187 (1963).
- [225] P.M. Johnson, L. Ziegler, J. Chem. Phys. **56**, 2169 (1972).
- [226] G.G. Giachino, D.R. Kearns, J. Chem. Phys. **52**, 2964 (1970).

- [227] R.H. Hofeldt, R. Sahai, S.H. Lin, *J. Chem. Phys.* **53**, 4512 (1970).
- [228] K.C. Lin, S.H. Lin, *Mol. Phys.* **21**, 1105 (1971).
- [229] Y. J. Xu, A. R. W. McKellar, *J. Mol. Spectrosc.* **184**, 202 (1997).
- [230] S. Leutwyler, J. Bösigler, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **86**, 225 (1988).
- [231] Th. L. Grebner, P. von Unold, H. J. Neusser, *J. Phys. Chem. A* **101**, 158 (1997).
- [232] Th. L. Grebner, *Dissertatio*, 1996.
- [233] P. v. Unold, *Diplomarbeit*, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technische Universität München (1998).
- [234] H. Kühlewind, A. Kiermeier, H.J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **85**, 4427 (1986).
- [235] A. Kiermeier, *Dissertation*, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technische Universität München (1988).
- [236] H.E. Duckworth, R.C. Barber, V.S. Venkatasubramanian, *Mass Spectroscopy* (Cambridge Monographs, Cambridge, 1986), S. 196 ff.
- [237] R.G. Satink, H. Piest, G. v.Helden, G. Meijer, *J. Chem. Phys.* **111**, 10750 (1999).
- [238] G.E. Ewing, *J. Phys. Chem.* **91**, 4662 (1987).
- [239] J.A. Beswick, J. Jortner, *Chem. Phys. Lett.* **49**, 13 (1977).
- [240] S.R. Long, J.T. Meek, J.P. Reilly, *J. Chem. Phys.* **79**, 3206 (1983).
- [241] E. B. Wilson Jr., *Phys. Rev.* **45**, 706 (1934).
- [242] Ref. [1], S. 40ff.
- [243] Ref. [1], S. 26ff.
- [244] D. R. J. Boyd, H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc. A* **213**, 55 (1952).
- [245] R. Lindner, *Dissertation*, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München, 1996.
- [246] E. Waterstradt, *Dissertation*, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technische Universität München, 1997.
- [247] O. Braitbart, E. Castellucci, G. Dujardin, S. Leach, *J. Phys. Chem.* **87**, 4799 (1983).
- [248] H. Köppel, *Chem. Phys. Lett.* **205**, 361 (1993).
- [249] H. Köppel, L.S. Cederbaum, W. Domecke, *J. Chem. Phys.* **89**, 2023 (1988).

- [250] H. Krause, Dissertation, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München (1993).
- [251] P.M. Weber, S.A. Rice, *J. Chem. Phys.* **88**, 6120 (1988).
- [252] P.M. Weber, S.A. Rice, *J. Phys. Chem.* **92**, 5470 (1988).
- [253] D.F. Kelley, E.R. Bernstein, *J. Phys. Chem.* **90**, 5164 (1986).
- [254] E. A. Outhouse, G. A. Bickel, D. R. Demmer, S. C. Wallace, *J. Chem. Phys.* **95**, 6261 (1991).
- [255] E.A. Outhouse, D.R. Demmer, G.W. Leach, and S.C. Wallace, *J. Chem. Phys.* **99**, 80 (1993).
- [256] J. Vacek, P. Hobza, J. Jortner, *J. Phys. Chem.* **102**, 8268 (1998).
- [257] D.M. Wardlaw, R.A. Marcus, *Adv. Chem. Phys.* **70**, 231 (1987).
- [258] K.W. Butz, D.L. Catlett Jr., G.E. Ewing, D. Krajnovich, C.S. Parmenter, *J. Phys. Chem.* **90**, 3533 (1986).
- [259] O. Bludsk'y, V. Spirko, V. Hroudka, P. Hobza, *Chem. Phys. Lett.* **196**, 410 (1992).
- [260] E. Riedle, A. van der Avoird, *J. Chem. Phys.* **104**, 882 (1995).
- [261] A. van der Avoird, *J. Chem. Phys.* **98**, 5327 (1993).
- [262] R. Neuhauser, J. Braun, H.J. Neusser, A. van der Avoird, *J. Chem. Phys.* **108**, 8408 (1998).
- [263] V. Bernshtein, I. Oref, *Chem. Phys. Lett.* **300**, 104 (1999).
- [264] G.E. Ewing, *J. Phys. Chem.* **90**, 1790 (1986).
- [265] H.Y. Kim, M.W. Cole, *J. Chem. Phys.* **90**, 6055 (1989).
- [266] K.E. Johnson, W. Sharfin, D.H. Levy, *J. Chem. Phys.* **74**, 163 (1981).
- [267] S.E. Stein, B.S. Rabinovitch, *J. Chem. Phys.* **58**, 2438 (1973).
- [268] P. F. Barbara, Th. J. Meyer, M. A. Ratner, *J. Phys. Chem.* **100**, 13148 (1996).
- [269] R. Weinkauff, P. Schanen, A. Metsala, E.W. Schlag, M. Bürgle, H. Kessler, *J. Phys. Chem.* **100**, 18567 (1996).
- [270] M. Kemp, A. Roitberg, V. Mujica, T. Wanta, M.A. Ratner, *J. Phys. Chem.* **100**, 8349 (1996).
- [271] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, A. Siemiarczuk, D. J. Cowley, W. Baumann, *Nuov. J. Chim.* **3**, 443 (1979).

- [272] E. Lippert, W. Lüder, F. Moll, W. Nägele, H. Boos, H. Prigge, I. Seibold-Blankenstein, *Angew. Chem.* **73**, 695 (1961).
- [273] U. Leinhos, W. Kühnle, K. A. Zachariasse, *J. Phys. Chem.* **95**, 2013 (1991).
- [274] W. Schuddeboom, St. A. Jonker, J. M. Warman, U. Leinbos, W. Kuehnle, K. A. Zachariasse, *J. Phys. Chem.* **96**, 10909 (1992).
- [275] Y. V. Il'ichev, W. Kühnle and K. A. Zachariasse, *J. Phys. Chem. A* **102**, 5670 (1998).
- [276] A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* **250**, 428 (1996).
- [277] A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* **259**, 119 (1996).
- [278] A. Mordzinski, A. L. Sobolewski, D. H. Levy, *J. Phys. Chem. A* **101**, 8221 (1997).
- [279] K. Sakota, K. Nishi, K. Ohashi, H. Sekiya, *Chem. Phys. Lett.* **322**, 407 (2000).
- [280] Th. Förster, *Z. Elektrochem.* **45**, 548 (1939).
- [281] R.S. Mulliken, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 600 (1950); R.S. Mulliken, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 811 (1952); R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **56**, 801 (1952).
- [282] S. Nagakura, J. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **22**, 236 (1954); S. Nagakura, *J. Chem. Phys.* **23**, 1441 (1952).
- [283] M. Okruss, R. Müller, A. Hese, *J. Chem. Phys.* **110**, 10393 (1999).
- [284] K.-T. Huang, J.R. Lombardi, *J. Chem. Phys.* **55**, 4072 (1971).
- [285] Ref. [49], S. 248 ff.
- [286] S. Golden, E.B. Wilson jr., *J. Chem. Phys.* **16**, 669 (1948).
- [287] P.C. Cross, R.M. Hainer, G.W. King, *J. Chem. Phys.* **12**, 210 (1944).
- [288] Ref. [49], Anhang V.
- [289] T. H. Tan, P. J. Thistlethwaite, *J. Chem. Phys.* **58**, 4408 (1973).
- [290] P.J. Thistlethwaite, *Aust. J. Chem.* **30**, 1595 (1977).
- [291] T. Kobayashi, K. Honma, O. Kajimoto, S. Tsuchiya, *J. Chem. Phys.* **86**, 1111 (1987).
- [292] M. Araki, S. Sato, and K. Kimura, *J. Phys. Chem.* **100**, 10542 (1996).
- [293] M. Clara, K. Siglow, H.J. Neusser, in Vorbereitung.
- [294] Th.L. Grebner, Dissertation, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften, Technische Universität München (1997).

- [295] J. C. D. Brand, P. D. Knight, *J. Mol. Spectrosc.* **36**, 328 (1970).
- [296] R. M. Helm, H.-P. Vogel, H. J. Neusser, *Chem. Phys. Lett.* **270**, 285 (1997).
- [297] J. Casado, L. Nygaard, G. O. Sørensen, *J. Mol. Struct.* **8**, 211 (1971).

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung der Molekularstrahlapparatur	14
2.2	Aufbau der Ionenoptik	16
2.3	Überblick Gesamtaufbau Lasersystem	20
2.4	Zeitlicher Experimentablauf schematisch	25
2.5	Schema REMPI-Spektroskopie	28
2.6	Niveauschema für die Anregung individueller rovibronischer Rydbergzustände .	31
2.7	Rydbergspektrum von C_6D_6	33
2.8	Peakbreiten der Rydbergzustände von C_6D_6 in Abhängigkeit von n	33
2.9	Demonstration der Kreuzkorrelationsanalyse für Rydbergseriengrenzen (CRIES)	35
3.1	Coulomb-Potential mit externem homogenen Feld	42
3.2	Schematische Darstellung der Zero Order Zustände bei der Anregung von hohen Rydbergzuständen	53
3.3	Niveauschema für das Aufspalten und Mischen von Rydbergzuständen in einem externen elektrischen Feld	55
3.4	Anregungsschema in einem ZEKE bzw. MATI Experiment	59
4.1	Pulsschema zur Trennung von prompten Ionen	65
4.2	Rydbergspektrum von C_6H_6 mit Trennung der prompten Ionen	67
4.3	Detailansicht des C_6H_6 Rydbergpeaks $n = 52, J_K = 2_0$	69
4.4	C_6H_6 Rydbergspektrum: Vergleich von Experiment und Simulation	70
4.5	Detailansicht des C_6H_6 Rydbergpeaks $n = 59, J_K = 2_0$	71

5.1	Termschema der Rotationsniveaus in S_0 , 6^1 und D_0 , 0^0 der Benzol·Edelgas Cluster	88
5.2	Rydbergspektrum von $C_6H_6 \cdot ^{20}Ne$	90
5.3	3-dimensionales CRIES-Spektrum von $C_6H_6^+ \cdot ^{20}Ne$	91
5.4	CRIES-Spektren von $C_6H_6 \cdot Ne$	96
5.5	Struktur $C_6H_6^+ \cdot ^{20}Ne$	97
5.6	Rydbergspektrum von $C_6H_6 \cdot Ar$	99
5.7	Simulation SO-Aufspaltung in $C_6D_6^+ \cdot Ar$	104
5.8	CRIES-Spektren von $C_6H_6^+ \cdot Ar$	107
5.9	CRIES-Spektren von $C_6D_6^+ \cdot Ar$	111
5.10	Rydbergspektrum von $C_6H_6 \cdot ^{84}Kr$	114
5.11	CRIES-Spektren von $C_6H_6^+ \cdot ^{84}Kr$	117
5.12	Simulation SO-Aufspaltung in $C_6H_6^+ \cdot Kr$	117
5.13	Bandenverschiebung der Benzol·Edelgas Cluster vs. Polarisierbarkeit der Edelgasatome	122
5.14	Kopplungsschema der Drehimpulse im Hund'schen Fall (b)	124
5.15	Kopplungsschema für Austausch- und Landungstransfermechanismus	125
6.1	Pulsschema zur Trennung prompter Ionen oberhalb des <i>AIE</i>	134
6.2	Rydbergspektrum C_6H_6 im Bereich 290 bis 370 cm^{-1} über dem AIP	137
6.3	CRIES Spektrum von C_6H_6 im Bereich 290 bis 370 cm^{-1} über dem AIP	138
6.4	$C_6H_6^+$: CRIES-Spektren der totalsymmetrischen Gerüstmoden	140
6.5	$C_6H_6^+$: CRIES-Spektren der nicht-totalsymmetrischen Gerüstmoden	141
6.6	Rydbergspektrum von $C_6H_6 \cdot Ne$ zur 1^1 Gerüstschwingung	143
6.7	Vergleich der Rydbergspektren von $C_6H_6 \cdot Ne$ zu 0^0 und 1^1	145
6.8	$C_6H_6^+ \cdot ^{20}Ne$: CRIES-Spektren der totalsymmetrischen Gerüstmoden 0^0 und 1^1	146
6.9	Rydbergspektrum konvergierend zur 6^1 ($j = \pm \frac{1}{2}$ Schwingungsbande von $C_6D_6^+ \cdot Ar$)	148
6.10	Rydbergspektrum von $C_6D_6 \cdot Ar$ im Bereich 340 cm^{-1} über dem <i>AIE</i>	150

6.11	Rydbergspektrum von $C_6D_6 \cdot Ar$ konvergierend zur 1^1 Schwingung des Benzolchromophors	152
6.12	Rydbergspektrum von $C_6H_6 \cdot Ne$ im Bereich der van der Waals-Schwingungen	154
6.13	Detailansicht Rydbergspektrum von $C_6H_6 \cdot Ne$ knapp oberhalb des <i>AIE</i>	155
6.14	Schematische Darstellung Dissoziationsprozeß kationischer Cluster	157
6.15	Vibrations-Prädissoziationsrate von $Benzol^+ \cdot Ar$	160
6.16	Vibrations-Prädissoziationsrate von $Benzol^+ \cdot Ne$	161
7.1	Schwingungsaufgelöstes Spektrum des $S_1 \leftarrow S_0$ Überganges in Benzonitril	169
7.2	Hochaufgelöstes UV-Spektrum des $S_{1,0_0^0} \leftarrow S_0$ Überganges in Benzonitril	170
7.3	Hochaufgelöstes UV-Spektrum des $S_{1,11_0^1} \leftarrow S_0$ Überganges in Benzonitril	171
7.4	Detailansicht der Spektren der Übergänge $S_{1,0_0^0} \leftarrow S_0$ und $S_{1,11_0^1} \leftarrow S_0$	172
7.5	Starkaufspaltung der Rotationsübergänge von Benzonitril (E-Feld parallel zur Laseranregung)	173
7.6	Starkaufspaltung der Rotationsübergänge von Benzonitril (E-Feld senkrecht zur Laseranregung)	174
7.7	Energieniveauschema der Starkübergänge $J' = 1, 2 \leftarrow J'' = 2, 1, \Delta M = 0$	175
7.8	Starkaufspaltung des Überganges $J' = 3 \leftarrow J'' = 4$	176
7.9	Starkaufspaltung der Rotationsübergänge in den 0_0^0 und 11_0^1 Schwingungsbanden von Benzonitril	177
7.10	Rydbergspektrum von Benzonitril	179

Tabellenverzeichnis

2.1	Reduzierte Dopplerverbreiterung in Abhängigkeit des Abstandes Düse–Skimmer	16
4.1	Rydbergserien am Benzolmolekül	77
5.1	Charaktertafel Punktgruppe C_{6v}	86
5.2	Direkte Produkte der Symmetriespezies in der Punktgruppe C_{6v}	86
5.3	Korrelation der Symmetriespezies der Punktgruppe D_{6h} und ihrer Untergruppe C_{6v}	86
5.4	Symmetriespezies der rotatorischen Wellenfunktion Ψ_r in der Drehgruppe C_6	87
5.5	Rotationsauswahlregeln für die Photoionisation von Benzol·Edelgas Clustern	89
5.6	Rydberg-Konvergenzenergien und Zuordnungen für $C_6H_6^+ \cdot ^{20}Ne$	93
5.7	Rotationskonstanten $C_6H_6^+ \cdot ^{20}Ne$	97
5.8	Rydberg-Konvergenzenergien und Zuordnungen der $C_6H_6^+ \cdot Ar$ Rotationszustände	101
5.9	Rydberg-Konvergenzenergien und Zuordnungen der $C_6D_6^+ \cdot Ar$ Rotationszustände	103
5.10	Rotationskonstanten $C_6H_6^+ \cdot Ar$ und $C_6D_6^+ \cdot Ar$	112
5.11	Rydberg-Konvergenzenergien und Zuordnungen der $C_6H_6^+ \cdot ^{84}Kr$ Rotationszustände	119
5.12	Rotationskonstanten $C_6H_6^+ \cdot ^{84}Kr$	119
5.13	Bindungsabstände und Verschiebung der Bandenursprünge in den Benzoledelgaskationen	121
5.14	Atomradien und Polarisierbarkeiten der Edelgasatome	121
6.1	Untersuchte Schwingungen von $C_6H_6^+$	139
6.2	Untersuchte Schwingungen von $C_6H_6^+ \cdot Ne$	144

6.3	Untersuchte Schwingungen von $C_6H_6^+ \cdot Ar$	148
6.4	Schwingungsfrequenzen der totalsymmetrischen Gerüstschwingungen dieser Arbeit	149
6.5	Untersuchte Schwingungen von $C_6D_6^+ \cdot Ar$	151
7.1	Rotationkonstanten von Benzonitril in den Zuständen $S_1, 0^0$ und 11^1	172

Eigene Veröffentlichungen

R. Neuhauser, K. Siglow, H.J. Neusser, *High n Rydberg spectroscopy of benzene: Dynamics, ionization energy and rotational constants of the cation*,
J. Chem. Phys. **106**, 896 (1997)

R. Neuhauser, K. Siglow, H.J. Neusser, *Hydrogenlike Rydberg electrons orbiting molecular clusters*,
Phys. Rev. Lett. **80**, 5089 (1998)

K. Siglow, R. Neuhauser, H.J. Neusser, *Rotational analysis of the ground state of the Benzene·Ne cluster cation by resolved Rydberg spectroscopy*,
Chem. Phys. Lett. **293**, 19 (1998)

K. Siglow, R. Neuhauser, H.J. Neusser, *Resolved high Rydberg spectroscopy of benzene-rare gas van der Waals clusters: Enhancement of spin-orbit coupling in the radical cation by an external heavy atom*,
J. Chem. Phys. **110**, 5589 (1999)

K. Siglow, H.J. Neusser, *Photo- vs. Pulsed Field-Ionization of individual high n ($n \lesssim 57$) Rydberg States: Resolved d,g Series in Benzene*,
J. Chem. Phys. **112**, 647 (2000)

M. Clara, K. Siglow, H.J. Neusser, *Doppler-free Two-Photon Spectroscopy of Benzene in a Cold Supersonic Beam*,
Z. Phys. Chemie **214**, 493 (2000)

K. Siglow, H.J. Neusser, *Resolved high Rydberg spectroscopy of polyatomic molecules and van der Waals clusters*,
Discuss. Faraday Soc. **115**, im Druck (2000)

H.J. Neusser, K. Siglow, *High resolution ultraviolet spectroscopy of neutral and ionic clusters*,
Chem. Rev., im Druck (2000).

K. Siglow, H.J. Neusser, *Resolved high Rydberg ($45 \lesssim n \lesssim 110$) spectroscopy of benzene cation core vibrations*,
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., im Druck (2000)

Vorträge und Posterpräsentationen

Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft

3.3.-6.3.1997, Mainz

Kurzvortrag:

Hochaufgelöste Spektroskopie hoher Rydbergzustände ($n \approx 50 - 110$) am Benzol und Benzol-Ar Cluster

Gordon Conference *Molecular Electronic Spectroscopy and Dynamics*

31.8.-5.9.1997, Oxford (England)

Poster:

High Resolution Spectroscopy of High Rydberg States in Polyatomic Molecules

Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft

16.3.-19.3.1998, Konstanz

Poster:

Spektroskopie hoher Rydbergzustände an großen Molekülclustern

DFG-Kolloquium *Molekulare Cluster*

2.6-5.6.1998, Niederpöcking

Vortrag:

Rotationsaufgelöste Spektroskopie von ionischen Benzol-Edelgas Clustern

3rd European Meeting of the Molecular Beam and Dynamics Group

Molecular Physics of Structure and Change

2.9.-4.9.1998, Lunteren (Niederlande)

Vortrag:

High Rydberg State Spectroscopy of van der Waals Clusters: Rotational Analysis of the Cation and Rydberg Dissociation Dynamics

DFG-Symposium *International Symposium on Molecular Clusters*

25.5.-29.5.1999, Niederpöcking

Poster:

Resolved high Rydberg Spectroscopy of Benzene-Rare Gas van der Waals Clusters: First Evidence for Spin-Orbit Coupling in the radical Cluster Cation

XVIII International Symposium on Molecular Beams

30.5.-4.6.1999, Ameland (Niederlande)

Vortrag:

Resolved high Rydberg Spectroscopy of polyatomic Molecules and van der Waals Clusters: Spin-Orbit Coupling in the radical Cluster Cation and high Rydberg States around dipolar Cores

Faraday Discussion 115, *Molecular Photoionization*

3.4.-5.4.2000, York (England)

Paper und Poster:

K. Siglow, H.J. Neusser, *Resolved high Rydberg Spectroscopy of polyatomic Molecules and van der Waals Clusters*

Gordon Research Conference *Molecular and ionic Clusters*

16.4.-21.4.2000, Toulouse (Frankreich)

Poster:

Resolved high Rydberg Spectroscopy of Benzene-Rare Gas Clusters: Spin-Orbit Coupling in the radical Cluster Cation and Rydberg States above the Dissociation Threshold

Danksagung

Zunächst gilt mein besonderer Dank Herrn Prof. Dr. H.J. Neusser für die sehr engagierte Betreuung und die zahlreichen fachübergreifenden Anregungen und Diskussionen. Das rege Interesse am Fortgang dieser Arbeit und das große Vertrauen, das eine sehr motivierende und angenehme Arbeitsatmosphäre entstehen ließ, haben letzten Endes viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. E.W. Schlag danke ich für die freundliche Aufnahme am Institut und die Möglichkeit die hervorragende Infrastruktur nutzen zu können.

Herrn Dr. Robert Neuhauser danke ich für die engagierte Einführung und die fruchtbare Zusammenarbeit über eine lange Zeit. Die unzähligen Diskussionen – zwischenzeitlich auch über den großen Teich – und die vielen gemeinsamen Stunden im Labor werden mir unvergessen bleiben. Die Wissenschaft hat durch seinen Wechsel in die Industrie wirklich gelitten.

Meinem Mitstreiter Herrn Dipl. Phys. Martin Clara danke ich für die äußerst gute und freundschaftliche Zusammenarbeit. Ich denke, daß wir uns gut ergänzen konnten und so die Fahne des Hochauflösungslabors auch in Zeiten akuten Studentenmangels weiter hochgehalten werden konnte.

Meinem ehemaligen Kollegen Dr. Roland Helm danke ich für den stets freundschaftlich-kollegialen reibungslos-konstruktiven Arbeitsablauf und die späteren Einblicke in die innovative Wirtschaft.

Aus dem Nachbarlabor danke ich Herrn Dipl. Phys. Julian Braun für die stets freundschaftlich-kollegiale Zusammenarbeit. Dies gilt ebenso für die ehemaligen Mitglieder der Arbeitsgruppe, Dr. Thomas Grebner, Dipl. Phys. Thomas Hellerer, Dipl. Phys. Wolfgang Auchter, Dipl. Phys. Patrick von Unold, Dipl. Phys. Hans-Peter Vogel, Dipl. Phys. Rainer Gerthner, Dipl. Phys. Michael Müller und Dipl. Phys. Stephan Rieß. Bei dem Computerservice für Herrn Dipl. Phys. Thomas Mehnert konnte ich viel dazulernen.

Ein besonderer Dank gilt noch den Mitarbeitern der Elektronikwerkstatt sowie allen anderen Mitarbeitern des Instituts für ihre Unterstützung.

Nicht zuletzt danke ich meinen Eltern für jedwede Unterstützung während meiner Ausbildung.