

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der
Technischen Universität München

**Hochauflösende Laserspektroskopie in
Tiefemperaturfestkörpern:
Laserinduzierte Fluoreszenz- und
Einzelmolekülspektroskopie in Edelgas- und
Shpol'skii-Matrizen**

Nico Caspary

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. U. K. Heiz

Prüfer der Dissertation

1. Univ.-Prof. V. E. Bondybey, Ph.D. (Univ. of California, Berkeley, USA)
2. Univ.-Prof. Dr. R. Zimmermann, Univ. Augsburg

Die Dissertation wurde am 17.01.2005 bei der Technischen Universität Mün-
chen eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 03.02.2005 angenom-
men.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Methoden	5
2.1	Tieftemperaturfestkörper	5
2.2	Spektren von Verunreinigungen	7
2.3	Hochauflösende Laserspektroskopie	14
2.3.1	Absorptionsspektroskopie	15
2.3.2	Laseranregungsspektroskopie	16
2.3.3	Laserinduzierte Fluoreszenz	16
2.3.4	3-dimensionale Spektren	17
2.3.5	Photonen-Echo-Spektroskopie	19
2.3.6	Lochbrenn-Spektroskopie	20
2.3.7	Einzelmolekülspektroskopie	20
3	Experimente in Edelgasmatrizen	27
3.1	Einleitung	27
3.2	Experimentelle Methoden	28
3.2.1	Probenherstellung	28
3.2.2	Spektroskopie	31
3.3	Elektronische Struktur von CuO_2 und CuCl_2	36
3.4	Spektroskopie von CuCl_2	39
3.4.1	Einleitung	39
3.4.2	LIF-Spektren	40
3.4.3	Absorptions- und Laseranregungsspektren	47
3.5	Spektroskopie von OCuO	52

3.5.1	Einleitung	52
3.5.2	Absorptionsspektren	53
3.5.3	LIF-Spektren	55
3.5.4	3-D und Laseranregungsspektren	59
3.5.5	Weitere elektronische Zustände	63
3.5.6	Bestimmung der spektroskopischen Konstanten	66
3.5.7	Elektronische Struktur	74
3.5.8	Matrixeffekte	74
3.6	Zusammenfassung	80
4	Einzelmolekülspektroskopie	83
4.1	Einleitung	83
4.2	Experimenteller Aufbau	85
4.3	Terrylen in n-Decan	93
4.4	Terrylen in gemischten n-Alkanen	96
4.5	Zusammenfassung	98
4.6	Ausblick	98
5	Zusammenfassung und Ausblick	103
6	Publikationsliste	107

Abbildungsverzeichnis

2.1	Profil der Absorptionslinie einer Verunreinigung im Festkörper in Abhängigkeit von der Temperatur	9
2.2	Infrarot-Emissionsspektren von ND in festem Krypton	12
2.3	Siteaufspaltungen im Absorptionsspektrum von OCuO in Neon	15
2.4	3-dimensionales Spektrum von OCuO	18
2.5	Bestimmung homogener Linienbreiten durch Lochbrenn- oder Einzelmolekülspektroskopie	21
2.6	Molekülstrukturen der drei in der EMS am häufigsten verwendeten Chromophoren.	22
3.1	Schematische Darstellung der Aufnahme von Laseranregungsspektren	33
3.2	Schema der Aufnahme 3-dimensionaler Spektren	35
3.3	Molekülorbitalschema des Grundzustands des CuCl ₂ (D _{∞h})	37
3.4	Emissions- und Absorptionsspektrum des E ² Π _u ↔ X ² Π _g -Systems von CuCl ₂ in einer Argonmatrix	41
3.5	Das LIF-Spektrum von CuCl ₂ in Argon bei Anregung im Ursprung des elektronischen Übergangs	42
3.6	Vergleich der LIF-Spektren von CuCl ₂ im NIR in Argon- und Neonmatrizen	45
3.7	Vergleich der experimentell bestimmten elektronischen Niveaus von CuCl ₂ mit ab initio Ergebnissen	46
3.8	Vergleich der Absorptionsspektren von CuCl ₂ in Neon- und Argonmatrizen	49
3.9	Absorptionsspektren verschiedener OCuO Isotopomere	54

3.10	Ausschnitte aus dem Absorptionsspektrum von OCuO	55
3.11	LIF-Spektren von $^{16}\text{OCu}^{16}\text{O}$, $^{16}\text{OCu}^{18}\text{O}$ und $^{18}\text{OCu}^{18}\text{O}$	56
3.12	Zuordnung der schwachen Banden im Emissionsspektrum von OCuO	57
3.13	Ausschnitt eines 3-dimensionalen Spektrums von OCuO	59
3.14	Laseranregungsspektren der beiden Isotopomere $^{16}\text{OCu}^{16}\text{O}$ und $^{18}\text{OCu}^{18}\text{O}$	61
3.15	Emissionen von OCuO in Xenon aus dem angeregten E-Zustand in den A-Zustand	63
3.16	Emissionen von OCuO in Xenon aus dem angeregten E-Zustand in den B-Zustand	64
3.17	Emissionen von OCuO in Xenon und Neon im nahen IR	65
3.18	Resonanz der symmetrischen und der antisymmetrischen Streck- schwingung in einem linearen dreiatomigen Molekül	70
4.1	Funktionsweise des Helium-Badkryostaten.	87
4.2	Schematischer Aufbau des Einzelmolekülexperiments.	89
4.3	Strahlengang und optischer Aufbau bei den Experimenten in Shpol'skii-Matrizen	90
4.4	Strahlengang und experimenteller Aufbau für Experimente mit Edelgasmatrizen	91
4.5	Vergleich von Breitband-Spektren und Einzelmolekülspektren von Terrylen in n-Decan	94
4.6	Zwei nacheinander aufgenommene Einzelmolekülspektren von Terrylen in einer 1/1 Mischung aus n-Decan und n-Dodecan	96
4.7	Laseranregungsspektrum des <i>sym</i> - $\text{C}_6\text{Cl}_3\text{F}_3^+$ -Ions in einer Neon- matrix bei 2K	99

Tabellenverzeichnis

2.1	Übersicht über verschiedene Verbreiterungsmechanismen von Absorptionslinien in der Gasphase und im Festkörper.	8
3.1	Lichtquellen-/Detektorkombinationen am FT-Spektrometer. . .	31
3.2	Vergleich der spektroskopischen Konstanten von CuCl_2 nach ab initio Rechnungen mit den Werten aus Gasphasen- und Matrixexperimenten	44
3.3	Vibronische Übergänge von CuCl_2	48
3.4	Beobachtete und gefittete Frequenzen der $E \rightarrow C$ und $E \rightarrow D$ Emissionen von OCuO	64
3.5	Vergleich der aus den Messungen erhaltenen harmonischen Frequenzen mit gefitteten Werten	71
3.6	Zusammenstellung der aus den Spektren von OCuO in Xenon ermittelten spektroskopischen Konstanten	72
3.7	Übersicht über die elektronischen Niveaus von OCuO in verschiedenen Matrizen	75
3.8	Übersicht der Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) von OCuO in verschiedenen Matrizen	76

Kapitel 1

Einleitung

In den letzten 50 Jahren hat sich die Matrixisolation als eine der wichtigsten Methoden der Molekülspektroskopie etabliert. Die Moleküle liegen dabei als Verunreinigungen in einem transparenten Tieftemperatur-Festkörper vor, der mit verschiedenen spektroskopischen Methoden untersucht werden kann. Häufig angewendet werden dabei Absorptions-Spektroskopie vom IR bis in den UV-Bereich sowie Laser induzierte Fluoreszenz (LIF).

Da das Interesse der Untersuchungen meist den Eigenschaften des matrixisolierten Moleküls gilt, werden Matrixmaterialien bevorzugt, die die spektroskopischen Eigenschaften des Gastmoleküls in nur geringem Ausmaß stören. Die meist verwendeten Systeme in der klassischen Matrixisolationsspektroskopie sind n-Alkane für Polyzyklische Aromaten, sogenannte Shpol'skii Matrizen[1, 2, 3] und vor allem Edelgasmatrizen. Letztere haben sich wegen ihrer geringen Wechselwirkung vor allem bei der Untersuchung von reaktiven Molekülen oder Ionen bewährt. Ein Großteil der bis heute untersuchten kleinen Radikale und molekularer Ionen wurde zuerst oder ausschließlich in Edelgasmatrizen untersucht [4, 5, 6, 7].

Ursache dafür ist ein wesentlicher technischer Vorteil der Matrixisolation gegenüber der Spektroskopie in der Gasphase. Sind sie einmal erzeugt und in die Matrix eingebracht worden, können reaktive Spezies über Tage hinweg in hoher Dichte aufbewahrt und untersucht werden. Leider hat die Methode auch Nachteile. Durch die Wechselwirkung mit dem umgebenden Festkörper wird

das Spektrum gegenüber dem des Moleküls in der Gasphase verändert. Es gibt Linienverschiebungen, -aufspaltungen und -verbreiterungen. Rotationen werden im Matrixkäfig meist unterdrückt, wodurch spektroskopische Information verloren geht. Ebenfalls verändert gegenüber der Gasphase zeigt sich das Relaxationsverhalten. In vielen Arbeiten hat sich jedoch gezeigt, dass dies durchaus von Vorteil sein kann. Durch die Wechselwirkung mit dem Wirtsgitter treten strahlende und nicht strahlende Übergänge auf, die in der Gasphase verboten sind und zusätzliche spektroskopische Informationen liefern. Die Untersuchungen des linearen zentrosymmetrischen CuO_2 in Kapitel 3 lieferte einige Beispiele für derartige „erwünschte“ Matrixeffekte.

Mittlerweile geraten diese Matrixeffekte selbst immer mehr in den Fokus experimenteller und theoretischer Arbeiten. Attraktiv sind sie vor allem wegen der einfachen Struktur der Edelgase, die Computersimulationen wesentlich vereinfacht und Edelgasmatrizen zu einem ausgezeichneten Modellsystem macht [8, 9, 10]

Ein verwandtes Gebiet der Matrixisolationsspektroskopie, die Einzelmolekülspektroskopie (EMS) hat seit ihrer Entwicklung Ende der 80er Jahre ein starkes Wachstum entwickelt. Mittels hochauflösender Laseranregungsspektroskopie werden dabei die Absorptionslinien einzelner Moleküle in Festkörpern bei tiefen Temperaturen aufgenommen. Deren Linienbreite erreicht dabei die natürliche, homogene Linienbreite des Übergangs. In den meisten EMS Systemen ist das mehr als drei Größenordnungen schmaler als die inhomogene Linienbreite des selben Systems. Die Tatsache, dass bei der EMS auf jegliche Ensemble-Mittelung verzichtet wird, macht ihren besonderen Reiz aus und eröffnet neue Möglichkeiten. Mit der Methode konnten Quantenoptische Effekte, wie z. B. Quantensprünge einzelner Moleküle nachgewiesen werden [11]. Weiters wurde gezeigt, dass die Breiten homogener Linien einzelner Moleküle in einigen glasartigen Festkörpern keinen einheitlichen Wert haben, sondern eine breite Verteilung zeigen. Sprünge in den Resonanzfrequenzen einzelner Moleküle konnten ebenfalls beobachtet werden [12]. Die beiden letztgenannten Effekte reflektieren den Einfluss der Eigenschaften des Festkörpers auf die spektroskopischen Eigenschaften der eingeschlossenen Chromophoren. Sie zeigen auch auf welches Potential diese Art der Spektro-

skopie zur Untersuchung von Struktur und Dynamik in Festkörpern hat.

Um sich für EMS zu eignen, muss ein System bestimmte Randbedingungen erfüllen. Der untersuchte optische Übergang muss eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute haben und seine Linienbreite sollte im Bereich zwischen 10 und einigen 100 MHz liegen um zu ermöglichen, dass man einerseits das Linienprofil mit einem schmalbandigem Laser mit typischer Linienbreite von 1 MHz aufzeichnen und andererseits die einzelnen Chromophoren spektral voneinander trennen kann. Aus diesem Grund wurden bisher relativ wenige Systeme untersucht. Ein Großteil der Experimente wurde mit polyzyklischen Aromaten wie Perylen, Pentacen oder Terrylen als Chromophoren in organischen Kristallen, Polymeren oder Shpol'skii Matrizen durchgeführt.

Mit der klassischen Matrixisolationsspektroskopie wurden eine Fülle von Molekülen und Molekülionen in Edelgasmatrizen untersucht von denen einige Systeme auch ausgezeichnet für die Einzelmolekülspektroskopie geeignet sein sollten. Es liegt daher auf der Hand, die neue Technik auf solche „klassischen“ Matrixsysteme anzuwenden, und durch die Verbindung der beiden benachbarten Felder der Forschung neues Gebiet zu erschließen. Das Interesse unserer Gruppe gilt dabei insbesondere molekularen Ionen, die stärker als ungeladene Moleküle von lokalen elektrischen Feldern beeinflusst werden und deswegen als empfindliche Sonden für Dynamik der Ladungsverteilung in Edelgasmatrizen verwendet werden könnten. Tatsächlich ist es kurz nach Beendigung der Experimente dieser Arbeit, der Gruppe von U. Wild in Zürich gelungen, die ersten EMS Spektren in Krypton und Xenon Matrizen aufzunehmen. Als Chromophore wurde dabei Dibenzanthanthren verwendet.

Die vorliegende Arbeit ist folgendermaßen gegliedert: Das zweite Kapitel beschäftigt sich mit den physikalischen Grundlagen und experimentellen Methoden der Laserspektroskopie in Tieftemperaturfestkörpern. Dabei wird besonders auf die in dieser Arbeit verwendeten Techniken eingegangen.

Der Hauptteil ist zweigeteilt in ein Kapitel über klassische Matrixexperimente (Kapitel 3) und eines über Einzelmolekülspektroskopie (Kapitel 4). In Kapitel 3 werden die Experimenten zur spektroskopischen Charakterisierung der linearen zentrosymmetrischen Moleküle CuCl_2 und CuO_2 vorgestellt. Die elektronische Struktur beider Moleküle ist von großem Interesse.

Sie können als prototypische Moleküle für die Ligandenfeldtheorie angesehen werden und wurden schon in mehreren Arbeiten theoretisch und experimentell untersucht. Bei der Untersuchung wurde unter anderem die Technik der „3-dimensionalen-LIF-Spektren“ [13] verwendet, mit deren Hilfe eine detaillierte Analyse der isotopischen Verschiebungen gelang. Durch unsere Experimente konnten erstmals alle tiefliegenden Ligandenfeldzustände von CuCl_2 spektroskopisch charakterisiert werden. Im CuO_2 konnten drei bisher noch unbekannte Zustände nachgewiesen werden. Bei der Spektroskopie dieses Moleküls traten außerdem interessante isotopische und Matrixeffekte auf, die am Ende des Kapitels diskutiert werden.

Kapitel 4 beschäftigt sich schließlich mit der Einzelmolekülspektroskopie. Ausführlicher als in Kapitel zwei wird auf den experimentellen Aufbau und den Versuchsablauf eingegangen. Für das erste EMS-Experiment mit diesem Aufbau wurde das bereits bekannte System Terrylen in der Shpol'skii Matrix n-Decan verwendet. In weiteren Experimenten dienten Mischungen aus n-Alkanen als Matrixmaterial. Auch in diesen Matrizen konnten die homogenen Linien einzelner Moleküle mit gleicher Linienbreite und Qualität aufgenommen werden. Wir konnten damit zeigen, dass eine Struktur mit wohldefinierten Einbauplätzen und schmaler geringer inhomogener Linienbreite keine notwendige Voraussetzung für erfolgreiche EMS-Experimente sind. Vor diesem Hintergrund wurden mit einem leicht modifiziertem experimentellen Aufbau Experimente mit dem $\text{sym} - \text{C}_6\text{Cl}_3\text{F}_3^+$ -Ion in Neonmatrizen durchgeführt. Es ist jedoch nicht gelungen, die Linien einzelner Moleküle aufzunehmen. Die möglichen Ursachen werden diskutiert und die nächsten Schritte zur Spektroskopie molekularer Ionen in Edelgasmatrizen werden vorgeschlagen.

Kapitel 2

Methoden der Laserspektroskopie von Molekülen in Tiefemperaturfestkörpern

2.1 Tiefemperaturfestkörper als spektroskopisches Medium

Seit den 40'er Jahren werden Tiefemperaturfestkörper systematisch zur Stabilisierung von Atomen, Molekülen und Ionen für spektroskopische Untersuchungen verwendet [14]. Die Verwendung von kalten Festkörpern bietet einen wesentlichen Vorteil gegenüber der Gasphasenspektroskopie: Auch reaktive Spezies können in einem reaktionsträgen Medium über Tage hinweg stabilisiert werden und in höheren Dichten für spektroskopische Experimente zur Verfügung gestellt werden. Für die frühen Untersuchungen wurden Gläser aus organischen Lösungsmitteln verwendet [15, 16]. Diese wurden abgelöst, als Pimentel Anfang der 50'er mit Edelgasfestkörpern ein nahezu ideales Medium für die Tiefemperaturspektroskopie einführte [17]. Sie sind transparent vom IR bis weit in den UV-Bereich, inert und wegen der schwachen Gast-Wirt-Wechselwirkung ändern sie die spektroskopischen Eigenschaften des Gastmoleküls minimal. Pimentel hat für diese Methode den Begriff „Matrixisolation“ eingeführt.

Wegen der niedrigen Schmelz- und Sublimationspunkte der Edelgase werden die Proben durch gleichzeitige Deponierung des Matrixgases mit den Dotierstoffen aus der Gasphase auf eine Kaltfläche erzeugt. Es sind zahlreiche Techniken entwickelt worden um Moleküle und insbesondere reaktive Spezies in Edelgasmatrizen zu isolieren. Die Erzeugung von reaktiven Molekülen, Ionen und Atomen lässt sich in zwei Kategorien einteilen. Bei *in situ* Methoden wird im ersten Schritt eine mit stabilen Vorläufermolekülen dotierte Matrix erzeugt. Anschließend werden in dieser durch Photolyse chemische Reaktionen induziert [18, 19]. Kleine Atome, und Elektronen können den Käfig verlassen und in der Matrix diffundieren. Auf diese Weise können Reaktionsprodukte voneinander getrennt und eine Rückreaktion verhindert werden. Die zweite Methode beruht darauf, die reaktiven Spezies während der Deposition, z. B. durch ein Plasma zu erzeugen. Die wichtigsten Methoden zur Erzeugung im Plasma beruhen auf elektrischen Gasentladungen [19, 20, 21] oder Laserverdampfung [22, 23, 24, 25] von Festkörpern. Matrixisolationsspektroskopie wird heutzutage von vielen Gruppen weltweit betrieben und liefert wichtige Beiträge zum Verständnis der Chemie reaktiver Spezies und auf vielen anderen Gebieten [19, 26, 25].

Eine weitere Technik zur Präparation von Tieftemperaturmatrizen geht auf eine Entdeckung von Shpol'skii Anfang der 50'er Jahre zurück. Er beobachtete, dass sowohl die Absorptions- als auch die Emissionsspektren von polyaromatischen Kohlenwasserstoffen in bestimmten n-Alkanen bei tiefen Temperaturen außergewöhnlich scharfe Linien haben [27]. Seitdem werden n-Alkane z. B. in der analytischen Chemie häufig als Matrixmaterial zur Spektroskopie von aromatischen Molekülen eingesetzt. Es hat sich herausgestellt, dass die Linienbreiten in den Spektrum für spezielle Gast-Wirt Kombinationen minimal sind. Man führt dies darauf zurück, dass in diesen Fällen die Geometrie der Einbauplätze optimal mit der „Größe“ des Gastmoleküls übereinstimmen. Ein großer Vorteil der Shpol'skii Methode ist die Einfachheit der Probenpräparation. Die Probensubstanz muss lediglich bei Raumtemperatur in einem flüssigem n-Alkan gelöst werden und kann dann in einem geeigneten Behälter in einem Kryostaten gekühlt werden. Heutzutage wird die Spektroskopie in Shpol'skii Matrizen vor allem als empfindliche Methode in

der analytischen Chemie eingesetzt [28]. Sie hat sich jedoch auch als sehr geeignet für die Einzelmolekülspektroskopie erwiesen [29].

Weitere Systeme für die Tieftemperaturspektroskopie mit besonderer Bedeutung für die Lochbrenn- und Einzelmolekülspektroskopie sind dotierte Polymere wie z.B. Polyethylen oder gemischte Kristalle wie z. B. Pentacen in p-Terphenyl [14, 12].

2.2 Optische Spektren von Verunreinigungen in Festkörpern

Die Spektren von Verunreinigungsmolekülen, -atomen und -ionen unterscheiden sich zum Teil beträchtlich von denen der freien Spezies in der Gasphase. Im folgenden werden die Einflüsse des Mediums auf

1. Linienform und -struktur
2. Position der Linien
3. Optische Auswahlregeln und nichtstrahlende Relaxation

diskutiert.

1. Linienform und -struktur: Die Linien eines Molekülspektrums in der Gasphase werden durch verschiedene Mechanismen verbreitert. Die wichtigsten sind die inhomogene Dopplerverbreiterung und die homogenen Lebensdauer- und Druckverbreiterungen. Im Festkörper gibt es z. T. analoge Verbreiterungsmechanismen (siehe 2.1): Anstatt der Geschwindigkeitsverteilung bei der Dopplerverbreiterung führt die Verteilung unterschiedlicher Einbauplätze im Festkörper zu einer inhomogenen Verbreiterung. Während in der Gasphase intermolekulare Stöße zur homogenen Druckverbreiterung führen, wird deren Stelle im Festkörper von der Wechselwirkung der Chromophore mit den Gitterschwingungen eingenommen. Es gibt jedoch auch Festkörpereffekte die keine Analoga in den Gasphasenspektren haben: Die Aufspaltung der Linien in eine Nullphononenlinie und eine Phononenseitenbande, weitere Aufspaltungen der Linien eines vibronischen Übergangs durch unterschiedliche

	Gasphase	Festkörper
homogene Verbreiterungen	Lebensdauer $\delta\nu[\text{cm}^{-1}] = \frac{1}{2\pi c\tau_1}$ inelastische Stöße elastische Stöße $\delta\nu(T) = \frac{1}{\pi c} \left(\frac{1}{\tau_2^*(T,P)} + \frac{1}{2\tau_1} \right)$ Sättigung $\delta\nu_S = \delta\nu \sqrt{1 + P_0/\bar{R}}$	Lebensdauer $\delta\nu[\text{cm}^{-1}] = \frac{1}{2\pi c\tau_1}$ nichtstrahlende Relaxation Phasenrelaxation $\delta\nu(T) = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{2}{\tau_2^*(T)} + \frac{1}{\tau_1} \right)$ Phononenseitenbande $F_{DW}(T) = \frac{S_{ZPL}}{S_{ZPL} + S_{PS}}$ Sättigung $\delta\nu_S = \delta\nu \sqrt{1 + P_0/\bar{R}}$
inhomogene Verbreiterungen	Dopplerverschiebung $\delta\nu_D = (\nu_0/c) \sqrt{8kT \ln 2/m}$	lokale Felder im FK

Tabelle 2.1: Übersicht über verschiedene Verbreiterungsmechanismen von Absorptionslinien in der Gasphase und im Festkörper.

Einbaugeometrien (Sites) und die Unterdrückung von Rotation bei fast allen Molekülen.

Ein strahlender Übergang eines Moleküls kann von einer Erzeugung oder einer Vernichtung von Phononen im Wirtsgitter begleitet werden. Dies führt zum Auftreten zusätzlicher breiter Phononenseitenbanden neben der scharfen Nullphononenlinie (ZPL von „Zero Phonon Line“) [30, 31]. Laut Definition bleibt bei Übergängen innerhalb der ZPL die Zahl der Phononen im Festkörper konstant. Im optischen Bereich ist die ZPL das Analogon zur Mössbauerlinie. Die relative Intensität der ZPL und der Phononenseitenbande wird

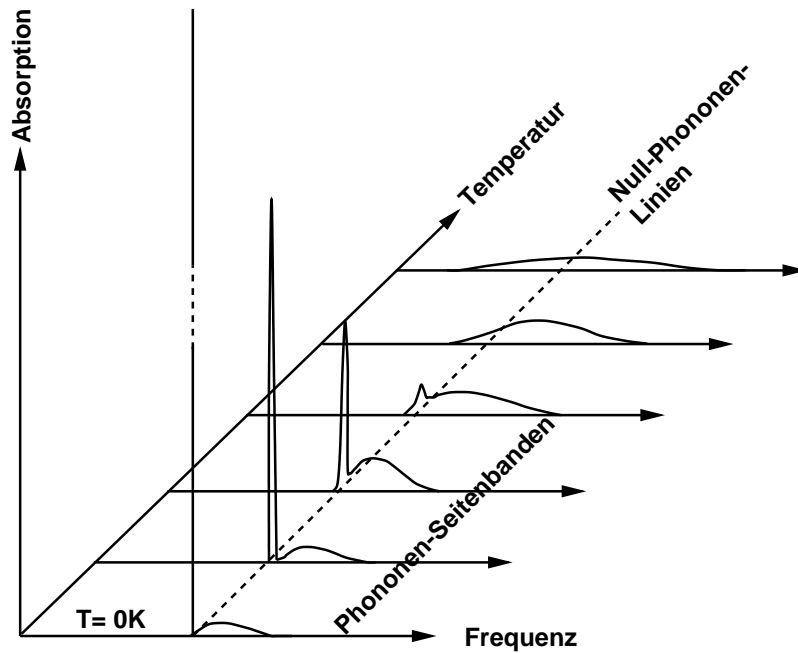


Abbildung 2.1: Das Profil der Absorptionslinie einer Verunreinigung im Festkörper in Abhängigkeit von der Temperatur. Das Absorptionsprofil bei $T=0K$ besteht aus einer Nullphononenlinie deren Linienbreite durch die Lebensdauer des angeregten Zustands bestimmt ist und einer breiten, Stokes-verschobenen Phononenseitenbande. Die Erhöhung der Temperatur beeinflusst das Spektrum auf folgende Weise:

1. Die Intensität der Nullphononenlinie relativ zur Phononenseitenbande nimmt ab ($T \uparrow \implies F_{DW} \downarrow$),
2. die Breite der Nullphononenlinie nimmt zu ($T \uparrow \implies \tau_2^* \downarrow$),
3. der Anti-Stokes-Anteil der Phononenseitenbanden nimmt zu (Phononvernichtung),
4. die Phononenseitenbanden werden breiter (Mehrphononenprozesse).

durch den Debye-Waller-Faktor angegeben, der als das Verhältnis der integrierten Intensität der ZPL zur Summe der integrierten Intensitäten von ZPL und Phononenseitenbande definiert und stark temperaturabhängig ist.

$$F_{DW}(T) = \frac{S_{ZPL}}{S_{ZPL} + S_{PS}}$$

Der Wert von F_{DW} hängt stark von der Elektron-Phonon-Kopplung und von der Temperatur ab. Die Werte sind charakteristisch für die jeweiligen Gast-Wirt-Paare. Mit zunehmender Temperatur nimmt F_{DW} rapide ab.

In einem idealen Kristall bei $T=0$ hat die ZPL die Form einer Lorentzkurve. Bei Anregung aus dem Grundzustand hängt die Breite $\Delta\nu[\text{cm}^{-1}] = \frac{1}{2\pi c\tau}$, nur von der Lebensdauer des oberen Zustands ab. Das entspricht bei einer, für einen erlaubten optischen Übergang typischen, Lebensdauer von 10 ns einer Linienbreite von $0,0005 \text{ cm}^{-1}$ oder 16 MHz. Die Breite der ZPL ist ebenfalls temperaturabhängig. Für $T>0$ K gilt:

$$\Delta\nu(T) = \frac{1}{2\pi c\tau_2(T)} = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{2}{\tau_2^*(T)} + \frac{1}{\tau_1} \right)$$

Dabei ist τ_1 die Lebensdauer des angeregten Zustandes, τ_2 die gesamte Phasenrelaxationszeit und τ_2^* die reine Phasenrelaxationszeit. Die Phasenrelaxation wird durch die Wechselwirkung mit niederfrequenten Gitterschwingungen und andere Elementaranregungen wie lokale Moden und TLS (two-level-systems) hervorgerufen. Sie ist ebenso wie der Debye-Waller-Faktor stark vom individuellen Gast-Wirt-System abhängig und kann besonders in glasartigen Festkörpern schon bei 2 K zu einer Verbreiterung der ZPL mit einem einem Faktor von 10 oder mehr führen. Abbildung 2.1 verdeutlicht den doppelten Einfluss der Temperatur auf die ZPL. Mit abnehmender Temperatur erhöht sich nicht nur die Schärfe sondern, über den Debye-Waller-Faktor auch die Intensität der ZPL. Aus diesem Grund werden Experimente in denen das Limit der natürlichen Linienbreite erreicht werden soll, meist bei 4 K oder noch tieferen Temperaturen durchgeführt.

Unterschiede in den lokalen Feldern am Ort der Chromophoren führen zu Linienaufspaltungen und Verbreiterungen. Dem Ursprung des elektroni-

schen $S_0 \leftrightarrow S_1$ Übergangs von Terrylen in einer n-Decan Matrix werden zum Beispiel drei unterscheidbare Linien bei 17366 cm^{-1} , 17408 cm^{-1} und 17609 cm^{-1} zugeordnet (Siehe Abbildung 4.5). Die Aufspaltung wird damit erklärt, dass es verschiedene mögliche Einbauplätze (engl.:Site) oder Geometrien für der ersten Solvathülle gibt, die das lokalen Felder der einzelnen Chromophoren beeinflussen.

Bei einer Matrixtemperatur von 1,8 K hat jede dieser Site-aufgespaltenen Linien immer noch eine Breite von ca. 10 cm^{-1} , vier Größenordnungen mehr als die mit der Einzelmolekülspektroskopie gemessene homogene Linienbreite. Die Unterschiede in den lokalen Feldern, die zu den Frequenzverschiebungen innerhalb eines Sites führen, sind wesentlich kleiner als diejenigen die eine Site-Aufspaltung zur Folge haben. Sie werden durch die statistische Verteilung von Verunreinigungen, Versetzungen und ähnlichen Inhomogenitäten in der Matrix ab der zweiten Solvathülle hervorgerufen.

Die inhomogene Linienverbreiterung in Festkörpern wird gemeinhin als ein Nachteil der Spektroskopie von Verunreinigungen in Festkörpern angesehen. Es gibt jedoch mittlerweile Methoden der hochauflösenden Laserspektroskopie mit deren Hilfe man zum Limit der homogenen Verbreiterung vorstoßen kann. Dies sind insbesondere hochauflösende laserinduzierte Fluoreszenz („fluorescence line narrowing“), Photonenecho-, Lochbrenn- und Einzelmolekülspektroskopie. Diese Techniken werden auf den nächsten Seiten vorgestellt. Bis auf die laserinduzierte Fluoreszenz werden diese Methoden weniger zur spektroskopischen Charakterisierung der Verunreinigungsmoleküle selber, als zur Untersuchung der Struktur und Dynamik des umgebenden Festkörpers verwendet [32, 33, 34, 35, 36].

Ergänzend muss noch erwähnt werden, dass die Spektren kleiner Moleküle in der Gasphase eine Rotationsstruktur aufweisen. Im Festkörper wird die Rotation meist durch den „Käfig-Effekt“ unterdrückt. Die Spektren enthalten lediglich Informationen über elektronische und vibrations-Niveaus. Ausnahme sind z. B. kleine zweiatomige Moleküle, insbesondere Hydride in Edelgasmatrizen [37, 38]. Als Beispiel für diesen Fall zeigt Abbildung 2.2 die Rotationsstruktur der Schwingungsemissionen von ND in Kryptonmatrizen.

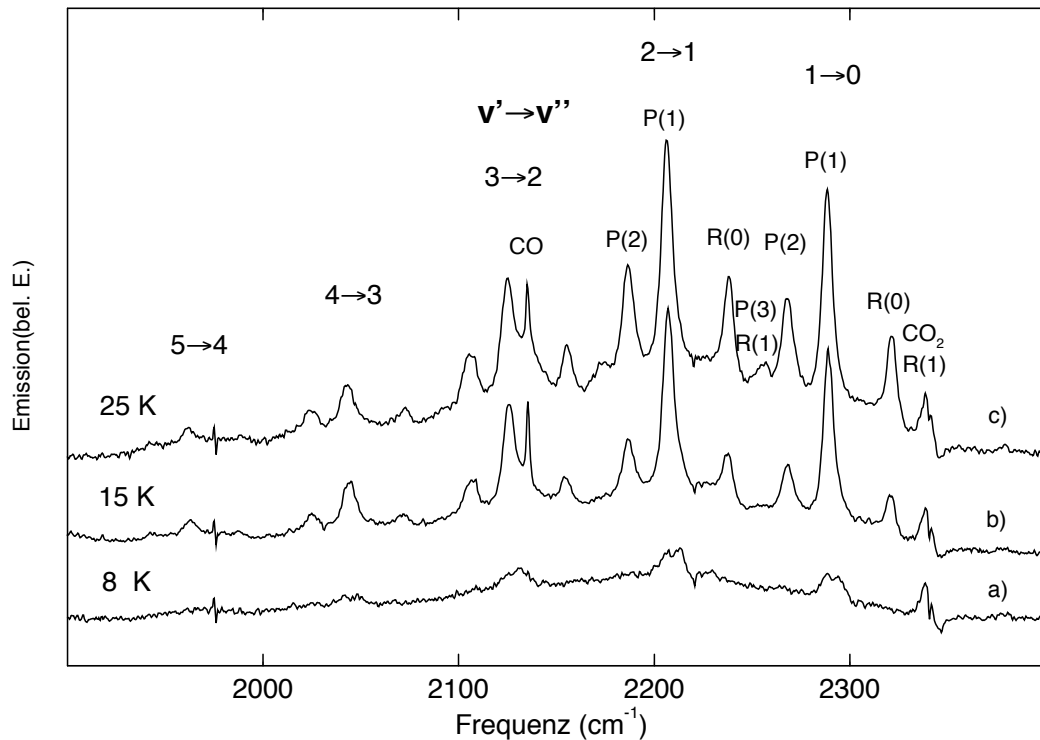


Abbildung 2.2: Vergleich der durch Laseranregung des $A^3\Pi_i$ -Zustands induzierten Schwingungsemissionsspektren von ND bei verschiedenen Temperaturen der Kryptonmatrix [39]. Die Spektren weisen eine deutliche Rotationsstruktur auf. Die Intensität der Rotationsbanden P(2) und R(0), die ihren Ursprung in rotationsangeregten Niveaus haben, nimmt mit der Temperatur zu. Das deutet darauf hin, dass sich das System der Rotationsniveaus mit der Matrix im thermischen Gleichgewicht befindet. Der R(1)-Emission des $1 \rightarrow 0$ -Übergangs ist ein Artefakt überlagert, der bei der Subtraktion der Referenz an der Stelle der CO_2 -Absorption entsteht.

2. Position der Linien: Im allgemeinen sind die ZPL's elektronischer Übergänge und die Vibrationsfrequenzen in Matrizen gegenüber der Gasphase verschoben. Diese „Matrix-Shifts“ resultieren aus den Unterschieden der Gast-Wirt-Potentialen der beiden am Übergang beteiligten Zustände. M. Jaccox hat systematische statistische Untersuchungen über diese Verschiebungen in Edelgas- und N_2 -Matrizen durchgeführt [4, 5, 6]. Die Abweichungen der Vibrationsfrequenzen von den Gasphasenwerten lag mit wenigen Ausnahmen unterhalb von 2%. Meist sind die Matrixverschiebungen in Neon am gerings-

ten, nehmen mit der Masse der Edelgase zu und sind in Stickstoffmatrizen am größten. Die Ursprünge elektronischer Übergänge verhalten sich ähnlich. In Neon liegt die Abweichung meist unter 1%, in Argon meist unter 3%. Größere Verschiebungen treten in den stärker polarisierbaren Medien in der Reihenfolge Kr, Xe, N₂ auf. Einer der Faktoren, die die Verschiebung beeinflussen, ist der Ladungstransfer zwischen den schwereren Edelgasen und dem Gast. Aus diesem Grund werden die Übergänge polarer Moleküle und Ionen tendenziell stärker verschoben als die unpolarer, neutraler Moleküle. Auch wenn Moleküldynamikrechnungen die Medieneffekte einzelner Gast-Wirt-Paare mittlerweile gut reproduzieren können [9], gibt es keine verlässliche, allgemeine Methode um Gasphasenspektren aus solchen in Matrizen zu extrapolieren.

3. Optische Auswahlregeln und nichtstrahlende Relaxation: Angeregte Zustände von Verunreinigungen können nicht nur durch Emission von Lichtquanten sondern auch durch Erzeugung von Phononen im Wirtsgitter relaxieren [40]. Häufig läuft die nichtstrahlende Relaxation in Kaskadenprozessen über Vibrationsniveaus verschiedener elektronischer Zustände ab. Dadurch werden auch Zustände bevölkert, die aufgrund der Auswahlregeln nicht direkt vom Grundzustand angeregt werden können. Ein Beispiel hierfür ist das C₂-Molekül. Mit einem Zwei-Photonenexperiment in Neon und Argonmatrizen konnte Bondybey 1976 zeigen, dass nach Anregung des Übergangs $A^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_u$ vibronische Zustände des niedrigsten Triplett-Zustands $a^3\Pi_u$ bevölkert werden [41]. Dies ermöglichte weitere spektroskopische Untersuchungen des Triplett Systems [42, 43]. Auf ähnliche Weise können auch höhere Vibrationsniveaus des Grundzustands bevölkert werden, die dann teilweise strahlend relaxieren. Systeme in denen Vibrationsemissionen direkt beobachtet wurden sind z.B CN in Edelgasmatrizen [44, 38], ND in festem Krypton [39] (Abbildung 2.2) und WO in festem Neon [45].

2.3 Methoden der hochauflösenden Laserspektroskopie, Überwindung der inhomogenen Linienverbreiterung

Obwohl die Spektroskopie im optischen Bereich die älteste Disziplin der Spektroskopie ist, hat sie bis in die heutigen Tage nichts an Bedeutung eingebüßt. Mit dem Laser steht den Spektroskopikern heutzutage die ideale Lichtquelle zur Verfügung mit der sich Methoden mit bis dahin ungeahnter Empfindlichkeit und Auflösung realisieren lassen. Im folgenden wird, ausgehend von der Absorptionsspektroskopie, speziell auf Methoden der hochauflösende Festkörperspektroskopie eingegangen, mit denen sich die inhomogene Linienverbreiterung überwinden lässt.

Sie beruhen entweder darauf, dass nur eine Teilmenge der Chromophoren, z. B. nur diejenigen die mit einem schmalbandigen Laser in Resonanz stehen, selektiv untersucht werden oder dass sie durch Anregung mit einem kurzen Laserpuls in einen kohärenten Zustand präpariert werden. Die wichtigsten dieser Methoden sind laserinduzierte Fluoreszenz (oder „fluorescence line narrowing“), die Aufnahme 3-dimensionaler Spektren und selektiver Laseranregungsspektren, Spin-Echo-Spektroskopie, Lochbrenn-Spektroskopie und Einzelmolekülspektroskopie.

In der „klassischen“ Matrixisolationsspektroskopie, deren primäres Ziel die spektroskopische Charakterisierung der isolierten Moleküle ist, sind neben der Absorptionsspektroskopie die LIF und die Laseranregungsspektroskopie von großer Bedeutung. Die ersten LIF-Experimente nutzten noch zufällige Übereinstimmungen von Linien von Festfrequenzlasern und Molekülabsorptionen. Mit dem Aufkommen durchstimmbarer Farbstofflaser wurde aber erst das volle Potential dieser Techniken deutlich und systematisch einsetzbar [46]. In dieser Arbeit wurden die Moleküle CuCl_2 und CuO_2 mittels LIF und Laseranregungsspektroskopie untersucht. Wichtige Details konnten erst durch die Kombination beider Methoden zur Erzeugung 3-dimensionaler Spektren entdeckt und analysiert werden.

Die Spin-Echo-, die Lochbrenn- und die Einzelmolekülspektroskopie wer-

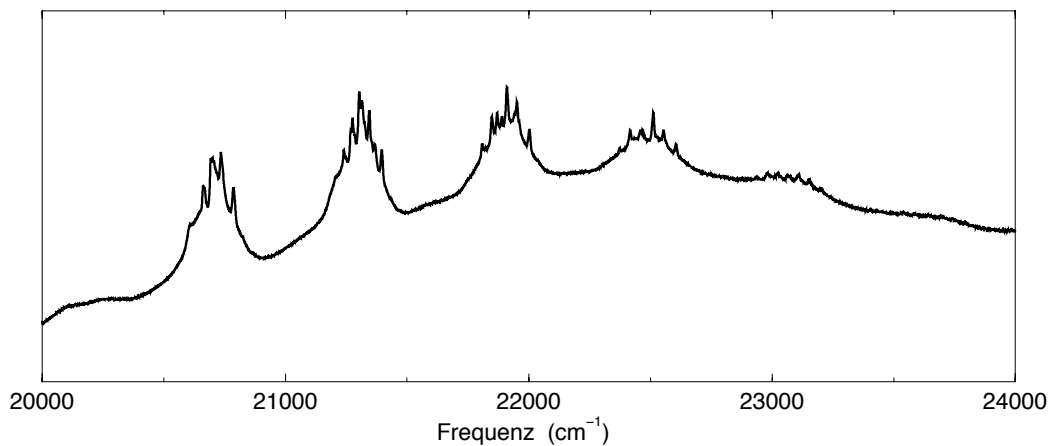


Abbildung 2.3: Absorptionsspektrum von OCuO in Neon, das mit einem Gemisch von $^{16}\text{O}_2$ und $^{18}\text{O}_2$ (2/1) in einer Entladung mit Kupferelektroden erzeugt wurde. Die ausgeprägte Site-Aufspaltung und die Isotopenverschiebungen der Linien überlappen sehr stark und erschweren die Analyse erheblich.

den dagegen hauptsächlich zur Untersuchung der Eigenschaften der Wirtsmatrix selbst eingesetzt. Sie erlauben einen neuen Zugang zur Untersuchung der Struktur und Dynamik des Festkörpers indem die Chromophoren als „Sonden“ für ihre lokale Umgebung verwendet werden [34, 47, 33]. Experimente zur Einzelmolekülspektroskopie von Terrylen in reinen und gemischten Shpol'skii Matrizen werden in dieser Arbeit in Kapitel 4 vorgestellt.

2.3.1 Absorptionsspektroskopie

Absorptionsspektren werden mit einer breitbandigen Lichtquelle aufgenommen. Mit modernen Fourier-Transform-Spektrometern, die zur internen Frequenzkalibrierung allerdings einen Laser verwenden, lassen sich sehr hohe Auflösungen erzielen. Die Auflösungsgrenze des für diese Arbeit verwendeten kommerziellen Bruker IFS120HR beträgt $0,0016\text{ cm}^{-1}$. Der limitierende Faktor in der Auflösung von Absorptionsspektren matrixisolierter Spezies ist jedoch in den meisten Fällen nicht in der Apparatur, sondern in der intrinsischen Linienbreite der Spektren. Bei Temperaturen um die 4 K kann zwar die homogene Breite der Nullphononenlinie nahezu den Wert der natürlichen

Linienbreite erreichen, doch liegt die inhomogene Linienbreite in Shpol'skii- oder Edelgasmatrizen im Bereich von $1\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ und damit ca. 4 Größenordnungen über der homogenen.

Häufig wird die Analyse von Absorptionsspektren im optischen Bereich erschwert, da Site-Aufspaltungen die gleiche Größenordnung haben wie Vibrationsfrequenzen. In vielen Fällen sind Isotopenaufspaltungen von Schwingungsfrequenzen von entscheidender Bedeutung für die Zuordnung von Schwingungsmoden. Oft betragen sie nur wenige Wellenzahlen und können in Absorptionsspektren wegen inhomogener Linienverbreiterung nicht aufgelöst werden. Als typisches Spektrum mit ausgeprägter Site-Aufspaltung wird in Abbildung 2.3 das vibronische Spektrum von OCuO in festem Neon gezeigt. In diesem Experiment wurde als Sauerstofflieferant eine Mischung aus $^{16}\text{O}_2$ und $^{18}\text{O}_2$ verwendet um zusätzliche Informationen über die beteiligten Schwingungsmoden zu erhalten. Es ist deutlich zu sehen, dass ein solches Spektrum aufgrund der Überlagerung von isotopischen und Site-Effekten sehr schwer zu analysieren ist.

2.3.2 Laseranregungsspektroskopie

Für die Aufnahme von Laseranregungsspektren wird die Probe mit dem Licht eines durchstimmbaren Lasers angeregt und die Intensität der emittierten Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Frequenz des Lasers aufgezeichnet. In den meisten Fällen ist das von der Probe gestreute Laserlicht intensiver als die Fluoreszenz und wird deshalb von einem optischen Filter blockiert. Laseranregungsspektren mit breitbandigem Fluoreszenznachweis entsprechen meist den Absorptionsspektren der jeweiligen Spezies. Da diese Methode jedoch im Gegensatz zur Absorptionsspektroskopie ohne Hintergrundsignal arbeitet, ist sie wesentlich empfindlicher als die konventionelle Absorptionsspektroskopie.

2.3.3 Laserinduzierte Fluoreszenz

Bei der Laserinduzierten Fluoreszenz wird die Frequenz des Anregungslasers konstant gehalten und das Emissionsspektrum mit einem Spektrometer aufgenommen. Wie bei der Laseranregungsspektroskopie wird das gestreu-

te Licht des Anregungslasers mit einem optischen Filter blockiert. Ist die inhomogene Linienbreite der Absorptionslinie größer als die Breite der Laserlinie und der homogenen Absorptionslinie, so wird nur die Teilmenge der Chromophoren angeregt, die mit dem Laser in Resonanz stehen. Die inhomogene Verbreiterung wird durch diese Selektion reduziert. Deswegen sind in vielen Fällen die Linien des Emissionsspektrums schmaler als die des Absorptionsspektrums. Dieser Effekt wird als Personov-Effekt oder „fluorescence line-narrowing“ bezeichnet[48].

2.3.4 3-dimensionale Spektren und selektive Laseranregungsspektren

Der Personov-Effekt bewirkt, dass sich bei einer Verstimmung des Anregungslasers über eine inhomogene Absorptionslinie das Fluoreszenzspektrum in gleichen Schritten mit dem Laser verschiebt. Besonders gut ist dies in 3-dimensionalen Spektren zu verfolgen in denen die Emissionsintensität in Abhängigkeit der Anregungs- **und** der Emissionsfrequenz aufgenommen und dargestellt wird. In unserem Labor wurde eine Technik zur automatischen Aufnahme solcher Spektren entwickelt [13, 49].

In Abbildung 2.4 ist links unten ein Ausschnitt aus dem 3-dimensionalen Spektrum von OCuO in Neon zu sehen. Die Emissionsintensität wird in einer Höhenliniendarstellung über den Absorptions- und Emissionsfrequenzen entlang der x- beziehungsweise y-Achse dargestellt. Der Ausschnitt zeigt den Bereich der $(0,0,0) \rightarrow (0,0,0)$ Anregung und der $(0,0,0) \rightarrow (2,0,0)$ Emission. In dieser Darstellung verläuft die inhomogene Verbreiterung wegen des Personov-Effekts entlang der Diagonalen. Man kann drei derartige Systeme erkennen und sie den drei Isotopomeren $^{16}\text{OCu}^{16}\text{O}$, $^{16}\text{OCu}^{18}\text{O}$ und $^{18}\text{OCu}^{18}$ zuordnen. Das Muster der „Inseln“ entlang dieser Diagonalen ist für alle drei Isotopomere annähernd gleich und reflektiert die Site-Verteilung von OCuO. Die Inseln selbst sind nicht kreisrund sondern in Richtung der Diagonalen in die Länge gezogen. Schnitte senkrecht zur xy-Ebene entlang der y-Achse entsprechen LIF-Spektren. Schneidet man entlang der x-Achse erhält man Laseranregungsspektren die für die jeweilige Emissionsfrequenz und damit häufig

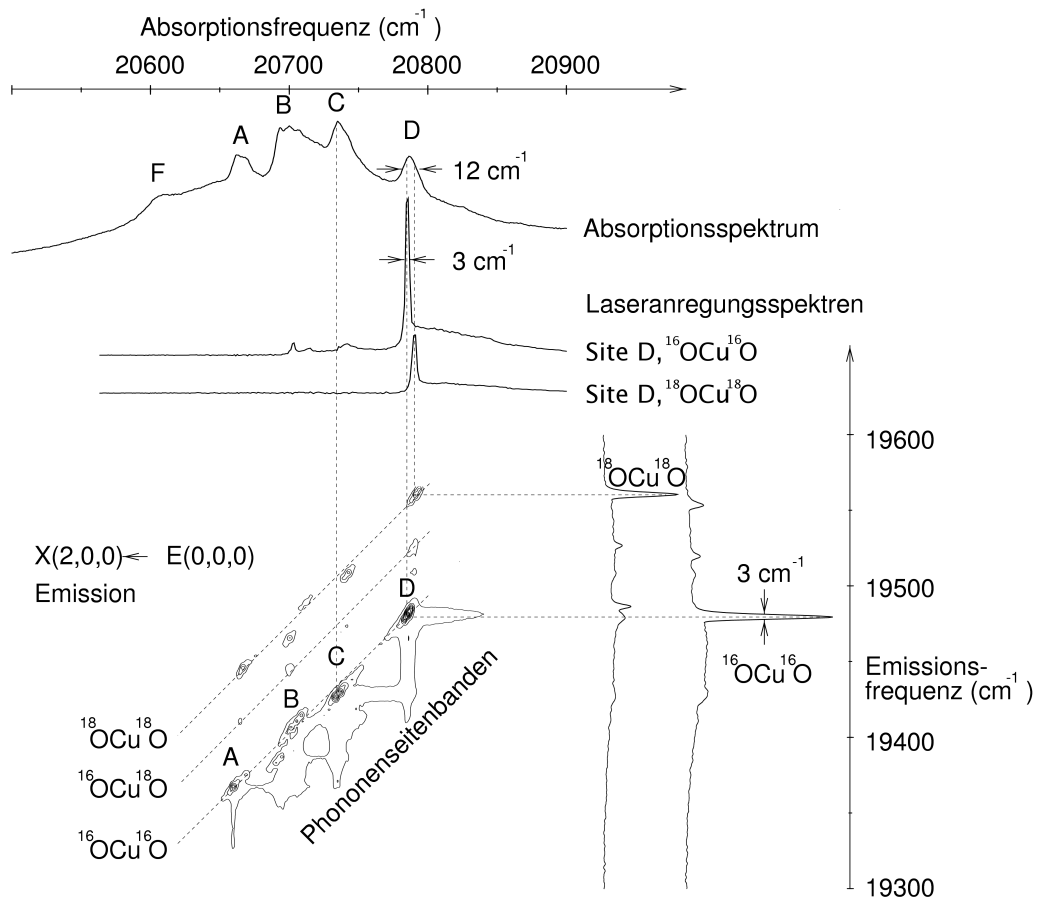


Abbildung 2.4: Ausschnitt aus dem 3-dimensionalen Spektrum von OCuO mit Site-, und isotopenspezifischen Absorptions- und Emissionsspektren. Wie im Text beschrieben, lässt sich die verschwommene Struktur der Absorptionsbande mit Hilfe von 3-dimensionalen Spektren unter Ausnutzung des Personov-Effekts auflösen.

für einen bestimmten Site und ein bestimmtes Isotopomer spezifisch sind. Am rechten und am oberen Rand des 3-dimensionalen Spektrums sind solche Schnitte dargestellt. Durch den Personov-Effekt sind die Linien in diesen Spektren mit 3 cm^{-1} deutlich schmaler als die des Absorptionsspektrums mit 12 cm^{-1} . Mit Hilfe der auf diese Weise gegenüber dem Absorptionsspektrum gesteigerten Auflösung und Selektivität ließ sich die Isotopenverschiebung des Ursprungs des elektronischen Übergangs ablesen, die von entscheidender

Bedeutung für die Analyse der Spektren war (Siehe Kap. 3.5).

Obwohl sich in den 3-dimensionalen Spektren die inhomogene Verbreiterung gegenüber dem Absorptionsspektrum reduzieren lässt, liegen die erreichten Auflösungen in den meisten Fällen immer noch um Größenordnungen über den homogenen Linienbreiten. Die Ursache hierfür liegt darin, dass in der Praxis ein Niveau mit angeregter Vibration entweder angeregt oder beobachtet wird. Die Schwingungsmoden koppeln meist effektiv an die Gitterschwingungen, was zu einer homogenen Linienverbreiterung führt. Ein „ideales“ Personov-Experiment, bei dem der Ursprung eines elektronischen Übergangs angeregt und beobachtet wird, ist schwer in die Praxis umzusetzen, da das Streulicht des Anregungslasers dann nicht mehr mit einem optischen Filter blockiert werden kann.

2.3.5 Photonen-Echo-Spektroskopie

Neben der inhomogenen Verbreiterung tragen die natürliche Lebensdauer τ_1 eines Übergangs und die reine Phasenrelaxationszeit τ_2^* zur Linienbreite eines Übergangs bei. In Photonen-Echo-Experimenten können beide bestimmt werden [50]. Wenn man ein Ensemble mit einem geeigneten kurzen Laserpuls anregt, so entsteht eine kohärente Überlagerung der Grund- und angeregten Zustände. Der Dipol-Übergangsoperator jeder Chromophore oszilliert mit der Frequenz des Übergangs. Da die jeweiligen lokalen Umgebung die Übergangsfrequenzen beeinflussen, geraten die einzelnen Chromophoren jedoch rasch außer Phase was zum freien Induktionszerfall führt. Im Photonen-Echo-Experiment folgt jedoch auf den ersten Puls nach einer Zeit ω ein zweiter der für die Moleküle zu einer Zeitumkehr führt. Nach einer weiteren Periode ω sind die Operatoren wieder in Phase und ein Lichtpuls das Photonen-Echo wird emittiert. Während der Zeit 2ω findet jedoch auch die nichtreversible Phasenrelaxation durch spontanen Zerfall des angeregten Zustandes und die Wechselwirkung mit Phononen statt. Sie verringert die Intensität des Photonen-Echos um den Faktor:

$$I_e(2\omega) = I(0)e^{-2\omega/\tau} \text{ mit } 1/\tau = (1/\tau_1 + 1/\tau_2^*)$$

Die ersten Photonen-Echos wurden in den 60er-Jahren in Rubin bei tiefen Temperaturen beobachtet[51]. Heutzutage wird diese Technik, ähnlich wie die Lochbrenn- und Einzelmolekülspektroskopie zur Untersuchung der Dynamik und Struktur in Festkörpern verwendet[34].

2.3.6 Lochbrenn-Spektroskopie

Bei der Lochbrenn-Spektroskopie wird ähnlich dem „fluorescence line narrowing“ mit einem Laser, der wesentlich schmalbandiger als die inhomogene Linienbreite ist, eine Teilmenge der Chromophoren selektiert. Wenn die angeregten Moleküle zu einem gewissen Anteil ihre Resonanzfrequenz durch einen photochemischen oder photophysikalischen Prozess ändern, kann mit einem schmalbandigen Laser fester Frequenz ein „Loch“ in das Profil der inhomogenen Linie „gebrannt“ werden. Ein solches Loch kann sehr langlebig sein und mit einem Probenstrahl abgetastet werden. Im Idealfall entspricht die Linienbreite des Loches der doppelten homogenen Linienbreite des Übergangs. Der Effekt wurde erstmals 1974 von zwei russischen Gruppen entdeckt [52, 53]. Seitdem hat sich die Lochbrenn-Spektroskopie zu einer wichtigen Methode zur Untersuchung von Dynamik und Struktur in Festkörpern entwickelt[34, 47]. Darüber hinaus eröffnet das spektrale Lochbrennen eine neue Dimension für die optische Datenspeicherung, da mit dieser Technik Informationseinheiten nicht nur räumlich, sondern auch im Frequenzraum adressiert werden können[54].

2.3.7 Einzelmolekülspektroskopie

Die Einzelmolekülspektroskopie (EMS) ist vor zehn Jahren aus der Lochbrennspektroskopie in Festkörpern hervorgegangen, hat sich aber sehr schnell zu einem eigenständigen und schnell wachsenden Gebiet entwickelt. Die Methode ermöglicht es, die definitionsgemäß homogenen Linienbreiten einzelner Moleküle zu bestimmen. Das erste mittels EMS untersuchte System war ein mit Pentacen-Molekülen dotierter *p*-Terphenyl Kristall. Dessen Spektren wurden zwar mit einer hochempfindlichen Absorptionstechnik aufgenommen [55], wegen des besseren Signal-Rausch-Verhältnisses hat sich mittlerweile

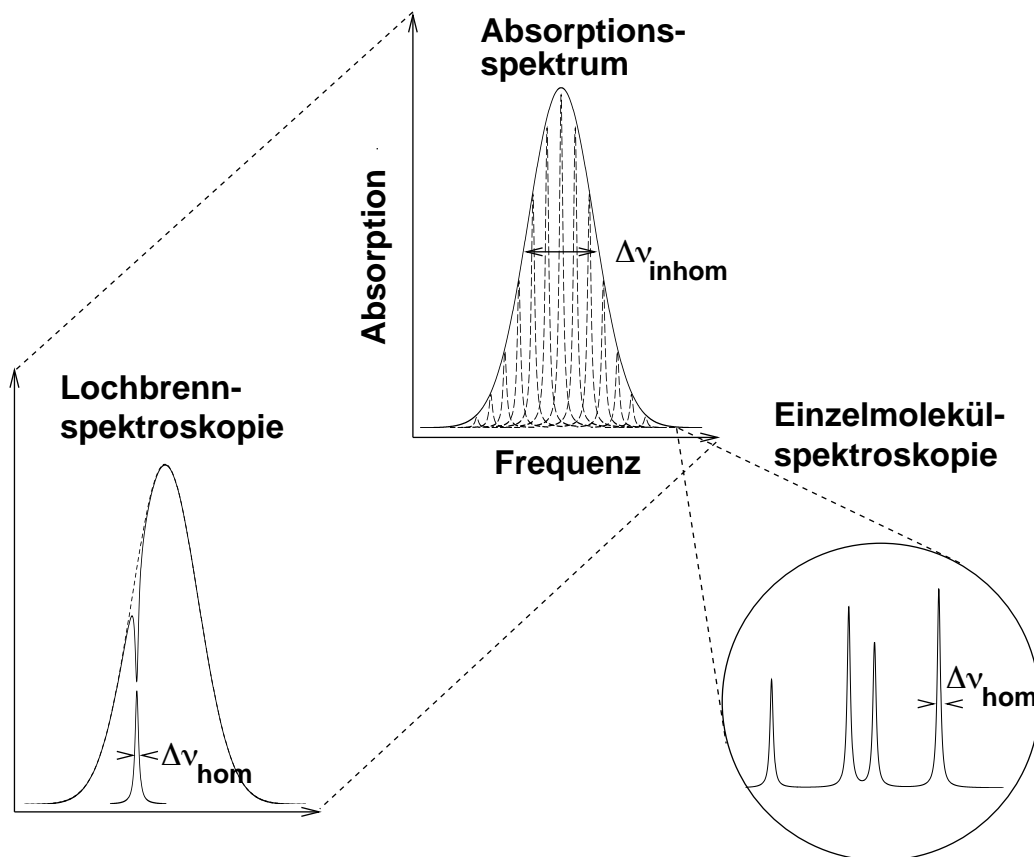


Abbildung 2.5: Bestimmung homogener Linienbreiten durch Lochbrenn- oder Einzelmolekülspektroskopie. Das inhomogen verbreiterte Profil der Nullphononenlinie in einem Absorptionsspektrum ergibt sich aus der Überlagerung der homogenen Linienprofile aller absorbierenden Moleküle. Im Lochbrennexperiment wird mit einem schmalbandigen Laser ein Teil dieser Moleküle selektiv angeregt. Kann durch die Anregung ein photochemischer oder photophysikalischer Prozess, der die Absorber im Frequenzraum verschiebt, ausgelöst werden, so entsteht an der Stelle des Anregungslasers ein „Loch“ im inhomogenen Profil der Absorptionslinie. Im Idealfall wird die Breite dieses Loches ausschließlich von homogenen Prozessen bestimmt und ist doppelt so groß wie die Breite der homogenen Linie.

Bei der Einzelmolekülspektroskopie werden hochauflösende Laseranregungsspektren in Bereichen mit sehr geringer Absorberdichte, beispielsweise am Rand der inhomogenen Linie und in Proben mit hoher Verdünnung, aufgenommen. Die Voraussetzung für Einzelmolekülspektroskopie sind dann erfüllt, wenn die Zahl der Moleküle im Beobachtungsraum so gering ist, dass sich deren homogene Linien kaum mehr überlappen. Mit einer Apparatur mit entsprechend hoher Nachweisempfindlichkeit lassen sich dann die Spektren einzelner Moleküle aufnehmen. Ihre Linien sind definitionsgemäß rein homogen verbreitert.

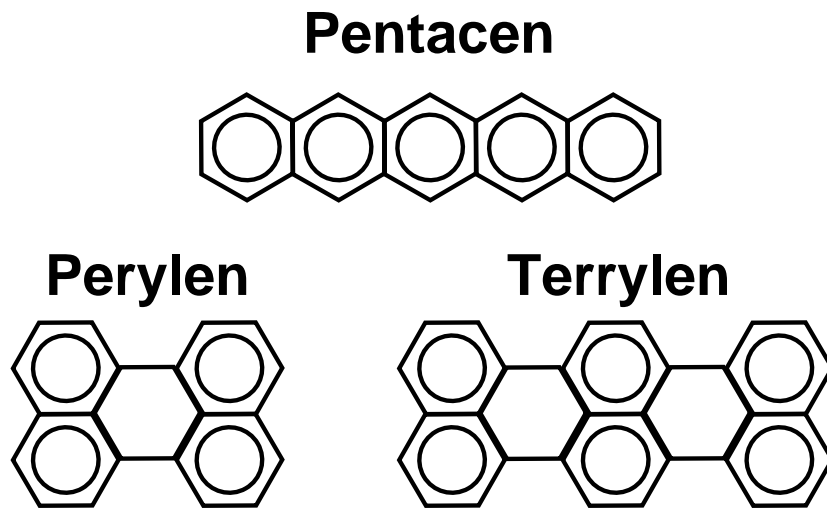


Abbildung 2.6: Molekülstrukturen der drei in der EMS am häufigsten verwendeten Chromophoren.

aber die Fluoreszenzanregungsspektroskopie [56] durchgesetzt. Die Methode entspricht im Prinzip der bereits vorgestellten Laseranregungsspektroskopie mit breitbandigem Fluoreszenznachweis (Seite 16). Um jedoch die Linien einzelner Moleküle aufnehmen zu können müssen das zu untersuchende System und die Messapparatur folgende Voraussetzungen erfüllen:

1. Die Linienbreite des Anregungslasers muss kleiner als die homogenen Linienbreite der Chromophoren und die wiederum deutlich kleiner als die inhomogene Linienbreite sein, $\Delta\nu_{\text{Laser}} < \Delta\nu_{\text{hom}} \ll \Delta\nu_{\text{inhom}}$.
2. Die Resonanzfrequenz der Chromophore muss mindestens so stabil sein, dass sie ca. 10^5 Absorptionszyklen überlebt bevor sie sich verschiebt.
3. Die experimentellen Bedingungen müssen so gewählt sein, dass sich nur wenige Moleküle im Beobachtungsraum befinden und deren homogene Linienprofile sich kaum überlappen.
4. Probe und Apparat sind geeignet um Fluoreszenzquanten mit hoher Selektivität gegenüber dem Streulicht des Anregungslasers und dem Detektorrauschen aufzunehmen.

Die genannten Bedingungen grenzen den Bereich der zu untersuchenden System in Bezug auf Lebensdauer und Fluoreszenzquantenausbeute ein. Um eine hohe Nachweisempfindlichkeit zu erreichen (Voraussetzung 4), ist eine starke Nullphononenlinie, hohe Fluoreszenzausbeute und eine kurze Lebensdauer τ des angeregten Niveaus wünschenswert. Da aber die homogenen Linienbreiten umgekehrt proportional zur Lebensdauer verhalten, gerät man bei zu kurzen τ , und damit zu großem $\Delta\nu_{hom}$ in Konflikt mit dem unter 1. angegebenen Kriterium der spektralen Selektion: $\Delta\nu_{hom} \ll \Delta\nu_{inhom}$. Wird ein System mit zu langer Lebensdauer gewählt, ergeben sich wegen der geringeren Fluoreszenzrate und der für die Auflösung der schmalen Linie nötigen geringen Laserlinienbreite experimentelle Schwierigkeiten.

Die Stärke der Nullphononenlinie im Ursprung des elektronischen Übergangs hängt von der Struktur der Chromophore ab und vom Debye-Waller-Faktor, der mit steigender Temperatur stark abfällt (siehe auch Abb.2.1). Die bisherigen Experimente wurden deshalb bei tiefen Temperaturen an polyaromatischen Molekülen wie Pentacen, Perylen und Terrylen (siehe Abb.2.6) in kristallinen Systemen, Polymeren und Shpol'skii Matrizen durchgeführt[12]. Diese Chromophoren zeichnen sich durch eine starke Nullphononenlinie, eine hohe Fluoreszenzausbeute und eine geringe Lebensdauer des niedrigsten Triplettzustands aus. Die beobachteten Linienbreiten bei $T < 4,2\text{K}$ lagen dabei zwischen ca. 5 MHz ($2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) und ca. 4000 MHz ($4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$).

In den meisten dieser Systeme konnte so genannte spektrale Diffusion, d.h. eine Zufallsgesetzen gehorchende Änderung der Resonanzfrequenz einzelner Chromophoren, beobachtet werden. Sobald die charakteristische Zeit für derartige Frequenzsprünge kleiner als die Zeit die für die Aufnahme eines Linienprofils ist, ist Einzelmolekülspektroskopie nicht mehr möglich (Voraussetzung 2).

Die Beschränkung auf nur wenige Chromophoren im Beobachtungsraum (Voraussetzung 3) wird meist durch gleichzeitige räumliche und spektrale Selektion erreicht. Mit einer geeigneten Optik wird dabei das Licht des Anregungslasers auf ein möglichst kleines Volumen der Probe fokussiert. Spektrale Selektion erreicht man indem man sich mit dem Laser in Bereiche begibt in denen die spektrale Dichte der Chromophoren gering ist. Dies ist an den seit-

lichen Ausläufern des inhomogenen Linienprofils der Fall. In Abbildung 2.5 wird das Prinzip der Einzelmolekülspektroskopie schematisch dargestellt, in Kapitel 4.2 wird detaillierter auf experimentelle Einzelheiten eingegangen.

Seit dem ersten erfolgreiche Einzelmolekülspektroskopie-Experiment mit Pentacen Molekülen in einem *p*-Terphenyl-Kristall hat sich die Anzahl der Systeme für die Einzelmolekülspektroskopie rasch vermehrt. Die Wirtsmatrix hat einen großen Einfluss auf die Eignung eines Systems. Sie beeinflusst die Phasenrelaxation und die Frequenzstabilität der Chromophoren. Einzelmoleküllinien wurden bisher in kristallinen, polykristallinen (Shpol'skii-Matrizen), Polymer- und in amorphen Matrizen sowie in Krypton- und Xenon-Matrizen aufgenommen.

Das „Anregungsspektrum“ eines einzelnen Moleküls besteht nur aus einer Linie, der des Ursprungs des elektronischen Übergangs. Absorptionen mit angeregten Vibrationsniveaus konnten bisher nicht nachgewiesen werden. Der physikalische Grund hierfür liegt in der Tatsache, dass Molekülschwingungen meist sehr effektiv an die Gitterschwingungen und anderen Elementaranregungen des Systems (2-Niveau-Systeme (TLS), Librationen und lokale Moden) koppeln, deswegen sehr schnell relaxieren und damit relativ breite homogene Linien haben. Trotzdem kann mit verschiedenen Techniken eine Vielzahl spektroskopischer Informationen über die Chromophoren gewonnen werden. Mittels eines Monochromators konnten die Fluoreszenzspektren einzelner Moleküle aufgenommen [57] und mit einem extern durch einen akustooptischen Modulator gepulsten Dauerstrichlaser Lebensdauermessungen durchgeführt werden [58]. Der Einfluss externer elektrischer und magnetischer Felder wurde in Stark-Effekt [59] und ODMR-Messungen bestimmt [60, 61]. Außerdem wurde der Einfluss des Drucks auf Linienbreite und -position untersucht [62].

Einzelne, in Festkörpern isolierte Moleküle eignen sich ähnlich wie atomare Ionen in elektromagnetischen Fallen hervorragend zur Untersuchung quantenoptischer Effekte [11, 63]. Photonenkorrelationseffekte wie Photonbunching und -antibunching können nur an einzelnen Chromophoren beobachtet werden [64, 65]. Durch Beobachtung der Emission aus dem erlaubten S_1 -Zustand ließ sich außerdem bestimmen, wann ein Terrylen-Molekül

in einem Quantensprung in den langlebigen „Dunkelzustand“ T_1 überging [66]. Nichtlineare Effekte wie das Sättigungsverhalten und der optische Stark Effekt bei hohen Photonenflüssen, sowie Zweiphotonen-Absorption wurden ebenfalls an einzelnen Molekülen untersucht.

Lochbrenn - und Photonenecho-Experimente eignen sich sehr gut, um die Struktur und Dynamik des umgebenden Festkörpers zu untersuchen. Sie spiegelt sich im dephasing-Anteil der homogenen Linienbreiten und der zeitlichen Entwicklung von Lochprofilen wieder. Mit einzelnen Molekülen lassen sich jedoch noch detailliertere Untersuchungen durchführen, da hier die statistische Mittelung über die Gesamtheit der Moleküle wegfällt [67, 34]. Mit Einzelmolekülexperimenten konnte nämlich nachgewiesen werden, dass die homogenen Linienbreiten der einzelnen Absorber nicht immer gleich sind. Je nach Gast/Wirt Kombination gibt es unterschiedliche Verteilungen der Linienbreiten im System [35]. Ein weiteres Phänomen, das besonders gut durch Einzelmolekülspektroskopie beobachtet werden kann, ist die „Spektrale Diffusion“ [35, 36]. Einzelne Moleküle zeigen nicht reproduzierbare und zufällige Änderungen in ihrer Resonanzfrequenz. Als Ursache beider Effekte wird die Wechselwirkung der Chromophoren mit den intrinsischen 2-Niveau-Systemen (TLS) des Festkörpers angenommen. In einigen Systemen (Terrylen in p-Terphenyl, Perylen in Polyethylen) gelang es jedoch auch Sprünge in der Resonanzfrequenz einzelner Moleküle durch optische Anregung zu induzieren [68, 69]. Dies zeigt die Möglichkeiten auf, optische Informationsspeicher auf molekularem Niveau (1 Bit \equiv 1 Molekül) zu verwirklichen [70].

Kapitel 3

Experimente in Edelgasmatrizen: Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie von OCuO und CuCl₂

3.1 Einleitung

Die spektroskopische Charakterisierung von Molekülen und molekularen Ionen kann als das klassische Einsatzgebiet der Matrixisolationsspektroskopie bezeichnet werden. Dieses Kapitel beschäftigt sich mit unseren spektroskopischen Untersuchungen der linearen, zentrosymmetrischen Moleküle CuCl₂ und OCuO¹. Unser primäres Interesse galt der Aufklärung der elektronischen Struktur beider Moleküle. Insbesondere CuCl₂ ist ein prototypisches Molekül zum Test der Ligandenfeldtheorie. Beide Moleküle sind deshalb auch in mehreren quantenchemischen Arbeiten untersucht worden. Ab initio Rechnungen von Molekülen der Übergangsmetalle und vor allem die Berechnung ihrer angeregten Zustände stellen derzeit noch eine große Herausforderung für die Quantenchemie dar. In unserer Arbeit über CuCl₂ in Neon- und Ar-

¹Zur Unterscheidung vom schwächer gebundenen Cu:O₂-Komplex der ebenfalls ausführlich experimentell und theoretisch untersucht wurde, wird für das lineare zentrosymmetrische Kupferdioxidmolekül die Schreibweise OCuO gewählt.

gonmatrizen gelang es uns die fünf tiefliegenden Ligandenfeldzustände und den Ladungstransfer-Zustand von CuCl_2 zu charakterisieren. Der Schlüssel für die Zuordnung waren isotopenspezifische LIF-Messungen. Die Ergebnisse unserer Messungen standen in sehr guter Übereinstimmung mit den CPF-Rechnungen von Bauschlicher und Roos [71], so dass deren Bild der Struktur von CuCl_2 als gesichert gelten kann.

Dagegen ist die elektronische Struktur des linearen, zentrosymmetrischen OCuO , obwohl sie bereits in mehreren experimentellen und theoretischen Arbeiten untersucht worden ist, weit weniger geklärt. Grund dafür ist die große Anzahl elektronischer Zustände die sich aus der annähernden Entartung der $2p$ -Orbitale des Sauerstoffs mit den $3d$ -Orbitalen des Kupferatoms ergeben. Wir führten umfangreiche Experimente, vor allem mit der Methode der 3-dimensionalen Spektroskopie, durch. Dabei konnten wir drei bisher noch nicht charakterisierte Zustände nachweisen. Mit Hilfe von Isotopen-substitution konnten wir außerdem die Vibrationssysteme des beobachteten angeregten Übergangs vollständig charakterisieren. OCuO wurde mittlerweile in allen Edelgas- und in Stickstoffmatrizen spektroskopisch untersucht. Dabei sind teilweise unerwartete isotopische und Matrix-Effekte aufgetreten, die ebenfalls diskutiert werden.

3.2 Experimentelle Methoden

3.2.1 Probenherstellung

Edelgasmatrizen werden hergestellt indem man die zu untersuchende Substanz oder eine Precursor-Verbindung im gasförmigen Zustand zusammen mit dem Matrixmaterial auf einem kalten Fenster kondensieren lässt. Metalloxide und -chloride liegen bei Zimmertemperatur als Festkörper ohne nennenswerten Dampfdruck vor. In unserem Labor sind zwei sehr effektive Methoden zur Erzeugung von Metallverbindungen in ihrer molekularen Form für die Matrixisolation im Gebrauch: Die gepulste elektrische Gasentladung [21] und die Laserverdampfung [23, 25].

Bei der Entladungstechnik wird das Prinzip der Matrixpräparation durch

gepulste Deponierung mit einer Gleichstromentladung zur Erzeugung eines Plasmas kombiniert. Die Entladungseinheit besteht aus einem schnellen, puls-baren Ventil² auf dem ein Teflonblock mit zwei metallischen Elektroden montiert ist. Im Teflonblock befindet sich ein 10 mm langer Kanal mit ca. 1mm Durchmesser. Die ringförmigen Elektroden sind axial zu diesem Kanal mit einem Abstand von ca. 1 mm angeordnet. An sie wird eine Gleichspannung von typischerweise 500 bis 1000 V angelegt. In der Gegenwart eines Gaspulses zündet zwischen den beiden Elektroden ein Plasma. In diesem sind Atome, Ionen und reaktive Moleküle vorhanden. Da der Gaspuls nach der Entladungseinheit ins Vakuum des Kryostaten expandiert und dann auf dem ca. 25mm entfernten Probenfenster kondensiert, ist die Rekombinationsrate ausreichend gering um reaktive Spezies mit guter Ausbeute in der Matrix zu isolieren. Üblicherweise werden Gasmischungen aus einem Edelgas als Matrixmaterial und ein oder mehreren Vorläufergasen zur Erzeugung der gewünschten Spezies im Verhältnis von ca. 1000/1 verwendet. In den bisherigen Experimenten mit dieser Technik hat sich herausgestellt, dass in der Entladung neben Fragmenten der Precursor-Gase und aus diesen gebildeten Verbindungen auch Atome des Elektrodenmaterials und Moleküle die solche enthalten vorhanden sind. Auf diese Weise konnten z. B. Tl [72], AlC [73], CuBr₂ [74, 75], CuI₂ [75] und die in dieser Arbeit diskutierten Moleküle CuO₂ und CuCl₂ erzeugt werden. Für die Matrixpräparation wurden folgende Gasmischungen verwendet:

CuO₂: ¹⁶O₂/¹⁸O₂/Ne 1/1/800, O₂/Xe 1/600, ¹⁸O₂/Xe 1/600, ¹⁶O₂, ¹⁶O¹⁸O, ¹⁸O₂/Xe 1/300. Bei der letzten Gasmischung wurde die Sauerstoffmischung durch Photolyse einer ¹⁶O₂/¹⁸O₂ 1/1 Mischung mit einer Xe Hochdrucklampe hergestellt um ¹⁶O¹⁸O zu erzeugen.

CuCl₂: Cl₂/Ar, 1/400, CCl₄/Ar, 1/400.

CuCl₂ in Neon wurde durch Laserverdampfung produziert. Bei dieser Technik wird ein Feststoff in Gegenwart eines Überschusses an Trägergas durch einen fokussierten Laserpuls verdampft. Ähnlich wie bei der gepulsten

²Zwei verschiedene Ventiltypen wurden verwendet: Ein modifiziertes Bosch Benzineinspritzventil, das mit einer Pulslänge von 1ms betrieben wurde und ein Ventil der Fa. General Valve mit 0,1 ms Pulsdauer. Für die Laserverdampfung wurde ausschließlich das General Valve eingesetzt.

Entladung entsteht dabei ein Plasma, dessen Komponenten aus dem Festkörper und dem Trägergas stammen. Als Feststoff wurde dabei ein Pressling mit Durchmesser 13mm und Dicke 2 mm aus CuCl_2 -Pulver verwendet. Er ist tangential zu einem Kanal mit 3mm Durchmesser angebracht und rotiert während der Deponierung, um einen gleichmäßigen Abtrag zu gewährleisten. Die Strahlführung des Lasers verläuft senkrecht zum Kanal. Mit einem schnellen Ventil werden mit den Laserpulsen synchronisierte Trägergaspulse erzeugt, die das Plasma kühlen und auf die Kaltfläche treiben. Als Verdampfungslaser wurde ein Nd:YAG mit Frequenzverdopplung mit Pulsenergien von 3 mJ verwendet.

Die Geschwindigkeit der Deponierung und die Temperatur der Kaltfläche beeinflussen die optische Qualität der Matrizen entscheidend. Bei zu schneller Deponierung und zu niedriger Temperatur werden vor allem Matrizen der schwereren Edelgase Ar, Kr und Xe milchig. Das führt zu erhöhten Streulichtverlusten bei der Aufnahme von Absorptionsspektren. Folgende Bedingungen werden in unserer Gruppe üblicherweise verwendet und führen zu guten Ergebnissen: Neon: $T=6\text{K}$, Argon: $T=20\text{K}$, Xenon: Anfangstemperatur: 55K , nach ca. 5 min. für die weiter Deponierung langsame Abkühlung auf 40K . Nach Beendigung der Deponierung wird die Matrix mit einer Geschwindigkeit von ca. $2\text{K}/\text{min}$ auf die Endtemperatur des Kryostaten abgekühlt. Die Deponiergeschwindigkeit liegt üblicherweise im Bereich von ca. $1\text{mmol}/\text{h}$. Typischerweise werden ca. 3mmol Gas deponiert. dabei entsteht eine Matrix von ca. $50\ \mu\text{m}$ Dicke [76].

Zwei Kryostaten wurden für die Experimente verwendet. Beide arbeiten mit geschlossenem Kühlkreislauf nach dem Gifford-McMahon-Prinzip. Für die Experimente in Argon und Xenon Matrizen wurde ein APD Cryogenics HC-2D mit einer Endtemperatur von 12K verwendet. Die Neonmatrizen wurden in einem Leybold RGD 5/100 mit Endtemperatur 6K erzeugt. Als Kaltfläche dient im APD-Kryostaten ein KCl-Fenster. Die Absorptionsspektren werden in einer Transmissionsanordnung gemessen. Im Leybold-Kryostaten findet eine Reflektionsanordnung mit einem silberbeschichteten Kupferspiegel Verwendung.

Bereich[cm ⁻¹]	Messung	Lichtquelle	Strahlteiler	Detektor
600-4800	Absorpt.	Glowbar	KBr	HgCdTe
1800-10000	Absorpt.	Wolfram	CaF ₂	InSb
9000-22000	Absorpt.	Wolfram	Quarz Vis	Si
18000-30000	Absorpt.	Wolfram	Quarz UV	GaP
5500-10500	Emiss.	Laser	CaF ₂ /Quarz Vis	Ge
10000-30000	Emiss.	Laser	Quarz Vis/UV	Photomultiplier

Tabelle 3.1: Lichtquellen-/Detektorkombinationen am FT-Spektrometer.

3.2.2 Spektroskopie

Herzstück des Matrixlabors ist ein Fourier-Transform-Spektrometer. Drei Kryostaten sind so um das Spektrometer angeordnet, dass sich an jedem sowohl Absorptions- als auch Emissionsspektren aufnehmen lassen. Für die Fluoreszenzanregung stehen in einem abgetrennten, klimatisierten Labor zwei Dauerstrich-Farbstofflaser und ein Dauerstrich-Ti:Saphir-Laser, die jeweils von Ar⁺-Lasern gepumpt werden, zur Verfügung. Das Laserlicht wird über eine Glasfaser zu den Kryostaten geführt. Das Spektrometer wird im Bereich zwischen 600 cm⁻¹ und 30 000 cm⁻¹ betrieben. Zur Abdeckung dieses weiten Bereichs werden verschiedene Kombinationen aus Lichtquelle, Strahlteiler und Detektor eingesetzt. Sie sind in Tabelle 3.1 dargestellt. Das Spektrometer ist in der Lage Spektren bis zu einer Auflösung von 0,0015 cm⁻¹ aufzunehmen. In der Praxis wird die Auflösung jedoch den Strukturen der Spektren angepasst, da sich das Signal/Rausch-Verhältnis bei Steigerung der Auflösung stark verschlechtert. Verwendet werden Auflösungen zwischen 0,06 und 2 cm⁻¹.

Mit den verschiedenen Konfigurationen der durchstimmbaren Dauerstrichlaser lässt sich der Bereich zwischen 9700 und 27400 cm⁻¹ abdecken. Die zwei Laser vom Typ Coherent 899 haben einen Ringresonator. Sie sind nach dem Baukastenprinzip aufgebaut. In die Chassis kann entweder ein Farbstofflaser oder ein Ti:Saphir-Laser eingebaut werden. Für den Ti:Saphir Laser ist außerdem eine Frequenzverdopplungseinheit vorhanden. In der einfachsten Variante wird die Frequenzselektion nur durch einen Dreiplattenfilter im Re-

sonator erreicht. Die Auflösung beträgt dann ca. $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Diese Auflösung ist mehr als ausreichend, da die Linienbreiten der Emissionsspektren in Edelgasmatrizen meist zwischen 1 und 5 cm^{-1} liegen. Die vorhandenen Optionen für eine Reduzierung der Laserlinienbreite auf ca. 10^{-4} cm^{-1} durch zusätzliche Etalons und eine aktive Frequenzstabilisierung wurden hauptsächlich für die Einzelmolekülspektroskopie verwendet (Kapitel 4). Als Pumplichtquelle wurden verschiedene Linien eines Coherent Innova 200 Ar^+ -Lasers verwendet. Im Bereich zwischen $14\,300 \text{ cm}^{-1}$ und $19\,500 \text{ cm}^{-1}$ wird außerdem ein linearer Farbstofflaser Coherent 599 mit einer Auflösung von ca. 1 cm^{-1} eingesetzt. Er wird von einem Coherent Innova 70 Ar^+ -Laser gepumpt. Je nach Pumpleistung und Farbstoff bzw. Ti:Saphir lagen die erreichten Laserleistungen im Bereich zwischen einigen hundert mW und ca. 3 Watt. Bevor der Laserstrahl in die Glasfaser, die zum Matrixlabor führt eingekoppelt wird, durchläuft er einem externen Leistungsstabilisator (Cambridge Research LS-100). Mit Hilfe eines elektrooptischen Modulators wird Leistungsrauschen bis 300 kHz geglättet und dadurch das Signal/Rausch Verhältnis der Spektren verbessert.

Drei lasergestützte Techniken stehen uns neben der Absorptionsspektroskopie mit einer breitbandigen Lichtquelle zur Verfügung: Die Aufnahme von laserinduzierten Fluoreszenzspektren (LIF), von Laseranregungsspektren und die Kombination beider Techniken, die zur Aufnahme 3-dimensionaler Spektren eingesetzt wird.

Laseranregungsspektroskopie

Die Absorptionsspektren elektronischer Zustände, die strahlend zerfallen, lassen sich auch aufnehmen indem man die Emissionsintensität in Abhängigkeit der Frequenz eines durchstimmbaren Lasers aufzeichnet. Die Methode ist wesentlich empfindlicher als eine Transmissionsmessung mit einer breitbandigen Lichtquelle, da sie im Idealfall ohne Hintergrundsignal arbeitet. In unserem Labor werden solche Spektren mit den internen Detektoren (Photomultiplier, Ge-Detektor) des Spektrometers aufgenommen. Der Laser wird über einen Schrittmotor, der die Mikrometerschraube des Dreiplattenfilters im Laserre-

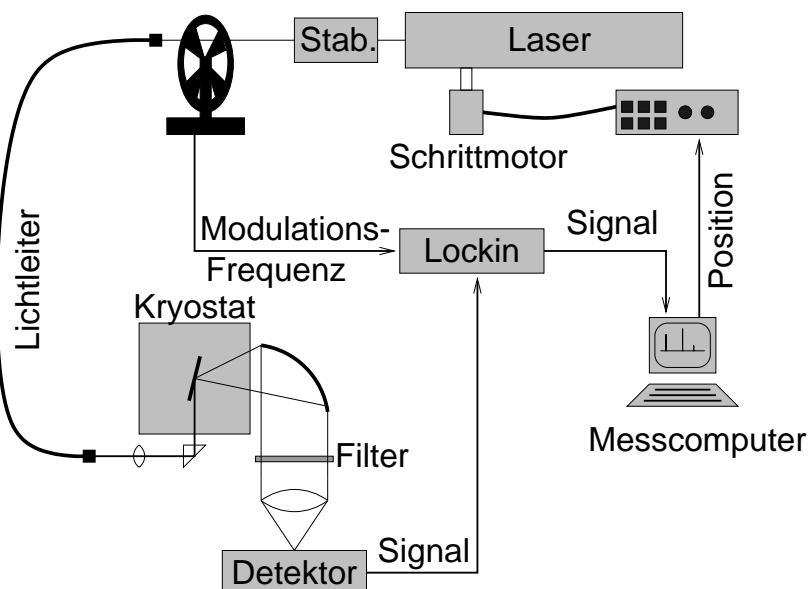


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Aufnahme von Laseranregungsspektren. Der Messcomputer stimmt über einen Schrittmotor am Dreiplattenfilter des Lasers dessen Frequenz durch. Die Laserfrequenz hängt annähernd linear von der Position des Schrittmotors ab. Nach jeder Justage des Lasers müssen jedoch neue Kalibrationsmessungen mit dem Spektrometer durchgeführt werden. Die Laserleistung wird stabilisiert und mit einem Chopper-Rad moduliert ($f=2$ kHz). Das Laserlicht wird über eine optische Faser zum Kryostaten geführt und in streifendem Einfall auf die Matrix fokussiert. Zum Fluoreszenznachweis werden die internen Detektoren des Spektrometers verwendet. Im Detektionsstrahlengang befindet sich meist ein Farbglas- oder Bandpass-Filter der das Laserstreulicht blockiert und nur Fluoreszenzlicht transmittiert. Das Ausgangssignal des Detektors wird mit einem Lock-In Verstärker, der mit der Modulationsfrequenz des Lasers getriggert wird, verstärkt und dann über einen Analog-Digitalwandler in den Messcomputer eingelesen.

sonator treibt, verstimmt. Die minimale Schrittweite liegt dabei bei ca. $0,7$ cm^{-1} . Abbildung 3.1 wird die Methode schematisch dargestellt.

LIF-Spektroskopie

LIF-Spektroskopie ist eine hervorragende Methode zur Bestimmung vibronischer Niveaus und zur Untersuchung des Relaxationsverhaltens. Ein LIF

Spektrum wird aufgenommen indem ein Laser ein elektronisches Niveau mit konstanter Frequenz anregt, während das Spektrometer das resultierende Emissionsspektrum aufnimmt. Die Frequenz unserer Laser lässt sich über eine Mikrometerschraube am Dreiplattenfilter stufenlos verstellen. Der Zusammenhang von Laserfrequenz und Position der Mikrometerschraube ist annähernd linear. Der Brennpunkt auf der Matrix hat typischerweise einen Durchmesser von 5 mm. Die auf die Probe gerichtete Laserleistung wird an die Intensität der Fluoreszenz angepasst, liegt aber typischer Weise zwischen 10 und 100 mW ($10^{-4} - 10^{-3} \text{ W/cm}^2$). Meist ist das von der Matrix gestreute Licht des Anregungslasers intensiver als das der induzierten Emission. Mit einem relativ unempfindlichen Detektor wie der Si- oder der GaP-Diode kann deswegen die Laserfrequenz in einer kurzen Messung bestimmt werden. Für die Aufnahme des Fluoreszenzspektrums mit einem Photomultiplier muss das Laserlicht jedoch mit einem optischen Filter blockiert werden. Hierzu werden meist Farbglass-Langpass-Filter (Schott) verwendet. Ein weiterer Filter blockiert den internen He-Ne-Laser des Spektrometers. Es ist ein schmalbandiger holographischer Filter (Super Notch Plus, Kaiser Optics), der in einem Bereich des Spektrometers mit parallelem Strahlengang platziert ist. Durch den Einsatz dieses Filters hat das Spektrometer bei Emissionsmessungen einen „blinden Fleck“ der Breite 400 cm^{-1} um die He-Ne-Frequenz von 15800 cm^{-1} .

Kombinierte Anregungs- und LIF-Spektroskopie (3D-Spektren)

Wie schon in 2.3 diskutiert, sind 3-dimensionale Spektren sehr wertvoll, um isotopische und Site-Effekte zu unterscheiden. Ein 3-dimensionales Spektrum wie in Abbildung 2.4 besteht aus vielen einzelnen LIF-Spektren, die mit einer Serie von äquidistanten Anregungslaserfrequenzen aufgenommen wurden. Deren Aufnahme wird nach dem Schema in Abbildung 3.2 vom Computer des Spektrometers gesteuert. Die Daten der Einzelspektren können dann in Formate umgewandelt werden, die eine 3-dimensionale Darstellung der Spektren erlauben.

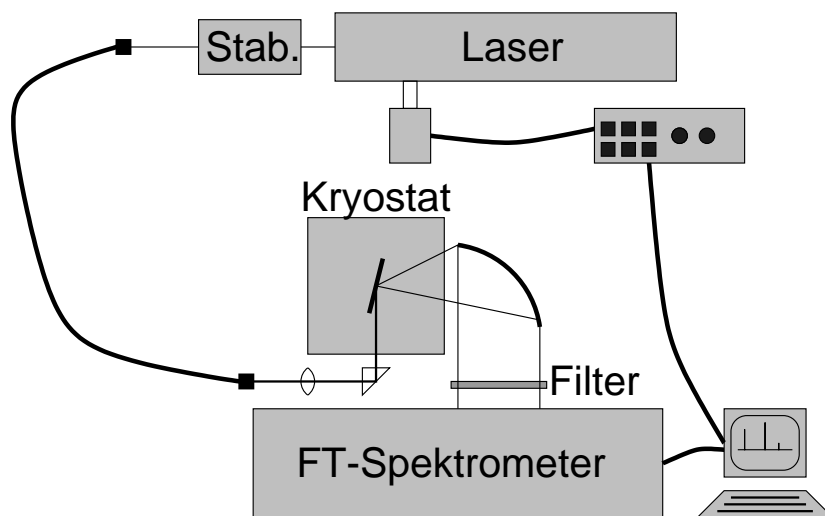


Abbildung 3.2: Schema der Aufnahme 3-dimensionaler Spektren [49, 13]. Die automatische Aufnahme 3-dimensionaler Spektren wird von einem Programm am Aspect 2000 Computer des FT-Spektrometers gesteuert. Der Laser wird in äquidistanten Schritten durchgestimmt. An jeder Position wird dann bei konstanter Laserfrequenz ein LIF-Spektrum aufgenommen. Die entstehenden Einzelspektren werden dann auf einer Workstation in Formate umgewandelt, die die 3-dimensionale Darstellung der Gesamtheit der Spektren mit geeigneten Programmen ermöglichen.

Datenverarbeitung

Für die Analyse der Daten wurden eine Reihe von Programmen, die zum Teil am Institut geschrieben oder modifiziert wurden verwendet. Nach der Aufnahme werden die Spektren vom Computer des FT-Spektrometers in das Rechnernetz des Instituts übertragen. Dort stehen Konvertierungsprogramme zur Verfügung, mit denen die Spektren vom Bruker-eigenem Dateiformat in Formate umgewandelt werden können, die die Datenvisualisierungsprogramme verwenden. LIF- und Laseranregungsspektren wurden mit der Software xmgr [77] und 3-dimensionale Spektren mit Gnuplot [78] und LinkWinds [79] dargestellt und analysiert. Die Berechnung der spektroskopischen Konstanten aus den experimentellen Daten wurde mit dem am Institut von Martin Lorenz geschriebenen Programm „fit3a“ durchgeführt. Es arbeitet nach dem Prinzip der linearen Regression. Die Kraftkonstantenberechnungen wur-

den mit dem Programm ASYM20 [80], das einen nichtlinearen Algorithmus verwendet, durchgeführt.

3.3 Elektronische Struktur von CuO_2 und CuCl_2

Die Dihalogenide der Übergangsmetalle gelten als prototypische Systeme zur experimentellen Überprüfung der Ligandenfeldtheorie. Zwar ist die Methode seit über dreißig Jahren etabliert, doch ist man erst seit kurzem in der Lage Ligandenfeldaufspaltungen mit quantenchemischen ab initio-Methoden zu berechnen. Das lineare, zentrosymmetrische CuCl_2 ist eines der Moleküle für das eine ab initio Rechnung auf hohem Niveau durchgeführt wurde. In ihrer Arbeit über CuF_2 und CuCl_2 haben Bauschlicher und Roos die Lage der elektronischen Zustände und die Schwingungsfrequenzen mit SDCI- und CPF-Methoden berechnet [71]. In den Laserspektroskopischen Untersuchungen von matrixisoliertem CuCl_2 gelang es uns, alle vorhergesagten elektronische Zustände nachzuweisen und zu charakterisieren. Es hat sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ergeben, so dass Bauschlicher und Roos' Beschreibung der elektronischen Struktur von CuCl_2 als sehr verlässlich gelten kann. Abbildung 3.3 zeigt ein qualitatives Molekülorbitalschema für CuCl_2 . Die Reihenfolge der oberen vier besetzten Orbitale $1\pi_u^4, 1\delta_g^4, 3\sigma_g^4, 2\pi_g^3$ wurde der CPF-Rechnung entnommen, die der tieferliegenden Orbitale ist nicht bekannt. Es wird nur eine der möglichen Anordnungen dargestellt. Im Grundzustand lässt sich CuCl_2 sehr gut als ionische gebundenes $\text{Cl}^- \text{Cu}^{2+} \text{Cl}^-$ beschreiben. Das Kupferatom hat dabei eine $3d^9$ -Besetzung. Durch unterschiedliche Orientierung des Loches in der d -Schale ergeben sich die fünf Ligandenfeldzustände ${}^2\Pi_{g1/2}, {}^2\Pi_{g3/2}, {}^2\Sigma_g^+, {}^2\Delta_{g3/2}$ und ${}^2\Delta_{g5/2}$. Die ${}^2\Sigma_g$ und ${}^2\Delta_g$ gehen aus dem ${}^2\Pi_g$ -Grundzustand durch Anregung eines Elektrons des $3\sigma_g$ - bzw. des $1\delta_g$ -in das $2\pi_g$ -Orbital hervor. Beim ersten elektronische erlaubte Übergang wird ein Elektron des $1\pi_u$ -Orbitals angeregt. Dieser Übergang wird auch als Ladungstransferübergang bezeichnet, da das Elektron vom hauptsächlich an den Cl-Atomen lokalisierten $1\pi_u$ -Orbital auf das Cu-Atom übergeht. Die Bindung im ${}^2\Pi_u$ -Zustand ist also weniger ionisch als im Grundzustand.

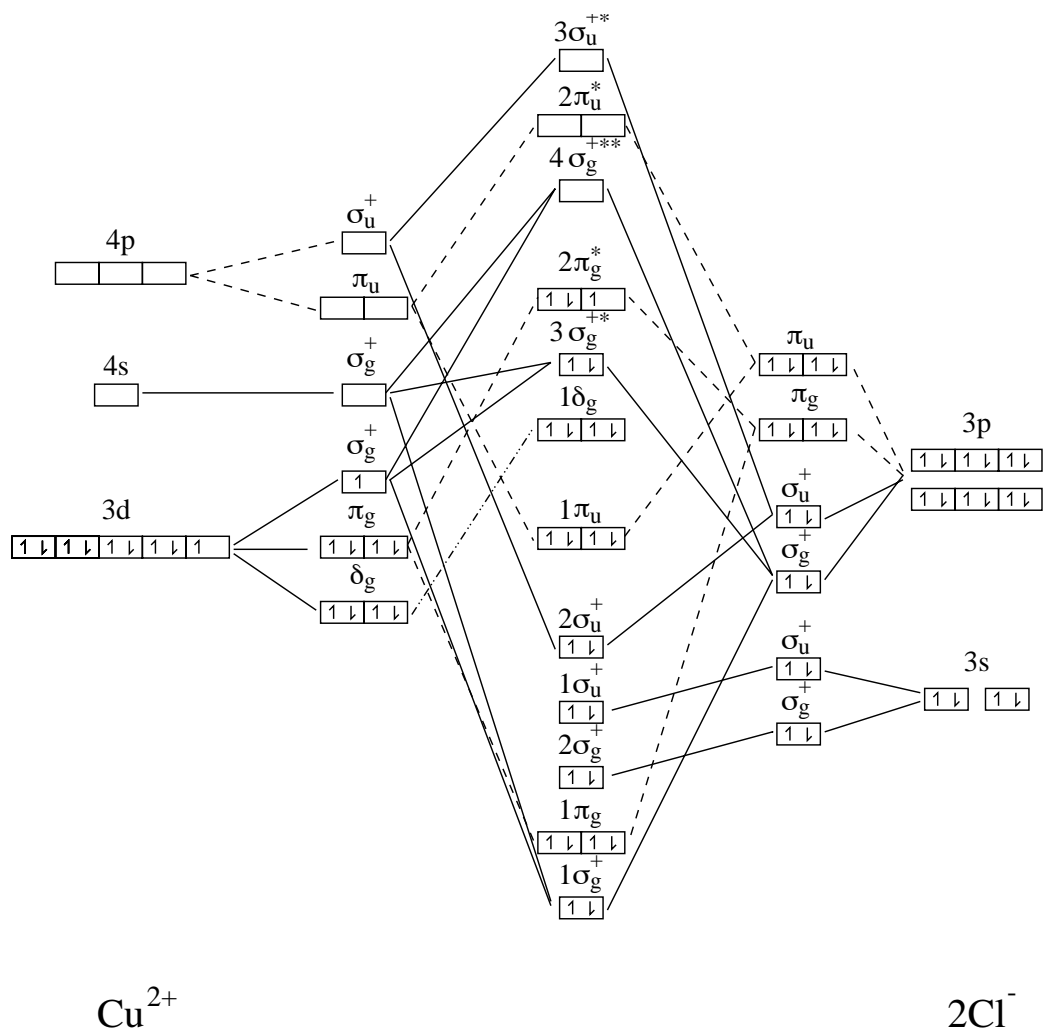


Abbildung 3.3: Molekülorbitalschema des Grundzustands des CuCl_2 ($D_{\infty h}$). Nach der CPF-Rechnung von Bauschlicher und Roos gehen die drei höchsten besetzten Orbitale aus der Cu $3d$ -Schale hervor und sind am Kupferatom lokalisiert. Die tiefliegenden Ligandenfeldzustände ergeben sich durch die Verteilung von neun Elektronen unter diesen drei Orbitalen. Beim Ladungstransfer-Übergang wird ein Elektron vom hauptsächlich an den Chloratomen lokalisierten $1\pi_u$ - in das $2\pi_g^*$ -Orbital angehoben.

Neben dem CuCl_2 haben wir sehr ausführlich das ebenfalls lineare zentrosymmetrische OCuO untersucht. Für dieses Molekül ergeben sich, wenn man nur die äußeren Elektronenschalen betrachtet, äquivalente Molekülorbitale wie für ClCuCl . Die energetische Reihenfolge kann jedoch nicht übernommen werden. Auch für dieses Molekül sind quantenchemische Rechnungen durchgeführt worden [81, 82, 13, 83, 84]. Alle ergaben übereinstimmend eine ${}^2\Pi_g$ -Symmetrie für den Grundzustand. Chertihin et. al. erhielten für den ${}^4\Pi_u$ Quartett-Zustand eine niedrigere Energie als für den Dublett-Zustand, schlossen aber aus dem Vergleich der berechneten Schwingungsfrequenzen mit den experimentellen Werten [85, 84], dass der Grundzustand Dublett- ${}^2\Pi_g$ ist [84]. Zum gleichen Ergebnis kamen Deng et al.. Ihre DFT-Rechnungen lieferten zwar ebenfalls vergleichbare Energien für den Dublett und den Quartett-Zustand. Bei der Berechnung der Vibrationsfrequenzen ergab sich jedoch eine imaginäre Frequenz für die Biegeschwingung des Quartett-Zustands, woraus sie schlossen, dass dieser nicht stabil sei [83]. Überträgt man das Orbitalschema von ClCuCl (Abb. 3.3) auf OCuO ergibt ein ${}^2\Pi_g$ -Zustand wenn man zwei Elektronen aus dem höchsten besetzten $2\pi_g$ -Orbital entfernt.

Obwohl die elektronische Struktur des Grundzustands von OCuO durch Experimente und ab initio Rechnungen gut charakterisiert ist, steht man bei der Untersuchung des Systems der höheren Zustände erst am Anfang. Zwei der theoretischen Arbeiten berechneten Energien angeregter Zustände. Wegen der annähernden Entartung der $2p$ -Orbitale des Sauerstoffs mit den $3d$ -Orbitalen des Kupferatoms ergibt sich dabei eine hohe Dichte der Molekülorbitale und eine Vielzahl niedrig liegender Zustände. Die POLCI-Rechnungen von Mochizuki et. al. ergaben allein 32 Dublett-Zustände mit Anregungsenergien unterhalb von 25000 cm^{-1} [82]. Deng et al. berechneten die Energien einiger Zustände unterhalb von 12000 cm^{-1} . Experimentell wurden von Wu et al. sechs elektronische Übergänge im Photodetachment-Spektrum des OCuO^- -Anions beobachtet [86, 87]. Wir konnten in unseren Matrixexperimenten fünf angeregte Zustände des Dublett-Systems, darunter drei bisher unbekannte, mittels LIF- und Absorptionsspektroskopie nachweisen und charakterisieren. Wegen der Vielzahl der vorhergesagten Zustände ist eine gesicherte Zuordnung der experimentell beobachteten Übergänge je-

doch nicht möglich. Damit ergibt sich ein insgesamt wesentlich komplexeres Bild der elektronischen Struktur von OCuO , das nur durch Zusammenwirken theoretischer und experimenteller Arbeiten weiter geklärt werden kann.

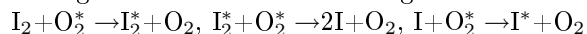
3.4 Spektroskopie von CuCl_2

3.4.1 Einleitung

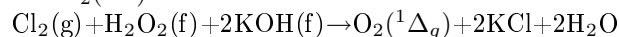
Die ersten Spektren von CuCl_2 veröffentlichten Hougen, Leroi und James in den Sechziger Jahren [88]. Sie untersuchten CuCl_2 als prototypisches Molekül für die Ligandenfeldtheorie. In ihren Gasphasenexperimenten beobachteten sie eine schwache Absorption bei 9000 cm^{-1} und eine stärkere bei 18000 cm^{-1} . Der NIR Absorption war eine Progression mit Linienabstand 370 cm^{-1} überlagert. Diese Frequenz ordneten sie der symmetrischen Streckschwingung des Grundzustands zu. Die asymmetrische Streckschwingung bestimmten sie durch IR-Absorptionsmessungen zu 496 cm^{-1} [89]. De Kock et. al. scheiterten zwar an dem Versuch CuCl_2 in Edelgasmatrizen zu präparieren, konnten jedoch die Gasphasenmessungen von Leroi und James bestätigen und ordneten erstmals die sichtbare Absorption dem Ladungstransferübergang zu [90, 91].

In den letzten Jahren wurde das Interesse an der Spektroskopie und der elektronischen Struktur von CuCl_2 durch eine Entdeckung von Yoshida et. al. wieder geweckt. Sie berichteten über Laseroszillation im sichtbaren Spektralbereich in einem COIL-System³ (Chemical Oxygen Iodine Laser) [92]. Die Emission in COIL-Lasern bei 15000 cm^{-1} wurde von zwei weiteren Gruppen bestätigt [93, 94]. Über den Ursprung der Emission gab es verschiedene Theorien bis die Gruppe um Yoshida zeigen konnte, dass eine Emission gleicher

³In chemischen Lasern wird die Pumpleistung in Form von chemischer Energie, die in Reaktionen freigesetzt wird, zugeführt. Im COIL-Laser emittiert der $^2\text{P}_{1/2} \rightarrow ^2\text{P}_{3/2}$ Übergang von atomarem Jod bei $1,315\text{ }\mu\text{m}$ (7600 cm^{-1}). Das angeregte Jodatome wird nach folgendem Schema durch Energietransfer von metastabilem $\text{O}_2(^1\Delta)$ gepumpt:



Die $\text{O}_2(^1\Delta)$ werden in einem Reaktor in einer Gas-Flüssigreaktion erzeugt:



Der COIL-Laser zeichnet sich durch eine hohe Pumpeffizienz und Leistung aus. Er wurde primär für militärische Zwecke (als Luft-Luft-Waffe) entwickelt, kann jedoch auch ähnlich wie ein CO_2 -Laser zur Materialbearbeitung verwendet werden.

spektraler Charakteristik auch von einem Reaktor, der CuCl_2 -Dampf in der Gegenwart von angeregtem $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ enthielt, ausgesandt wird [95]. Bouvier et. al. führten ähnliche Experimente durch und nahmen LIF-Spektren von CuCl_2 auf [94]. Etwa zur gleichen Zeit als Yoshida et. al. über die Laseroszillation berichteten, veröffentlichten Roos und Bauschlicher ab initio Rechnungen auf sehr hohem Niveau (CPF) der elektronischen Struktur von CuF_2 und CuCl_2 [71]. Ihre Arbeit enthält Vorhersagen über die Lage der elektronischen Niveaus und der Vibrationsfrequenzen. Aufgrund dieser Ergebnisse schlug die Yoshida-Gruppe einen zweistufigen Energietransfer von $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ auf CuCl_2 , mit dem $^2\Delta_g$ -Zustand von CuCl_2 als Zwischenschritt, als Anregungsmechanismus vor. Nachdem der Ursprung der „Yoshida-Flamme“ aufgeklärt worden war, wurde CuCl_2 in der Gasphase weiter mit Methoden der hochauflösenden Laserspektroskopie intensiv untersucht [96, 97, 98, 99, 100, 101]. Durch diese Reihe von Experimenten wurde der Grundzustand charakterisiert. In Übereinstimmung mit der ab initio Rechnung ist CuCl_2 linear zentrosymmetrisch. Die elektronische Struktur im Grundzustand ist $^2\Pi_{g3/2}$ wie man aus rotationsaufgelösten Spektren ableiten konnte. Die tiefliegenden Ligandenfeldzustände wurden jedoch nicht untersucht.

Wir konnten CuCl_2 sowohl durch Entladung von chlorhaltigen Gasen mit Kupferelektroden als auch durch Laserverdampfung von Presslingen aus CuCl_2 erzeugen. Mit LIF und Laseranregungsspektroskopie konnte die Lage aller theoretisch vorhergesagter tiefliegender Niveaus in Neon- und in Argonmatrizen sowie eine Vielzahl von Vibrationsfrequenzen bestimmt werden. Die Arbeiten wurden zusammen mit Martin Lorenz durchgeführt, der die Experimente in Neon Matrizen durchgeführt und das Fit-Programm entwickelt hat. Ein Teil der Ergebnisse wurde bereits veröffentlicht [102].

3.4.2 LIF-Spektren

Abbildung 3.4 zeigt ein Absorptions- und ein Emissionsspektrum des $\text{E}^2\Pi_u \leftrightarrow \text{X}^2\Pi_g$ -Systems von CuCl_2 in einer Argonmatrix. Dieser Übergang verursachte die intensive rote Emission in den Experimente von Yoshida et. al. [92]. Durch LIF dieses Systems wurde der $\text{X}^2\Pi_g$ -Grundzustand in der Gasphase intensiv

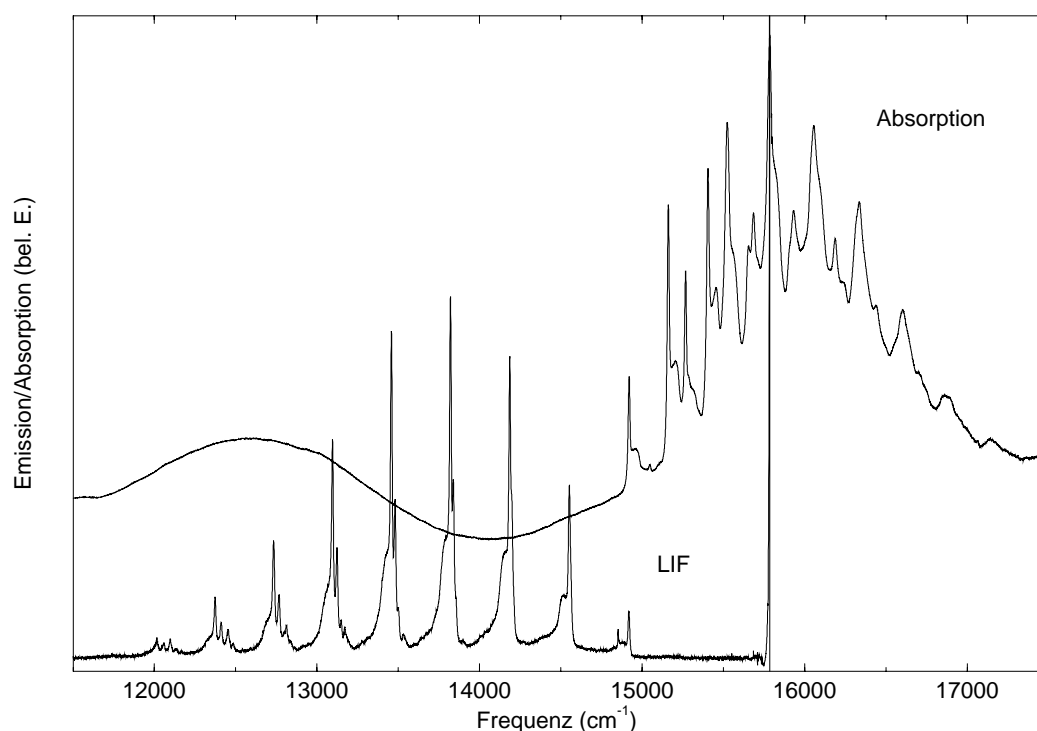


Abbildung 3.4: Emissions- und Absorptionsspektrum des $\text{E}^2\Pi_u \leftrightarrow \text{X}^2\Pi_g$ -Systems von CuCl_2 in einer Argonmatrix. Das LIF-Spektrum enthält die Linie des Anregungslasers, die durch den verwendeten optischen Filter nicht vollständig ausgeblendet wurde.

untersucht [96, 97, 98, 99, 100, 101]. Im Emissionsspektrum ist die scharfe Linie des Anregungslasers zu erkennen, dessen Streulicht durch den verwendeten Langpass-Filter nicht vollständig blockiert wurde. Obwohl ein höheres Schwingungsniveau des $\text{E}^2\Pi_u$ -Zustands angeregt wurde, werden nur Emissionen aus dem vollständig schwingungsrelaxierten Niveau beobachtet. Das Emissionsspektrum zeigt eine dominante Progression mit einem Linienabstand von ca. 365 cm^{-1} . Diese Frequenz wird der symmetrischen Streckschwingung des Grundzustands zugeordnet. Eine weitere schwächere, Progression baut auf die doppelte asymmetrische Streckschwingung auf. Die Zuordnungen konnten vor allem durch die auftretenden Isotopenverschiebungen bestätigt werden. Sowohl natürlich vorkommendes Kupfer als auch Chlor bestehen aus einer Mischung von jeweils zwei Isotopen ($^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$: 75,5/24,5;

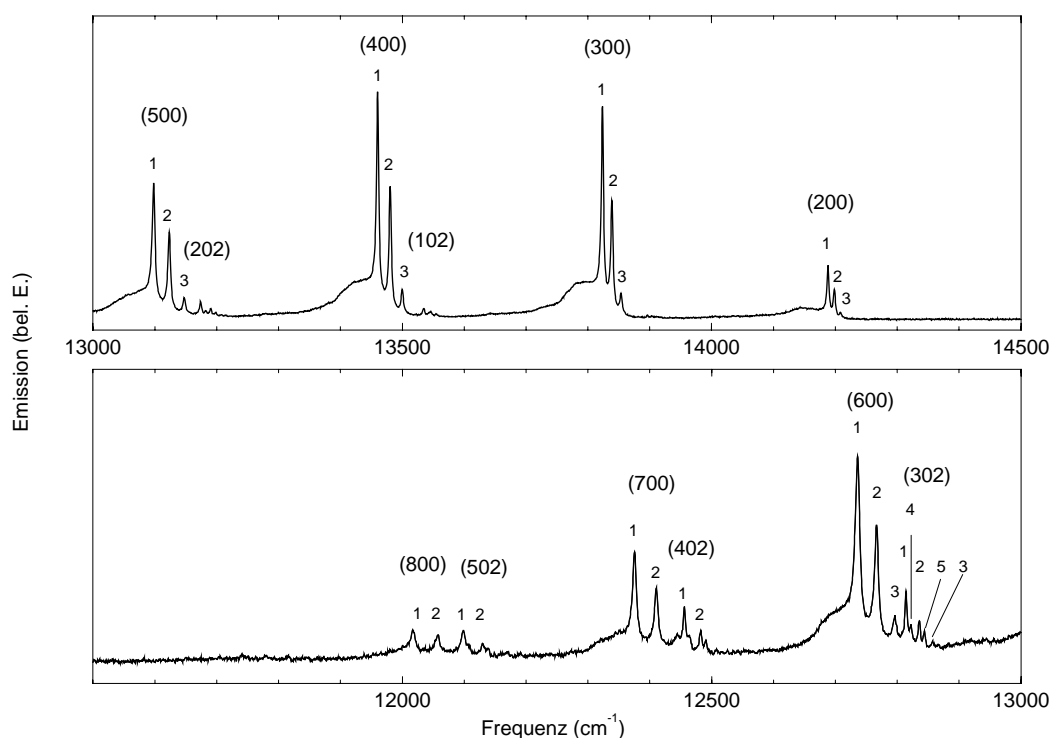


Abbildung 3.5: Das LIF-Spektrum von CuCl_2 in Argon bei Anregung im Ursprung des elektronischen Übergangs. Die Isotopomere sind folgendermaßen nummeriert:

1: $^{35}\text{Cl}^{63}\text{Cu}^{35}\text{Cl}$ (41,6%) , **2:** $^{35}\text{Cl}^{63}\text{Cu}^{37}\text{Cl}$ (27,0%) , **3:** $^{37}\text{Cl}^{63}\text{Cu}^{37}\text{Cl}$ (4,4%) ,
4: $^{35}\text{Cl}^{65}\text{Cu}^{35}\text{Cl}$ (15,4%) , **5:** $^{35}\text{Cl}^{65}\text{Cu}^{37}\text{Cl}$ (10,0%) , **6:** $^{37}\text{Cl}^{65}\text{Cu}^{37}\text{Cl}$ (1,6%).

In Klammern ist die natürliche Häufigkeit der Isotopomere angegeben. Zur Bezeichnung der vibronischen Übergänge wurden die Schwingungsquantenzahlen des Grundzustands in der Form $(v_1v_2v_3)$ angegeben.

$^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$: 73/27). In Abbildung 3.5 wird ein Emissionsspektrum gezeigt, dass im Ursprung des elektronischen Übergangs angeregt wurde. An dieser Stelle ist die Isotopenverschiebung minimal und alle Isotopomere werden gleichzeitig angeregt. Die Emissionen der Hauptprogression zeigen eine dreifache Aufspaltung durch die drei Isotopomere $^{35}\text{ClCu}^{35}\text{Cl}$, $^{35}\text{ClCu}^{37}\text{Cl}$ und $^{37}\text{ClCu}^{37}\text{Cl}$ mit dem charakteristischen Intensitätsverhältnis von ca. 9/6/1. Eine Aufspaltung durch die Kupferisotope ist nicht messbar und wird für eine symmetrische Streckschwingung auch nicht erwartet. Sie kann nur bei Übergängen, an denen die Biegeschwingung oder die asymmetrische Streck-

schwingung beteiligt sind, auftreten. Bei der schwächeren Progression ist dies zu sehen, da sie auf die doppelte asymmetrische Streckschwingung aufbaut. Die spektroskopischen Konstanten des Grundzustands konnten durch einen Fit aus den beobachteten Emissionsfrequenzen ermittelt werden. Dabei wurde eine lineare zentrosymmetrische ClCuCl -Symmetrie angenommen. Für die Isotopenverschiebungen konnten dabei Standardfaktoren verwendet werden (Siehe auch Diskussion auf Seite 68). Mit den Emissionsspektren von CuCl_2 in Neon wurde analog verfahren. Die Fits konnten alle beobachteten Frequenzen innerhalb der Fehlergrenzen reproduzieren, womit einerseits die Zuordnung andererseits die angenommene Molekülgeometrie bestätigt wird. In Tabelle 3.2 werden die so erhaltenen spektroskopischen Konstanten mit den Ergebnissen der Gasphasenmessungen und der ab initio Rechnungen verglichen.

Bereits Hougen und Leroi beobachteten neben der starken Absorption des $\text{E}^2\Pi_u \leftrightarrow \text{X}^2\Pi_g$ -Übergangs eine schwächere im nahen Infrarotbereich (NIR) zwischen 7000 und 10000 cm^{-1} [88]. Abbildung 3.6 zeigt mit unserem Germaniumdetektor im NIR aufgenommene LIF-Spektren von CuCl_2 in Argon- und Neonmatrizen. Angeregt wurde jeweils der $\text{E}^2\Pi_u$ -Zustand. Die Spektren konnten jedoch auch durch einem Ti:Saphir-Laser mit Frequenzen weit unterhalb des Ursprungs des $\text{E}^2\Pi_u \leftrightarrow \text{X}^2\Pi_g$ -Übergangs angeregt werden. Daraus kann man schließen, dass der oder die oberen Zustände der beobachteten Übergänge energetisch tiefer als das $\text{E}^2\Pi_u$ -Niveau liegen. Wenn das $\text{E}^2\Pi_u$ -Niveau angeregt wird, werden sie über nichtstrahlende Prozesse bevölkert. Wie bereits erwähnt wurde, sollten fünf tiefliegende Ligandenfeldzustände mit $^2\Sigma_g^+$, $^2\Pi_{g1/2^-}$, $^2\Pi_{g3/2^-}$, $^2\Delta_{g3/2^-}$ und $^2\Delta_{g5/2^-}$ -Symmetrie existieren. Die Emissionsspektren beider Matrizen zeigen eine komplizierte Struktur von mehreren ineinander verschränkten Progressionen, die elektronischen Übergängen innerhalb der fünf Ligandenfeldzustände entsprechen. Die Zuordnung der Progressionen wurde bereits im Detail in [102] und in [75] diskutiert und kann Abbildung 3.6 entnommen werden. Ihre Konsistenz ist vor allem durch die gute Qualität der Fits der spektroskopischen Konstanten gesichert. Die beobachteten Übergänge aller Isotopomere ließen sich mit einer mittleren quadratischen Abweichung von 0,2 cm^{-1} für Neon und Argon fitten. In den

Zustand	Konstante	Ab initio (CPF)	Gasphase	Neon	Argon
$X^2\Pi_{g3/2}$	T_0	0,0	0,0	0,0	0,0
	ω_1^0	358	369,85	370,55	367,29
	ω_2^0		95,4	96,97	98,59
	ω_3^0	499	523,36	522,31	514,41
	x_{11}		-0,493	-0,519	-0,547
	x_{22}			-4,476	
	x_{33}		-1,198	-1,156	
	x_{12}			-0,155	
$A^2\Pi_{g1/2}$	T_0	-178		474,69	303,6
	ω_1^0	358		350,10	344,5
	ω_2^0			103,56	111,1
	x_{11}			0,004	-3,5
	x_{22}			-0,383	
	x_{12}			-0,828	
	$B^2\Sigma_{g1/2}$	T_0	1398		1908,1
ω_1^0		357		389,39	391,66
ω_2^0				102,61	100,34
x_{11}				-1,266	-6,2
x_{12}				0,331	
$C^2\Delta_{g5/2}$	T_0	7336		7893,49	7753,1
	ω_1^0	352		360,57	
	ω_2^0			88,76	
	x_{11}			-0,20	
$D^2\Delta_{g3/2}$	T_0	9478		9567,54	9427,0
	ω_1^0	352		364,50	354,6
	ω_2^0			80,23	
	x_{11}			-0,168	0,15
	x_{22}			0,006	
	x_{12}			-0,847	
$E^2\Pi_u$	T_0	16508	15500	15415,98	14920,5
	ω_1^0	247			

Tabelle 3.2: Vergleich der spektroskopischen Konstanten von CuCl_2 nach der CPF-Rechnung von Bauschlicher und Roos mit den Werten aus Gasphasen- und Matrixexperimenten.

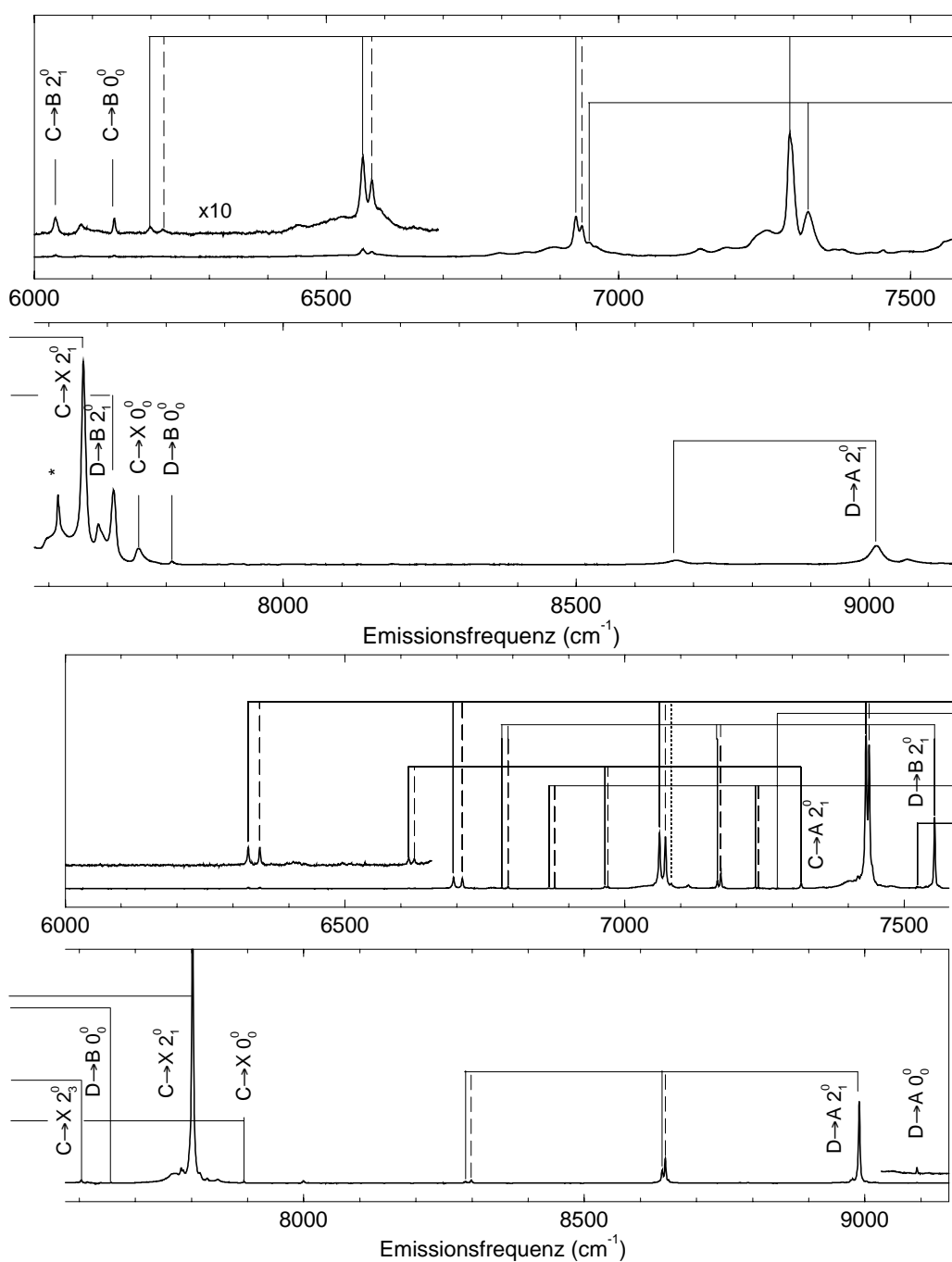


Abbildung 3.6: Vergleich der LIF-Spektren von CuCl_2 im NIR in Argon- (oben) und Neonmatrizen. Die Progressionen der symmetrischen Streckschwingungen des jeweils unteren Zustands werden durch „Zäune“ dargestellt. Gestrichelte und gepunktete Linien markieren isotopenverschobene Emissionen.

L.T

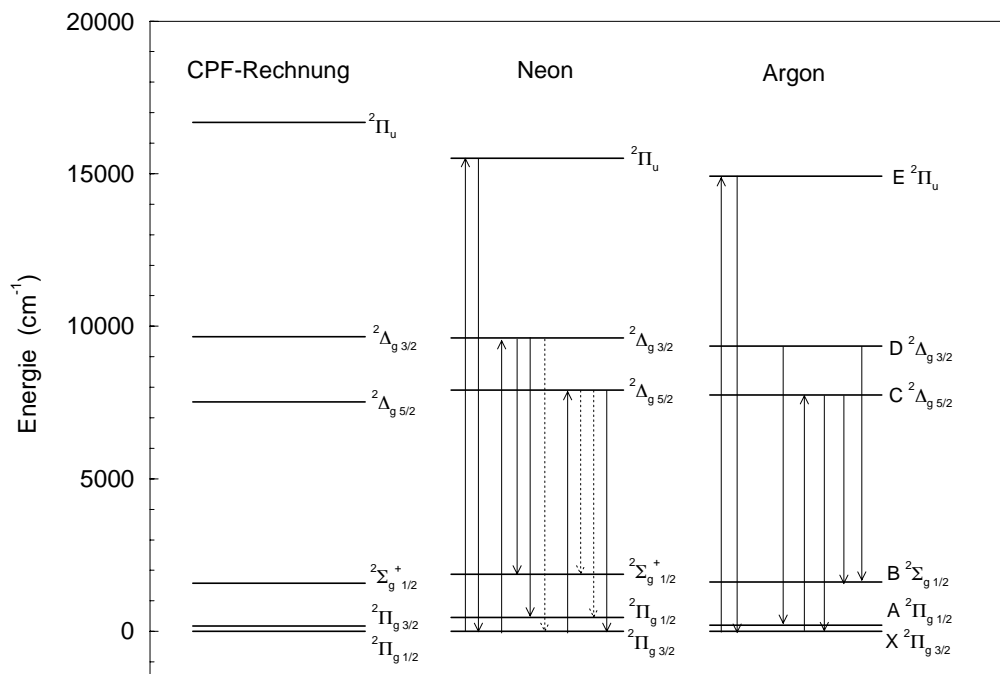


Abbildung 3.7: Vergleich der Niveauschemen aus der ab initio Rechnung von Bauschlicher und Roos mit den experimentell in Edelgasmatrizen erhaltenen. Die beobachteten Übergänge sind mit Pfeilen eingezeichnet.

Fit der Argonmatrix-Daten wurden die Werte von ca. 80, in den der Neon-Daten von über 100 Übergängen eingesetzt. Die nachgewiesenen vibronischen Übergänge werden in Abbildung 3.7 schematisch dargestellt. Elektronische Übergänge zwischen diesen Zuständen sind wegen der $g \leftrightarrow g$ -Auswahlregel verboten. Die Strenge dieser Auswahlregel kann jedoch gemindert werden, wenn am Übergang eine unsymmetrische Schwingungsmode, wie z. B. eine Biegeschwingung beteiligt ist [103]. Durch Wechselwirkung mit dem umgebenden Festkörper können die Auswahlregeln ebenfalls aufgeweicht werden. Beide Effekte sind in unseren Experimenten beobachtet worden. Die intensiveren Progressionen entsprechen Serien von vibronischen Übergängen $0_0^0 2_1^0, 1_1^0 2_1^0, 1_2^0 2_1^0, \dots$ in Zustände mit einfach angeregter Biegeschwingung. Jeweils ca. 100 cm^{-1} blauverschoben von den Ursprüngen dieser Bänder sind

schwächere Emissionen zu finden, die den 0_0^0 -Übergängen entsprechen. In einigen Fällen konnte auch der 1_1^0 -Übergang nachgewiesen werden. Für den $\text{C} \rightarrow \text{X}$ -Übergang in Neon wurde zusätzlich eine Progression, die auf die dreifache Biegeschwingung des Grundzustands aufbaut beobachtet. Die aus den NIR-Spektren mit einem Fit erhaltenen spektroskopischen Konstanten sind in Tabelle 3.2 aufgeführt.

Während die Linienbreiten der Emissionen des $\text{E}^2\Pi_u \rightarrow \text{X}^2\Pi_g$ -Übergangs in Argon und Neon vergleichbar sind, ist im NIR die typische Halbwertsbreite in Argon mit 20 cm^{-1} wesentlich größer als in Neon mit 3 cm^{-1} . Die Zunahme der Linienbreiten in den schwereren Edelgasen wird häufig in matrixisolierten Molekülen beobachtet. Die Polarisierbarkeit nimmt zu den schwereren Edelgasen hin zu. Das führt im allgemeinen zu einer stärkeren Kopplung der Chromophoren an das Wirtsgitter. Dadurch werden nichtstrahlende und Phasenrelaxationsprozesse effektiver, was zu einer homogenen Verbreiterung der Linien führt. Das Gast-Wirt-Wechselwirkungspotential und damit die Verbreiterung hängen stark von der Elektronenkonfiguration des Moleküls ab. Deswegen können die Verbreiterungen in verschiedenen Zuständen unterschiedlich groß ausfallen.

3.4.3 Absorptions- und Laseranregungsspektren

Aus den LIF-Spektren in Neonmatrizen ließ sich die Lage der elektronischen Niveaus A, B, C, D und E und die Frequenzen von Schwingungen in den X-, A- und B-Zuständen bestimmen. Informationen über die Vibrationen der C-, D- und E-Zustände lassen sich aus Laseranregungsspektren gewinnen. Zu diesem Zweck wurden Laseranregungsspektren mit der empfindlichen Lock-In-Technik und 3d-Spektren, aus denen sich isotopische Daten ermitteln lassen aufgenommen. Tabelle 3.3 gibt eine Übersicht über die ermittelten Frequenzen und deren Zuordnung. Obwohl der Ursprünge der $\text{C} \leftarrow \text{X}$ und $\text{D} \leftarrow \text{X}$ Übergänge unterhalb des mit dem Ti:Sa-Laser zugänglichen Frequenzbereichs liegen, konnten durch die gemessenen Isotopenverschiebungen zwischen der Isotopomere $^{35}\text{ClCu}^{35}\text{Cl}$ und $^{35}\text{ClCu}^{37}\text{Cl}$, die jeweiligen Ursprünge der beobachteten Progressionen dieser Übergänge bestimmt werden.

Absorption	Matrix	Frequenz $^{35}\text{ClCu}^{35}\text{Cl}$	Verschiebung	
			$^{35}\text{ClCu}^{37}\text{Cl}$	$^{37}\text{ClCu}^{37}\text{Cl}$
C←X	$1_0^5 2_0^1$	9780,0	-25,8	
	$1_0^6 2_0^1$	10138,4	-31,4	
	$1_0^7 2_0^1$	10496,0	-34,0	
D←X	1_0^1	9930,0		
	$1_0^1 2_0^1$	10010,0	-5,5	
	$1_0^2 2_0^1$	10380,0	-10,5	
	2_0^3	9808,0		
	$1_0^1 2_0^3$	10170,7	-7,1	
	$1_0^2 2_0^3$	10532,0	-12,0	-23,0
	$1_0^3 2_0^3$	10892,5	-16,5	
	$1_0^4 2_0^3$	11253,6	-21,6	
	1_0^2	10136,7	-9,6	
	1_0^3	10493,3	-17,0	
	1_0^3	10847,9	-20,0	
E←X	0_0^0	14919,8	+1,1	+2,2
		15046,6		
		15160,9	-1,1	-2,3
		15267,5	-2,2	-3,4
		15405,0	-4,0	-9,0
		15456,9	-1,7	
		15523,3	-8,5	-11,3
		15654,7	-9,0	
		15785,0	-10,7	
		15930,8	-6,9	
	16055,7	-22		

Tabelle 3.3: Tabelle der mit Laseranregungsspektroskopie nachgewiesenen vibronischen Übergänge und deren Isotopenaufspaltungen.

In Argonmatrizen konnte im NIR nur eine Progression des D←X-Übergangs nachgewiesen werden. Sie wurden den 1_0^2 , 1_0^3 und 1_0^4 -Übergängen zugeordnet. Die Einführung einer Biegeschwingung als induzierende Mode verschlechterte die Qualität des Fits erheblich. Dies erscheint zunächst unerwartet. Aus den LIF-Spektren kann man jedoch ermitteln, dass in Argon das Intensitätsverhältnis der Übergänge ohne Biegeschwingung zu denen die durch eine induziert werden mit ca. 5% um einen Faktor von ca. 6 größer ist als in Neon mit

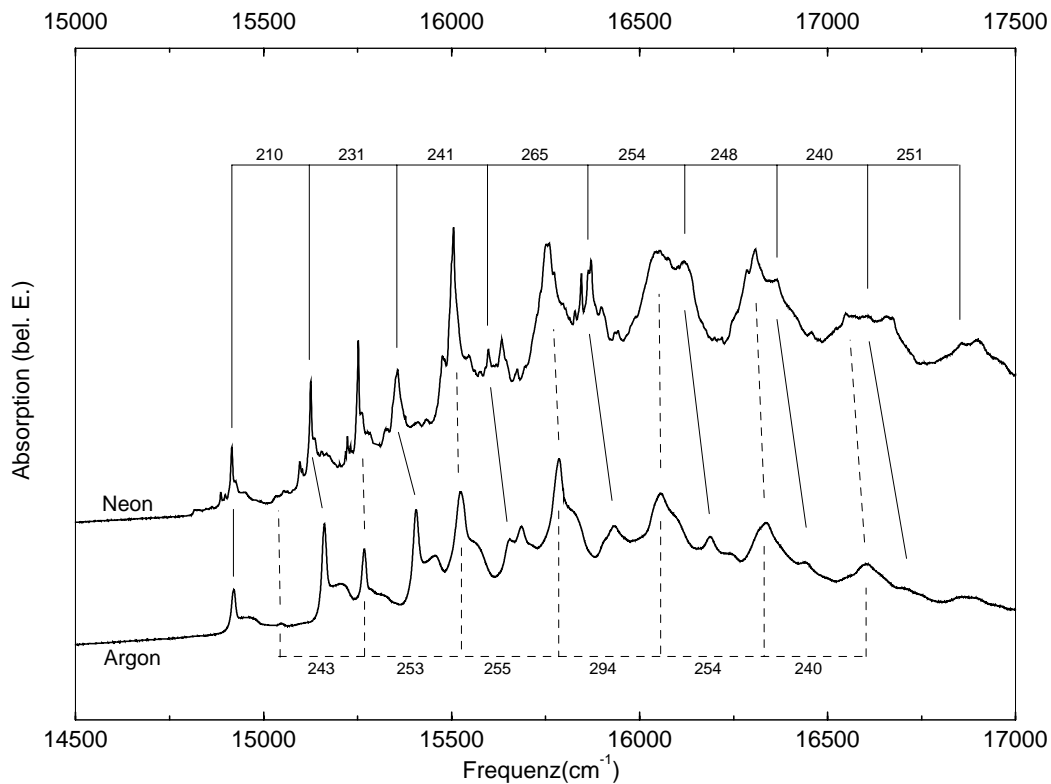


Abbildung 3.8: Vergleich der Absorptionsspektren von CuCl_2 in Neon- und Argonmatrizen. Der Ursprung des elektronischen Übergangs ist in Argon gegenüber Neon und der Gasphase um ca. 500 cm^{-1} rotverschoben. Die Absorptionen sind in Neon schärfer als in Argon, jedoch in drei Sites aufgespalten.

ca. 0.8%. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Wechselwirkung mit dem umgebenden Festkörper, die die verbotenen 1_n^0 -Übergänge induziert, in Argon stärker als in Neon ist. In Neon konnte mit der 1_0^1 -Absorption ebenfalls ein Übergang des $\text{D} \leftarrow \text{X}$ -Systems ohne Biegeschwingung nachgewiesen werden. Er war von vergleichbarer Intensität wie die $1_0^1 2_0^1$ - und $1_0^1 2_0^3$ -Absorptionen. Geht man jetzt davon aus, dass Intensität der 1_n^0 -Absorptionen in Argon gegenüber der der $1_n^0 2_0^1$ -Übergänge um einen Faktor von ca. 6 erhöht wird, kann man sich klarmachen, dass die 1_n^0 -Progression in Argon intensiver ist. Im Allgemeinen enthalten sowohl die Emissions- als auch die Laseranregungsspektren der Argonmatrizen wegen der stärkeren Linienverbreiterung weniger Informationen als die der Neonmatrizen. Der $\text{C} \leftarrow \text{X}$ -Übergang konnte zum

Beispiel nur in Neonmatrizen angeregt werden.

Die Absorptionsspektren des $E \leftarrow X$ Übergangs zeigen in beiden Matrizen eine komplizierte Struktur, innerhalb der keine klar definierten Progressionen hervortreten (Abbildung 3.8). Die Linien in Neon sind schmaler als die in Argon. In beiden Matrizen nehmen außerdem die Linienbreiten stark mit der Frequenz zu. Solche Verbreiterungen werden meist durch schnelle nichtstrahlende Schwingungsrelaxation verursacht. Um dennoch Informationen über die Vibrationsfrequenzen des angeregten Zustands zu erhalten wurden 3d-Spektren aufgenommen, aus denen durch geeignete Schnitte isotopenspezifische Anregungsspektren erhalten werden können. Tabelle 3.3 enthält eine Liste der beobachteten Absorptionen und Isotopenaufspaltungen. Auch mit diesen Daten lassen sich die Absorptionen nicht eindeutig zuordnen. Einige Schlüsse lassen sich dennoch ziehen. Im Ursprung des elektronischen $E^2\Pi_u \leftarrow X^2\Pi_g$ -Übergangs sind die schwereren Isotopomere zu höheren Frequenzen verschoben. Die Isotopenverschiebung von 0_0^0 -Übergängen wird von Differenzen in den Nullpunktenergien der Vibrationen in den jeweiligen Zuständen verursacht. Eine Blauverschiebung der schwereren Isotope bedeutet, dass die Summe der, mit der Entartung gewichteten, Eigenschwingungen im oberen Zustand kleiner ist als im Grundzustand. Man kann also davon ausgehen, dass die Schwingungsfrequenzen im $E^2\Pi_u$ - kleiner als im $X^2\Pi_g$ -Zustand sind. Tatsächlich kann man, wie in Abbildung 3.8 angedeutet, die Absorptionen im $E^2\Pi_u$ -Zustand in stark gestörte Progressionen mit Linienabständen von ca. 250 cm^{-1} einteilen. Diese Frequenz ist deutlich niedriger als die der symmetrischen Streckschwingung im Grundzustand mit 370 cm^{-1} . Der Wert von 250 cm^{-1} stimmt gut mit der CPF-Rechnung von Bauschlicher und Roos überein, die für den $E^2\Pi_u$ -Zustand eine Frequenz der symmetrischen Streckschwingung von 265 cm^{-1} ergab.

Es liegt auf der Hand zu fragen, warum die Absorptionsspektren derart gestört und unregelmäßig sind. Wie schon erwähnt kann die Verbreiterung der Spektren bei höheren Energien durch schnelle Relaxationsprozesse verursacht sein. Für die Störung der Struktur kommen mehrere Effekte in Frage, Spin-Bahn-Aufspaltung, Fermi-Resonanz, Renner-Teller-Effekt und Kombinationen der drei. Die Voraussetzungen sind gegeben: Es muss zwei Spin

Bahn Komponenten ${}^2\Pi_{u1/2}$ und ${}^2\Pi_{u3/2}$ des E-Zustandes geben, in einem Π -Zustand ist eine Renner Teller-Aufspaltung der Biegeschwingung zu erwarten und die Frequenz der symmetrischen Streckschwingung ist mit ca. 250 cm^{-1} in niedrig genug um mit einer Renner-Teller Komponente der doppelten Biegeschwingung in Fermiresonanz stehen zu können. Für den $X^2\Pi_g$ Grundzustand wurde der Renner Teller Effekt auf der Grundlage der rotationsaufgelösten Gasphasenspektren bereits analysiert [99]. Leider sind die Daten aus den Matrixexperimenten nicht ausreichend, um weitergehende Aussagen treffen zu können.

3.5 Spektroskopie von OCuO

3.5.1 Einleitung

Die Absorptions- und Emissionsspektren von OCuO in Edelgasmatrizen wurden von einer Reihe von Gruppen in den siebziger und Anfang der achtziger Jahre untersucht. Interessanterweise wurden diese in den ersten Arbeiten jedoch dem Kupfermonoxid CuO zugeordnet [104, 105, 106]. Erst E. D. Tevault konnte durch Isotopensubstitution nachweisen, dass der Emitter zwei äquivalente Sauerstoffatome besitzen muss [107]. Bondybey und English [85] konnten in ihren LIF und Laseranregungsspektren zusätzlich zu der symmetrischen Streckschwingung erstmals die Biegeschwingungen im Grund- und im angeregten Zustand nachweisen und ordneten dem OCuO eine lineare zentrosymmetrische Struktur zu.

In neuerer Zeit wurden einige ab initio Rechnungen zu verschiedenen Konformeren des Kupferdioxid durchgeführt, die für den Grundzustand des zentrosymmetrischen linearen OCuO eine ${}^2\Pi_g$ -Symmetrie ergaben [81, 82, 13, 84, 83]. Da die Cu 3d und die O 2p Zustände annähernd entartet sind, ist eine große Anzahl niedrig liegender Zustände zu erwarten. Ein Zustand bei ca. 3800 cm^{-1} konnte bereits in den Messungen von Bondybey und English in Neon-Matrizen nachgewiesen werden. H. Wu et. al. beobachteten in Photodetachment Experimenten von CuO_2^- fünf Übergänge in Zustände von OCuO bei $2580, 5080, 6540, 9680, \text{ und } 13640\text{ cm}^{-1}$ [86, 87].

Im Labor von Prof. Bondybey wurden von A. Lammers, T. Thoma und B. Wurfel LIF-Messungen von OCuO in Argonmatrizen durchgeführt [13]. Das Kupfer(II)oxid wurde dabei in einer mit Kupferelektroden bestückten, gepulst betriebenen elektrischen Entladungsquelle durch reaktives Sputtern mit molekularem Sauerstoff erzeugt. In Experimenten mit einem ${}^{18}\text{O}_2/{}^{16}\text{O}_2$ Gemisch wurden erstmals das Absorptionsspektrum und Emissionsspektren des unsymmetrisch substituierten Isotopomers ${}^{16}\text{OCu}{}^{18}\text{O}$ aufgenommen. Die Linien dieses Spektrums zeigten eine unerwartete Aufspaltung von ca. 40 cm^{-1} . In 3-dimensionalen Spektren zeigte sich, dass die Aufspaltung kein Einbaulageneffekt (Site-Effekt) sondern eine Eigenschaft des Moleküls selbst

ist. Da dieser Effekt nur in den Absorptions-, nicht jedoch in den Emissionsspektren auftrat und alle sonstigen spektroskopischen Daten für ein lineares zentrosymmetrisches OCuO sprechen, konnte er nicht durch eine Zuordnung des Spektrums zu einem Molekül anderer Geometrie erklärt werden. Um die Ursache der Aufspaltung aufzuklären, wurden im Rahmen dieser Arbeit weitere Experimente in Stickstoff-, Neon- und Xenonmatrizen durchgeführt. Dabei erwies sich Xenon aus zwei Gründen als besonders geeignetes Matrixmaterial. Zum einen sind die Spektren von OCuO in Xenon nur von einem dominanten Hauptsite geprägt, wodurch ihre Analyse vereinfacht wird, zum anderen erscheinen in ihnen Übergänge aus nicht vollständig schwingungsrelaxierten Niveaus des angeregten Zustands. Diese „hot bands“ lieferten wertvolle zusätzliche Informationen, sowohl über den angeregten Zustand als auch den Grundzustand. Aus den Messungen in Xenonmatrizen konnten alle drei Grundzustandsschwingungen bestimmt und die I.R. Messung der asymmetrischen Streckschwingung durch Chertihin und Andrews [84] bestätigt werden. Außerdem konnten schwache Übergänge in drei bisher nicht entdeckte niedrig liegende Zustände identifiziert werden. Die ungewöhnlich Aufspaltung im Anregungsspektrum des unsymmetrischen Isotopomers konnte mit einer Normalkoordinatenanalyse erklärt werden.

3.5.2 Absorptionsspektren

Abbildung 3.9 zeigt Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich von OCuO in Xenonmatrizen. Zur Produktion des OCuO wurden Gasmischungen mit unterschiedlicher isotopischer Zusammensetzung des Sauerstoffs verwendet. Für die beiden unteren Spektren enthielten sie jeweils reines $^{16}\text{O}_2$ bzw. $^{18}\text{O}_2$, für das obere ein UV-photolysiertes $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$ 1/1 Gemisch. Dieses Spektrum enthält deswegen sowohl die Absorptionen von $^{16}\text{OCu}^{16}\text{O}$ und $^{18}\text{OCu}^{18}\text{O}$ als auch die von $^{16}\text{OCu}^{18}\text{O}$. Die Absorptionsspektren der symmetrisch substituierten Isotopomere $^{16}\text{OCu}^{16}\text{O}$ und $^{18}\text{OCu}^{18}\text{O}$ zeigen die bekannte Progression der symmetrischen Streckschwingung mit Linienabständen von jeweils ca. 619 cm^{-1} bzw. 584 cm^{-1} . Im oberen Spektrum erscheinen zusätzlich die Absorptionen des Isotopomers $^{16}\text{OCu}^{18}\text{O}$. Bei $\omega'_1 = 1..3$ ist jeweils ein Dublett bei

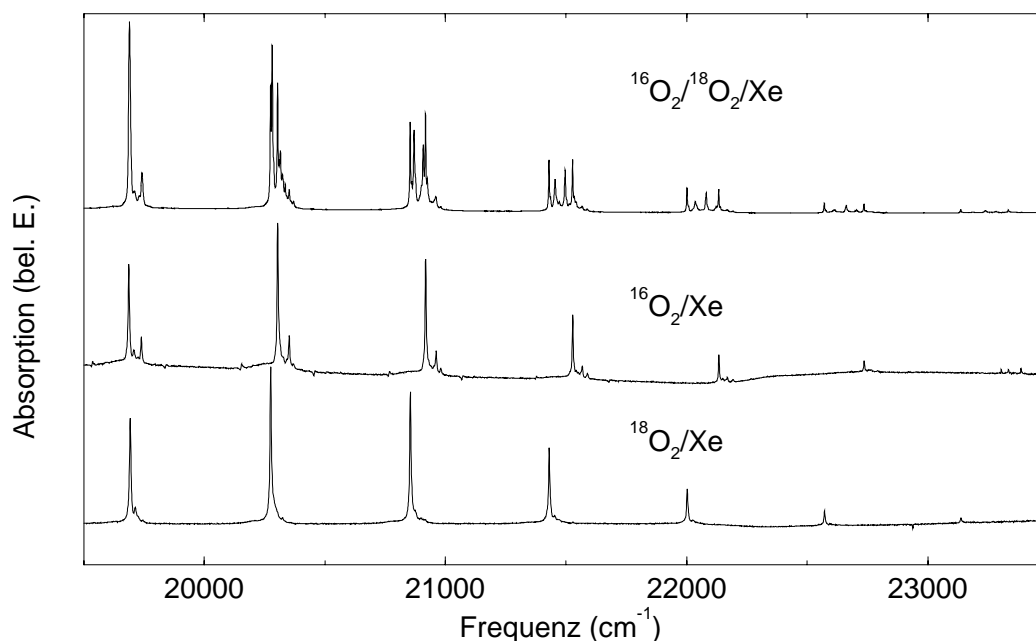


Abbildung 3.9: Die Absorptionsspektren verschiedener OCuO Isotopomere. Das oberste Spektrum wurde von einer Matrix mit $^{16}\text{OCu}^{16}\text{O}$, $^{16}\text{OCu}^{18}\text{O}$ und $^{18}\text{OCu}^{18}\text{O}$ im Verhältnis von ca. 1/1,5/1 aufgenommen, die beiden unteren enthalten jeweils nur die Absorptionen von $^{16}\text{OCu}^{16}\text{O}$ bzw. $^{18}\text{OCu}^{18}\text{O}$. Die Seitenbanden im $^{16}\text{OCu}^{16}\text{O}$ Spektrum sind auf Siteeffekte zurückzuführen. Eine Ansicht des Spektrums des Isotopomergemisches in größerem Maßstab zeigt Abbildung 3.10.

$\nu'_1 = 4.6$ ein Triplett zu erkennen. Der Abstand der aufgespaltenen Linien beträgt jeweils ca. 40 cm^{-1} . Bei $\nu'_1 = 0$ ist diese Aufspaltung nicht zu beobachten. Eine detailliertere Ansicht dieses Spektrums zeigt Abbildung 3.10. Zwischen den beiden Absorptionen bei $\nu'_1 = 5$ von $^{18}\text{OCu}^{18}\text{O}$ und $^{16}\text{OCu}^{16}\text{O}$ liegen drei neue des unsymmetrisch substituierten $^{16}\text{OCu}^{18}\text{O}$. Die Absorption bei 22705 cm^{-1} zeigt eine deutliche Aufspaltung von $5,7\text{ cm}^{-1}$, die Absorption bei 22662 cm^{-1} eine Schulter. Derartige Aufspaltungen sind auch bei anderen Absorptionen des unsymmetrischen Isotopomers zu erkennen. Das Intensitätsverhältnis der beiden Peaks entspricht dem Isotopenverhältnis in natürlich vorkommendem Kupfer von 69/31 für $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$. Dies ist deswegen wichtig und überraschend, da man für eine symmetrische Streckschwingung keine isotopische Verschiebung durch das zentrale Atom erwartet. Mit den im

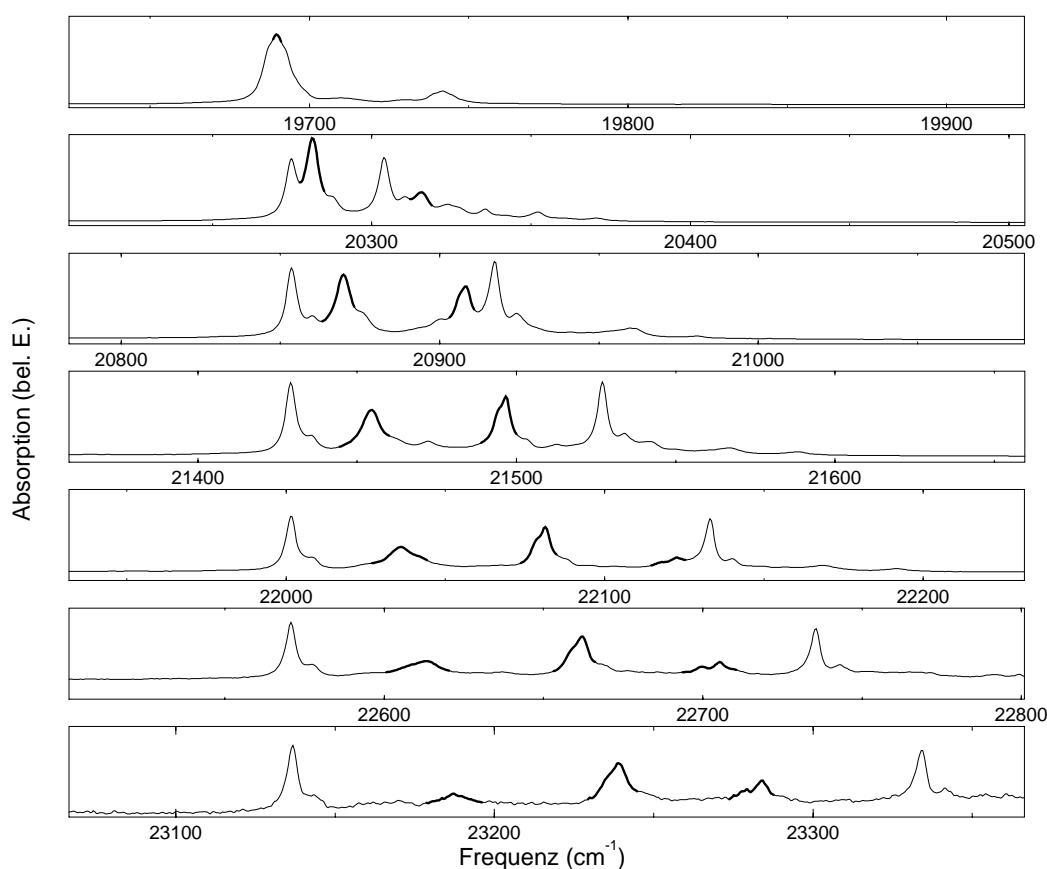


Abbildung 3.10: Ausschnitte aus dem Absorptionsspektrum von OCuO, das mit einem Isotopomergemisch $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ erzeugt wurde. Die Absorptionen des $^{16}\text{OCu}^{18}\text{O}$ liegen jeweils zwischen denen von $^{18}\text{OCu}^{18}\text{O}$ und $^{16}\text{OCu}^{16}\text{O}$ und sind durch dickere Linienführung hervorgehoben.

folgenden diskutierten LIF- und 3-dimensionalen Spektren wird diese Aufspaltung im Detail untersucht.

3.5.3 LIF-Spektren

Die Isotopenaufspaltung in den vibronischen Absorptionsspektren ermöglicht die selektive Laseranregung von $^{16}\text{OCu}^{16}\text{O}$, $^{16}\text{OCu}^{18}\text{O}$ und $^{18}\text{OCu}^{18}\text{O}$. Abbildung 3.11 zeigt die LIF-Spektren der drei Isotopomere im Vergleich. Angeregt wurde jeweils der Übergang 1_0^2 . Zwischen den Absorptionen bei 20917 cm^{-1}

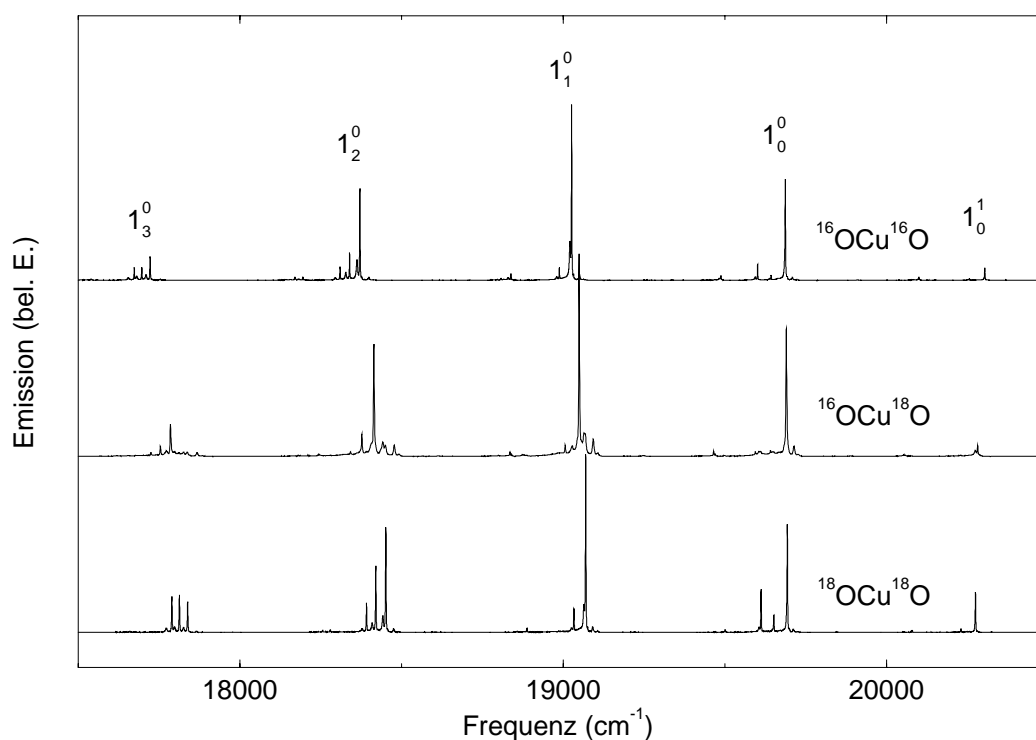


Abbildung 3.11: Die LIF-Spektren der drei Kupferdioxidisotopomere $^{16}\text{OCu}^{16}\text{O}$, $^{16}\text{OCu}^{18}\text{O}$ und $^{18}\text{OCu}^{18}\text{O}$ im Vergleich. Die Zuordnung der schwachen Emissionen wird in Abbildung 3.12 dargestellt.

von $^{16}\text{OCu}^{16}\text{O}$ und bei 20854 cm^{-1} von $^{18}\text{OCu}^{18}\text{O}$ liegen zwei des $^{16}\text{OCu}^{18}\text{O}$ bei 20870 cm^{-1} und 20908 cm^{-1} , deren Anregung zu identischen Emissionsspektren führte. Für das Spektrum in der Abbildung wurde die Laserfrequenz 20870 cm^{-1} verwendet. In allen drei Spektren bilden die intensivsten Linien eine Progression in der symmetrischen Streckschwingung.

Neben den Emissionen aus dem schwingungslosen Zustand sind auch solche aus den vibronischen Niveaus mit $v'_1 = 1$ und $v'_1 = 2$ zu sehen. Sie verursachen die schwächeren, leicht rotverschobenen Satelliten der Hauptbanden. Neben diesen sind weitere schwache Emissionen im Spektrum zu erkennen. Um die Zuordnung der schwachen Banden zu erläutern, wird in Abbildung 3.12 ein Ausschnitt aus den Emissionsspektren im Bereich des 1_2^0 -Übergangs gezeigt. Für die drei Spektren in Abbildung 3.12a wurde das

$^{16}\text{OCu}^{18}\text{O}$ eine andere Charakteristik. Dies wird in Abbildung 3.12b dargestellt. Bei einer Anregung von $v'_1 = 2$ treten im Bereich 18200 cm^{-1} drei Peaks statt zweier auf. Diese zeigen außerdem eine Aufspaltung von jeweils ca. 5 cm^{-1} . Das Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten von ca. $2/1$ entspricht in etwa dem Isotopenverhältnis $69/31$ der beiden Kupferisotope ^{63}Cu und ^{65}Cu von natürlichem Kupfer. Eine Isotopenverschiebung durch unterschiedlich schwere Zentralatome ist sowohl für die Biegeschwingung als auch für die asymmetrische Streckschwingung zu erwarten. Für die Größe der Aufspaltung gilt: $\omega_2(^{63}\text{Cu})/\omega_2(^{65}\text{Cu}) = \omega_3(^{63}\text{Cu})/\omega_3(^{65}\text{Cu}) = \sqrt{1/17 + 2/63}/\sqrt{1/17 + 2/65} = 1.0054$. Die gesuchte Vibrationsfrequenz muss also im Bereich von ca. 1000 cm^{-1} liegen, um eine isotopische Aufspaltung von 5 cm^{-1} durch das Kupferatom zu erhalten. Aus diesem Grunde muss an den betreffenden Übergängen eine asymmetrische Streckschwingung des Grundzustands beteiligt sein. Deren Frequenz beträgt nach der in Abbildung 3.12b dargestellten Zuordnung ca. 820 cm^{-1} und ist somit mit der Isotopenaufspaltung konsistent. In den Spektren von $^{16}\text{OCu}^{16}\text{O}$ und $^{18}\text{OCu}^{18}\text{O}$ kann diese Mode nicht beobachtet werden, da für lineare zentrosymmetrische Moleküle Übergänge mit $\Delta v_3 = 1, 3, 5, \dots$ verboten sind. Ebenso würde man erwarten, dass nur geradzahlige Vielfache der Biegeschwingung in den Emissionsspektren auftreten. Es hat sich jedoch schon oft gezeigt, dass diese Auswahlregel in Matrizen nicht streng gültig ist.

Die Zuordnung der Frequenz von $161,5\text{ cm}^{-1}$ zur einfachen an Stelle der doppelten Biegeschwingung wurde wegen der besseren Übereinstimmung mit der in Neon gemessenen Frequenz von $193,4\text{ cm}^{-1}$ gewählt. Die Konsistenz der Zuordnung konnte außerdem mit Hilfe der Fits der spektroskopischen Konstanten nachgewiesen werden. Es bleibt jedoch ungewöhnlich, dass die Biegeschwingung in den Spektren des unsymmetrischen Isotopomers wesentlich schwächer vertreten ist als in denen von $^{16}\text{OCu}^{16}\text{O}$ und $^{18}\text{OCu}^{18}\text{O}$ und dass keine Übergänge aus dem schwingungslosen Niveau des E-Zustands in Grundzustandsniveaus mit einer Biegeschwingung beobachtet werden können.

trum aufgenommen. Mit Hilfe geeigneter Software lassen sich die Daten dann als „3-dimensionale Landschaft“ darstellen und analysieren.

Abbildung 3.13 zeigt ein solches Spektrum. Die Emissionsintensität ist in Graustufen über der Emissions- und Anregungsfrequenz aufgetragen. Die beiden gezeigten Emissionsspektren entsprechen Schnitten durch das 3-D Spektrum entlang der beiden waagrechten Linien. Sie unterscheiden sich durch die Kupfer-Isotopenverschiebung der Übergänge $1_1^1 3_1^0$ und 3_1^0 an denen die asymmetrische Streckschwingung des Grundzustands beteiligt ist. Die beiden Isotopomere $^{16}\text{O}^{63}\text{Cu}^{18}\text{O}$ und $^{16}\text{O}^{65}\text{Cu}^{18}\text{O}$ haben also unterschiedliche Anregungsspektren. Damit wird belegt, dass die in 3.5.2 erwähnte Aufspaltung tatsächlich isotopisch ist. Es sollte betont werden, dass in diesem Fall die Emissionslinie bei einer Blauverstimmung des Lasers eine Rotverschiebung erfährt. Hätte man es mit einer „Site“-Verschiebung zu tun, würde man dagegen erwarten, dass sich die Emissionsfrequenz in die gleiche Richtung wie die Frequenz des Anregungslasers verschiebt. Die Aufspaltung durch die beiden Kupferisotope im Absorptionsspektrum beträgt bei 22662 cm^{-1} $3,6\text{ cm}^{-1}$ und bei 22705 cm^{-1} $5,7\text{ cm}^{-1}$. Der Peak bei 22614 cm^{-1} weist zwar eine Verbreiterung auf, im dreidimensionalen Spektrum kann jedoch keine Aufspaltung aufgelöst werden. In den symmetrisch O-substituierten Isotopomeren wurde in diesem Bereich nur der Übergang 1_0^5 beobachtet, bei dem keine Isotopenaufspaltung durch das zentrale Kupferatom beobachtet wird.

Die Isotopenaufspaltung ist der Schlüssel für die Zuordnung der Absorptionen des unsymmetrischen Isotopomers. Da die Frequenz der symmetrischen Streckschwingungen in einem linearem zentrosymmetrischen Molekül unabhängig von der Masse des Zentralatoms ist, muss die Isotopenaufspaltung im Absorptionsspektrum von Vibrationen stammen, die zum Teil den Charakter einer asymmetrischen Streckschwingung oder einer Biegeschwingung haben. Durch die asymmetrische Substitution ändert sich die Symmetrie des Moleküls und damit auch der Charakter der Vibrationen. Üblicherweise ist dieser Effekt jedoch klein. In Kapitel 3.5.6 wird gezeigt dass es für den Fall, dass die Frequenzen der symmetrischen und die antisymmetrischen Streckschwingung annähernd entartet sind, jedoch zu einer ungewöhnlich starken Änderung der Schwingungsvektoren kommen kann.

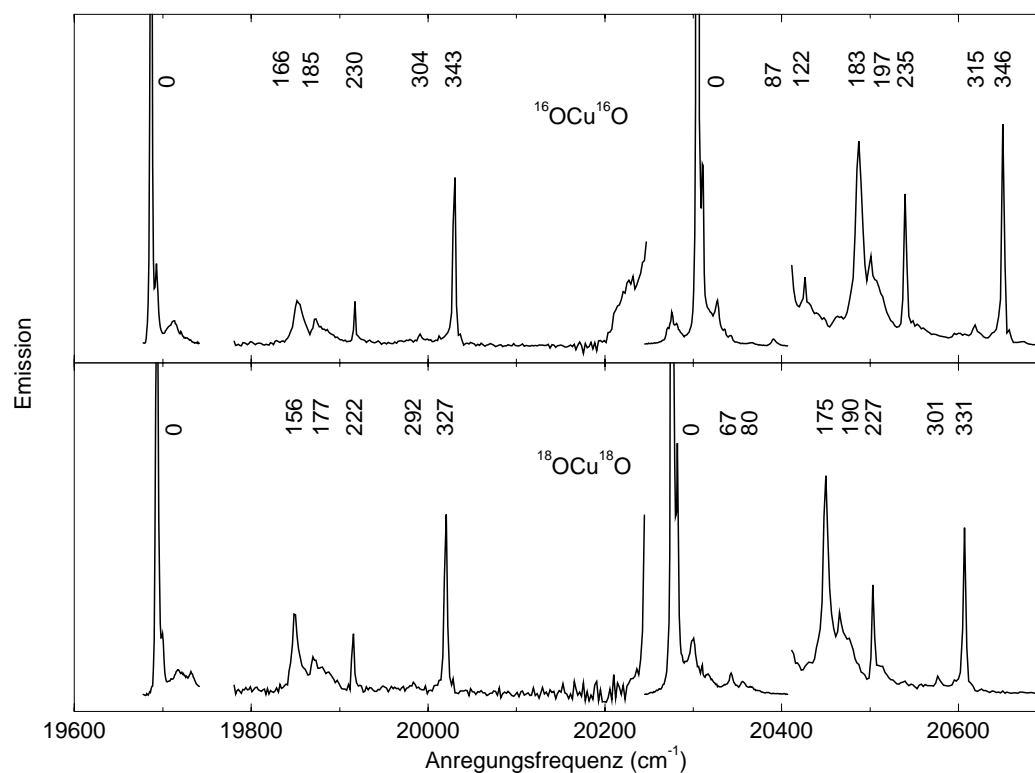


Abbildung 3.14: Laseranregungsspektren der beiden Isotopomere $^{16}\text{OCu}^{16}\text{O}$ und $^{18}\text{OCu}^{18}\text{O}$. Zwischen den 0_0^0 , 1_0^1 und 1_0^2 -Absorptionen wurden die Spektren mit erhöhter Empfindlichkeit aufgenommen, um die Biegeschwingung im angeregten Zustand zu bestimmen. Die Absorptionen zeigen keine regelmäßige Struktur einer Progression. Die Ursache hierfür könnte im Auftreten des Renner-Teller Effekts liegen.

Die Absorptionsspektren von OCuO enthalten keine Linien, die einer Biegeschwingung des oberen Zustand entsprechen. Mit der wesentlich empfindlicheren Methode der Laseranregungsspektroskopie konnten Bondybey und English die vibronischen Übergänge 2_0^1 und 2_0^2 , sowie deren Kombinationen mit der symmetrischen Streckschwingung in Neonmatrizen nachweisen [85]. Sie erhielten für die Frequenz der Biegeschwingung im angeregten Zustand $\omega_2^0 = 133 \text{ cm}^{-1}$ bei einer Anharmonizität von $x_{22}^0 = -3.0 \text{ cm}^{-1}$. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen mit Neonmatrizen konnten diese Beobachtungen bestätigen. Um die entsprechenden Daten aus den Ex-

perimenten mit Xenonmatrizen zu erhalten, wurden Schnitte mit konstanter Emissionsfrequenz durch die 3-D Spektren gelegt. Abbildung 3.14 zeigt derart entstandene Spektren. Da die Schnitte durch die jeweiligen 1_1^0 Emissionen bei $19025,9 \text{ cm}^{-1}$ für Cu^{16}O_2 und bei $19069,5$ für Cu^{18}O_2 gelegt wurden, sind die Spektren Isotopomer-spezifisch. Zwischen den starken Absorptionen der Progression in der symmetrischen Streckschwingung wurden die Spektren mit erhöhter Empfindlichkeit aufgenommen, um die schwachen Absorptionen der Biegeschwingung nachzuweisen. Anders als in Neonmatrizen sind die Abstände der Absorptionen unregelmäßig. Aufgrund der isotopischen Verschiebung bei Sauerstoffsubstitution ist es jedoch sehr naheliegend, dass die 166 cm^{-1} , 185 cm^{-1} , 230 cm^{-1} , 304 cm^{-1} und 343 cm^{-1} vom Ursprung des elektronischen Übergangs entfernten Absorptionen mit Biegeschwingungen des angeregten Zustands verbunden sind.

Die unregelmäßige Struktur der Spektren kann durch vibronische Kopplung, den so genannten Renner-Teller-Effekt verursacht sein [103]. Dieser Effekt kann in Molekülen mit entarteten Schwingungen in elektronischen Zuständen mit Bahndrehimpuls ungleich Null auftreten. Die entarteten Biegeschwingungen eines linearen Moleküls haben einen Schwingungsbahndrehimpuls v_2 entlang der Molekülachse. Der Schwingungsdrehimpuls und der Bahndrehimpuls koppeln zu einem neuen Gesamtdrehimpuls. Im Fall des OCuO , das eine ungerade Zahl von Elektronen besitzt, ist zusätzlich noch der Elektronenspin zu berücksichtigen. Durch Wechselwirkung des Schwingungsdrehimpulses und des elektronischen Drehimpulses, die in der Born-Oppenheimer-Näherung vernachlässigt wurde, wird die Entartung der Zustände mit gleichem v_2 aufgehoben. Da diese Aufspaltung von der gleichen Größenordnung wie die Frequenz der ungestörten Biegeschwingung sein kann, sind die Spektren von Molekülen mit Renner-Teller-Effekt oft schwer zu analysieren. Interessanterweise sind die Spektren in Neonmatrizen nicht durch den Renner-Teller-Effekt beeinflusst. Eine mögliche Erklärung für diese Tatsache könnte darin liegen, dass die Rotationssymmetrie entlang der Molekülachse in Neon durch das umgebende Kristallfeld gestört wird und damit die Entartung der Biegeschwingungen als Voraussetzung für die Existenz des Schwingungsdrehimpulses aufgehoben wird. Ein Beispiel für den Einfluss der

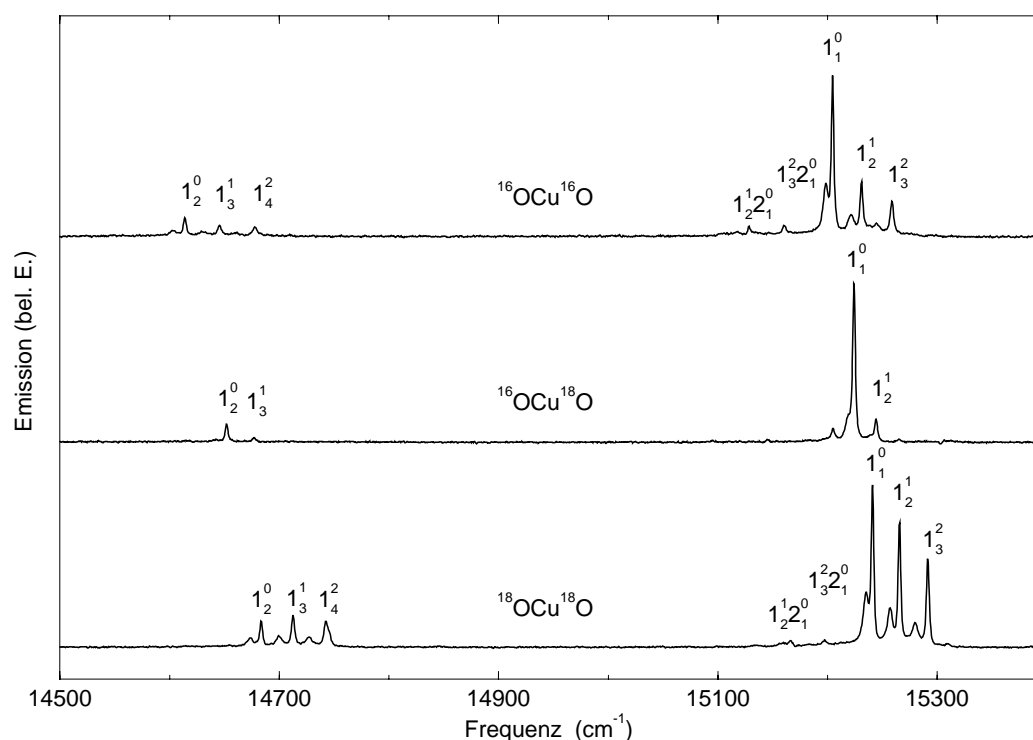


Abbildung 3.15: Emissionen von OCuO in Xenon aus dem angeregten E-Zustand in den A-Zustand bei 3887 cm^{-1} .

Symmetrie der lokalen Umgebung auf die Spektroskopie der Gastmoleküle ist das CN Radikal, das intensiv in verschiedenen Edelgasmatrizen untersucht wurde. Die Form der Schwingungsemissionsbanden von CN in Xenonmatrizen deutet darauf hin, dass das Molekül annähernd ungestört rotiert, während die Rotation zu den leichteren Edelgasen hin zunehmend unterdrückt wird [38]. Außerdem wird die Rotation von CN unterdrückt, wenn die Rotationssymmetrie des Käfigs durch gezielt eingebrachte Verunreinigungsatome gestört wird [108, 109].

3.5.5 Weitere elektronische Zustände

Wie bereits erwähnt wurde, ist zu erwarten, dass OCuO wegen der annähernden Entartung der Cu 3d und der O 2p Orbitale eine große Anzahl

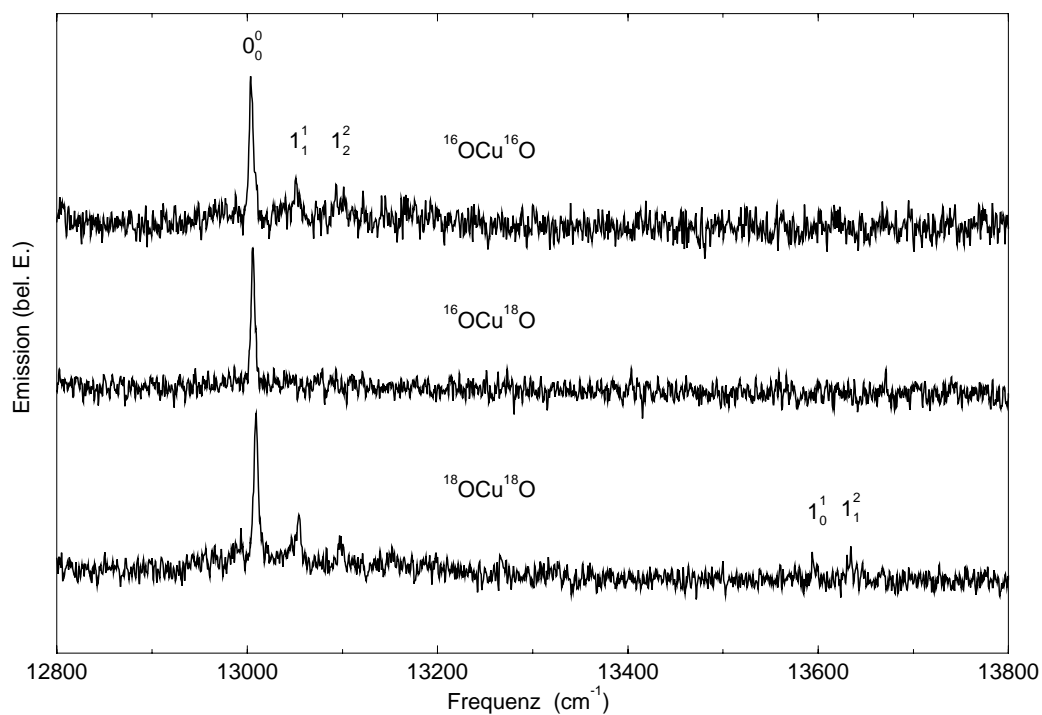


Abbildung 3.16: Emissionen von OCuO in Xenon aus dem angeregten E-Zustand in den B-Zustand bei 6883 cm^{-1} .

Übergang	$^{16}\text{OCu}^{16}\text{O}$			$^{18}\text{OCu}^{18}\text{O}$		
	$f_{Mess.}$	f_{Fit}	Δ	$f_{Mess.}$	f_{Fit}	Δ
$E \rightarrow C$ 0_0^0	9523,8	9524,9	-1,1	9528,7	9527,6	1,1
1_1^0	8889,1	8888,1	-1,0	8926,3	8927,3	-1,0
1_2^0	8262,2	8251,3	10,9	8318,8	8327,0	-8,2
2_2^0	9057,4	9057,7	-0,3	9078,5	9078,0	0,4
$1_1^0 2_2^0$	8421,0	8418,9	2,1	8475,3	8475,9	-0,6
$E \rightarrow D$ 0_0^0	9729,2	9730,3	-1,0	9733,8	9732,7	1,1
1_1^0	9090,4	9089,4	1,0	9127,5	9128,6	-1,1

Tabelle 3.4: Beobachtete und gefittete Frequenzen der $E \rightarrow C$ und $E \rightarrow D$ Emissionen für Site D in Neon Matrizen.

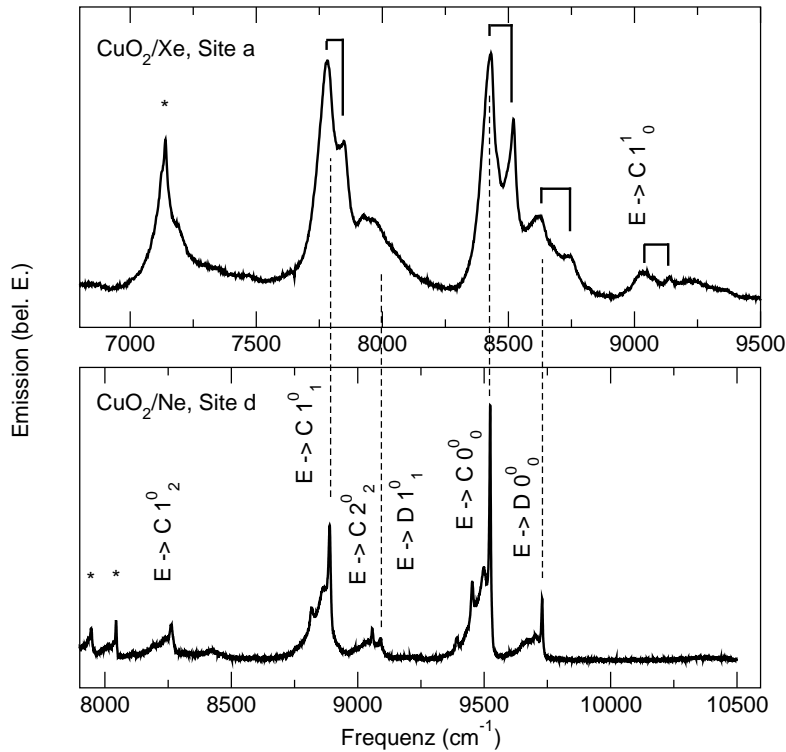


Abbildung 3.17: Emissionen von OCuO in Xenon und Neon im nahen IR. Die Peaks in Xenonmatrizen sind stark verbreitert und weisen ein Dublettstruktur auf. Die Zuordnung erfolgte aufgrund der Isotopenverschiebung in Neonmatrizen. Bei den kleineren Peaks in den Phononenseitenbanden in Neon handelt es sich um Emissionen anderer Sites bzw. Isotopomere. Die mit einem * gekennzeichneten Emissionen zeigen ein anderes Anregungsspektrum als OCuO und stammen deshalb von einer anderen Spezies.

tieflienger Zustände besitzt. H. Wu et. al. konnten in Photodetachment-Experimenten sechs Übergänge beobachten [86, 87], die von Deng et. al. vier Dublett und zwei Quartett-Zuständen zugeordnet wurden [83]. Durch unsere LIF-Spektren konnten weitere tieflienger Zustände des Dublett-Systems nachgewiesen und charakterisiert werden. Abbildung 3.15 zeigt einen Ausschnitt aus dem LIF-Spektrum von OCuO in einer Xenonmatrix bei 15000 cm⁻¹. In diesem Bereich konnten Bondybey und English ebenfalls Emissionen von OCuO in Neonmatrizen beobachten [85]. Die Spektren in Xenon bestä-

tigen diese Zuordnung. Aus dem Auftreten von „hot-bands“ in den Spektren lässt sich schließen, dass es sich um einen Übergang vom angeregten Niveau in einen elektronischen „A“-Zustand bei 3887 cm^{-1} handelt.

Abbildung 3.16 zeigt weitere schwache Emissionen im Bereich um 13000 cm^{-1} . Da wiederum Emissionen aus unrelaxierten Schwingungsniveaus des angeregten Zustands auftreten und außerdem die Emissionsspektren der drei Isotopomere $^{16}\text{OCu}^{16}\text{O}$, $^{16}\text{OCu}^{18}\text{O}$ und $^{18}\text{OCu}^{18}\text{O}$ aufgenommen wurden kann auch dieser Übergang eindeutig dem OCuO zugeordnet werden. Der untere „B“-Zustand liegt bei 6683 cm^{-1} .

Im NIR konnten mit Hilfe eines Germaniumdetektors weitere bisher noch nicht beobachtete Emissionen von OCuO beobachtet werden. Abbildung 3.17 zeigt die Emissionen in diesem Bereich in Neon und Xenon im Vergleich. Die Zuordnung ist aufgrund der Experimente mit Isotopensubstitution in Neon getroffen worden. Beim fitten der spektroskopischen Konstanten treten ungewöhnlich große Fehler auf (Siehe Tabelle 3.4). Das kann darauf zurückzuführen sein, dass die Vibrationsstruktur durch Wechselwirkung zweier oder mehrerer elektronischer Zustände gestört ist. Auffallend ist auch die Verbreiterung sowie ein Dublett-Struktur der Emissionen in Xenon, die sonst bei keinem anderen elektronischem Zustand beobachtet wurde. Die Aufspaltung der Dubletts beträgt bis zu 119 cm^{-1} . Sie kann nicht durch das Auftreten einer starken Phononenseitenbande erklärt werden, da die Debye Frequenz in festem Xenon mit 68 cm^{-1} weit unterhalb diesem Wert liegt. Die beobachteten „C“- und „D“-Niveaus liegen in Xenon bei 11057 (10938) cm^{-1} und bei 11268 (11167) cm^{-1} . Aufgrund der Verbreiterung konnten die Schwingungsbanden nicht eindeutig zugeordnet werden.

Die Tabellen 3.8 und 3.8 enthalten eine Übersicht über die spektroskopischen Konstanten der einzelnen Niveaus in den verschiedenen Matrizen.

3.5.6 Bestimmung der spektroskopischen Konstanten

Die Spektroskopie von OCuO zeigt beispielhaft den großen Nutzen der Isotopensubstitution für die Spektroskopie von Molekülschwingungen. Mit Hilfe von Isotopenverschiebungen kann man nicht nur Schwingungsmoden charak-

terisieren. Es ist auch möglich, die Symmetrie des Moleküls und damit die Auswahlregeln zu ändern und verbotene Übergänge sichtbar zu machen. Die asymmetrische Streckschwingung, die in den Spektren der symmetrisch substituierten Isotopomere $^{16}\text{OCu}^{16}\text{O}$ und $^{18}\text{OCu}^{18}\text{O}$ verboten ist, konnte durch die Brechung der Symmetrie in $^{16}\text{OCu}^{18}\text{O}$ bestimmt werden. Andersherum traten die Biegeschwingungen des Grundzustands nicht in den LIF-Spektren der unsymmetrischen aber in den Spektren der symmetrischen Isotopomere auf. Die Auflösung und Zuordnung der Isotopenaufspaltung gelang erst durch die Aufnahme von „3-D“ Spektren.

Solange die Born-Oppenheimer-Näherung gültig ist, kann man davon ausgehen, dass das intramolekulare Potential isotopenunabhängig ist. Als Ziel einer spektroskopischen Untersuchung sollte die Charakterisierung dieses Potentials mit geeigneten Parametern stehen, um die Ergebnisse mit Vorhersagen aus theoretischen Arbeiten oder mit den Parametern ähnlicher Moleküle vergleichen zu können.

In der üblichen Parametrisierung hängen die beobachteten Frequenzen linear von den spektroskopischen Konstanten ω_i , x_{ij} ab und lassen sich durch eine lineare Regression aus den beobachteten Frequenzen f bestimmen.

$$f = T'_{ev} - T''_{ev}$$

$$T_{ev} = T_e + \sum_i \omega_i \left(v_i + \frac{d_i}{2}\right) + \sum_{i,k \geq i} x_{ij} \left(v_i + \frac{d_i}{2}\right) \left(v_k + \frac{d_k}{2}\right)$$

In den Gleichungen sind T_{ev} die Terme für die elektronische und vibronische Energie, ω_i die Schwingungsfrequenzen, x_{ij} die Anharmonizitätskonstanten, v_i die Schwingungsquantenzahl und d_i der Entartungsgrad der Schwingung. T_e ist die Energie im Minimum des Potentials eines elektronischen Zustands [103]. Im Gegensatz zu ω_i und x_{ij} hängt ihr Wert nicht von den Massen der Atome ab⁴. In einfachen Molekülen wie XY oder YXY, die nur gleiche

⁴Häufig wird auch folgende Parametrisierung gewählt: $T_{ev} = T_0 + \sum_i \omega_i^0 v_i +$

Bindungen enthalten, lassen sich Skalierungsfaktoren berechnen, mit denen die Frequenzen verschiedener Isotopomere in einem Fit verwendet werden können. Bei der Berechnung der Skalierungsfaktoren muss jedoch die Näherung des reinen Valenzkraftfeldes verwendet werden [110]. Wechselwirkungen, wie die zwischen den beiden O-Atomen in OCuO werden vernachlässigt. Bei OCuO lassen sich mit dieser Methode zwar die Übergänge in den Grundzustand, nicht jedoch die Absorptionen des E-Zustands mit allen Isotopomeren fitten.

Im Gegensatz zu den Spektren von $^{16}\text{OCu}^{16}\text{O}$ und $^{18}\text{OCu}^{18}\text{O}$, die aus einer Progression in der symmetrischen Streckschwingung bestehen, zeigt das Absorptionsspektrum von $^{16}\text{OCu}^{18}\text{O}$ eine Folge aufgespaltener Linien, die an eine Fermiresonanz erinnert (Abbildungen 3.9 und 3.10).⁵

Die Kupfer-Isotopenaufspaltung einzelner Glieder der Multipletts im Absorptionsspektrum von $^{16}\text{OCu}^{18}\text{O}$ deutet darauf hin, dass deren Mode nicht mehr den Charakter einer reinen symmetrischen Streckschwingung hat. Entweder muss eine Komponente der Biegeschwingung oder eine der asymmetrischen Streckschwingung enthalten sein, da nur diese Schwingungstypen mit einer Bewegung des Zentralatoms verbunden sind. Fermiresonanzen in linearen zentrosymmetrischen Molekülen treten meist zwischen der symmetrischen Streckschwingung und geradzahligen Obertönen der Biegeschwingung auf. Dies scheint beim OCuO nicht der Fall zu sein. Wäre dem so, müsste man ein Auftreten der Resonanz für alle Isotopomere erwarten. Zwar wird die symmetrische Streckschwingung durch Sauerstoffsubstitution stärker verschoben als die Biegeschwingung, eine einfache Rechnung zeigt, dass

$\sum_{i,k \geq i} x_{ik}^0 v_i v_k$. In dieser Darstellung hängen sowohl T_0 als auch ω_i^0 und x_{ik}^0 von den Atommassen ab. Dies bringt Nachteile beim Fitten isotopischer Daten mit sich. Der Vorteil dieser Darstellung ist, dass die Werte T_0 und ω_i^0 meist direkt aus den Spektren ablesen lassen. Deswegen wird sie in dieser Arbeit ebenfalls verwendet um die Ergebnisse mit den Daten anderer Experimente zu vergleichen.

⁵Fermi-Resonanz kann in mehratomigen Molekülen auftreten wenn zwei Schwingungsniveaus zufällig entartet sind. Sind beide Schwingungen von gleicher Symmetrie, so können sie über anharmonische Terme im Potential miteinander wechselwirken. Im Ergebnis „stoßen sich die Niveaus ab“, sie verschieben sich in entgegengesetzter Richtung von den in fiktiven, erster (harmonischer) Näherung erhaltenen Werten und ihre Wellenfunktionen mischen. Sind mehrere Vibrationsniveaus zufällig entartet, so erwartet man dementsprechend Multipletts [111, 110, 103].

die ungestörten Niveaus im Fall exakter Entartung im unsymmetrischen Isotopomer in den symmetrischen Isotopomeren weniger als 7 cm^{-1} aus der Resonanz herausgeschoben werden können. Bei einem solch geringen Abstand würde man für die symmetrischen Isotopomere ebenfalls das Auftreten einer Fermiresonanz erwarten. Eine einfache Normalkoordinatenanalyse zeigt, dass ein ähnlicher Effekt auftreten kann, wenn die symmetrische und asymmetrische Streckschwingung annähernd entartet sind und zusätzlich die Symmetrie des Moleküls gebrochen wird. Die Frequenzen der Streckschwingungen von OCuO hängen über folgende Säkulärgleichungen von den harmonischen Kraftkonstanten ab:

$$\begin{aligned}\lambda_1^2 + \lambda_2^2 &= f_{Cu-O} \left(\frac{1}{m_{O1}} + \frac{1}{m_{O2}} + \frac{2}{m_{Cu}} \right) - f_{O-O} \frac{2}{m_{Cu}} \\ \lambda_1^2 \cdot \lambda_2^2 &= \frac{m_{O1} + m_{O2} + m_{Cu}}{m_{O1} \cdot m_{O2} \cdot m_{Cu}} (f_{Cu-O}^2 - f_{O-O}^2) \\ \lambda_i^2 &= 5,8916 \cdot 10^{-2} \cdot \omega_i^2 \text{ für } \omega \text{ in } \text{cm}^{-1}, m \text{ in a.m.u.}, f \text{ in aJ } \text{Å}^{-1}\end{aligned}$$

In Abbildung 3.18 sind die mit diesen Formeln berechneten Frequenzen ω_1 und ω_3 von $^{16}\text{O}^{63}\text{Cu}^{18}\text{O}$ bei festem f_{Cu-O} über f_{O-O} aufgetragen. Zum Vergleich ist der Verlauf von ω_1 und ω_3 für $^{17}\text{O}^{63}\text{Cu}^{17}\text{O}$ ebenfalls eingezeichnet. Man sieht, dass im Fall eines Moleküls mit symmetrischen Endatomen die Frequenz der symmetrischen Streckschwingung mit zunehmendem f_{O-O} geradlinig auf die der asymmetrischen Streckschwingung zu läuft und diese kreuzt. Im Molekül mit unsymmetrischen Endatomen wird diese Kreuzung vermieden, die Frequenzen „stoßen sich ab“. In Abbildung 3.18 sind die Differenzen $\omega_1(^{16}\text{O}^{63}\text{Cu}^{18}\text{O}) - \omega_1(^{16}\text{O}^{65}\text{Cu}^{18}\text{O})$ und $\omega_3(^{16}\text{O}^{63}\text{Cu}^{18}\text{O}) - \omega_3(^{16}\text{O}^{65}\text{Cu}^{18}\text{O})$ gegen f_{O-O} aufgetragen. An diesen Differenzen kann man den Grad der Antisymmetrie und damit der Modenmischung ablesen. Es ist deutlich zu sehen, dass ω_1 im Bereich der vermiedenen Kreuzung zunehmend asymmetrisch wird. In gleichem Maße nimmt der antisymmetrische Anteil der Schwingung ω_3 ab.

Das Verhalten der Schwingungen entspricht genau dem bei einer Fermiresonanz: Zwei Niveaus sind in erster Näherung (hier: die Annahme symmetrischer Endatome) nahezu entartet. Durch eine Koppelung „stoßen sie einander ab“ und die Wellenfunktionen (oder Schwingungstypen) mischen. Im Unterschied zur „klassischen“ Fermiresonanz wird die Koppelung jedoch

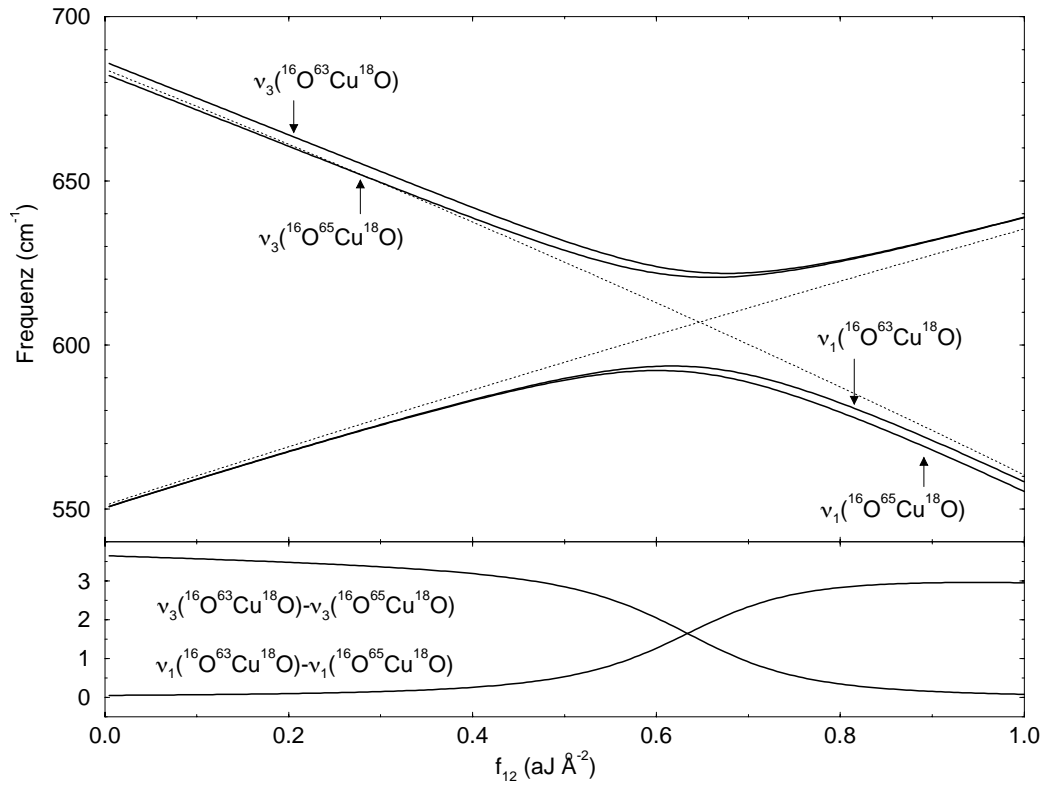


Abbildung 3.18: Resonanz der symmetrischen und der antisymmetrischen Streckerschwingung in einem linearen dreiatomigen Molekül am Beispiel des unsymmetrisch isotopensubstituierten $^{16}\text{OCu}^{18}\text{O}$. Die Kreuzung der gestrichelt dargestellten Schwingungsniveaus von $^{17}\text{OCu}^{17}\text{O}$ wird vom $^{16}\text{OCu}^{18}\text{O}$ vermieden, da hier die symmetrische und die antisymmetrische Streckerschwingung koppeln. Im unteren Teil des Diagramms ist die vom Zentralatom verursachte isotopische Verschiebung dargestellt. Sie ist ein Maß für den antisymmetrischen Anteil der jeweiligen Schwingungsmoden und verdeutlicht die Mischung der Moden in der Resonanz. Aus den Messdaten wurde für OCuO im angeregten Zustand $f_{\text{Cu-O}} = 3,04 \text{ aJ}\text{\AA}^{-2}$ und $f_{\text{O-O}} = 0,60 \text{ aJ}\text{\AA}^{-2}$ ermittelt. Man erkennt deutlich, dass diese Konstanten im Bereich der Resonanz liegen.

Isotopomer		E-Zustand			X-Zustand		
		ω_{Exp} (cm^{-1})	ω_{Modell} (cm^{-1})	Δ (cm^{-1})	ω_{Exp} (cm^{-1})	ω_{Modell} (cm^{-1})	Δ (cm^{-1})
$^{16}\text{O}^{63}\text{Cu}^{16}\text{O}$	ω_1	619,88	621,67	-1,79	678,26	678,50	-0,25
	ω_3		625,01			835,49	
$^{16}\text{O}^{63}\text{Cu}^{18}\text{O}$	ω_1	595,29	593,38	1,91	657,43	657,26	0,17
	ω_3	622,25	623,77	-1,51	821,46	821,60	-0,14
$^{18}\text{O}^{63}\text{Cu}^{18}\text{O}$	ω_1	584,35	586,03	-1,68	639,38	639,62	-0,23
	ω_3		601,50			804,06	
$^{16}\text{O}^{65}\text{Cu}^{16}\text{O}$	ω_1	620,76	621,67	-0,91	678,26	678,50	-0,25
	ω_3		621,76			831,14	
$^{16}\text{O}^{65}\text{Cu}^{18}\text{O}$	ω_1	594,70	592,10	2,60	657,99	657,19	0,80
	ω_3	620,68	621,73	-1,05	817,36	817,23	0,13
$^{18}\text{O}^{65}\text{Cu}^{18}\text{O}$	ω_1	585,18	586,04	-0,86	639,38	639,61	-0,23
	ω_3		598,13			799,54	

Tabelle 3.5: Vergleich der aus den Messungen erhaltenen harmonischen Frequenzen mit den mit den Kraftkonstanten $f_{Cu-O} = 3,04 \text{ aJ\AA}^{-2}$ und $f_{O-O} = 0,60 \text{ aJ\AA}^{-2}$ berechneten Frequenzen.

nicht von anharmonischen Termen des Potentials hervorgerufen. Bei der Normalkoordinatenanalyse wird lediglich die harmonische Näherung verwendet. Die Koppelung oder „Störung“ ist vielmehr darauf zurückzuführen, dass die Symmetriekoordinaten die potentielle Energie und die kinetische Energie des unsymmetrisch substituierten Moleküls nicht mehr diagonalisieren und die Nicht-Diagonalterme die symmetrische und die antisymmetrische Mode koppeln. Sind die beiden Frequenzen zusätzlich zufällig entartet, führt diese Koppelung zur Resonanz. Die Entartung der beiden Streckschwingungen kann durch eine ungewöhnlich hohe Wechselwirkungskraftkonstante f_{O-O} hervorgerufen werden.

Um das vorgeschlagene Modell zu überprüfen, wurden die Kraftkonstanten f_{Cu-O} und f_{O-O} aus den experimentellen Werten der harmonischen Frequenzen der einzelnen Isotopomere bestimmt. Die geringste Abweichung wurde für $f_{Cu-O} = 3,04 \text{ aJ\AA}^{-2}$ und $f_{O-O} = 0,60 \text{ aJ\AA}^{-2}$ erzielt. Die Kraftkon-

		$^{16}\text{O}^{63}\text{Cu}^{16}\text{O}$	$^{16}\text{O}^{63}\text{Cu}^{18}\text{O}$	$^{16}\text{O}^{65}\text{Cu}^{18}\text{O}$
X	T_e	0,0	0,0	0,0
	ω_1	678,2	657,4	658,0
	ω_2	164,3	161,5	160,6
	ω_3	835,5	821,5	817,4
	x_{11}	-3,05	-2,92	-2,98
	x_{22}	0,0	0,0	0,0
	x_{33}	0,0	0,0	0,0
	x_{12}	-5,56	-5,5	-5,5
	x_{13}	-11,0	-10,5	-10,9
	x_{23}	0,0	0,0	0,0
E	T_e	19861(10)	19859(10)	19859(10)
	ω_1	619,9	595,3	594,7
	ω_2	118(10)	116(10)	116(10)
	ω_3	625(5)	622(3)	621(5)
	x_{11}	-1,89	-1,87	-1,86
	x_{22}	0,0	0,0	0,0
	x_{33}	1,9	2,2	1,9
	x_{12}	0,0	0,0	0,0
	x_{13}	1,8	1,8	1,8
	x_{133}	0,0	-0,9	-0,9

Tabelle 3.6: Zusammenstellung der aus den aus den Spektren ermittelten spektroskopischen Konstanten (in cm^{-1}). Zur Bestimmung der Werte für $^{16}\text{O}^{63}\text{Cu}^{16}\text{O}$ wurden auch die Daten von $^{18}\text{O}^{63}\text{Cu}^{18}\text{O}$ verwendet. Die fett gedruckten Werte wurden in dem jeweiligen Fit ermittelt, während die anderen Werte konstant gehalten wurden. Diese konstant gehaltenen Werte wurden, sofern sie nicht gleich Null gesetzt wurden, erhalten, indem die entsprechenden Ergebnisse der Fits der anderen Isotopomere für das jeweilige Isotopomer umgerechnet wurden. Die Umrechnung für ω_1 und ω_3 wurde mit Hilfe der Normalkoordinatenanalyse durchgeführt (3.5). An der Tatsache, dass in allen drei Fits innerhalb der Fehlergrenzen der gleiche Wert für T_e erhalten wird, erkennt man, dass das Ergebnis selbstkonsistent ist.

stanten für den Grundzustand wurden ebenfalls bestimmt. In Tabelle 3.5 werden die experimentellen Werte mit den Ergebnissen des Modells verglichen. Die Abweichungen sind zum einen Teil auf Messungenauigkeiten, insbesondere bei der Bestimmung der $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ -Aufspaltungen, zurückzuführen, vor allem aber auf die einfache Parametrisierung des Potentials, die z. B. Anharmonizitäten nicht berücksichtigt.

Zur Bestimmung der spektroskopischen Konstanten wurde die Normalkoordinatenanalyse mit dem linearen Fit der spektroskopischen Konstanten kombiniert. Sie liefert Vorhersagen für die asymmetrische Streckschwingung in den OCuO-Isotopomeren mit symmetrischen Endatomen, die in einem Fit der spektroskopischen Konstanten ω_i und x_{ij} für das Isotopomer $^{16}\text{O}^{63}\text{Cu}^{18}\text{O}$ als Konstante übernommen wurden. Umgekehrt wurden Fits für die Isotopomere mit unsymmetrischen Endatomen durchgeführt, in denen die Werte der Biegeschwingung und einiger x_{ij} aus dem Fit der symmetrischen Isotopomere mit einem Faktor für die Isotopenverschiebung skaliert und als Konstanten verwendet wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.7 zusammengestellt. Ein Indikator für die Konsistenz der ermittelten spektroskopischen Konstanten ist der rein elektronische Term für die Frequenz des elektronischen Übergangs T_e . Er sollte unabhängig von den Vibrationsfrequenzen und den Atommassen sein. Diese Bedingung wird von allen drei Fits innerhalb der Fehlergrenzen erfüllt.

Die Frequenz der Biegeschwingung mit 118 cm^{-1} wurde nicht direkt beobachtet, kann aber indirekt über die Nullpunktverschiebung ermittelt werden. Sie liegt 14 % unter dem in Neonmatrizen direkt gemessenen Wert. Der Wert der Biegeschwingung im Grundzustand liegt in Xenon mit $161,5\text{ cm}^{-1}$ sogar 20% unterhalb des Wertes in Neonmatrizen. Matrixverschiebungen dieser Größenordnung sind im allgemeinen unüblich, können aber gerade bei niederfrequenten Biegeschwingungen auftreten. Ein ähnlicher Effekt wird zum Beispiel für C_3 beobachtet, dessen Frequenz der Biegeschwingung sich in Neon um 10% und in Argon um 29% gegenüber der Gasphase zunimmt [7, 112, 113, 114].

3.5.7 Elektronische Struktur

Sowohl von Ha und Nguyen [81], Deng et al. [83] als auch von Mochizuki und Tanaka [82] wurden elektronische Niveaus von OCuO mit ab initio Methoden berechnet. Wenn man davon ausgeht, dass die Symmetrie des elektronischen Grundzustandes ${}^2\Pi_g$ ist, sind folgende Zuordnungen des beobachteten sichtbaren Absorptionsspektrums möglich:

$$\begin{aligned} {}^2\Pi_g &\rightarrow {}^2\Pi_u \quad (6304 \text{ cm}^{-1}) \\ {}^2\Pi_g &\rightarrow {}^2\Pi_u \quad (13078 \text{ cm}^{-1}) \\ {}^2\Pi_g &\rightarrow {}^2\Sigma_u^- \quad (14101 \text{ cm}^{-1}) \\ {}^2\Pi_g &\rightarrow {}^2\Delta_u \quad (17056 \text{ cm}^{-1}) \\ {}^2\Pi_g &\rightarrow {}^2\Sigma_u^+ \quad (20079 \text{ cm}^{-1}) \end{aligned}$$

Die von Mochizuki und Tanaka mit der POLCI Methode berechneten Übergangsfrequenzen sind jeweils in Klammern angegeben. Wenn man jedoch davon ausgeht, dass die Struktur der Biegeschwingungen im angeregten Zustand durch den Renner-Teller-Effekt verursacht ist, kommen jedoch nur ${}^2\Pi_u$ - und ${}^2\Delta_u$ -Zustände in Frage. Deng et al. haben die Ergebnisse der Photodetachment-Experimente von Wu et al. auf Grundlage ihrer Rechnungen zugeordnet. Tabelle 3.8 zeigt diese Zuordnung. Weder der ${}^2\Sigma_g$ (2580 cm^{-1}) noch der ${}^2\Delta_g$ (8390 cm^{-1}) liegen in einem Bereich, der mit den von uns beobachteten Zuständen übereinstimmt. Übergänge in Zustände des Quartettsystems sind aufgrund der Auswahlregeln nicht zu erwarten. Am ehesten scheint eine Übereinstimmung des Photoelektronen-Übergangs bei 6540 cm^{-1} mit unserem B -Zustand vor zu liegen. Insgesamt ist vor allem wegen der Dichte der vorhergesagten Zustände eine gesicherte Zuordnung der Zustände auf dem momentanen Wissensstand noch nicht möglich. Zur Bestimmung der Symmetrie des E-Zustandes wären in erster Linie rotationsauflösende Gasphasenmessungen hilfreich.

3.5.8 Matrixeffekte

OCuO ist sowohl in den verschiedenen Edelgasmatrizen als auch in festem Stickstoff ausführlich untersucht worden. Dabei konnten deutliche Unter-

Matrix	Site	$T_0(A)$	$T_0(B)$	$T_0(C)$	$T_0(D)$	$T_0(E)$
Ne	f					20624,2
	a			11104,9	11299,8	20661,3
	b1	3843,0		11101,5	11300,4	20691,7
	b2	3799,3		11110,5	11309,5	20700,8
	c			11067,1 11086,0	11281,9	20734,9
	d			11056,6	11262,0	20787,5
Ar [13]	c					20284,1
	b	3894,3				20486,5
	a					20507,3
Kr [105]	a					20064
	b					20105
	c					20193
Xe	a	3887,3	6683,4	11057(5) 10938(5)	11268(5) 11167(5)	19686,9
	b					19739
N ₂						20463,9

Tabelle 3.7: Übersicht über die elektronischen Niveaus (in cm^{-1}) von OCuO in verschiedenen Matrizen. Es ist zu beachten, dass in dieser Tabelle T_0 als Parameter verwendet wird, also die jeweiligen Differenzen der Nullpunktsenergien für das Isotopomer $^{16}\text{O}^{63}\text{Cu}^{16}\text{O}$, während für Tabelle die Differenzen der Minima der Potentialkurven T_e verwendet wurden.

schiede im Relaxationsverhalten, den spektroskopischen Konstanten und der Site-Verteilung beobachtet werden. An folgenden Punkten lässt sich der Einfluss des Matrixmaterials auf die Spektroskopie von OCuO festmachen:

1. Die Frequenz des elektronischen $E \longleftrightarrow X$ -Übergangs erfährt eine systematische Rotverschiebung von Neon zu Xenon von ca. 1000 cm^{-1} oder 5%.
2. Die Frequenzen der symmetrischen Streckschwingung sind in Neon am niedrigsten und in Argon am höchsten. Die Abweichungen betragen je nach Site bis zu 3%. Abweichungen dieser Größenordnung treten auch

Zustand Matrix	Site	X			A		B	C	D		E		
		ω_1^0	ω_2^0	ω_3^0	ω_1^0	ω_2^0	ω_1^0	ω_1^0	ω_1^0	ω_2^0	ω_1^0	ω_2^0	ω_3^0
Ne	f	655,8											
	a	655,5									608,3		
	b1	661,5									614,5		
	b2	654,7			590						607,7		
	c	660,3			[85]						612,3		
	d	659,7	193,4					640,8	636,8	234	611,5	135,6	
Ar [13]	c	651,6									608,1		
	b	670,4		823,0							627,5		
	a	668,5		[84]							625,9		
Xe	a	664,2	161,5	830,3	597,8	113	569,7				618,9	118	628
	b	662,7									615,6		
N ₂		663,8		826,7 [84]							614,1		

Tabelle 3.8: Übersicht der Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) von OCuO in verschiedenen Matrizen. Die Parametrisierung bezieht sich wie in Tabelle auf die Nullpunktenergie von $^{16}\text{O}^{63}\text{Cu}^{16}\text{O}$.

zwischen den Sites c und b in Argon auf.

3. Die Aufspaltung der elektronischen Übergänge durch Siteeffekte ist in den leichteren Edelgasen wesentlich ausgeprägter als in Xenon.
4. Bei den Frequenzen der Biegeschwingungen treten Matrixverschiebungen von bis zu 20% auf.
5. Emissionen vom schwingungslosen E-Zustand in ein X-Niveau mit angeregter Biegeschwingung konnten nur in Neon, nicht jedoch in Argon und Xenon beobachtet werden. In Neon ist die relative Intensität der Übergänge 1_n^0 , $1_n^0 2_1^0$ und $1_n^0 2_2^0$ stark Site-abhängig.
6. Die Biegeschwingungen im E-Zustand erscheinen in Xenon durch den Renner-Teller-Effekt aufgespalten zu sein, nicht jedoch in Neon.
7. In Xenon konnte Emission aus unrelaxierten Vibrationsniveaus des E-Zustands beobachtet werden. Im Gegensatz dazu sieht man in Neon und Argon fast ausschließlich Emissionen aus dem schwingungslosen Zustand.
8. Die E→C und E→D Emissionen in Xenon sind gegenüber denen in Neon stark gestört und verbreitert.

Von M. Jacox wurden einige systematische Untersuchungen der Verschiebungen in den Spektren in Matrizen gegenüber der Gasphase durchgeführt [4, 5, 6]. Zwar beschränkte sie sich hauptsächlich auf zweiatomige Moleküle, doch lassen sich die meisten Beobachtungen auch auf dreiatomige Moleküle übertragen.

Eines der Ergebnisse ihrer statistischen Auswertung von Frequenzen der Ursprünge elektronischer Banden in zweiatomigen Oxiden ist, dass diese im Allgemeinen in Neon eine Blauverschiebung und in Argon eine Rotverschiebung von bis zu 2% gegenüber der Frequenz in der Gasphase erfahren. In den wenigen Oxiden, die in auch in Krypton- und Xenonmatrizen untersucht wurden, namentlich TiO, SiO und GeO, nimmt die Rotverschiebung

in den schwereren Edelgasen zu. Dieser Effekt ist auch in OCuO zu beobachten (Punkt 1.). Eine Erklärung dieses Trends basiert auf der Tatsache, dass zwischen den Valenzelektronen des Mediums und den nicht vollständig gefüllten Orbitalen des Gastmoleküls ein Ladungstransfer stattfinden kann, der den jeweiligen Zustand stabilisiert. Die Stabilisierungsenergie wird wie die Polarisierbarkeit in der Gruppe von Neon nach Xenon zunehmen. In einem angeregten Molekül wird das nicht vollständig gefüllte Orbital, das „Loch“, energetisch tiefer und damit näher am Valenzband des Mediums liegen. Dadurch wird sich die Wechselwirkung und damit die Stabilisierungsenergie gegenüber dem Grundzustand erhöhen. Insgesamt wird der Übergang dadurch zu niedrigeren Energien verschoben. Dieser Effekt wird im Medium mit der kleinsten Bandlücke und der größten Polarisierbarkeit, also in Xenon, am größten sein.

Für Frequenzverschiebungen von Streckschwingungen gegenüber der Gasphase stellte Jacox fest, dass diese im Allgemeinen in Neon und Argon weniger als um 1,2% betragen [6]. Die Verschiebungen der symmetrischen Streckschwingung von OCuO zwischen Neon und Argon ist im Vergleich dazu relativ groß (Punkt 2.). Sogar innerhalb von Argon tritt eine Frequenzverschiebung von 3% zwischen den Sites b und c auf. Man erkennt daran, dass die lokalen Eigenschaften des Einbauplatzes von mindestens ebenso großem Einfluss auf die Spektren sind, wie die makroskopischen Eigenschaften des Wirtsmaterials. Die Bedeutung lokaler Effekte spiegelt sich auch in der Anzahl und Verteilung der Sites wieder (Punkt 3.). In Neon konnten sechs Haupt-Sites unterschieden werden. Deren Übergänge sind in den Absorptionsspektren über 160 cm^{-1} verteilt. In Argon sind es drei in einem Bereich von 220 cm^{-1} . Die Verschiebung der Ursprünge der elektronischen Banden zwischen Neon und Argon liegt für die jeweils stärksten Übergänge mit ca. 200 cm^{-1} im gleichen Bereich. In Xenon wurden nur zwei Sites mit nennenswerter Intensität im Abstand von 52 cm^{-1} nachgewiesen. Die lokalen Wechselwirkungen in Neon und Xenon unterscheiden sich darin, dass sie in den kleineren Einbauplätzen in Neon hauptsächlich abstoßend sind, während sie im stärker polarisierbaren Xenon anziehend und wegen der höheren Gitterkonstante isotroper ist.

Das Medium hat einen starken Einfluss auf die Biegeschwingungen (Punkt 4.). Durch die abstoßende Wirkung des Käfigs in Neon werden die Potentialwände entlang der Koordinate der Biegeschwingung steiler und die Frequenz der Biegeschwingung erhöht sich. Im allgemeinen werden Biegeschwingungen wegen ihrer niedrigen Frequenzen durch Wechselwirkungen mit Phononen in Matrizen weit mehr verschoben als Streckschwingungen.

Aufgrund der Auswahlregeln für lineare zentrosymmetrische Moleküle würde man in deren Absorptions und Emissionsspektren nur geradzahlige Obertöne der Biegeschwingungen erwarten. Trotzdem werden in Edelgasmatrizen häufig einfache Biegeschwingungen oder ungeradzahlig Obertöne beobachtet (Punkt 5.). In Neon ist das Intensitätenverhältnis der Übergänge $1_n^0 / 1_n^0 2_1^0 / 1_n^0 2_2^0$ sowie $1_0^n / 1_0^n 2_0^1 / 1_0^n 2_0^2$ von OCuO abhängig von der Einbaulage. Dies deutet darauf hin, dass die Symmetrie bezüglich der Molekülachse durch einen unsymmetrischen Einbauplatz gestört wird. Wie bereits in 3.5.4 diskutiert wurde, kann die Unterdrückung des Renner-Teller-Effekts (Punkt 6.) in Neon ebenfalls auf einen nicht rotationssymmetrischen Einbauplatz zurückzuführen sein.

In Xenon konnten Emissionen in Niveaus mit angeregter Biegeschwingung im Grundzustand nur aus schwingungsangeregten Niveaus des E-Zustandes der symmetrischen Isotopomere beobachtet werden. Als Ansatzpunkt einer Erklärung könnte man das Auftreten einer Potentialbarriere zur linearen Geometrie postulieren, die bei Anregung der symmetrischen Streckschwingung zunimmt.

Ein weiterer Matrixeffekt betrifft die Relaxation der symmetrischen Streckschwingungen im E-Zustand (Punkt 7.). Sie ist in Xenon langsamer als in Argon und Neon, was in den Emissionsspektren zum Auftreten unrelaxierter Emission führt. Dies scheint überraschend, da Xenon das Edelgas mit der größten Polarisierbarkeit ist und am stärksten mit den Gastmolekülen wechselwirkt. Die Relaxationsgeschwindigkeit ist außerdem isotonenabhängig. Für die Relaxationskonstanten wurde folgendes Verhältnis bestimmt: $\tau_{18-18} / \tau_{16-16} / \tau_{16-18} = 2/1/0,75$. Für den Fall, dass die Energie der Streckschwingung direkt in Gitterschwingungen umgewandelt wird, würde man im $^{16}\text{OCu}^{16}\text{O}$ eine langsamere Relaxation erwarten als für $^{18}\text{OCu}^{18}\text{O}$, da für hö-

here Frequenz ein größere Anzahl von Phononen erzeugt werden muss. Dies würde einem Prozess höherer Ordnung entsprechen. Hier scheint der ratenlimitierende Prozess bei der Relaxation vielmehr die nichtresonante Umwandlung der symmetrischen Streckschwingung in eine Anzahl von Biegeschwingungen zu sein. Die Effektivität eines solchen Prozesses hängt kritisch vom Abstand der beteiligten Niveaus ab. Offenbar ist die Koppelung dieser Vibrationen über die Phononen in den leichteren Edelgasen, insbesondere in Neon, wesentlich effektiver. Für eine stärkere Koppelung der Molekülschwingungen und der Phononen in Neon sprechen folgende Argumente: Zum einen ist der Impulsübertrag bei einem klassischen Stoß auf ein leichteres Teilchen wie ein Neon-Atom größer, als der auf ein schwereres wie das Xenon, zum anderen kann die Koppelung durch einen „engen“ eventuell unsymmetrischen Einbauplatz verstärkt werden.

Die starke Verbreiterung der Emissionslinien der E→C und E→D Emissionen in Xenon gegenüber Neon (Punkt 8.) entspricht eher den Erwartungen der Effekte in Xenonmatrizen. Ursache der Verbreiterung kann eine starke Änderung der Ladungsverteilung innerhalb des Moleküls beim elektronischen Übergang sein. Sie würde zu einer starken Koppelung an das wesentlich polarisierbare Xenon und damit zu einer Verbreiterung führen.

3.6 Zusammenfassung

Durch Absorptions-, LIF- und „3D“-Spektroskopie konnten die tiefliegenden Ligandenfeldzustände von CuCl_2 in Neon- und Argonmatrizen charakterisiert werden. Die Messungen sind in guter Übereinstimmung mit den ab initio Rechnungen von Roos und Bauschlicher. Anhand der Rechnungen wurden die vier bisher nicht beobachteten Zustände $A^2\Pi_{g1/2}$, $B^2\Sigma_g^+$, $C^2\Delta_{g5/2}$ und $D^2\Delta_{g3/2}$ zugeordnet. Die Vibrationsstruktur des $E^2\Pi_u \leftarrow X^2\Pi_g$ -Ladungstransfer-Übergangs ist stark gestört.

Für OCuO wurden ebenfalls drei bisher noch nicht beobachtete angeregte Zustände nachgewiesen. Da in den verfügbaren ab initio Arbeiten für OCuO jedoch eine Vielzahl niedrig liegender Zustände vorhergesagt werden, ist eine gesicherte Zuordnung nicht möglich.

Mittels isotopischer Experimente, 3-dimensionaler Spektren und Normalkoordinatenanalyse gelang eine vollständige Beschreibung der Schwingungssysteme im angeregten E-Zustand und im Grundzustand. Die Zuordnung der ungewöhnlichen Resonanz der symmetrischen und der asymmetrischen Streckerschwingung im angeregten Zustand hat sich dabei als der entscheidende Schlüssel erwiesen.

OCuO ist mittlerweile in allen Edelgas- und in Stickstoffmatrizen untersucht worden. Überraschenderweise hat sich dabei vor allem Xenon als sehr nützliches Matrixmaterial herausgestellt. Grund dafür ist die langsame Schwingungsrelaxation im angeregten Zustand, die sich in den Spektren in „hot-bands“ zeigte und die Zuordnung der Übergänge erleichterte. Neben dem Relaxationsverhalten werden auch die Biegeschwingungen stark von der Art der Matrix beeinflusst.

Kapitel 4

Einzelmolekülspektroskopie

4.1 Einleitung

Parallel zur dopplerfreien Spektroskopie in der Gasphase wurden höchstauflösende, laserspektroskopische Methoden entwickelt, um die inhomogene Verbreiterung in der Festkörperspektroskopie zu überwinden. Ein Teil dieser Techniken beruht auf der Idee, mit einem schmalbandigen Laser eine Teilmenge von Chromophoren aus dem inhomogenen Linienprofil „herauszuschneiden“ und selektiv zu untersuchen. Eingeleitet wurde die Entwicklung durch die Entdeckung des Personov-Effekts und führte über spektrales Lochbrennen schließlich zur selektiven Spektroskopie einzelner Chromophoren in der Einzelmolekülspektroskopie (EMS). Sie wurde Ende der achtziger Jahre erstmals auf das System Pentacen in p-Terphenyl bei $T \leq 4\text{K}$ angewandt [55, 56] und hat sich seitdem stürmisch entwickelt [115, 33, 32, 116, 117, 12, 118].

Im Gegensatz zur „klassischen“ Matrixisolationsspektroskopie steht bei den meisten EMS-Experimenten nicht die spektroskopische Charakterisierung und Strukturaufklärung des Gastmoleküls im Vordergrund. In einem Großteil der Experimente dient es lediglich als Sonde zur Untersuchung der Gast-Wirt-Wechselwirkung und der Struktur und Dynamik des Wirtsfestkörpers.

Bisher wurde die Einzelmolekülspektroskopie mit einigen wenigen Gast-Wirt Systemen betrieben. Die meistuntersuchten Gastmoleküle sind polyzy-

klische Aromaten wie Perylen, Pentacen und Terrylen. Als Wirtsmaterialien wurden bisher Einkristalle aus Kohlenwasserstoffen (p-Terphenyl), Polymere (Polyethylen) und Shpol'skii- oder Edelgas-Matrizen verwendet. Die Technik auch auf transiente Moleküle und Ionen als „Chromophore“ in Edelgasmatrizen anzuwenden ist äußerst reizvoll und verspricht neue Einsichten in die Eigenschaften von Edelgasmatrizen. Viele dieser offenschaligen Moleküle haben elektronische Übergänge mit hohen Absorptionsquerschnitten und Fluoreszenzquantenausbeuten im sichtbaren Bereich. Im Fokus des Interesses unserer Gruppe stehen insbesondere Molekulare Ionen.

Für diesen Zweck wurde ein eigenes Experiment aufgebaut. Kernstück ist ein neuer Badkryostat, mit dem Temperaturen bis unter 1,8 K erreicht werden können. Um den Aufbau zu testen, wurde zunächst ein bereits untersuchtes System, Terrylen in der Shpol'skii-Matrix, n-Decan ausgewählt.

Die Verwendung von Shpol'skii Matrizen hat sich besonders bei der Spektroskopie polyzyklischer Aromaten bewährt [1, 2, 3]. Als Wirtsmaterial werden bei der Shpol'skii Methode n-Alkane verwendet. Sie werden üblicherweise so gewählt, dass die Länge ihres Kohlenstoffskeletts der längsten Dimension des Gastmoleküls entspricht, um inhomogene Verbreiterungen zu minimieren. Aber auch durch geschickte Wahl des Matrixmaterials lassen sich teilweise erhebliche Abweichungen der Spektren von matrixisolierten von denen „freier“ Moleküle in der Gasphase nicht vermeiden. Wie schon in Kapitel 2.2 diskutiert wurde, werden die Linien elektronischer und vibronischer Übergänge in Festkörpern durch verschiedene Mechanismen verschoben, verbreitert und aufgespalten.

Die Experimente wurden zusammen mit Viktor Palm von der estnischen Akademie der Wissenschaften, Tartuu, mit einem von ihm konstruierten Probenhalter durchgeführt. Nachdem dieser Test positiv verlaufen ist, versuchten wir ein Antwort auf die Frage zu finden, ob spezielle Shpol'skii-Gast-Wirt-Kombinationen mit wohldefinierten Einbaulagen für die Einzelmolekülspektroskopie notwendig sind. Dazu wurde der Shpol'skii-Charakter der Matrizen gezielt zerstört, indem wir Mischungen verschiedener Alkane als Lösungsmittel verwendeten. Wir konnten in den gemischten Systemen Einzelmolekülspektren aufnehmen, deren Qualität mit den Spektren im reinen Lösungs-

mittel sowohl in Bezug auf die Linienbreite, die spektrale Stabilität als auch in der Quantenausbeute gut übereinstimmt. Ein Teil der Ergebnisse dieser Experimente wurde bereits veröffentlicht [119].

Während wir mit diesem Experiment einen wichtigen Beitrag zum Verständnis des Shpol'skii Effekts liefern konnten, ist unser eigentliches Ziel die Anwendung der EMS auf molekulare Ionen in Edelgasmatrizen. Diese können entweder *in situ* durch Photolyse oder kurz vor der Deponierung in einem Plasma oder durch Photoionisation erzeugt werden. Bisher konnten nur einige wenige Anionen in Edelgasmatrizen beobachtet werden. Die meisten der bisher in Edelgasmatrizen untersuchten geladenen Spezies sind Kationen. Es wurde jedoch allgemein angenommen, dass die gesamte Matrix annähernd neutral ist und zu jedem Ion ein Gegenion existiert. Die Ladungsverteilung in der lokalen Umgebung eines isolierten Kations sollte einen Einfluss auf dessen Spektrum haben. Mit der Einzelmolekülspektroskopie könnten solche Verschiebungen mit ungefähr tausendmal höherer Empfindlichkeit als mit konventionellen Methoden, selektiv für ein bestimmtes Ion, nachgewiesen werden.

Mit einem modifizierten Aufbau sollten einzelne Ionen in Edelgasmatrizen spektroskopiert werden. Es ist uns gelungen, Trichloro-trifluoro 1,3,5 Benzolkationen in einer Neonmatrix bei einer Temperatur von unter 2 K zu isolieren und Laseranregungsspektren mit sehr hoher Empfindlichkeit aufzunehmen. Die bisherigen Versuche, die Nullphononenlinien einzelner Ionen nachzuweisen, scheiterten. Mögliche Gründe hierfür und daraus abgeleitete Verbesserungsmöglichkeiten des experimentellen Aufbaus hierfür werden am Ende dieses Kapitels diskutiert.

4.2 Experimenteller Aufbau

Bei der Einzelmolekülspektroskopie werden die ZPL's einzelner Verunreinigungsmoleküle durch Laseranregungsspektroskopie aufgenommen. Für konventionelle Anregungsspektren von Molekülen in Edelgasmatrizen wird von uns die bereits beschriebene Lock-In-Technik verwendet. Eine Apparatur zur Einzelmolekülspektroskopie muss jedoch gänzlich anderen Anforderungen ge-

nügen als eine Apparatur zur Aufnahme von Spektren eines großen Ensembles von Molekülen.

1. Um eine möglichst intensive, scharfe ZPL der einzelnen Moleküle zu erhalten, sind sehr tiefe Temperaturen notwendig. Deswegen wird ein Helium-Badkryostat mit einer Endtemperatur von ca. 1.8 K verwendet.
2. Die Apparatur muss geeignet sein, die Profile der Absorptionslinien einzelner Moleküle aufzunehmen. Die Linienbreiten in bisherigen EMS-Experimenten bewegen sich zwischen 7,8 MHz und 4000 MHz. Die Frequenzauflösung unserer Lock-In-Spektren beträgt dagegen nur ca. 20 GHz. Es werden deshalb hochauflösende Dauerstrichlaser mit Linienbreiten und Schrittweiten ≤ 5 MHz benutzt.
3. Die Linien der vielen einzelnen Moleküle in der Matrix müssen voneinander getrennt werden können. Neben der in 2. beschriebenen Selektion im Frequenzraum, können die Moleküle durch möglichst gute Fokussierung des Anregungslasers auch räumlich selektiert werden. Dies wird durch eine kurzbrennweitige Linse nahe am Probenträger erreicht.
4. Um das nur von einem Molekül ausgesandte Fluoreszenzlicht nachweisen und vom Laserstreulicht trennen zu können, ist eine sehr effektive Sammeloptik, sowie ein Detektorsystem mit hoher Nachweisrate und geringem Rauschpegel nötig. Hierfür wird ein hochempfindlicher Photomultiplier im Photonenzählmodus verwendet.

Die Kühlung der Proben auf 2 K erfolgt in einem nach unseren Vorgaben modifizierten Helium-Bad-Kryostat (CryoVac Konti IT). Dessen Funktionsweise wird in Abbildung 4.1 illustriert. Im Kryostat befinden sich ein 14 l Tank für flüssigen Stickstoff zur Kühlung des Strahlenschildes und ein 15 l Tank für das eigentlich Kühlmittel Helium. Der Heliumtank ist durch eine Kapillare mit dem Wärmetauscher des Probenraums verbunden. Der Durchfluss kann mit einem Nadelventil geregelt werden. Über dem Probenraum wird das Helium mit einer mechanischen Pumpe abgesaugt und in die Helium Rückführung eingespeist. Die Pumprate lässt sich über den Regelblock,

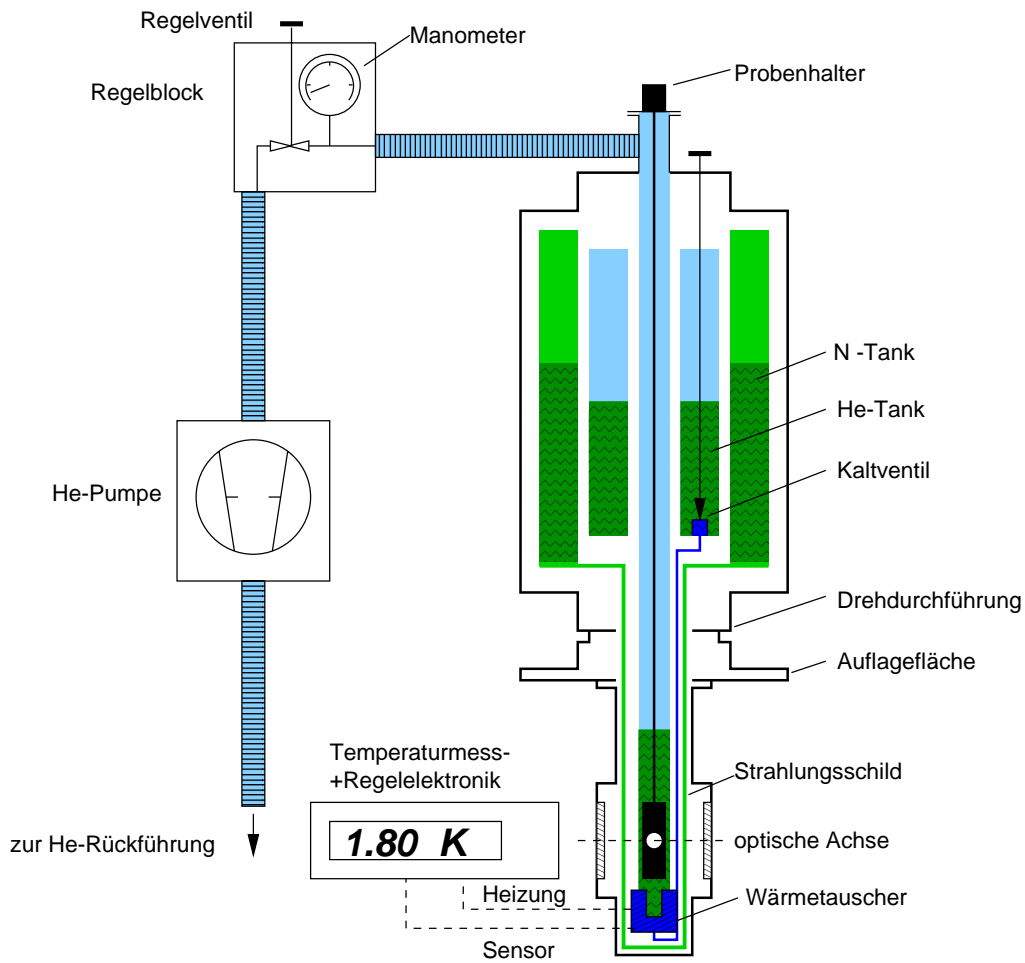


Abbildung 4.1: Funktionsweise des Helium-Badkryostaten.

der ein Grob- und ein Feinjustageventil besitzt, regulieren und mit einem Manometer kontrollieren.

Zu Beginn des Kaltfahrens wird zunächst der Stickstofftank befüllt. Bevor das System mit flüssigem Helium gefüllt wird, muss der He-Tank, der Probenraum und die gesamte Schlauchverbindung zur Heliumrückleitung evakuiert und anschließend mit sauberem He-Gas gefüllt werden. Das flüssige Helium wird dann bei geschlossenem Nadelventil mit einem Helium-Heber von der Heliumkanne in den Helium Tank des Kryostaten transferiert. Beim Abkühlvorgang werden ca. 9 l flüssiges Helium verdampft und in die Rückführung

eingespeist. Wenn die gewünschte Füllhöhe erreicht ist, kann der eigentliche Abkühlvorgang des Probenraums beginnen. Dazu wird das Ventil am Auspuff des Heliumtanks geschlossen, das Kaltventil geöffnet und die Heliumpumpe eingeschaltet. Der Heliumfluss vom Heliumtank in den Probenraum kann nun durch das Kaltventil und den Regelblock kontrolliert werden. In den meisten Experimenten habe ich eine Abkühlrate von ca. 3 K/min bei einem Druck von ca. 1 bar am Regelblock verwendet. Bei ca. 4.2 K füllt sich dann der Probenraum mit flüssigem Helium. Mit dem Regelblock lässt sich die Pumprate erhöhen und das Helium im Probenraum unter den λ -Punkt von Helium bei 2,17 K abkühlen. Unterhalb dieser Temperatur befindet sich das Helium in der suprafluiden Phase und jegliche Bläschenbildung wird unterdrückt. Die meisten Experimente wurden bei einer Temperatur zwischen 1,75 K und 2 K durchgeführt. Insbesondere bei Experimenten mit Edelgasmatrizen ist darauf zu achten, dass die Pumprate nicht höher als die Zustromrate vom Heliumtank ist, da sonst der Heliumpegel im Probenraum sinkt, bis der Probenraum evakuiert wird. Eine schnelle Erwärmung und der Verlust der Matrix wären die Folge.

Abbildung 4.2 zeigt schematisch den verwendeten experimentellen Aufbau für die Einzelmolekülspektroskopie in Shpol'skii-Matrizen. Als Anregungslaser diente ein Farbstoff-Ringlaser Coherent 899-29, gepumpt mit einem Argonionenlaser Coherent Innova 200. Als Farbstoff wurde Rhodamin 6G verwendet. Der Ringlaser ist aktiv frequenzstabilisiert und hatte in unseren Experimenten eine Linienbreite von ca. 5 MHz. Seine Wellenlänge wird von einem internen Spektrometer gemessen. Ein Steuercomputer liest die Wellenlänge des Lasers aus und steuert die frequenzselektierenden Elemente des Lasers an. Mit seiner Hilfe kann der Laser zur Aufnahme von Spektren kontrolliert durchgestimmt werden. Die Ausgangsleistung des Farbstofflasers betrug typischerweise 600 mW. Leistungsschwankungen wurden durch einen Leistungsstabilisator (Cambridge Research LS-100) geglättet. Mit einer Blende wurde das Strahlprofil gereinigt und mit einer Teleskopoptik der Strahlquerschnitt vor dem Eintritt in den Kryostaten eingestellt. Graufilter dienten der Abschwächung der Anregungsleistung auf ca. 100 nW-1 μ W. Die Polarisationssebene des Laserstrahls konnte mit einem Polarisationsfilter ein-

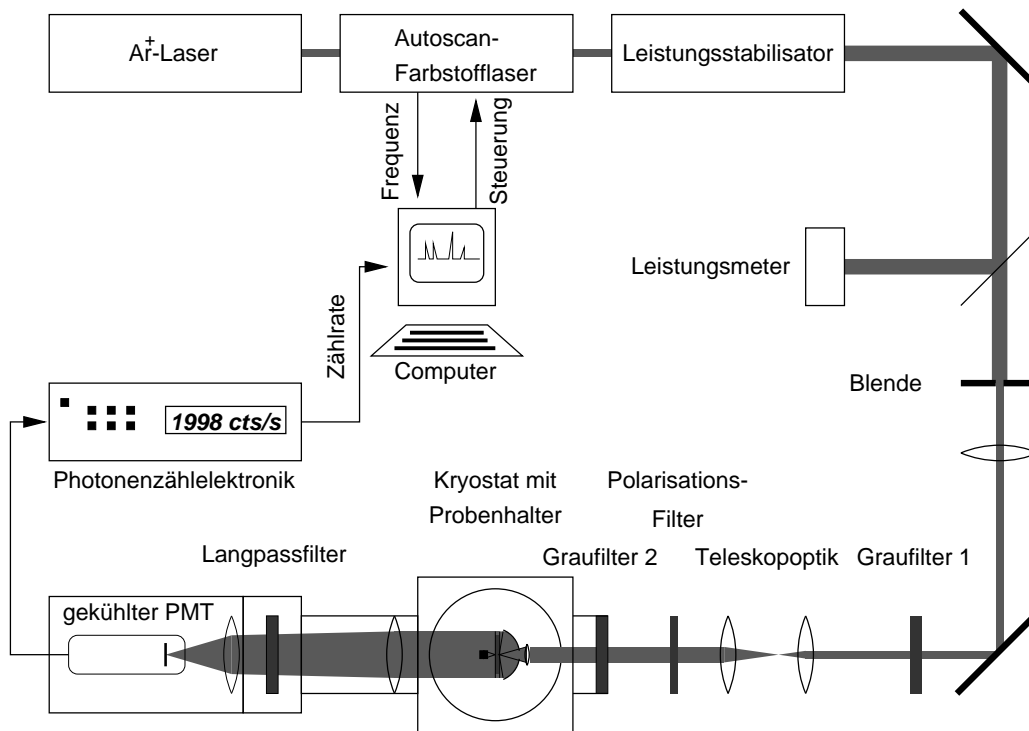


Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau des Einzelmolekülexperiments.

gestellt werden. Der Strahlverlauf innerhalb des Kryostaten kann auch der detaillierteren Abbildung 4.3 entnommen werden. Im Kryostaten befindet sich der Probenhalter, der neben der Probe selbst auch mehrere optische Komponenten trägt. Der einfallende Strahl wird mit einer kleinen plankonvexen Quarzlinse ($f=12.7$ mm) auf die Probe, die sich zwischen zwei dünnen Quarzplättchen befindet, fokussiert. Das transmittierte Laserlicht wird von einem, mit zwei Drähten zentrisch fixiertem, Strahlstopper absorbiert. Ein Teil des Fluoreszenzlichtes wird mit einem Parabolspiegel (aus einer Maglite-Taschenlampe) gesammelt und verlässt den Kryostaten als Parallelstrahl. Dort wird es durch eine vor das Eintrittsfenster der Kühlkammer geklebte Linse (f ca. 100 mm) und eine weitere, bewegliche Linse auf die Photokathode des gekühlten Photomultipliers fokussiert. Das gestreute Licht des Anregungslasers wird von Langpassfiltern (für Terrylen: Schott RG610, RG590) absorbiert. Wir verwendeten einen Photomultiplier mit GaAs Photokathode.

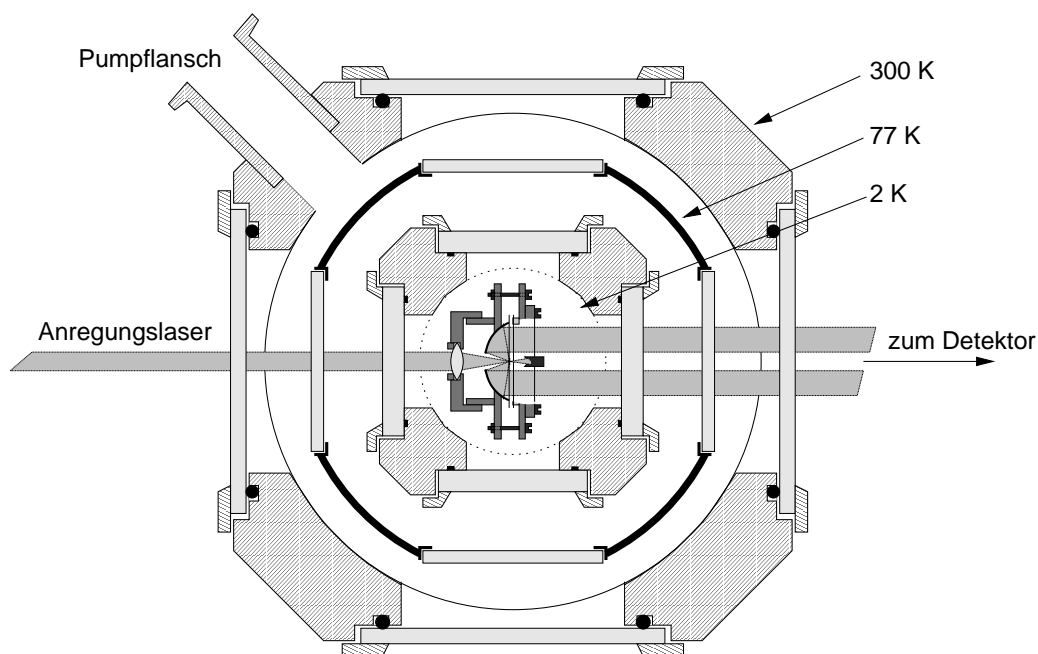


Abbildung 4.3: Strahlengang und optischer Aufbau im Kryostaten bei den Experimenten in Shpol'skii-Matrizen.

de für hohe Empfindlichkeit im roten und infraroten Spektralbereich (Burle C31034A-02). Die angelegte Spannung war 2200 V. Um die Dunkelzählrate zu mindern, wurde thermoelektrisch gekühlt. Der Kühler (Products for Research TE-104-RF) ist für eine Temperaturdifferenz von >40 K spezifiziert und wurde mit einer Alkohol-Wasser-Mischung auf -10.0°C rückgekühlt. Die minimale Zählrate von 9 cts./s wurde bei -10 C erreicht, jedoch traten bei Temperaturen unter 0 C teilweise elektrische Probleme auf. Das gesamte System zwischen Graufilter 2 ($\text{ND}=3.7$) und dem Photomultiplier wurde gegen Umgebungslicht abgedichtet. Die von Photonen ausgelösten elektrischen Pulse wurden von einem Vorverstärker (EG&G 9301) verstärkt und von einer Photonenzählelektronik (EG&G 5C1) gezählt. Die Zählrate wurde vom Steuercomputer des Lasers eingelesen.

Die Shpol'skii-Matrizen für die Einzelmolekülspektroskopie wurden erzeugt, indem ein kleiner ($50 \mu\text{l}$) Tropfen einer Terrylen/Alkan-Mischung (10^{-7} mol/l) zwischen zwei Quarzplättchen gebracht wurde, um einen ca. 1-

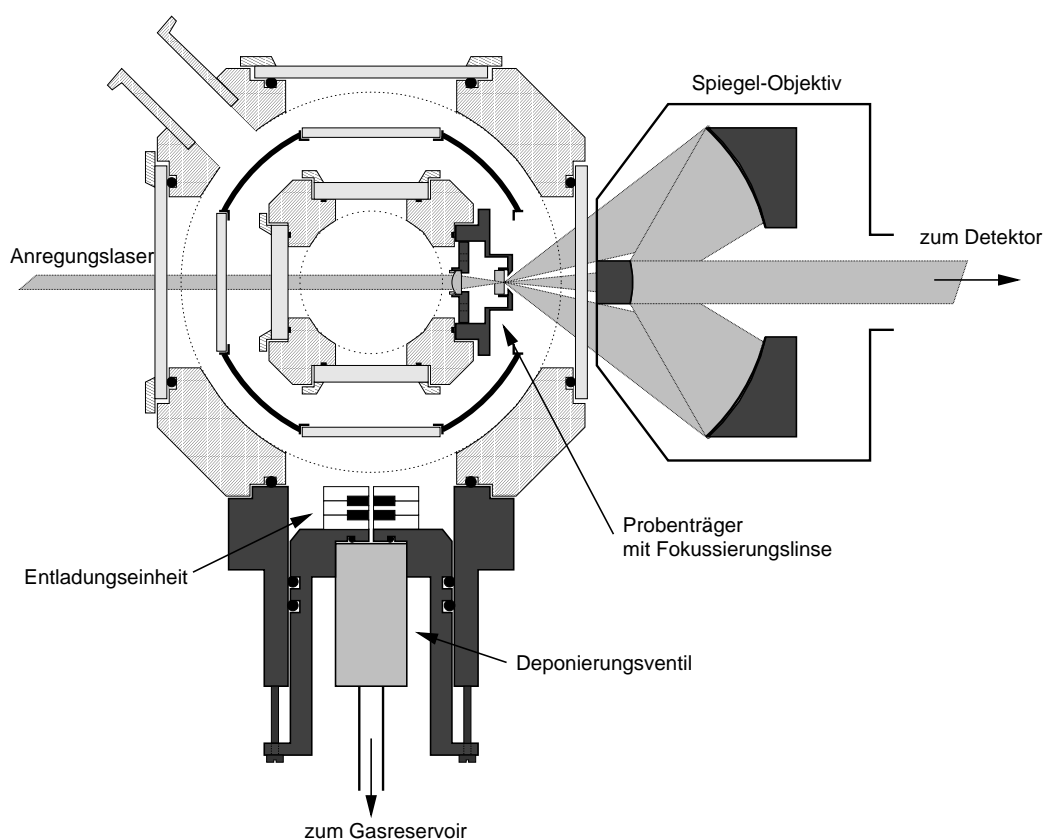


Abbildung 4.4: Strahlengang und experimenteller Aufbau am Kryostaten für Experimente mit Edelgasmatrizen.

$5\mu\text{m}$ dicken Film zu bilden. Die Flächendichte der Chromophoren war damit von der Größenordnung $10^5\mu\text{m}^{-2}$. Die Probe wurde in den Probenhalter (siehe Abbildung 4.3) eingebaut und dieser am Ende des Probenmanipulators befestigt. Mit diesem wurde die Probe in den bereits mit flüssigem Helium gefüllten Probenraum eingeführt und dadurch schnell abgekühlt. Zur Aufnahme der Breitbandspektren der Shpol'skii Matrizen wurde die Lösung in ein abgeschnittenes NMR-Röhrchen eingefüllt und dieses am Ende des Manipulators befestigt. Die Fluoreszenz wurde mit einer außerhalb des Kryostaten befestigten Linse ($f=50\text{ mm}$) senkrecht zur Richtung des Anregungsstrahls gesammelt.

Anders als Shpol'skii Matrizen können Edelgasmatrizen nicht bei Raumtemperatur präpariert werden. Sie entstehen erst durch Deponierung eines Edelgas-Probengasgemisches auf einer Kaltfläche. Aus diesem Grund wurde für die Spektroskopie in Edelgasmatrizen ein anderer optischer Aufbau verwendet. Er ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Der Kryostat wurde vom Hersteller mit einer Drehdurchführung (siehe auch Abbildung 4.1) ausgestattet, die es erlaubt, das Probenrohr zusammen mit dem Strahlungsschild gegenüber der äußeren Probenkammer zu rotieren. Für die Deponierung wird der Probenhalter auf die Seite des Deponierungsventils gedreht, das mit Hilfe eines Adapters an Stelle eines Fensters montiert wurde. Wir verwendeten ein General Valve mit Entladungseinheit. Die Technik der gepulsten Entladung zur Erzeugung von transienten Spezies wurde bereits in Kapitel 3.2.1 beschrieben. Die Matrix wird auf ein Saphirfenster deponiert, das in einen Probenhalter aus Edelstahl eingeklebt wurde¹. Der Probenhalter wird an Stelle eines Fensters montiert und mit Indium gedichtet. Er besitzt ein Innengewinde in das die Halterung einer kurzbrennweitigen (10 mm) Fokussierungslinse geschraubt werden kann. Der Abstand der Linse vom Probenfenster muss vor dem Einbau in den Kryostaten so justiert werden, dass sich der

¹Damit die Klebestelle auch bei tiefen Temperaturen vakuumdicht bleibt, müssen einige Punkte bei der Konstruktion beachtet werden.

1. Edelstahl hat einen grösseren thermischen Expansionskoeffizienten als Saphir. Damit beim Abkühlen keine Scherkräfte auftreten, wurde deshalb der Rand des Fensters als Klebestelle gewählt.
2. Da Edelstahl beim Abkühlen stärker kontrahiert als Saphir, wird beim Abkühlen ein Druck senkrecht zur Klebefläche ausgeübt, der die Dichtigkeit nicht vermindert. Dazu ist aber sicherzustellen, dass der sehr schlecht wärmeleitende Edelstahl sich beim Abkühlvorgang im thermischen Gleichgewicht mit dem Saphirfenster befindet. Aus diesem Grund wurde der Edelstahlring, in den das Fenster eingeklebt ist, so konstruiert, dass er sich im flüssigen Helium befindet. Ausserdem ist die Wandstärke minimal (0.1 mm).
3. Das Fenster wurde mit einem Teflonabstandshalter ca. 1 mm zurückgesetzt, damit thermische Spannungen durch die freie Wand ausgeglichen werden können.
4. Der Durchmesser des Fensters wurde möglichst klein gewählt (5 mm, Dicke 2 mm).
5. Als Klebstoff wurde dünnflüssiger Stycast-Epoxy verwendet, der sich bereits in Tieftemperaturanwendungen bewährt hat.

Brennpunkt an der Position der Matrix befindet. Zum Sammeln des Fluoreszenzlichts wird ein außerhalb des Kryostaten angebrachtes Spiegelobjektiv mit einer numerischen Apertur von 0,5 und einer Brennweite von 23 mm verwendet. Die geschwärzte Rückseite des kleineren, konvexen Spiegels blockiert das transmittierte Licht des Anregungslasers. Die übrige Strahlführung entspricht weitgehend der in Abbildung 4.2 gezeigten.

Entscheidend bei der Durchführung eines Einzelmolekül-Experiment ist zu aller erst das Auffinden von der Linien und dann der Nachweis, dass sie tatsächlich von einzelnen Molekülen stammen. Für den ersten Schritt muss zunächst die inhomogene Nullphononenlinie identifiziert werden, indem man ein Laseranregungsspektrum mit niedriger Auflösung (ca. $1 \text{ cm}^{-1} \equiv 30 \text{ GHz}$) aufnimmt. Leider können Spektren mit dieser Auflösung nicht auf einfache Weise mit dem Autoscan-Laser aufgenommen werden. Deshalb wurden diese Spektren „von Hand“ aufgenommen, indem die Frequenzpunkte einzeln angefahren und die jeweilige Zählrate notiert wurde. An der Frequenz des Maximums der inhomogenen Linie kann dann ein Spektrum mit hoher Auflösung (1-10 MHz) über einen Bereich von einigen zehn GHz aufgenommen werden. Dieses sollte dann entweder die getrennten Linien einzelner Moleküle oder statistische Feinstruktur zeigen. Statistische Feinstruktur unterscheidet sich dadurch von normalen Rauschen (Schrotrauschen), dass sie reproduzierbar ist. Befindet man sich in einem spektralem Bereich, in dem statistische Feinstruktur auftritt, die spektrale Dichte der einzelnen Moleküle also zu groß ist, um deren Linien trennen zu können, so kann man damit rechnen, dass man in den Flanken der inhomogenen Linie in den Bereich gelangt, in dem sich die Linien der Einzelmoleküle unterscheiden lassen.

4.3 Terrylen in n-Decan

Das System Terrylen in n-Decan wurde bereits mit konventioneller, breitbandiger Laseranregungsspektroskopie durch Palewska et. al. [120] und mittels Einzelmolekülspektroskopie von Ollikainen et. al. untersucht [121]. Unsere Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit diesen Arbeiten. Abbildung 4.5 zeigt vier Spektren, die mit unterschiedlicher Auflösung aufgenommen

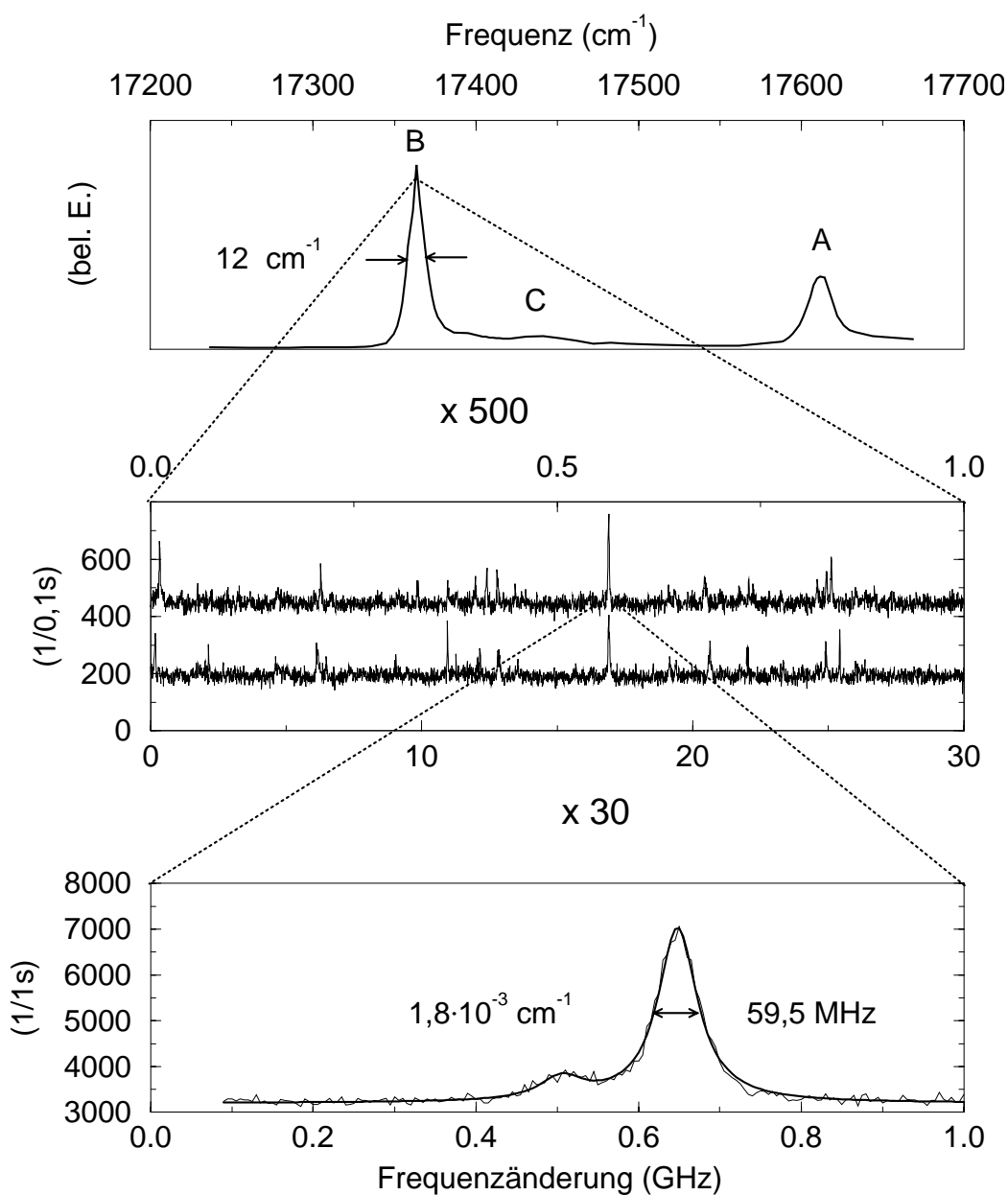


Abbildung 4.5: Vergleich von Breitband-Spektren (oben) und Einzelmolekülspektren (Mitte und unten) von Terrylen in n-Decan. Zu beachten sind die unterschiedlichen Frequenzskalen. Die Sites wurden nach [120] mit A, B und C bezeichnet. Im mittleren Fenster sind zwei nacheinander mit einer Schrittweite von 10 MHz und Sammelzeit von 0,1s/Kanal aufgenommene Spektren zu sehen. Zur leichteren Unterscheidung wurde eines der beiden um 200 cts./0,1 s nach oben verschoben. Das unterste Spektrum zeigt einen mit höherer Schrittweite (5MHz) und längerer Sammelzeit (1s/Kanal) aufgenommenen Ausschnitt. Durch Anfitzen der eingezeichneten Lorentzkurve ist die Linienbreite bestimmt worden.

wurden. Das Breibandspektrum im oberen Rahmen weist drei Sites auf die nach der Nomenklatur von [120] mit A,B und C bezeichnet wurden. Die Linien sind leicht asymmetrisch und die Halbwertsbreite der stärksten Absorption B beträgt 12 cm^{-1} . Der mittlere Rahmen enthält Ausschnitte zweier nacheinander aufgenommener hochauflösender Spektren. Die meisten Linien erscheinen in beiden Spektren an der gleichen Position. Sie stammen von einzelnen Molekülen. Ein leichte systematische Verschiebung der Peaks gegeneinander ist darauf zurückzuführen, dass die Laser-Scans nicht absolut linear und reproduzierbar sind. Absorptionen, die nur in einem der beiden Spektren zu sehen sind, stammen von Molekülen, die spektral diffundieren. Ursache der Intensitätsunterschiede der einzelnen Linien sind zum einen die unterschiedlichen Photonenflüsse innerhalb des Brennpunktes des Anregungslasers und zum anderen die Unterschiede in der relativen Orientierung der einzelnen Moleküle zum elektrischen Vektor des Anregungslasers. Im unteren Rahmen ist ein Spektrum zu sehen, das in einem kleinem spektralen Bereich mit gesteigerter Auflösung und längeren Zählintervallen aufgenommen wurde. In diesem Bereich befinden sich zwei Peaks unterschiedlicher Intensität, die sich sehr gut durch Lorentzkurven fitten lassen. Die aus diesem Fit ermittelte Linienbreite der intensiveren Absorption beträgt $59,5 \text{ MHz}$ oder $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ und ist damit um vier Größenordnungen geringer als die inhomogene Linienbreite. Ollikainen et. al. beobachteten eine breite Verteilung der Linienbreite mit einem Maximum zwischen 40 und 50 MHz . Die Linienbreiten der meisten Moleküle in unseren Messungen lagen um 50 MHz . Einige Linien waren wesentlich breiter und unsymmetrisch. Derartige Effekte können durch eine zufällige Überlappung zweier Einzelmoleküllinien oder durch eine schnellere Phasenrelaxation eines individuellen Moleküls verursacht sein. Der Grund für die höhere durchschnittliche Linienbreite unserer Messungen im Vergleich zu denen von Ollikainen et. al. liegt wahrscheinlich in der höheren Linienbreite unseres Anregungs-Lasers (5 MHz im Vergleich zu 1 MHz).

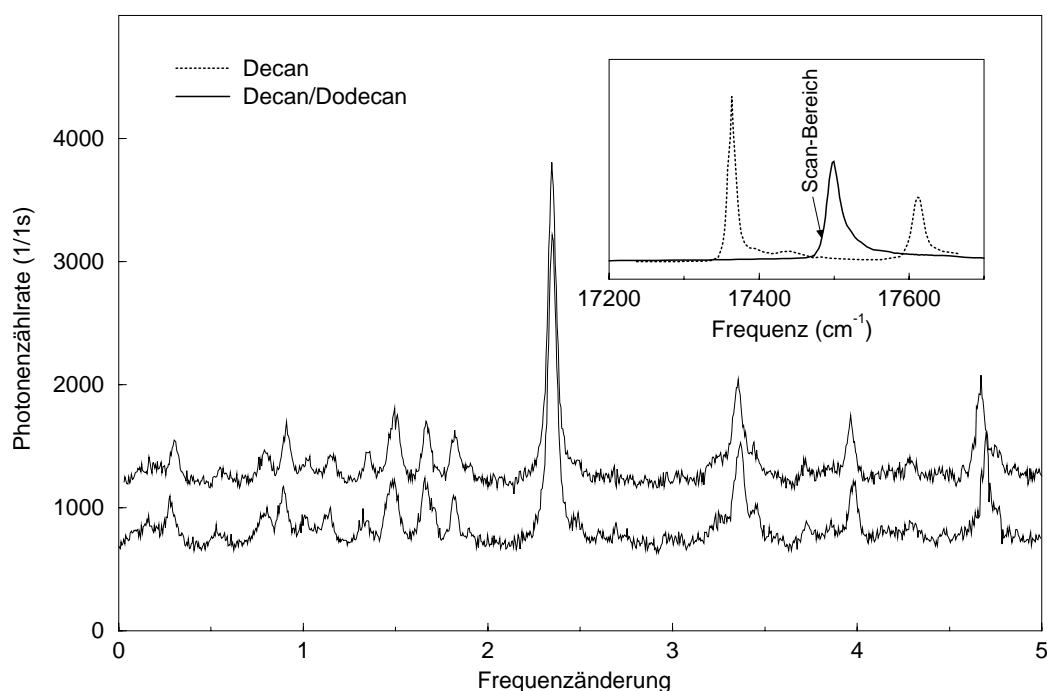


Abbildung 4.6: Zwei nacheinander aufgenommene Einzelmolekülspektren von Terrylen in einer 1/1 Mischung aus n-Decan und n-Dodecan. Eines der Spektren ist nachträglich um 500 cts./s nach oben verschoben worden. Im kleinen Fenster ist das Spektrum der inhomogenen Linie von Terrylen in der Mischung zu sehen, das Spektrum von Terrylen in reinem n-Decan wird mit einer gestrichelten Linie dargestellt. Ein Pfeil markiert den Anregungsbereich der gezeigten Einzelmolekülspektren.

4.4 Terrylen in gemischten n-Alkanen

N-Alkane haben sich als Matrixmaterialien für organische Moleküle bewährt. Üblicherweise wird das Lösungsmittel so auf das Gastmolekül abgestimmt, dass die Kettenlänge des Alkans der längsten Dimension des Moleküls entspricht. Die inhomogene Verbreiterung in diesen „Shpol’skii“ Systemen ist dann meist minimal, was sich als sehr vorteilhaft für die Analyse der vibronischen Spektren erweist. Palewska et. al. haben die Siteverteilung von Terrylen in einer Reihe von n-Alkanen untersucht [120]. Sie beobachteten, dass sich das Spektrum von Terrylen in n-Decan von den anderen n-Alkanen ($n=8, 12, 14$ und 16) in zwei Punkten charakteristisch unterscheidet. Die Frequenz des B-

Sites liegt in den anderen Alkanen jeweils nahe bei 17500 cm^{-1} , während sie in n-Decan um ca. 140 cm^{-1} rotverschoben bei 17363 cm^{-1} erscheint. Außerdem bemerkten die Autoren, dass die inhomogene Linienbreite in n-Decan geringer als in den anderen Matrizen ist. Diese Beobachtung erklärten sie damit, dass die „Längen“ von n-Decan und Terrylen am besten übereinstimmen. Mit unseren Experimenten wollten wir die Frage beantworten, inwiefern spezielle Gast-Wirt-Kombinationen mit „passenden“ Einbauplätzen Voraussetzungen für die Einzelmolekülspektroskopie sind. Dazu haben wir den Shpol'skii Charakter der n-Decan-Matrix dadurch gezielt zerstört, dass wir eine Mischung aus n-Decan und n-Dodecan als Matrixmaterial verwendeten.

Im Fenster von Abbildung 4.6 wird das Breitbandspektrum in der gemischten Matrix mit denen in reinem n-Decan verglichen. Interessanterweise wird die Absorption in der gemischten Matrix ähnlich wie in den n-Alkanen mit $n=8, 12, 14$ und 16 zu einer Frequenz bei 17500 cm^{-1} hin verschoben. In der Abbildung sind außerdem zwei nacheinander aufgenommene hochauflösende Spektren zu sehen. Das Signal-Rausch-Verhältnis entspricht im wesentlichen dem von Terrylen in reinem n-Decan. Alle Linien im aufgenommenen Bereich sind außerdem spektral stabil. Es wird allgemein angenommen, dass die reinen n-Alkane durch schnelles Abkühlen eine mikrokristalline Phase bilden. Über die Struktur von n-Alkan-Mischungen nach schnellem Abkühlen ist bis jetzt noch wenig bekannt. Sie wäre von großem Interesse, da bisherige Versuche Einzelmolekülspektren in der glasartigen Phase von Benzophenon aufzunehmen, gescheitert sind [122].

In einem kurzem Experiment wurde eine weitere gemischte Matrix, n-Decan/n-Nonan (50/50) untersucht. Dies erschien uns deshalb interessant, da bisher keine Daten über Terrylen in Shpol'skii-Matrizen ungerader Alkane bekannt sind. Auch in diesem System konnten wir die Linien einzelner Moleküle beobachten. Ihre Linienbreite lag wie in den anderen Experimenten bei ca. 50 MHz.

4.5 Zusammenfassung der Experimente in Sh-pol'skii Matrizen

Wir konnten die Absorptionslinien einzelner Terrylen-Moleküle sowohl in reinem n-Decan und in Mischungen von n-Decan mit n-Dodecan und n-Nonan aufnehmen. Die Linienbreiten der Nullphononenlinien waren in allen drei Matrizen ähnlich und betragen ca. 50 MHz. Daraus lässt sich schließen, dass eine gut ausgebildete kristalline Struktur mit definierten Einbaulagen keine notwendige Voraussetzung für die Einzelmolekülspektroskopie ist.

4.6 Ausblick: Einzelmolekülspektroskopie in Edelgasmatrizen

Seit den ersten Berichten über gelungene EMS-Experimente am System Pentacen in p-Terphenyl sind eine Reihe von Gast-Wirt-Systemen mit der Methode untersucht worden. Von besonderem Interesse ist der Einfluss des Matrixmaterials, da die Verteilung der EM-Linien und deren Breite sehr empfindlich auf die Struktur und Dynamik des Festkörpers ist.

Dotierte Edelgasmatrizen erscheinen in vielerlei Hinsicht als ideales Modellsystem zur Untersuchung von Festkörpereigenschaften mit EMS. Im Vergleich zu Polymeren oder organischen Kristallen lassen sich die Eigenschaften von Edelgasfestkörpern wesentlich einfacher rechnerisch simulieren, da ihre Bausteine sphärisch und die Wechselwirkungspotentiale bekannt sind. Die ersten Einzelmolekülspektren in Edelgasmatrizen wurden von Dibenzanthrenen in Krypton- und Xenon-Matrizen aufgenommen [123]. In der „klassischen“ Matrixisolationsspektroskopie werden Edelgasmatrizen in erster Linie zur spektroskopischen Untersuchung von Radikalen oder molekularen Ionen verwendet. Viele dieser reaktiven Spezies haben wegen ihrer nicht abgeschlossenen Elektronenschalen starke elektronische Übergänge im sichtbaren Bereich. Unsere Gruppe ist besonders an der Untersuchung molekularer Ionen in Edelgasmatrizen mit EMS-Methoden interessiert.

Matrixisolationsspektroskopie in festen Edelgasen, besonders in Neon, ist

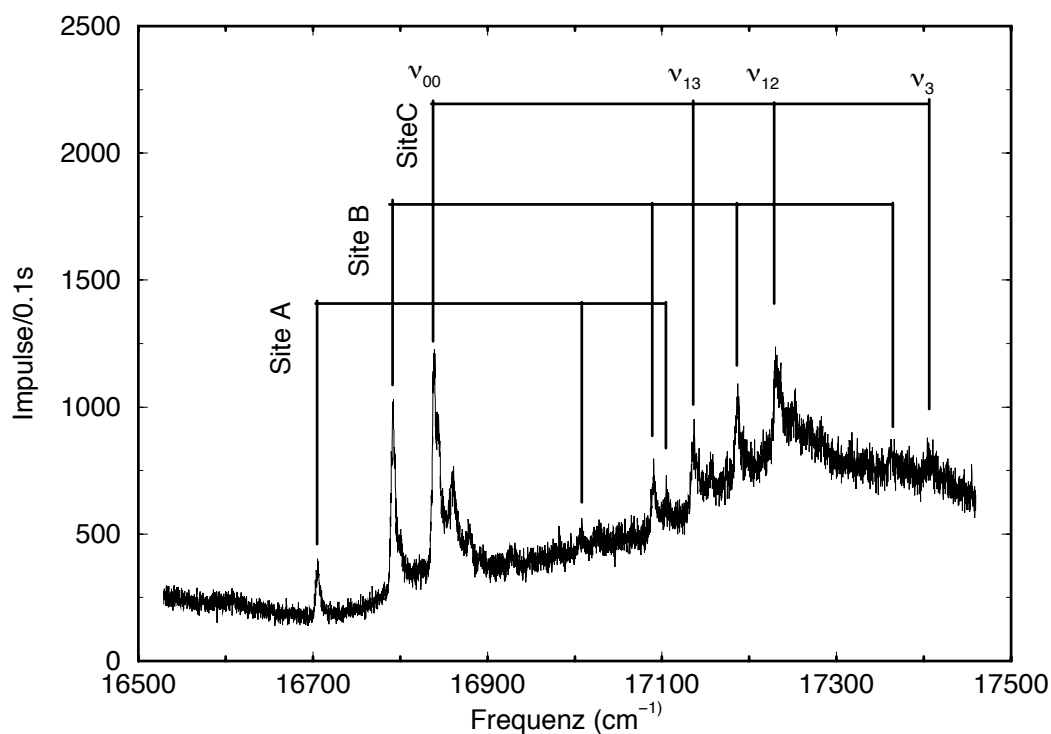


Abbildung 4.7: Laseranregungsspektrum des *sym* - $C_6Cl_3F_3^+$ -Ions in einer Neonmatrix bei 2K im Badkryostaten. Die Leistung des Anregungslasers lag bei ca. $2\mu W$. das Fluoreszenzsignal wurde mit Photonenzählelektronik aufgenommen.

eine der wichtigsten Methoden der Spektroskopie molekularer Ionen [124]. Diese können entweder *in situ* durch Photolyse oder kurz vor der Deponierung in einem Plasma oder wiederum durch Photoionisation erzeugt werden. Bisher konnten nur einige wenige Anionen in Edelgasmatrizen beobachtet werden, die meisten der bisher in Edelgasmatrizen untersuchten geladenen Spezies sind Kationen. Es wird jedoch allgemein angenommen, dass die gesamte Matrix annähernd neutral ist und zu jedem Ion ein Gegenion existiert. Die Ladungsverteilung in der lokalen Umgebung eines isolierten Kations sollte einen Einfluss auf dessen Spektrum haben. Mit der Einzelmolekülspektroskopie könnten solche Verschiebungen mit bis zu ungefähr tausendmal höherer Empfindlichkeit als mit konventionellen Methoden, selektiv für ein bestimmtes Ion, nachgewiesen werden.

Eine Klasse molekularer Ionen, die für derartige Experimente sehr gut geeignet scheint sind die Kationen halogensubstituierter Benzole [124]. Die meisten haben Übergänge im sichtbaren Bereich und ein Quantenausbeute von annähernd 100%. Für unsere Versuche verwendeten wir *sym* - $C_6Cl_3F_3^+$. Es wurde bereits in Neonmatrizen spektroskopiert [125]. Dabei wurde eine Lebensdauer von 29 ns gemessen. Das entspricht einer Lebensdauererweiterung der Linie von 5 MHz. Der Ursprung des elektronischen Übergangs liegt bei 16785 cm^{-1} und damit im Bereich des Farbstoffes Rhodamin6G, der auch für die Experimente mit Terrylen verwendet wurde. Der verwendete Experimentelle Aufbau ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Um das Kation zu erzeugen wurde eine Mischung aus Neon und der Substanz des Muttermoleküls *sym* - $C_6Cl_3F_3^+$ mit der gepulsten elektrischen Entladungseinheit deponiert. Die Muttersubstanz befindet sich bei Raumtemperatur in der festen Phase und besitzt einen zu geringen Dampfdruck für die Deponierung. Das Pulver wurde deswegen in einen Quarzfinger am Probensystem gefüllt, der zusammen mit der Gasleitung bis zum Ventil auf eine Temperatur von $60\text{-}70^\circ\text{C}$ erhitzt wurde. Die Temperatur des Probenfensters während der Deponierung und der Spektroskopie war 2K. Indem wir ein Spektrum geringerer Auflösung aufnahmen, das die charakteristischen Absorptionen der ersten vibronischen Zustände des Ions zeigte, konnten wir nachweisen, dass es uns gelungen war das Ion in Neon zu isolieren (Siehe Abbildung 4.7). In hochauflösenden Spektren konnten wir jedoch keine unterscheidbaren und reproduzierbaren Linien einzelner Linien nachweisen.

Die Ursachen für das Scheitern des Experiments können sowohl im verwendeten Gast-/Wirt-System als auch im Versuchsaufbau oder -ablauf liegen. Sie werden im folgenden diskutiert, um Ansatzpunkte für künftige Experimente zu geben.

Zu den Voraussetzungen für ein geeignetes EMS-System gehören die spektrale Stabilität der Nullphononenlinien und eine geringe homogene Linienbreite, die die spektrale Separation der Linien ermöglicht. Beide Faktoren werden von der Struktur und der Dynamik des Festkörpers beeinflusst. Es ist gut vorstellbar, dass es für molekulare Ionen in Festkörpern durch Fluktuation der Ladungsverteilung im Festkörper sehr effektive Phasenrelaxationsme-

chanismen gibt, die zu einer Linienverbreiterung oder zu spektral instabilen Linien führen. Tatsächlich hat sich die Matrix, die mit der gepulsten Entladung deponiert worden war, als ein sehr dynamisches System gezeigt. Die gepulste elektrische Entladung erzeugt neben dem Ion auch Fragmente des Muttermoleküls. Nach der Deponierung konnten wir ohne jegliche Anregung Emissionen aus der Matrix messen. Ihre Intensität nahm mit der Zeit ab. Die Lumineszenz der frisch deponierten Matrix kann mehrere Ursachen haben: Phosphoreszenz aus langlebigen Atomzuständen oder Reaktionen, die durch Diffusion von Atomen, atomaren Ionen und Elektronen ermöglicht werden. Auf jeden Fall deutet sie darauf hin, dass das System im Festkörper sich nach der Deponierung in einem nicht vollständig relaxierten, glasartigen Zustand befand. Aus Thermolumineszenzstudien ist bekannt, dass in Edelgasfestkörpern sehr schwach gebundene Elektronen z. B. an Gitterfehlstellen existieren können, die sich durch Erwärmung der Matrix mobilisieren lassen [126]. Fluktuationen der lokalen elektrischen Felder durch mobile Elektronen könnten einen wesentlichen Beitrag zur homogenen Linienbreite leisten. Für künftige Experimente scheint es mir deshalb sehr wichtig, den Einfluss der Matrixqualität zu untersuchen. Es ist bekannt, dass man die Zahl Gitterfehlstellen, die Keime für schwach gebundene Elektronen und Zwei-Niveau-Systeme (TLS) bilden, durch langsamere Deponierung, eine höhere Proben temperatur während und Tempern nach der Deponierung reduzieren kann. Eine definiertere Struktur der Matrix lässt sich außerdem erzielen, wenn die Ionen nicht durch die elektrische Entladung während der Deponierung, sondern durch *in situ*-Photolyse erzeugt werden.

Weiteres Verbesserungspotential steckt derzeit noch im optischen Aufbau der Apparatur. Ein ganz entscheidender Schritt auf dem Weg zur Einzelmolekülspektroskopie ist die Trennung der Linien der einzelnen Chromophoren. In den meisten EMS-Experimenten werden die Moleküle zweifach selektiert, einmal räumlich durch Fokussierung des Anregungslasers und zum zweiten Mal im Frequenzraum durch die Auswahl des Bereichs des hochauflösenden Spektrums. Bei molekularen Ionen in Edelgasmatrizen wird die Selektion dadurch erschwert, dass man die Zahl der Chromophoren nicht kennt, da sie aus einem Vorläufermolekül in einer Reaktion mit unbekannter Ausbeute entste-

hen. Ebenfalls unbekannt ist die zu erwartende Linienbreite. Diese ist aber der entscheidende Faktor für die Selektion im Frequenzraum.

Viele EMS-Apparaturen der zweiten Generation wurden so konstruiert, dass die räumliche Selektion schon ausreicht, um die Chromophoren voneinander zu trennen. Verwendet werden dabei verschiedene Prinzipien der Lichtmikroskopie. Im Labor von Wild ist es gelungen, fluoreszierende einzelne Moleküle mit einem Mikroskopobjektiv auf einer CCD-Kamera abzubilden und damit die Dynamik mehrerer Moleküle zur gleichen Zeit zu studieren [127, 128]. In einem konfokalen Mikroskop kann durch eine zusätzliche Blende in der Bildebene das untersuchte Probenvolumen in allen drei räumlichen Dimensionen eingeschränkt werden. Mit dieser Methode konnten bereits einzelne Moleküle bei Raumtemperatur nachgewiesen werden [129, 12]. Fleury et al. konnten mit einem konfokalen Aufbau eine laterale Auflösung von 60nm erreichen und zeigen, dass die homogenen Linien von Terrylen in einer Hexadecan-Matrix nahe der Oberfläche des Quarz-Probenträgers stärker verbreitert sind [130].

Im optischen Aufbau des Edelgasmatrix-Experiments wurde bereits ein Mikroskopobjektiv zum Sammeln des Fluoreszenzlichts eingesetzt. Es ließe sich zu einem kompletten Mikroskop erweitern. Durch die gewonnene Ortsauflösung würde so der Einzelmolekül-Spektroskopie-Aufbau zu einem Einzelmolekül-Nachweisaufbau erweitern werden, der nicht mehr nur auf die Selektion durch die Frequenz des Anregungslasers baut. Selbst Chromophoren mit einer instabilen oder verbreiterten Absorption sollten sich in einem derart verbessertem Experiment untersuchen lassen.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Moleküle CuCl_2 und OCuO mit laser-induzierter Fluoreszenz- und Fouriertransformspektroskopie in verschiedenen Edelgasmatrizen untersucht. Außerdem wurde ein Experiment zur Einzelmolekülspektroskopie in Shpol'skii- und Edelgasmatrizen aufgebaut und in Betrieb genommen. Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

- CuCl_2 wurde mit Absorptions- LIF- und 3-dimensionaler Spektroskopie in Neon und Argonmatrizen untersucht. Neben dem schon in Gasphasenexperimenten beobachteten Grundzustand $X^2\Pi_g$ und dem angeregten Ladungstransferzustand $E^2\Pi_u$ bei ca. $15\,500\text{ cm}^{-1}$ besitzt das lineare zentrosymmetrische CuCl_2 fünf tiefliegende Ligandenfeldzustände. Die elektronischen Niveaus und die Vibrationsfrequenzen der Biege- und der symmetrischen Streckschwingung in den vier angeregten Ligandenfeldzustände konnten erstmals experimentell bestimmt werden. Sie sind in sehr guter Übereinstimmung mit den ab initio Rechnungen von Roos und Bauschlicher und wurden den Zuständen $A^2\Pi_{g1/2}$, $B^2\Sigma_g^+$, $C^2\Delta_{g5/2}$ und $D^2\Delta_{g3/2}$ zugeordnet.
- Das lineare zentrosymmetrische OCuO wurde in verschiedenen Edelgas- und in Stickstoffmatrizen untersucht. Drei bisher nicht charakterisierte tiefliegende Zustände und deren symmetrische Streckschwingungen konnten bestimmt werden.

Linienaufspaltungen im Absorptionsspektrum der unsymmetrischen Isotopomere $^{16}\text{O}^{63}\text{Cu}^{18}\text{O}$ und $^{16}\text{O}^{65}\text{Cu}^{18}\text{O}$ sind auf eine annähernde Entartung der symmetrischen mit der asymmetrischen Streckschwingung zurückzuführen. Im Falle unsymmetrischer Isotopensubstitution der Endatome führt dies zu einer Resonanz mit einer Mischung der beiden Streckschwingungen. Mit Hilfe von Normalkoordinatenanalysen konnten die Schwingungssysteme im angeregten und im Grundzustand vollständig beschrieben werden.

Bemerkenswerte Matrixeffekte wurden bei den OCuO Experimenten beobachtet: Auffällig war zum einen die langsame Schwingungsrelaxation im angeregten Zustand in Xenonmatrizen, die sich in den Spektren in „hot-bands“ zeigte und die Zuordnung der Übergänge wesentlich erleichterte. Zum anderen wurden das Relaxationsverhalten und die Frequenzen der Biegeschwingungen stark von der Art des Mediums beeinflusst.

- Mit der neuen Apparatur konnten Absorptionslinien einzelner Terrylenmoleküle in Shpol'skii Matrizen bei Temperaturen $\leq 1,8\text{K}$ durch Fluoreszenzanregung aufgenommen werden. Sowohl in reinem n-Decan als auch in Mischungen von n-Decan mit n-Dodecan und n-Nonan lagen die Linienbreiten der Nullphononenlinien bei ca. 50 MHz. Aus der guten Qualität der Spektren in gemischten Matrizen, lässt sich schließen, dass eine gut ausgebildete kristalline Struktur mit definierten Einbaulagen keine notwendige Voraussetzung für die Einzelmolekülspektroskopie ist.
- Mit einigen Veränderungen gegenüber dem Aufbau für Shpol'skii Matrizen, kann die Apparatur benutzt werden um hochempfindliche Laseranregungsspektren in Edelgasmatrizen bei 1,8K aufzunehmen. In den Versuchen mit dem *sym* – $\text{C}_6\text{Cl}_3\text{F}_3^+$ -Ion ist es noch nicht gelungen, die homogenen Linien einzelner Ionen aufzunehmen. In Kapitel 2.2 werden einige Verbesserungen, die sich vor allem auf die Probenpräparation und den Aufbau der Optik beziehen, vorgeschlagen.

Ein Ziel des Aufbaus des EMS-Experiments ist die Spektroskopie einzelner molekularer Kationen in Neonmatrizen. Obwohl man davon ausgehen kann,

dass Edelgasmatrizen als ganzes elektrisch neutral sind, sind bisher nur wenige isolierte Anionen direkt beobachtet worden. Die Verteilung, Stabilität und Breite der Linien einzelner Kationen werden sehr empfindlich auf die Lage und Dynamik der Ladungen in den individuellen Umgebungen der Ionen sein. Vor diesem Hintergrund sollten sich durch die Einzel-Ion-Spektroskopie Fragen nach der Ladungstrennung und -speicherung in Edelgasfestkörpern beantworten lassen. Derzeit werden im Matrixlabor des Instituts zwei weitere experimentelle Ansätze verfolgt, die sich mit der Spektroskopie molekularer Ionen und anderer Ladungsträger in Edelgasfestkörpern beschäftigen.

Martin Lorenz hat die Matrixapparatur um eine Ionenquelle mit Massenselektion erweitert [131]. Mit ihr werden sich ionendotierte Matrizen mit einer wesentlich definierteren Zusammensetzung als mit bisher verwendeten Quellen herstellen lassen.

Eine weitere interessante Technik hat Prof. Elena Savchenko bei uns eingeführt. Sie arbeitet auf dem Gebiet der Spektroskopie intrinsischer Ionen in Edelgasmatrizen. In Experimenten zur Spektroskopie des Xe_2^+ -Ions in Argon- und Xenonmatrizen haben wir die erstmals in unserem Labor die Intensität der Thermolumineszenz in Abhängigkeit von der Temperatur aufgenommen [132]. Bei Erwärmung von Matrizen können Elektronen, die, z. B. an Gitterdefekten, schwach lokal gebunden sind, mobilisiert werden und mit positiven Ladungsträgern rekombinieren. In den Thermolumineszenzspektren treten Stufen und Maxima bei Temperaturen, die für die Art der Matrix und Stabilisierung der Elektronen typisch sind auf. Bei den ersten Experimenten mit Neonmatrizen am Helium-Badkryostaten konnten wir mit unserem empfindlichen Photomultiplier sowohl kurz nach der Deponierung als auch während des Auftauens Fluoreszenz beobachten. Die Thermolumineszenz in festem Neon ist derzeit noch nicht gut untersucht. Für derartige Studien ist der Helium-Badkryostat sehr gut geeignet, da sich in ihm Matrizen bei sehr niedrigen Temperaturen ($T < 2\text{K}$) deponieren lassen und er mit einem hochempfindlichem Detektionssystem verbunden ist.

Kapitel 6

Publikationsliste

1. G. Schallmoser, B. E. Wurfel, A. Thoma, N. Caspary und V. E. Bondybey. „FTIR absorption spectra of ClCS in an argon matrix.” *Chem. Phys. Lett.*, 201 (5,6): 528, 1992.
2. N. Caspary, B. E. Wurfel, A. Thoma, G. Schallmoser und V. E. Bondybey. „Infrared identification of the FCS radical in an argon matrix.” *Chem. Phys. Lett.*, 212 (4,3): 329, 1993.
3. A. Thoma, N. Caspary, B. E. Wurfel und V. E. Bondybey. „Visible absorption and fluorescence of AlC, $B^4\Sigma \leftrightarrow X^4\Sigma^-$, in solid argon.” *J. Chem. Phys.*, 98 (11): 8458, 1993.
4. B. E. Wurfel, N. Caspary, J. Agreiter, A. Thoma, A. M. Smith und V. E. Bondybey. „Medium effects on weakly-bound complexes: Xe-CN in solid rare gases.” *J. Chim. Phys.* 92 (2): 351, 1995.
5. M. Lorenz, N. Caspary, W. Foeller, J. Agreiter, A. M. Smith und V. E. Bondybey. „Electronic structure of triatomic copper(II) chloride.” *Mol. Phys.* 91(3): 483, 1997.
6. N. Caspary, B. E. Wurfel, A. M. Smith und V. E. Bondybey. „Nonradiative processes and infrared emission in matrix isolated ND.” *Chem. Phys.* 220: 241, 1997.

7. N. Caspary, V. Palm, K. K. Rebane und V. E. Bondybey. „Single molecule spectroscopy of terrylene in *n*-alkane mixtures.” *Chem. Phys. Lett.*, 283: 345, 1998.
8. M. Lorenz, J. Agreiter, N. Caspary und V. E. Bondybey. „Relaxation and vibrational fluorescence of WO in solid neon.” *Chem. Phys. Lett.*, 291:291, 1998.
9. E. V. Savchenko, N. Caspary, A. Lammers und V. E. Bondybey. „Spectroscopy of ionic centers in solid xenon.” *J. Low. Temp. Phys.* 111: 693, 1998.
10. O. N. Grigorashchenko, E. V. Savchenko, O. M. Sokolov, J. Agreiter, N. Caspary, A. Lammers und V. E. Bondybey. „Spectra of xenon molecular ions in rare gas matrices.” *J. Mol. Struct.* 481:523, 1999.
11. E. V. Savchenko, O. N. Grigorashchenko, O. M. Sokolov, J. Agreiter, N. Caspary, A. Lammers und V. E. Bondybey. „Radiative electronic transitions of rare gas molecular ions in cryomatrices.” *J. Electron.Spectrosc. and Rel. Phenom.* 101-103, 377-381 (1999).
12. O. N. Grigorashchenko, O. M. Sokolv, E. V. Savchenko, J. Agreiter, N. Caspary, A. Lammers und V. E. Bondybey. „Intrinsic ionic centers in solid Xe.” *J. of Radiative Effects and Defects in Solids* 149, 197-202(1999).
13. N. Caspary, E.V. Savchenko, A. Thoma, A. Lammers and V.E.Bondybey. „Optical Spectra of CuO₂ and Matrix Effect upon its Structure.” *Low Temp. Phys.* 26, 1001-1010 (2000).

Literaturverzeichnis

- [1] E. V. Shpol'skii. *Sov. Phys.-Usp. (Engl.)*, 2:372, 1960.
- [2] E. V. Shpol'skii and R. I. Personov. *Opt. Spectrosc. (UDSSR)(Engl.)*, 8(172), 1960.
- [3] E. V. Shpol'skii. *Sov. Phys.-Usp. (Engl.)*, 3:372, 1960.
- [4] Marilyn E. Jacox. *J. Mol. Spectr.*, 113:286, 1985.
- [5] Marilyn E. Jacox. *J. Mol. Struc.*, 157:43, 1987.
- [6] Marilyn E. Jacox. *Chem. Phys.*, 189:149, 1994.
- [7] Marilyn E. Jacox. NIST standard reference database number 69. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, März 1998.
- [8] H. Jodl. Solid-state aspects of matrices. In L. Andrews and M. Moskovits, editors, *Chemistry and Physics of Matrix-Isolated Species*, page 343. Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [9] M. Ovchinnikov and M. A. Apkarian. *J. Chem. Phys.*, 1998.
- [10] B. L. Grigorenko, A. V. Nemukhin, and N. V. Ozhegova. *Chem. Phys. Lett.*, 1998.
- [11] W. E. Moerner, R. M. Dickson, and D. J. Norris. *Adv. At., Mol., Opt. Sc.*, 38:193, 1997.
- [12] Th. Basché, W. E. Moerner, M. Orrit, and U. P. Wild, editors. *Single-molecule optical detection, imaging and spectroscopy*. VCH, 1996.

- [13] Andreas Lammers. Fourier-Transform-Spektroskopie von Tl und CuO₂ in Edelgasmatrizen. Diplomarbeit. Master's thesis, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität München, 1994.
- [14] B. Meyer. *Low Temperature Spectroscopy*. Elsevier, 1971.
- [15] G. N. Lewis and D. Lipkin. *J. Amer. Chem. Soc.*, 64:2801, 1942.
- [16] I. Norman and G. Porter. *Nature*, 174:508, 1954.
- [17] E. Whittle, D. A. Dows, and G. C. Pimentel. *J. Chem. Phys.*, 22:1943, 1954.
- [18] R. N. Perutz. *Chem. Rev.*, 85(2):77, 1985.
- [19] L. Andrews and M. Moskovits, editors. *Chemistry and Physics of Matrix-Isolated Species*. North Holland, Amsterdam, 1989.
- [20] P. C. Engelking. *Chem. Rev.*, 1991.
- [21] A. Thoma, B. E. Wurfel, R. Schlachta, G. M. Lask, and V. E. Bondybey. *J. Phys. Chem.*, 96:7231, 1992.
- [22] T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers, and R. J. Smalley. *J. Chem. Phys.*, 74:6511, 1981.
- [23] V. E. Bondybey and J. H. English. *J. Chem. Phys.*, 74(6978), 1981.
- [24] L. A. Heimbrook, M. Rasanen, and V. E. Bondybey. *J. Phys. Chem.*, 91:2468, 1987.
- [25] V. E. Bondybey, A. M. Smith, and J. Agreiter. *Chem. Rev.*, 96:2113, 1996.
- [26] R. J. H. Clark and R. E. Hester, editors. *Spectroscopy of Matrix-Isolated Species*. John Wiley & Sons, Chichester, NY, 1989.
- [27] E. V. Shpol'skii, A. A. Il'ina, and L. A. Klimova. *Dokl. Akad. Nauk. SSR*, 87:935, 1952.

- [28] I. Kozin, C. Gooijer, and N. H. Velthorst. *Anal. Chim. Acta*, 333(3):193, 1996.
- [29] T. Plakhotnik, W. E. Moerner, T. Irngartinger, and U. P. Wild. *Chimia*, 48:31, 1994.
- [30] K. K. Rebane. *Chem. Phys.*, 189:139, 1994.
- [31] K. K. Rebane. *Impurity Spectra of Solids*. Plenum Press, New York-London, 1970.
- [32] W. E. Moerner, T. Plakhotnik, T. Irngartinger, U. P. Wild, D. W. Pohl, and B. Hecht. *Phys. Rev. Lett.*, 73(20):2764, 1994.
- [33] M. Orrit, J. Bernard, and R. I. Personov. *J. Phys. Chem.*, 97:10256, 1993.
- [34] J. L. Skinner and W. E. Moerner. *J. Phys. Chem.*, 100:13251, 1996.
- [35] R. Brown and M. Orrit. In Th. Basché, W. E. Moerner, M. Orrit, and U. P. Wild, editors, *Single-Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy*, page 109. VCH, Weinheim, 1996.
- [36] J. L. Skinner. In Th. Basché, W. E. Moerner, M. Orrit, and U. P. Wild, editors, *Single-Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy*, page 143. VCH, Weinheim, 1996.
- [37] H. E. Hallam, editor. *Vibrational Spectroscopy of Trapped Species: Infrared and Raman Studies of Matrix-Isolated Molecules, Radicals and Ions*, chapter 4.3. Rotational shift. John Wiley, London, 1973.
- [38] G. Schallmoser, A. Thoma, B. E. Wurfel, and V. E. Bondybey. *Chem. Phys. Lett.*, 219:101, 1994.
- [39] N. Caspary, B. E. Wurfel, A. M. Smith, and V. E. Bondybey. *Chem. Phys.*, 220:241, 1997.
- [40] V. E. Bondybey and L. E. Brus. *Adv. Chem. Phys.*, 41:269, 1980.

- [41] V. E. Bondybey. *J. Chem. Phys.*, 65(6):2296, 1976.
- [42] G. M. Lask. *Erzeugung und spektroskopische Charakterisierung transien-ter Moleküle*. PhD thesis, Technische Universität München, 1994.
- [43] G. M. Lask, J. Agreiter, R. Schlachta, and V. E. Bondybey. *Chem. Phys. Lett.*, 31:1993, 205.
- [44] B. E. Wurfel, G. Schallmoser, G. M. Lask, J. Agreiter, A. Thoma, R. Schlachta, and V. E. Bondybey. *Chem. Phys.*, 174:255, 1993.
- [45] M. Lorenz, J. Agreiter, N. Caspary, and V. E. Bondybey. *Chem. Phys. Lett.*, 291:291, 1998.
- [46] V. E. Bondybey. Time-resolved laser-induced fluorescence studies of the spectroscopy and dynamics of matrix-isolated molecules. In L. Andrews and M. Moskovits, editors, *Chemistry and Physics of Matrix-Isolated Species*, page 107. Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [47] J. Friedrich and D. Haarer. *Angew. Chem.*, 96:96, 1984.
- [48] R. I. Personov, E. I. Al'shits, and L. A. Bykovskaja. *Opt. Comm.*, 6:169, 1972.
- [49] A. Thoma. *Spektroskopische Charakterisierung freier Radikale in Edelgasmatrizen*. PhD thesis, Technische Universität München, 1994.
- [50] W. Demtröder. *Laserspektroskopie*. Springer, Berlin, 1993.
- [51] N. A. Kurnit, I. D. Abella, and S. R. Hartmann. *Phys. Rev. Lett.*, 13:567, 1964.
- [52] B. M. Kharlamov, R. I. Personov, and L. A. Bykovskaya. *Opt. Comm.*, 12(2):191, 1974.
- [53] A. Ghorokovskii, R. K. Kaarli, and L. A. Rebane. *JETP Lett.*, 1974.
- [54] B. Plagemann, F. R. Graf, S. B. Altner, A. Renn, and U. P. Wild. *Appl. Phys. B.*, 66(1):67, 1998.

- [55] W. E. Moerner and L. Kador. *Phys. Rev. Lett.*, 62(21):2535, 1989.
- [56] M. Orrit and J. Bernard. *Phys. Rev. Lett.*, 65(21):2716, 1990.
- [57] M. Z. Zgierski A. B. Myers, P. Tchénio and W. E. Moerner. *J. Phys. Chem.*, 98(41):10377, 1994.
- [58] M. Pirotta, F. Güttler, H. Gygax, A. Renn, and U. P. Wild. *Chem. Phys. Lett.*, 208:379, 1993.
- [59] U. P. Wild, F. Güttler, M. Pirotta, and A. Renn. *Chem. Phys. Lett.*, 193:451, 1992.
- [60] J. Wrachtrup, C. v. Borczyskowski, J. Bernard, M. Orrit, and R. Brown. *Nature*, 363:244, 1993.
- [61] J. Köhler, J. A. J. M. Disselhorst, M. C. J. M. Donckers, E. J. J. Groenen, J. Schmidt, and W. E. Moerner. *Nature*, 363:1561, 1993.
- [62] M. Croci, H. J. Müschenborn, F. Güttler, A. Renn, and U. P. Wild. *Chem. Phys. Lett.*, 212:71, 1993.
- [63] D. J. Norris, M. Kuwata-Gonokami, and W. E. Moerner. *Appl. Phys. Lett.*, 71(3):297, 1997.
- [64] Th. Basché, W. E. Moerner, M. Orrit, and H. Talon. *Phys. Rev. Lett.*, 69(10):1516, 1992.
- [65] J. Bernard, L. Fleury, H. Talon, and M. Orrit. *J. Chem. Phys.*, 98(2):1422, 1993.
- [66] Th. Basché, S. Kummer, and C. Bräuchle. *Nature*, 373:132, 1995.
- [67] M. Orrit, J. Bernard, and R. I. Personov. *J. Phys. Chem.*, 97:10256, 1993.
- [68] Th. Basché and W. E. Moerner. *Nature*, 355:335, 1992.
- [69] F. Kulzer, S. Kummer, R. Matzke, C. Bräuchle, and Th. Basché. *Nature*, 387:688, 1997.

- [70] B. Dick. *Chemie in unserer Zeit*, 31(5):251, 1997.
- [71] C. W. Bauschlicher Jr. and B. O. Roos. *J. Chem. Phys.*, 91(8):4785, 1989.
- [72] B. E. Wurfel, A. Thoma, G. Schallmoser, A. Lammers, and V. E. Bondybey. *Chem. Phys. Lett.*, 100(11):8003, 1994.
- [73] A. Thoma, N. Caspary, B. E. Wurfel, and V. E. Bondybey. *J. Chem. Phys.*, 98(11):8458, 1993.
- [74] Richard Schlachta. *Erzeugung von reaktiven Spezies mittels elektrischer Entladung im Ultraschallstrahl und deren spektroskopische Charakterisierung*. PhD thesis, Technische Universität München, 1992.
- [75] Wolfgang Foeller. Matrixisolationsspektroskopie: Die elektronische Struktur von CuCl_2 ; Konzeption, Planung und Aufbau eines Experiments der Einzelmolekülspektroskopie. Master's thesis, Technische Universität München, 1996.
- [76] Günter Schallmoser. Fourier-Transform-Spektroskopie von CN, ClCS und NC_4N in Edelgasmatrizen. Master's thesis, Technische Universität München, 1993.
- [77] P.J. Turner erweitert von A. Lammers, G. Schallmoser und A. Thoma. xmgr v3.01.
- [78] T. Williams, Pixar Corporation, and Colin Kelley. Gnuplot.
- [79] Jet Propulsion Laboratory, NASA. Linkwinds v2.3.
- [80] L. Hedberg and I. M. Mills. Asym20, a program for force constant and normal coordinate analysis.
- [81] T.-K. Ha and M. T. Nguyen. *J. Phys. Chem.*, 89(26):5569, 1985.
- [82] Y. Mochizuki, K. Tanaka, and H. Kashiwagi. *Chem. Phys.*, 151:11, 1991.

- [83] K. Deng, J. Yang, L. Yuan, and Q. Zhu. *J. Chem. Phys.*, 111(4):1477, 1999.
- [84] G. V. Chertihin, L. Andrews, and C. W. Bauschlicher Jr. *J. Phys. Chem. A*, 101:4026, 1997.
- [85] V. E. Bondybey and J. H. English. *J. Phys. Chem.*, 88(11):2247, 1983.
- [86] Hongbin Wu, Sunil R. Desai, and Lai-Sheng Wang. *J. Chem. Phys.*, 103(10):4363, 1995.
- [87] Hongbin Wu, Sunil.R. Desai, and Lai-Sheng Wang. *J. Phys. Chem. A*, 101(11):2103, 1997.
- [88] J. T. Hougen, G. E. Leroi, and T. C. James. *J. Chem. Phys.*, 34(5):1670, 1961.
- [89] G. E. Leroi, T. C. James, J. T. Hougen, and W. Klemperer. *J. Chem. Phys.*, 36(11):2879, 1962.
- [90] C. W. DeKock and D. M. Gruen. *J. Chem. Phys.*, 44(12):4387, 1966.
- [91] C. W. DeKock and D. M. Gruen. *J. Chem. Phys.*, 49(10):4521, 1968.
- [92] S. Yoshida, K. Shimizu, T Sawano, T. Tokuda, and T Fujioka. *Appl. Phys. Lett.*, 54(24):2400, 1989.
- [93] R. Huang, R. Zhang, and R. N. Zare. *Chem. Phys. Lett.*, 170(5,6):437, 1990.
- [94] A.J. Bouvier, R. Bacis, J. Bonnet, S. Churassy, P. Crozet, B. Erba, J.B. Koffend, J. Lammare, M. Lamrini, D. Pigache, and A.J. Ross. *Chem. Phys. Lett.*, 184:133, 1991.
- [95] T. Tokuda, N. Fujii, S. Yoshida, K. Shimizu, and I. Tanaka. *Chem. Phys. Lett.*, 174:385, 1990.
- [96] M. P. Barnes, R. T. Carter, N. M. Lakin, and J. M. Brown. *Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89(17):3205, 1993.

- [97] A. J. Ross, R. Bacis, A. J. Bouvier, S. Churassy, J. C. Coste, P. Crozet, and I. Russier. *J. Mol. Spectr.*, 158:27–39, 1993.
- [98] P. Crozet, J. C. Coste, R. Bacis, A. J. Bouvier, S. Churassy, and A. J. Ross. *Chem. Phys.*, 178:505–514, 1993.
- [99] P. Crozet, A.J. Ross, R. Bacis, M. P. Barnes, and J. M. Brown. *J. Mol. Spectr.*, 172:43–56, 1995.
- [100] A. J. Bouvier, E. Bosch, and A. Bouvier. *Chem. Phys.*, 202:139–147, 1996.
- [101] A. J. Ross, P. Crozet, R. Bacis, S. Churassy, B. Erba, S. H. Ashworth, N.M. Lakin, M. R. Wickham, M. R. Beattie, and J. M. Brown. *J. Mol. Spectr.*, 177:134, 1996.
- [102] M. Lorenz, N. Caspary, W. Foeller, J. Agreiter, A. M. Smith-Gicklhorn, and V.E. Bondybey. *Mol. Phys.*, 91(3):483, 1997.
- [103] Gerhard Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure. III. Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*. D. Van Nostrand, Princeton, New Jersey, 1950.
- [104] J. S. Shirk and A. M. Bass. *J. Chem. Phys.*, 52(4):1894, 1970.
- [105] M. J. Griffiths and R. D. Barrow. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 73:943, 1977.
- [106] H. M. Rojhantalab, L. Allamandola, and J. Nibler. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 82:107, 1978.
- [107] D. E. Tevault. Laser-induced emission spectrum of CuO₂ in argon matrices. *J. Chem. Phys.*, 76(6):1859, 1982.
- [108] A. Thoma, G. Schallmoser, A. M. Smith, B. E. Wurfel, and V. E. Bondybey. *J. Chem. Phys.*, 100:5387, 1994.
- [109] B. E. Wurfel, N. Caspary, J. Agreiter, A. Thoma, A. M. Smith, and V. E. Bondybey. *J. Chim. Phys.*, 92(351), 1995.

- [110] Gerhard Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure. II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. D. Van Nostrand, Princeton, New Jersey, 1945.
- [111] E. Fermi. *Z. Physik*, 71:250, 1931.
- [112] Marilyn E. Jacox. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 13:945, 1984.
- [113] Marilyn E. Jacox. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17:269, 1988.
- [114] Marilyn E. Jacox. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 19:1387, 1990.
- [115] W. E. Moerner and Th. Basché. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32(4):457, 93.
- [116] L. Kador. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 189(11):2102, 1995.
- [117] M. Orrit, J. Bernard, R. Brown, and B. Lounis. In E. Wolf, editor, *Progress in optics XXXV*, pages 61–144. Elsevier, 1996.
- [118] T. Plakhotnik, D. Walser, A. Renn, and Urs P. Wild. *Annu.Rev.Phys.Chem.*, 48(1997):181, 1997.
- [119] Nico Caspary, Viktor Palm, Karl K. Rebane, and Vladimir E. Bondybey. *Chem. Phys. Lett.*, 283:345, 1998.
- [120] K. Palewska, J. Lipinski, J. Sworakowski, J. Sepiol, H. Gygax, E. C. Meister, and U. P. Wild. *J. Phys. Chem.*, 99(46):16835, 1995.
- [121] O. Ollikainen, V. Palm, and K. Rebane. *Proc. Estonian Acad. Sci. Phys. Math.*, 46:273, 1997.
- [122] M. Croci, V. Palm, and Urs P. Wild. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 283:137, 1996.
- [123] J. Sepiol, A. Starukhin, R. Kolos, T. Latychevskaia, J. Jasny, A. Renn, and U. P. Wild. *Chem. Phys. Lett.*, 311:29, 1999.

- [124] V. E. Bondybey and T. A. Miller. Vibronic spectroscopy and photo-physics of molecular ions in low temperature matrices. In T. A. Miller and V. E. Bondybey, editors, *Molecular Ions: Spectroscopy, Structure and Chemistry*, page 125. North-Holland, Amsterdam, 1983.
- [125] V. E. Bondybey. *J. Chem. Phys.*, 71(9):3586, 1979.
- [126] E. V. Savchenko, A. N. Ogurtsov, S. A. Gubin, and O. N. Grigorashenko. In M. Schreiber, editor, *Excitonic Processes in Condensed Matter*, page 207. Dresden University Press, 1996.
- [127] W. E. Moerner, T. Plakhotnik, T. Irngartinger, M. Croci, V. Palm, and U. P. Wild. *J. Phys. Chem.*, 98(30):7382, 1994.
- [128] J. Jasny, J. Sepiol, T. Irngartinger, M. Traber, A. Renn, and U. P. Wild. *Rev. Sci. Instr.*, 67(4):1425, 1996.
- [129] S. Nie, D. T. Chiu, and R. N. Zare. *Science*, 266:1018, 1994.
- [130] L. Fleury, A. Gruber, A. Dräbenstedt, J. Wrachtrup, and C. von Borzyskowski. *J. Phys. Chem. B*, 101:7933, 1997.
- [131] M. Lorenz. *Matrix-Isolation Spectroscopy of Mass-Selected Ions*. PhD thesis, Technische Universität München, 2000.
- [132] E. V. Savchenko, N. Caspary, A. Lammers, and V. E. Bondybey. *J. Low. Temp. Phys.*, 111(3,4):693, 1998.

Dank

Diese Arbeit ist meinen Eltern gewidmet, die mit ihrer Liebe, ihrem Vertrauen in mich und mit ihrer Förderung die Grundlage für meinen Werdegang gelegt haben.

Sie wäre nicht zustande gekommen, hätte ich nicht Unterstützung von so vielen Seiten erhalten. Ich möchte diese Stelle nutzen um mich herzlich zu bedanken.

Zu allererst natürlich bei Prof. Bondybey. Vor allem dafür, dass er es geschafft hat, an seinem Institut eine offene, internationale Atmosphäre zu schaffen, in der Forschung großen Spaß gemacht hat. Er hat uns äußerst interessante Themengebiete erschlossen und unserer Arbeit mit seinen Ratschlägen immer wieder den entscheidenden „Dreh“ gegeben.

Dann natürlich bei allen Diplomanten, Doktoranden, Postdocs und Gastwissenschaftlern des Matrixlabors. Vielen Dank, Andreas, Alice, Brent, Elena, Jürgen, Martin, Toni, Viktor und Wolfgang. Besonderen Anteil am Gelingen der Experimente haben Brent Wurfel, Wolfgang Foeller, Andreas Lamers und Viktor Palm. Brent Wurfel hat mich während meiner Diplomarbeit und der ersten Jahre der Doktorarbeit betreut. Mit ihm und dem damaligen Diplomanden Wolfgang Foeller wurden die Grundsteine des Einzelmolekülexperiments gelegt. Andreas hat neben seiner eigenen Arbeit das Rechnersystem des Instituts in vorbildlicher Weise gewartet und ausgebaut. Seine Expertise, Geduld und Hilfsbereitschaft waren wirklich außergewöhnlich. Viktors Know How und Einsatzbereitschaft waren mitentscheidend für den Erfolg der ersten Einzelmolekülexperimente in unserem Labor. Alice Smith möchte ich ganz herzlich dafür danken, dass sie sich sehr kurzfristig Zeit nahm, meine Arbeit gegenzulesen.

Bei allen, die unsere Arbeit im Umfeld unterstützt und ermöglicht haben. Prof. Bondybeys Sekretärin Sabine Kullick hat den den Lehrstuhl fest im Griff und schafft das mit einer Liebenswürdigkeit und Hilfsbereitschaft, die ich anderswo selten erlebt habe. Vielen Dank, Sabine. Vielen Dank auch den technischen Assistenten Klaus Fritz und Peter Kämmerer für ihre Unterstützung durch Laborausbau, Synthesen, IT-Administration und vieles Andere. Ich möchte hier auch noch Dr. Neumayer vom Institut für Tieftemperaturphysik danken, der viel Zeit geopfert hat, um uns bei den Wiederbelebungsversuchen eines alten Kryostaten zu helfen.

Zu guter Letzt bei meiner Partnerin Dorit für ihre Liebe und Geduld und bei allen Freunden, die mich in den letzten Jahren immer wieder daran erinnert haben, diese Arbeit doch noch abzuschließen und sich davon auch nicht von unwilligen Antworten meinerseits abhalten ließen.