

## MO 24 High Resolution Spectroscopy

Zeit: Dienstag 14:00–16:00

Raum: H10

MO 24.1 Di 14:00 H10

**Determination of the excited state structure of 7-azaindole using a Franck-Condon analysis** — ●ROBERT BRAUSE, MICHAEL SCHMITT, and KARL KLEINERMANN — Institut für physikalische Chemie I, Heinrich-Heine-Universität, Universitätsstrasse 26.43, 40225 Düsseldorf

The change of the 7-azaindole structure upon electronic excitation was determined by a Franck-Condon analysis of the intensities in the fluorescence emission spectra obtained via excitation of six different vibronic bands. A total of 107 emission band intensities were fit, together with the changes of rotational constants of four 7-azaindole isotopomers. The geometry change of the ring framework upon electronic excitation from the electronic ground state to the  $^1L_b$  state ( $\pi\pi^*$ ) can be described by an overall expansion of the pyridine ring of 7-azaindole, with minor changes of the pyrrole ring. The resulting geometry changes are interpreted on the basis of *ab initio* calculations.

MO 24.2 Di 14:15 H10

**The influence of nuclear spin statistics on femtosecond degenerate four wave mixing spectroscopy of polyatomic systems** — ●MAKSIM I. KUNITSKI, CHRISTOPH RIEHN, VICTOR V. MATYLITSKY, and BERNHARD BRUTSCHY — Institute of Physical and Theoretical Chemistry, Johann Wolfgang Goethe-University Frankfurt/M., Marie-Curie-Str. 11, D-60439 Frankfurt/M., Germany

Recently, femtosecond time-resolved degenerate four-wave mixing (fs DFWM) has been introduced as a new technique for high-resolution molecular spectroscopy. We have applied this kind of spectroscopy for investigating nitromethane ( $CH_3NO_2$ ) at room temperature. In the fs DFWM spectrum of  $CH_3NO_2$  new recurrences of *A*-type with a period of  $1/(8A)$  and an additional intensity modulation were discovered [1]. Also, new recurrences of *J*-type with a period of  $1/[4(B+C)]$  were assigned by us in the fs DFWM spectra of  $SO_2$  and  $NO_2$ , *A*, *B* and *C* being the rotational constants. The incorporation of nuclear spin statistics (NSS) into our fs DFWM simulation model allows us to successfully reproduce all these new features. It will be discussed in detail that the symmetry exclusion of certain rotational levels by NSS can cause a regular pattern in the frequency domain. Consequently, this can lead to new time-domain recurrences. Thus the amount of information obtainable from fs DFWM spectra is increased and the understanding of such spectra significantly improved.

[1] C. Riehn, M. I. Kunitzki, V. V. Matylitsky, M. F. Gelin, and B. Brutschy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3955 (2005).

MO 24.3 Di 14:30 H10

**Laborspektroskopische Untersuchungen an reinen Kohlenstoff-Kettenmolekülen** — ●THOMAS GIESEN, PETRA NEUBAUER-GUENTHER und MICHAEL CARIS — I. Physikalisches Institut, Universität zu Köln, Zùlpicher Strasse 77, 50937 Köln

Reine Kohlenstoff-Kettenmoleküle der Form  $C_n$  ( $n=2, 3, 4, \dots$ ) sind die molekularen Bausteine, aus denen sich ringförmige und dreidimensionale Kohlenstoff-Cluster bilden. Zu den bekanntesten Strukturen zählen die Fullerene und Kohlenstoff-Nanoröhrchen. Der Bildungsmechanismus reiner Kohlenstoff-Moleküle aus atomarem Kohlenstoff ist kaum verstanden. Mit Hilfe der hochauflösenden Infrarot-Diodenlaser-Spektroskopie lassen sich jedoch die Struktur und die interne Schwingungsdynamik kleiner Kohlenstoff-Cluster genauestens untersuchen und aus den gewonnenen Absorptionsspektren ihre Struktur ableiten. Zu diesem Zweck verwenden wir Überschall-Düsenstrahlapparaturen, mit denen sich eine Vielzahl kleiner und mittelgroßer Cluster erzeugen lassen. Die Moleküle  $C_n$  ( $n=3,4,\dots,10, 13$ ) wurden auf diese Weise erzeugt und untersucht. Der Vortrag gibt einen kurzen Überblick über den apparativen Aufbau und die bereits erzielten Ergebnisse.

MO 24.4 Di 14:45 H10

**Infrarot-Laser-Absorptionsspektroskopie heißer Banden von linearem  $C_7$**  — ●PETRA NEUBAUER-GUENTHER und THOMAS F. GIESEN — I. Physikalisches Institut, Universität zu Köln, Zùlpicher Str. 77, 50937 Köln

Reine Kohlenstoffmoleküle spielen eine wichtige Rolle in der Chemie des interstellaren Mediums. Sie sind jedoch nicht nur von astrophysikalischer Relevanz, auch die Struktur unterschiedlich großer Kohlenstoff-

cluster ist Gegenstand aktueller Forschung. Kleine Cluster aus einigen wenigen Atomen liegen als Kettenmoleküle vor. Fragen, wie etwa die nach der Starrheit dieser Ketten bezüglich ihrer Biegeschwingung, lassen sich mit Hilfe hochauflösender Spektroskopie genauestens untersuchen. Coupled-Cluster Rechnungen von P. Botschwina (2002) [1] zeigen beispielsweise, dass das Knickschwingungspotential von linearem  $C_7$  keineswegs so flach ist, wie es gemäß der Auslegung bisheriger experimenteller Daten [2] sein müßte. Um Informationen über die Knickschwingungen zu erhalten, untersucht man heiße Banden, die durch den Übergang aus einer Knickschwingung in eine Kombination von Knick- und antisymmetrischer Streckschwingung entstehen. Diese heißen Banden liegen wie die antisymmetrischen Streckschwingungen im mittleren Infrarotbereich. In unserem Labor werden die Kohlenstoffketten in einer Ablationsquelle erzeugt und mittels eines hochauflösenden Diodenlaserspektrometers untersucht. Wir stellen Messungen der  $\nu_4 + \nu_{11} \leftarrow \nu_{11}$  heißen Bande im Bereich von  $2137 \text{ cm}^{-1}$  sowie deren Interpretation vor.

[1] P. Botschwina, *Chem. Phys. Lett.* **354**, 148, 2002

[2] J.R. Heath, R.J. Saykally, *J. Chem. Phys.* **94**, 1724, 1991

MO 24.5 Di 15:00 H10

**Höchstauflösende Terahertz Spektrometer für die Molekülspektroskopie** — ●FRANK LEWEN — I. Physikalisches Institut, Universität zu Köln, Zùlpicher Str. 77, 50937 Köln

In diesem Beitrag werden die Kölner Terahertzspektrometer vorgestellt, die für die Laborastrophysik entwickelt wurden und im Frequenzbereich von 53 GHz bis ca. 2.7 THz eingesetzt werden. Generell sind in diesem Frequenzbereich des elektromagnetischen Spektrums abstimmbare und leistungsstarke Strahlungsquelle rar und nicht kommerziell verfügbar. Um diesen Frequenzbereich komplett abdecken zu können, verfolgen wir in Köln 3 Methoden: a) Einsatz von phasengelockten Rückwärtswellenoszillatoren (BWOs) als Fundamentaloszillatoren im Bereich bis 1250 GHz b) Kombination von BWOs und nachgeschalteten Frequenzvervielfacher mit neuartigen Übergitterstruktur-Bauteilen c) Erzeugung von Seitenbänder, die bei der Frequenzmischung eines Terahertzferinfrarotlasers mit einem BWO entstehen und in Köln erfolgreich bis 2 THz eingesetzt werden. Die Meßgenauigkeit liegt bei den hier beschriebenen Methoden zwischen 0.5 und 100 kHz und ist von der Physik des beobachteten Übergangs abhängig. Die Strahlungsquellen sind alle mittels einer Phasenregelung stabilisiert und in der Frequenz an ein Rubidium-Frequenznormal angebunden. Die extrem hohe Meßgenauigkeit und der breite Abstimmbereich der Kölner Spektrometer erlauben z. B. eine präzise Messung von Rotationsspektren astrophysikalisch relevanter Moleküle, Radikale, Ionen und Atomen. Die gewonnenen Daten werden der Kölner Datenbank für Molekülspektroskopie ([www.cdms.de](http://www.cdms.de)) als Referenz zur Verfügung gestellt.

MO 24.6 Di 15:15 H10

**Hochauflösende Rotationsspektroskopie an deuteriertem Ammoniak oberhalb von 1.5 THz** — ●CHRISTIAN ENDRES<sup>1</sup>, FRANK LEWEN<sup>1</sup>, HOLGER S.P. MÜLLER<sup>1</sup>, THOMAS GIESEN<sup>1</sup> und DIMITRY G. PAVELIEV<sup>2</sup> — <sup>1</sup>I. Physikalisches Institut, Universität zu Köln — <sup>2</sup>Department of Radiophysics, N.Novgorod State University, Russia

Aufgrund der technologischen Schwierigkeiten bei der Herstellung kompakter, frequenzgenauer, breitbandig abstimmbarer Strahlungsquellen bei THz Frequenzen, ist dieser Spektralbereich spektroskopisch bisher wenig erforscht. Ein von uns erfolgreich verfolgter Ansatz ist die Frequenzvervielfachung der monochromatischen Strahlung, die in unseren Spektrometern von phasenstabilisierten Backward Wave Oszillatoren erzeugt wird. Die Harmonischen höherer Ordnung werden von einem neuartigen Übergitter generiert und konnten bis zur 11. Ordnung erfolgreich zur Aufnahme von hochauflösten Rotationsspektren bis zu 2.7 THz eingesetzt werden. Auf diese Weise haben wir zahlreiche Spektren von deuteriertem Ammoniak im Frequenzbereich zwischen 0.1 und 2.6 THz mit Mikrowellengenauigkeit aufgenommen und konnten dadurch die Genauigkeit der Rotationsübergänge und der spektroskopischen Konstanten substanzuell verbessern. Neben der Präsentation dieser Spektren und deren spektroskopischer Analyse, erfolgt eine technische Beschreibung der eingesetzten Spektrometer.

MO 24.7 Di 15:30 H10

**Submillimeter Spektroskopie an  $C_3H$  - Ein Beispiel für Coriolis-Wechselwirkung und starke Renner-Teller-Kopplung**

— •MICHAEL CARIS, HOLGER S.P. MÜLLER, FRANK LEWEN und THOMAS F. GIESEN — I. Physikalisches Institut Universität zu Köln, Zülpicherstr. 77, 50937 Köln

Das neu entwickelte Kölner „Supersonic Jet Spectrometer for Terahertz Applications“ (SuJeSTA) wurde zur Untersuchung des linearen  $X^2\Pi$  Propynylidyne Radikales ( $l-C_3H$ ) eingesetzt. Mit SuJeSTA wurden erstmals Übergänge der  $\nu_4$  ( $^2\Sigma^u$ ) CCH-Knickschwingung gemessen, die aufgrund des starken Renner-Teller-Effekts im Submillimeter-Wellenlängenbereich liegt. Acht gemessene Linien konnten Vibrationsübergängen zwischen dem Grundzustand ( $^2\Pi$ ) und dem ersten angeregten Zustand  $\nu_4 = 1$  ( $^2\Sigma^u$ ) zugeordnet werden. Weiterhin wurde das reine Rotationspektrum von  $C_3H$  bis 600 GHz untersucht und der Bereich der gemessenen Übergänge aus früheren Arbeiten erweitert (Yamamoto *et al.* von 1990 [1]). Insgesamt konnten 43 reine Rotationsübergänge in den Vibrationsgrundzuständen ( $^2\Pi_{1/2}$ ,  $^2\Pi_{3/2}$ ) und im ersten angeregten Zustand  $\nu_4 = 1$  ( $^2\Sigma^u$ ) gemessen werden. Der neu angepasste Parametersatz ermöglicht verlässliche Frequenzvorhersagen bis zu 1 THz. Die ermittelte Energie des  $\nu_4$  ( $^2\Sigma^u$ ) Zustandes liegt 609977,1(42) MHz über dem Grundzustand.

Der Aufbau des neuen Spektrometers und die Ergebnisse der  $C_3H$ -Messungen werden vorgestellt.

[1] S. Yamamoto, S. Saito, H. Suzuki, S. Deguchi, N. Kaifu, S. Ishikawa, and M. Ohishi, *Ap. J.*, **348**, 363–369 (1990).

MO 24.8 Di 15:45 H10

**The  $C_{2v}$  Structure of Acetylacetone** — •JENS-UWE GRABOW<sup>1</sup> andWALTHER CAMINATI<sup>2</sup> — <sup>1</sup>Universität Hannover, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Callinstr. 3-3A, D-30167 Hannover — <sup>2</sup>Dipartimento di Chimica “G. Ciamician” dell’Università, Via Selmi 2, I-40126 Bologna, Italien

Acetylacetone allows for several tautomeric forms at different conformations in dynamic equilibrium and multiple pathways of internal motions between equivalent configurations; together with malonaldehyde it can be considered a prototype molecule for studying keto-enol tautomerization. We present here the pure rotational spectrum of enolic acetylacetone, measured in supersonic expansions, which provides strong evidence for the symmetric nature of the internally highly dynamic molecule.

It has often been postulated that the lowest energy enolic form of Acetylacetone assumes  $C_s$  symmetry, i.e., has a double-minimum potential possibly exhibiting a low barrier to internal proton transfer and not a single minimum,  $C_{2v}$ . Recent theoretical calculations and experimental work support the  $C_s$  hypothesis but the literature on this fascinating molecule is divided. Towards this objective, the high-resolution rotational spectra of enolic acetylacetone and 3 isotopologues have been obtained, revealing  $C_{2v}$  symmetry. The two methyl groups exhibit a very low barrier to internal rotation, thus making acetylacetone internally highly dynamic.