ETH zürich

ETH Library

Entwicklung eines computergesteuerten UV/VIS/NIR Spektrophotometers zur Messung spektraler und kinetischer Daten: optischer und elektronischer Aufbau

Doctoral Thesis

Author(s):
Ranalder, Urs Beat

Publication date:
1974

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000093356

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Diss. ETH 5359

A. Entwicklung eines computergesteuerten UV/VIS/NIR Spektrophotometers zur Messung spektraler und kinetischer Daten: optischer und Elektronischer Aufbau.

B. Triplett–Triplett Absorptionsspektren von aromatischen Kohlenwasserstoffen, N–Heterozyklen und Porphyrinen.

ABHANDLUNG

zur Erlangung

des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN

HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

URS B. RANALDER

dipl. Natw. ETH

geboren am 12. Sept. 1943

von Basel-Stadt (Kt. Basel)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. R. R. Ernst, Referent

Prof. Dr. U. P. Wild, Korreferent

aku-Fotodruck

Zürich

1974

INHALTSVERZEICHNIS

Vorwort

Einleitung

A. Entwicklung eines computergesteuerten UV/VIS/NIR Spektrophotometers zur Messung spektraler und kinetischer Daten : optischer und elektronischer Aufbau.

A1. Methoden zur Messung kurzzeitiger Transmissionsänderungen

A11. Blitzlichtphotolyse

A12. Modulierte Anregung

A13. Spektroskopie im photostationären Zustand

A14. Vergleich der verschiedenen Methoden

A2. Einstrahl Version EUV-1

A21. Prinzipieller Aufbau

A22. Messungen an Naphthalin und Anthracen

A23. Verhalten von Photovervielfachern bei Streulicht

A3. Zweistrahl Version EUV-2

A31. Prinzip und Begründung

A32. Optischer Aufbau der Version EUV-2B

A321. Strahlengang des Analysenlichtes
A322. Anregungslicht-Optik
A323. Lichtdetektoren

A33. Elektronischer Aufbau

A331. Lichtmodulatoren
A332. Phasenempfindliche Detektion
A333. Interaktion mit dem Kleincomputer
A334. Stromversorgung des Lichtdetektors und der Lichtquellen
A335. Temperaturregelung der Tieftemperatur-Probenzellen

A34. Mechanischer Aufbau

A341. Allgemeiner Aufbau
A342. Mechanischer Lichtzerhacker
A343. Schrittmotorantriebe
A344. Kryostaten und Zellen für Tieftemperatur-Experimente

A4. Testmessungen

A41. Allgemeines

A42. Einfluss der Anzahl Messungen und der Photovervielfacher-Hochspannung auf die Messgenauigkeit

A5. Benützeranleitung

A51. Anleitung zur Inbetriebnahme der EUV-Apparatur

A52. DECTape Version des EUV-Programmes

A6. Zukünftige Ausbaumöglichkeiten

A61. Allgemeines

A62. Apparative Aenderungen

A63. Programmänderungen

A64. Polarisationsmessungen mit photoselektiver Anregung

B. Triplett-Triplett Absorptionsspektren von aromatischen Kohlenwasserstoffen, N-Heterozyklen und Porphyrinen

B1. Herstellung von Polymethylmetacrylat Matrizen und Tieftemperatur-Gläsern

B11. Polymethylmetacrylat Matrizen

B12. Lösungsmittel zur Herstellung von Tieftemperatur-Gläsern

B2. Triplett-Triplett Spektren von Naphthalin, Naphthalinderivaten und N-Heterozyklen

B21. Naphthalin

B22. Naphthalinderivate

B23. N-Heterozyklen : Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin, Chinazolin

B3. Programm Bessis-Chalvet : LCAO-MO-SCF Methode mit Berücksichtigung zweifach angeregter Konfigurationen

B31. Allgemeines

B32. Kommentar zur Dateneingabe

B4. Triplett-Triplett Spektren von cis- und trans-Fluorenaphen, trans-Fluorenacen. Vergleich mit Terphenylen

B41. Allgemeines

B42. cis- und trans-Fluorenaphen und trans-Fluorenacen

B43. Bestimmung der Triplett-Extinktionskoeffizienten

B5. Triplett-Triplett Spektrum von Protoporphyrin-IX-Dimethylester in Polymethylmetacrylat Matrizen

C. Literaturverzeichnis

Zusammenfassung

Abstract

Lebenslauf

Vorwort

Die vorliegende Promotionsarbeit wurde während meiner Assistenzzeit am Laboratorium für physikalische Chemie der eidgenössischen technischen Hochschule in Zürich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. U. P. Wild ausgeführt. Für seine Unterstützung und seine Ratschläge danke ich ihm herzlich.

Die Zusammenarbeit mit meinem Kollegen Dr. H. Känzig, der für die Kleincomputer-Programmierung verantwortlich war, trug entscheidend zum Gelingen bei. Herrn K. Boss danke ich für die Ausführung elektronischer Schaltungen, Herrn B. Lambilotte für die sorgfältige Anfertigung der benötigten Mechanik und Herrn W. Bösch für die Programmierarbeit zur Verwendung der Magnetbandstation.

Einleitung

In den letzten zwei Jahrzehnten wurden verschiedene Methoden zur Messung der Absorptionsspektren kurzlebiger Transienten entwikkelt. Einige gebräuchliche Methoden zur Bestimmung der Triplett-Triplett Spektren werden in Abschnitt A1. der vorliegenden Abhandlung kurz beleuchtet. Die benötigten Messtechniken sind im Allgemeinen recht anspruchsvoll und die Auswertung der Resultate ist zeitaufwendig.

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, ein Spektrophotometer zu konstruieren, das es erlaubt, Transientenspektren und Transientenkinetiken einfach und rasch zu messen. Zentraler Teil der Apparatur soll ein Kleincomputer bilden, der zur Steuerung und zur Datenerfassung eingesetzt wird. Anstatt ein kommerzielles Gerät an den Computer anzupassen, soll versucht werden, die Möglichkeiten des Kleinrechners durch geeignete Konstruktion voll auszuschöpfen.

Die gestellte Aufgabe wurde in enger Zusammenarbeit mit meinem Kollegen Dr. H. Känzig, der für die Programmierung verantwortlich war, gelöst. Zusammen mit Teil A der Dissertation von Känzig (15) beschreibt der erste Teil der vorliegenden Arbeit das entwickelte EUV-Spektrophotometer.

Die Verwendbarkeit der Apparatur wurde durch die Bestimmung der Triplett-Triplett Spektren einiger Verbindungen getestet :

- Man untersuchte die Triplett-Triplettübergänge von Naphthalin, Naphthalinderivaten und einigen naphthalinähnlichen N-Heterozyklen. Anhand semiempirischer Rechnungen mit Einschluss erweiterter Konfigurationswechselwirkung versuchte man die experimentellen Daten zu verstehen.

- Von Fluorenaphenen und Fluorenacen wurden die Triplett-Extinktionskoeffizienten bestimmt und Vergleiche mit meta- und para-Terphenyl gemacht. Die Auswertemethoden zur Berechnung der Triplett-Extinktionskoeffizienten werden anhand des

Fluorenacens demonstriert.

- Schliesslich wurden die Triplett-Extinktionskoeffizienten von Protoporphyrin-IX-Dimethylester berechnet.

A. ENTWICKLUNG EINES COMPUTERGESTEUERTEN UV/VIS/NIR SPEKTROPHOTOMETERS ZUR MESSUNG SPEKTRALER UND KINETISCHER DATEN : OPTISCHER UND ELEKTRONISCHER AUFBAU.

A1. Methoden zur Messung kurzzeitiger Transmissionsänderungen.

A11. Blitzlichtphotolyse

Durch die Entladung eines Kondensators kann in einer gasgefüllten Blitzröhre kurzzeitig ein sehr intensiver Photonenfluss in einem breiten spektralen Bereich erreicht werden. Durch Fokussierung des emittierten Lichtes auf eine Probe können viele Moleküle in einen elektronisch angeregten Zustand gebracht werden. Im Verlaufe der Desaktivierung dieser Moleküle kann durch den Prozess des "Intersystem Crossing" auch der tiefste Triplettzustand bevölkert werden. Sofern dessen Lebensdauer im Vergleich zum Anregungslichtpuls gross ist, können Triplett-Triplettübergänge beobachtet werden.

Meyer, Astier und Leclercq (1) haben mittels dieser Methode die Triplett-Extinktionskoeffizienten der Polyacene Naphthalin, Anthracen, Tetracen und einiger methylsubstituierter Derivate im Spektralbereich von 10000 bis 50000 cm^{-1} bestimmt. Von den gleichen Autoren stammt auch ein Triplett-Spektrum von Biphenyl (2). Die Kinetik der Transmissionsänderung wurde jeweils an mehreren Wellenlängen simultan mittels einer kontinuierlichen Messlichtquelle, eines Spektrographen, mehrerer Lichtleiter und Photovervielfacher und eines Mehrkanal-Speicheroszilloskops bestimmt. Zur Messung des Transientenspektrums wurde ein Spektroblitz zeitverzögert nach dem Anregungsblitz gezündet und die spektrale Lichtverteilung photographisch erfasst. Zellänge, Konzentration der Probe und Zeitverzögerung wurden variiert.
Erst die densitometrische Auswertung vieler Photoplatten erlaubt die Bestimmung der Triplett-Extinktionskoeffizienten, wobei die hohe erreichte Entvölkerung des Grundzustandes von etwa 70% die Berechnung vereinfacht.

Mit einem gepulsten Laser als Anregungslichtquelle kann sogar die Zeitauflösung zur Messung der vom ersten angeregten Singlettzustand S_1 ausgehenden Absorptionen erreicht werden. Porter und Topp (3) benutzten einen Q-switched Rubinlaser mit einer Pulsdauer von ungefähr 20 ns. Durch Frequenzverdoppelung erreichten sie bei 347.1 nm eine Leistung von 80 mJ. Als Messlicht verwendeten sie die laserangeregte, breite Fluoreszenzemission von Tetraphenylbutadien. Mit dieser ns-Laserblitzlichtapparatur wurden die $S_1 \rightarrow S_n$ und die $T_1 \rightarrow T_n$ Spektren von Phenanthren, 1,2-Benzanthracen, 1,2,3,4-Dibenzanthracen, Pyren, Coronen, 3,4-Benzphenanthren und Triphenylen im sichtbaren Bereich gemessen. Hodgkinson und Munro (4) bestimmten mit einer ähnlichen Apparatur die Transientenspektren von 1,12-Benzperylen, 3,4,9,10-Dibenzpyren, Picen, Anthanthren und Tetrabenznaphthalin.

A12. Modulierte Anregung

Diese Methode erlaubt das Erfassen sehr kleiner Absorptionsänderungen. Das Anregungslicht wird mit einer geeigneten, von der Lebensdauer des zu untersuchenden Transienten abhängigen Frequenz moduliert. Die entstehenden Transmissionsänderungen der Probe bewirken eine Modulation des Analysenlichtes, die mittels phasenempfindlicher Detektion erfasst werden kann. Aus der Phasenverschiebung zwischen Anregungs- und Analysenlichtmodulation kann die Kinetik bestimmt werden. Indem zusätzlich der Analysenlichtstrahl mit einer anderen Frequenz moduliert wird, können durch Lumineszenz und Streulicht bewirkte Störeffekte stark vermindert werden.

Zhmyreva, Kolobkow und Volkov (5) beschrieben eine Modulationsapparatur, in welcher der Anregungslichtweg parallel zum Messlicht verläuft. Die Autoren konnten bei Molekülen mit kurzer Triplettlebensdauer Aenderungen der optischen Dichte von 0.001 messen. Untersucht wurden Anthracen und einige Derivate sowie ortho-, meta- und para-Aminobenzoesäure in alkoholischen Gläsern bei -180 C.

Labhart und Heinzelmann (6, 7) verwendeten die Modulationstechnik zur Bestimmung der Triplett-Triplettspektren aromatischer Kohlenwasserstoffe (1,2-Benzanthracen, Pyren, Fluoren, 9,10-Dihydrophenanthren, Diphenyl, para-Terphenyl und Chrysen) in entgasten Lösungen bei Raumtemperatur und berechneten daraus die Tripett-Extinktionskoeffizienten, die Zerfallskonstanten und die Triplett-Quantenausbeuten.

Hunziker (8) regte Naphthalinmoleküle in der Gasphase mittels einer modulierten Hg-Niederdrucklampe an. In seiner Apparatur durchquert das Analysenlicht die Probenzelle mehrmals und er erreicht eine gute Auflösung der Vibrationsstruktur.

Johnston et al. (9) bestimmten mit Hilfe der Modulationstechnik und Detektion im infraroten Spektralbereich die Kinetik des photochemisch aktiven Systems NO_2 - O_2. Eine im Prinzip gleich aufgebaute Apparatur wurde von Fringeli (10) zur Messung des Spektrums und der Kinetik bei der photochemischen Zersetzung von Brenzkatechin entstehender Transienten benutzt.

A13. Spektroskopie im photostationären Zustand

Das Transmissionsspektrum der zu untersuchenden Probe wird vor und nach dem Einschalten einer kontinuierlichen Anregungslichtquelle gemessen und der Quotient gebildet. Voraussetzung für gute Resultate ist allerdings eine hohe Triplettbevölkerung, d.h. eine hohe Triplett-Quantenausbeute und eine lange Lebensdauer. Aromatische Kohlenwasserstoffe in Matrizen und in Gläsern bei tiefen Temperaturen erfüllen diese Bedingungen oft, wogegen bei Heterozyklen wegen der i.a. kurzen Lebensdauer die erreichbaren stationären Triplett-Konzentrationen häufig zu klein sind. Das Prinzip dieser Methode gestattet die Verwendung kommerzieller Geräte, doch müssen Störeffekte infolge Lumineszenz und Streulicht beachtet werden.

Henry und Kasha (11) untersuchten mit einem abgeänderten Cary 14 Spektrophotometer die Triplettübergänge von Triphenylen, Phenanthren, Chinoxalin, Phenoxalin, Phenothiazin und Carbazol im sichtbaren Spektralbereich.

Durch die Verwendung kontinuierlicher Laser als Anregungslichtquellen können Streulichtprobleme minimalisiert werden, doch ist diese Methode wegen der wenigen günstigen Laserfrequenzen nur beschränkt verwendbar. Pavlopoulos (12) benutzte die 325 nm Linie eines Helium-Cadmium Lasers als Anregung zur Messung der Triplett-Triplettspektren und deren Polarisation bei Picen (13), 2-3-Dimethylchinoxalin (14) und Hydroxinaphthalin (15).

A14. Vergleich der verschiedenen Methoden

Mit der Blitzlichtphotolyse-Methode kann auch bei kurzer Lebensdauer des tiefsten Triplettzustandes eine hohe Population dieses Zustandes erreicht werden. Die Auswertung von Photoplatten ist aber sehr aufwendig und mit relativ grossen Fehlern behaftet, da es technisch kaum möglich ist, die spektrale Intensitätsverteilung des Spektroblitzes konstant zu halten. Nur durch Auswerten vieler Photoplatten mit verschiedener spektraler Empfindlichkeit und durch Variation der optischen Dichte der Probe, und damit der Plattenschwärzung, können trotzdem gute Resultate erzielt werden.

Die Modulationsmethode ist für kurzlebige Transienten günstig, da sie das Erfassen sehr kleiner Transmissionsänderungen erlaubt. Falls die Zerfallszeit aber in die Grössenordnung von Sekunden zu liegen kommt, muss eine entsprechend langsame Anregungslicht-Modulation gewählt werden. Dies wiederum bedingt eine grosse Zeitkonstante des phasenempfindlichen Detektors und damit einen entsprechend langsamen Wellenlängenvorschub beim Aufnehmen eines Spektrums. Sollen noch sehr kleine Transmissionsänderungen gemessen werden können, werden an die Stabilität der Elektronik sehr hohe Anforderungen gestellt.

Die Messung im photostationären Gleichgewicht ist bei langer Triplettlebensdauer zwar günstig, doch impliziert die nachfolgende Quotientenbildung Fehler. Durch Speichern der Spektren in digitaler Form ist eine Verbesserung möglich, doch haben kommerzielle Geräte üblicherweise keine solche Speichermöglichkeit.

Bei käuflichen Geräten bietet auch die Eliminierung von Störeffekten durch Lumineszenz und Streulicht technische Schwierigkeiten.

Durch die Verwendung eines Kleincomputers als integrierenden Bestandteil zur Steuerung eines Spektrophotometers und zur Datenerfassung, können die Vorteile der Modulationsmethode und der Messung im photostationären Gleichgewicht vereint und die Messapparatur optimal dem zu untersuchenden System angepasst werden. Die Möglichkeiten des Kleinrechners können durch geeignete Konstruktion der Apparatur voll ausgenutzt werden.

Im Gegensatz zur Blitzlichtphotolyse kann bei der Messung im stationären Gleichgewicht und bei der Modulationsmethode das Anregungslicht auf einfache Weise monochromatisiert werden, was zur Reduktion unerwünschter irreversibler Photochemie und Streulichtprobleme beiträgt.

A2. Einstrahl Version EUV-1.

A21. Prinzipieller Aufbau.

Bei dem von Känzig (15) und Gschwind (16) provisorisch aufgebauten kleincomputergesteuerten EUV-Spektrometer (Excitation by UV-Light) wurde der mechanische und optische Aufbau verbessert. Insbesondere wurde die Optik für Anregung längs des Analysenlicht-Strahlenganges abgeändert. Gegenüber der früheren seitlichen Einstrahlung bot die neue Version folgende Vorteile :

- der Konzentrationsbereich der zu messenden Substanz wird unkritischer, es werden alle erzeugten metastabilen Moleküle vom Analysenlicht erfasst.
- die technische Realisierung von Tieftemperatur-Probenzellen gestaltet sich wesentlich einfacher (vergl. Abschnitt A342.)

Der optische Aufbau des Einstrahl-Spektrophotometers ist in Fig. 1. dargestellt. Der Bogen der Spektroskopielichtquelle AL (Xenon Hochdrucklampe XBO 150 W, Osram) wird durch die Quarzlinse L_3 auf den Spalt im Anregungslichtspiegel EM abgebildet. Der dazwischenliegende Lichtzerhacker CH moduliert das Messlicht mit einer Frequenz von maximal 1.3 kHz. Nach dem Durchqueren der Probenzelle SC wird das Bild des Lichtbogens mittels der Linse L_1 auf den Eintrittsspalt des Monochromators MO abgebildet. Die Kondensorlinse der Anregungslichtquelle EL (Xenon Hochdrucklampe XBO 1600 W, Osram) wird durch die Quarzlinse L_4 auf den Zerhacker SH abgebildet, dieser erlaubt eine Modulation bis 25 Hz. Mit der Linse L_2 wird dieses Bild über den Spiegel EM verkleinert auf die Probenzelle SC abgebildet. Das Wasserfilter WF eliminiert den unerwünschten IR-, das UV-durchlässige Farbfilter FF den VIS-Anteil des Anregungslichtes.

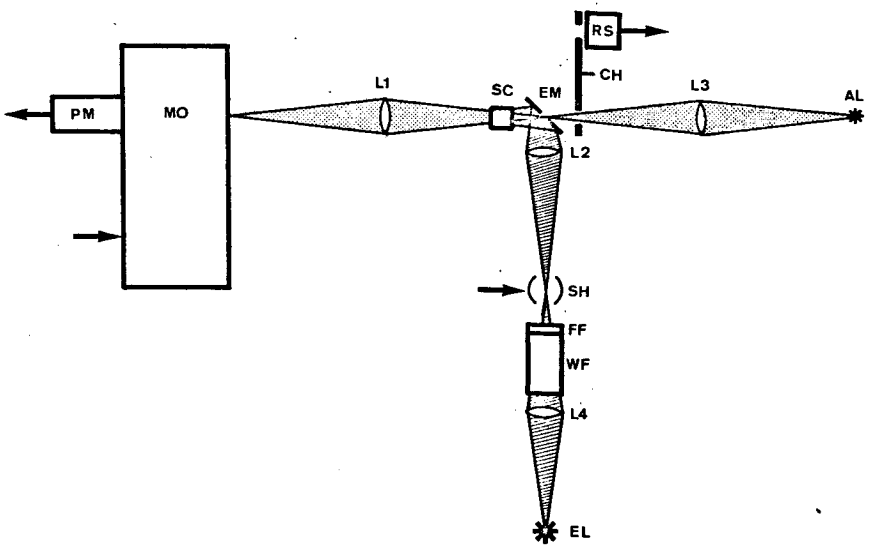


Fig. 1 Optischer Aufbau der Einstrahl Version EUV-1. Photovervielfacher PM, Quarz-Prismenmonochromator MO, Quarzlinsen $L_1 \ldots L_4$, Probenzelle SC, Lichtzerhacker CH und SH, Referenzdetektor RS, Wasserfilter WF, Farbfilter FF, Anregungslichtspiegel EM, Lichtquellen AL und EL

A22. Messungen an Naphthalin und Anthracen

Als Testsubstanzen zur Prüfung der Apparatur wurde Naphthalin mit einer Triplettlebensdauer von 2.25 s und Anthracen mit einer Lebensdauer von ungefähr 40 ms gewählt.

Naphthalin wurde im Spektralbereich von 45000 bis 15000 cm^{-1} in einem Methylcyclohexan-Isopentan (MCIP) 4:1 Glas bei 77 K gemessen. Zusätzlich zu den bereits aus Gasphase-Messungen bekannten Vibrationsbanden (8) im Sichtbaren wurde im UV-Bereich eine neue starke Absorption gefunden (17), die unabhängig auch von Meyer (1) beobachtet wurde.

Das Spektrum von Anthracen in MCIP bei 77 K zeigte die aus (1) bekannten Triplett-Triplettbanden in guter Auflösung.

Um Streulichtprobleme zu vermeiden, wurde Naphthalin mittels eines frequenzverdoppelten Argon-Ionenlasers angeregt. Anstelle des Spiegels EM wurde ein kleiner, justierbarer Spiegel ausserhalb des Analysenlichtweges zur Anregung benutzt. Der Laserstrahldurchmesser wurde in einem Linsensystem auf 10 mm geöffnet und der Strahl trat unter einem kleinen Winkel durch die Probenzelle. Das Differenzspektrum von Naphthalin in einem 3-Methylpentan (3-MP) Glas bei 77 K ist in Fig. 2. dargestellt. Es wurde mit Hilfe der in (18) beschriebenen Auswerteprogramme aus 10 Experimenten zusammengesetzt, wegen unterschiedlich starker Anregung wurden die einzelnen Experimente mit verschiedenen Faktoren multipliziert.

Die Frequenzverdoppelung der 514.5 nm Argon-Laserlinie wird durch Erzeugen der 2. harmonischen Frequenz in einem Ammonium-Dihydrogen-Phosphat (ADP) Kristall erreicht. Die maximale bei 257.2 nm erreichte Lichtleistung am Ort der Probe betrug 4 mW. Sie ist proportional zum Quadrat der Lichtleistung bei 514.5 nm ($P_{257} \approx 4\ 10^{-3} \cdot (P_{514})^2$). Da der verwendete Laser nicht lichtstromgeregelt war, traten relativ grosse Schwankungen der Anregungslichtintensität auf. Dies liess Versuche polarisierter Messungen der Triplett-Triplettübergänge durch photoselektive Anregung mittels Laser scheitern.

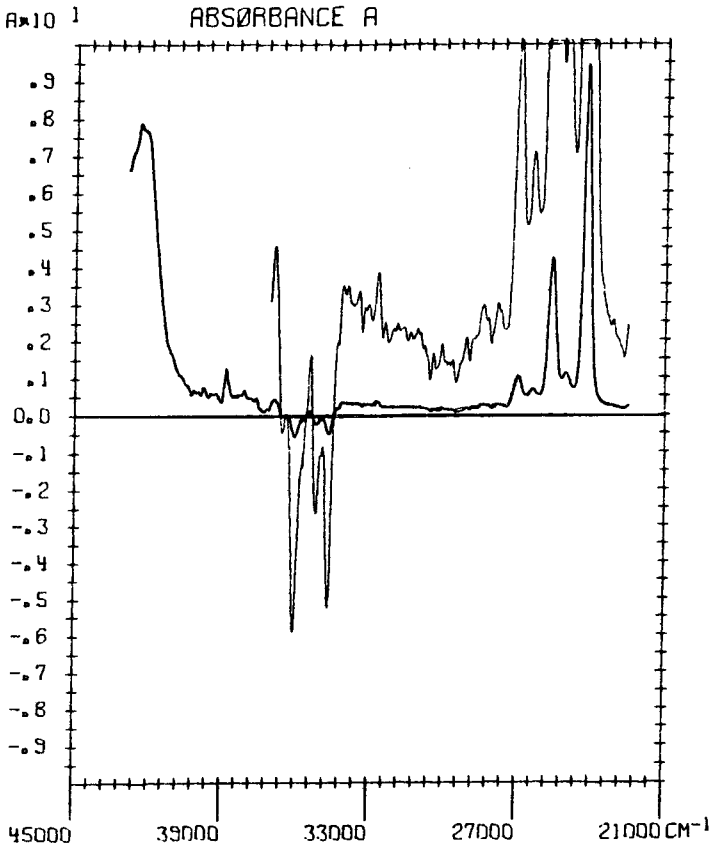


Fig. 2. Differenzspektrum von Naphthalin
Laseranregung 257.2 nm, 3-MP Glas 77 K

A23. Verhalten von Photovervielfachern bei Streulicht

Im Verlaufe von Testmessungen wurde festgestellt, dass sich die Amplitude des modulierten Signals bei Einstrahlung unmodulierten Lichtes gleicher Wellenlänge (entspricht Streulicht) als Funktion der Zeit und der Intensität des kontinuierlichen Lichtes ändert.

Zur Streulichtsimulation wurde die in Fig. 3. dargestellte experimentelle Anordnung gewählt. Als Analysenlichtquelle AL diente eine stromstabilisierte Xenon Hochdrucklampe (XBO 150 W, Osram), wobei vor Messbeginn eine halbstündige Einbrennzeit abgewartet wurde. Das unmodulierte Licht wurde über einen neutralen Graufilter GF (1% T, Balzers) eingespiegelt, als Lichtquelle WL diente eine 30 W Projektorlampe (Philips) mit variabler Stromversorgung. Bei einer Wellenlänge von 25000 cm^{-1} wurden zwei Photovervielfacher mit S 13 Charakteristik ausgemessen : Typ Fairchild 7664 neu und gleicher Typ etwa 3 Jahre im Gebrauch. Die Versorgungsspannung wurde fest auf 1000 V eingestellt, der Abschlusswiderstand der Photovervielfacher betrug 22 k .
In Fig. 4. ist die Verstärkungszunahme als Funktion der Streulichtintensität V_{sl} und in Fig. 5. als Funktion der Zeit dargestellt. Da sich beide Effekte überlagern, wurde bei der Messung der Intensitätsabhängigkeit der Detektor jeweils nur kurz dem unmodulierten Licht ausgesetzt. Auch ohne zusätzliche Einstrahlung von Streulicht konnte innerhalb von Stunden eine, allerdings viel geringere, Zunahme der Amplitude des modulierten Signals festgestellt werden. Um thermische Einflüsse möglichst auszuschliessen, wurde die Hochspannung mindestens 12 Stunden vor Beginn der Messungen eingeschaltet.

Im weiteren zeigte es sich, dass bei der zusätzlichen Belichtung die Amplitude des modulierten Signals momentan rasch zunimmt, um nach dem Abschalten der Belichtung unter den ursprünglichen Wert zu sinken. Erst im Verlaufe von etwa 20 s wird der Ausgangswert wieder erreicht. Diese Photovervielfacher-Hysterese ist in Fig. 6. dargestellt.

Innerhalb der Messgenauigkeit zeigten beide Detektoren das gleiche Verhalten.

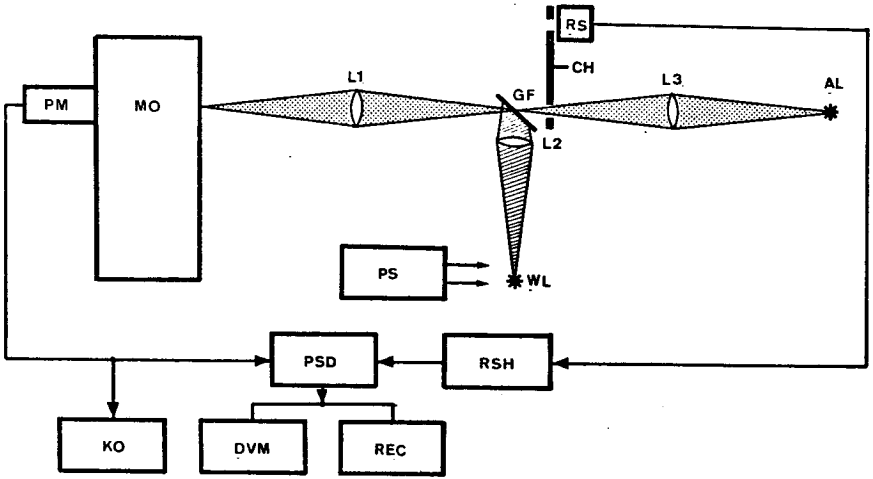


Fig. 3. Experimentelle Anordnung zur Streulichtsimulation
Photovervielfacher PM, Monochromator MO, Linsen $L_1 \ldots L_3$, Filter GF, Zerhacker CH, Referenzdetektor RS, Lichtquellen AL und WL, Stromversorgung PS, phasenempfindlicher Detektor PSD, Phasenschieber RSH, Oszilloskop KO, Schreiber REC, Digitalvoltmeter DVM

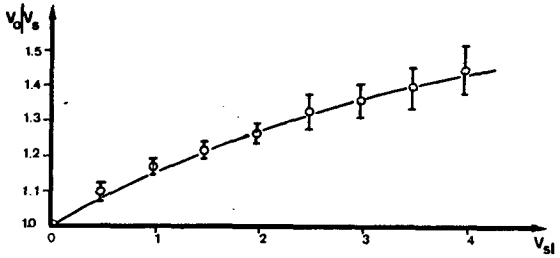


Fig. 4. Streulichtverhalten des Photovervielfachers
Verhältnis der Amplituden mit (V_s) und ohne (V_o) Streulicht. V_{sl} : Streulicht in V

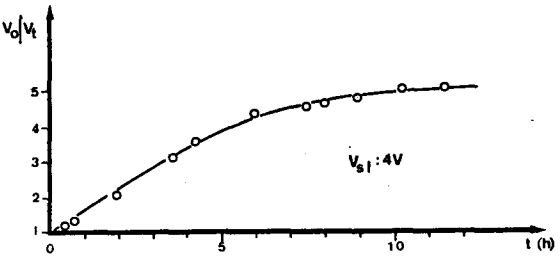


Fig. 5. Streulichtverhalten des Photovervielfachers
Zeitliche Zunahme der Amplitude des modulierten Signals (V_t) bei konstanter Einstrahlung von Streulicht V_{sl} = 4 V.

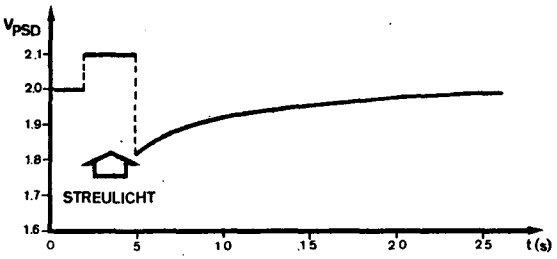


Fig. 6. Photovervielfacher Hysterese
Ausgangssignal am PSD als Funktion der Zeit.

A3. Zweistrahl Version EUV-2.

A31. Prinzip und Begründung

Das in Abschnitt A23. beschriebene Verhalten des Analysenlicht-Detektors und die Notwendigkeit, zur Berechnung von Triplett-Extinktionskoeffizienten auch die entsprechenden Singlett-Werte möglichst in digitaler Form zur Verfügung zu haben, führte zur Konstruktion der Version EUV-2.

Die neue Apparatur wurde nach dem Zweistrahlprinzip konzipiert, da die störenden Effekte durch Verhältnisbildung ausgeglichen werden können. Gleichzeitig bot sich dadurch die Möglichkeit, gewöhnliche Transmissionsspektren messen zu können. Bei der Planung versuchte man nicht, ein kommerzielles Gerät entsprechend abzuändern, sondern man berücksichtigte von Anfang an den Kleincomputer als zentralen Teil des Spektrophotometers. Soweit möglich wurden optische und elektronische Komponenten gekauft, wobei auf Flexibilität geachtet wurde und nach Möglichkeit modulare Systeme bevorzugt wurden.

Anstelle des üblichen Verfahrens, die Intensitäten des Referenz- und Probenstrahles durch Bewegen eines Spiegelsystems zeitlich nacheinander zu messen, werden die Signale beim EUV-Gerät elektronisch getrennt. Dazu werden der Referenz- und Probenstrahl mit zwei verschiedenen Frequenzen moduliert. Die gemessene Summe der Signale wird mit zwei durch die entsprechende Frequenz angesteuerten phasenempfindlichen Detektoren in die beiden Komponenten aufgetrennt. Damit die Zeitkonstante der phasenempfindlichen Detektoren klein gehalten werden kann, sind hohe Modulationsfrequenzen anzustreben . Das Verhältnis der Frequenzen muss dabei so gewählt werden, dass keine gegenseitige Beeinflussung beider Kanäle durch höhere Harmonische der Modulationsfrequenzen auftritt. Die Lichtzerhackerscheibe der EUV-Apparatur hat auf einem äusseren Radius 36 und auf dem inneren 28 Oeffnungen, sodass diese Bedingung, trotz Verwendung nur eines Antriebsmotors, gut erfüllt ist.

A32. Optischer Aufbau der Version EUV-2B.

A321. Strahlengang des Analysenlichtes

Der Weg des Analysenlichtes ist in Fig. 7. dargestellt. Als Spektroskopielichtquelle SL dient die modifizierte Leuchte eines Spektralphotometers (PMQ II, Zeiss). Der Wendel einer 60 W Wolframlampe (Wotan, Zeiss) wird mittels eines sphärischen Hohlspiegels MR_5 zweifach vergrössert auf den Eintrittsspalt des Monochromators MO_1 (M4QIII, Zeiss) abgebildet. Im UV-Bereich wird durch Umschwenken eines Spiegels der Leuchtpunkt einer Deuteriumlampe (60 W, C42-72-12, Oriel) mit Suprasilfenster abgebildet. Mittels des elektromechanischen Verschlusses SH (225-x2-A1X5, Vincent Ass.) kann das Analysenlicht unterbrochen werden.

In einer Entfernung von 260 mm vom Austrittsspalt des Monochromators MO_1 wird das monochromatische Licht durch einen Strahlteiler BS_1 in einem Winkel von 30° nach zwei Seiten aufgeteilt. Es zeigte sich, dass ein einfaches Aufteilen durch zwei Spiegel, z. B. obere Hälfte auf den Spiegel MR_1 und untere Hälfte auf MR_3, zu grossen Abweichungen der spektralen Energieverteilung im Proben- (S) und Referenzstrahl (R) führt. Korrelationsmessungen ergaben auch ein ungünstiges Verhalten bei kleinen, durch Erwärmung und Erschütterungen bedingten geometrischen Aenderungen der Spektroskopielichtquelle. Durch die in Bild 8. dargestellte Konstruktion des Strahlteilers konnte eine optimale Aufteilung des Analysenlichtes erreicht werden. Zwanzig trapezförmige, 0.90 mm dicke Glasplättchen wurden mit 1.10 mm dicken Zwischenplättchen zu einem kammförmigen Spiegel verklebt. Die zu verspiegelnden Flächen wurden anschliessend plangeschliffen, poliert und mit Alflex-A 31501 (Balzers) bedampft. Höhe und Winkel zur optischen Achse sind für jeden Kammspiegel einzeln justierbar, zusätzlich kann der ganze Strahlteiler in Höhe und Neigung eingestellt werden.

Die spärischen Hohlspiegel MR_1 bis MR_4 mit einem geschliffenen Radius von 500 mm weisen einen Durchmesser von 75 mm auf und sind ebenfalls mit Alflex-A bedampft. Spiegel 1 und 3

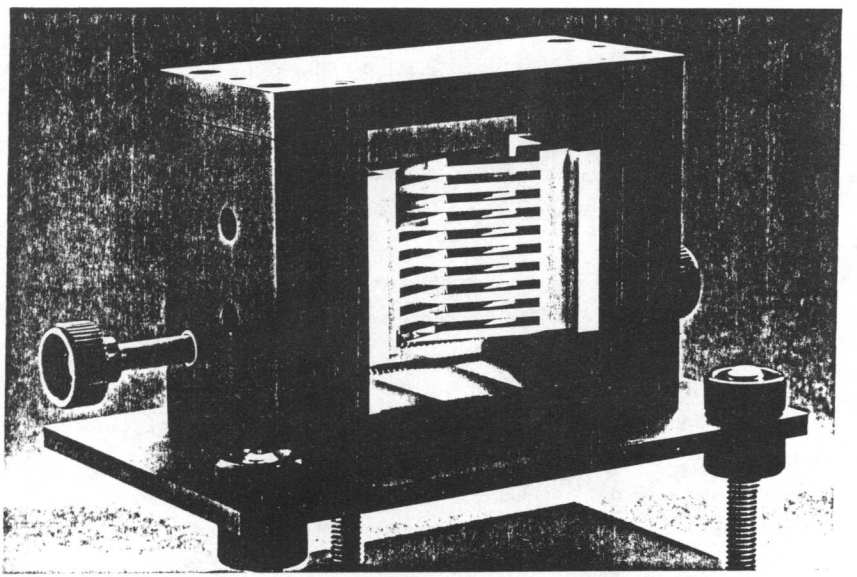


Bild 8. Strahlteiler

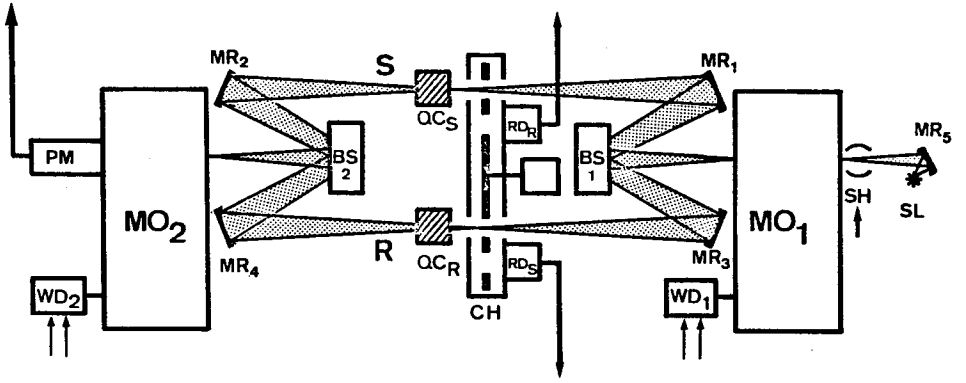


Fig. 7. Optischer Aufbau der Version EUV-2B (ohne Anregungslicht-Optik) Photovervielfacher PM, Monochromatoren MO_1 und MO_2, Wellenlängenantriebe WD_1 und WD_2, sphärische Hohlspiegel $MR_1 \ldots MR_5$, Strahlteiler BS_1 und BS_2, Lichtzerhacker CH, Referenzdetektoren RD_R und RD_S, Zellen QC_R und QC_S, Verschluss SH

bilden den Austrittsspalt des Monochromators MO_1 im Verhältnis 1 : 1 vor der Proben- und Referenzzelle ab. Das Bild im Probenteil befindet sich exakt am Ort des Spaltes im Anregungslichtspiegel (vergl. Abschnitt A322.). Die beiden Spaltbilder haben je einen Abstand von 122.5 mm links und rechts der optischen Achse des Spektrometers. Diese Distanz entspricht der Hälfte der Summe der Radien beider Lochreihen in der Zerhackerscheibe CH.

Die Rekombination des Proben- und Referenzstrahls erfolgt analog zur Strahlteilung mittels der Spiegel MR_3, MR_4 und BS_2, sodass der Austrittsspalt des Monochromators MO_1 auf den Eintrittspalt des Monochromators MO_2 (ebenfalls M4QIII, Zeiss) abgebildet wird. Durch die Verwendung von sphärischen anstelle von ellipsoiden oder torischen Spiegeln tritt eine Verzerrung der Abbildung ein, wegen des kleinen verwendeten Winkels ist diese aber vernachlässigbar. Oberflächenbedampfte Spiegel haben gegenüber Linsen den Vorteil, keine chromatische Aberration aufzuweisen, sodass über den gesamten Spektralbereich keine Nachjustierung notwendig ist.

Mit der gewählten Messlichtoptik lassen sich geringe Intensitätsverluste nicht vermeiden. Da das Licht nicht parallel aus dem Monochromator austritt und die Kammspiegel wegen der Justierbarkeit einen kleinen Zwischenraum aufweisen, reflektiert der Strahlteiler BS_1 nicht alles auftreffende Licht. Analoge Verluste treten auch bei der Rekombination mittels BS_2 auf. Die Bohrungen in der Lochscheibe haben einen Durchmesser von 12 mm und befinden sich 70 mm vor dem Bildpunkt des 14 mm hohen Spaltes, sodass sie nicht den gesamten Strahl durchlassen. Dazu kommen Verluste in den Monochromatoren (Feldlinsen, Prismen usw.) und an den Quarzscheiben des evakuierbaren Zerhackergehäuses.

A322. Anregungslicht-Optik

Eine Xenon Hochdrucklampe mit Suprasil-Quarzkolben (XBO 1600 W/4, Osram) dient als Anregungslichtquelle ES. Die Lampe befindet sich in einem doppelwandigen Aluminiumgehäuse (Gretag) und wird durch erzwungene Luftströmung gekühlt. Es muss darauf geachtet werden, dass die Ablufttemperatur nicht unter 45 C sinkt, da sonst Flackern auftreten kann. Die Lampe darf im Bereich von 45 A bis 75 A betrieben werden, beim Nennwert von 60 A beträgt die Leistungsaufnahme 1600 W.

Der Strahlengang des Anregungslichtes ist in Fig. 9. dargestellt. Die ursprüngliche Kondensoroptik, die ungefähr einen Raumwinkel π erfasste, wurde durch eine gleichwertige Suprasil-Quarzoptik ersetzt. Der 1.4 mm breite und 4 mm hohe Leuchtfleck der Xenonlampe wird fünffach vergrössert auf die Feldlinse FL des wassergekühlten Eintrittsspaltes des Anregungsmonochromators MO abgebildet. Die gewählte Vergrösserung gewährleistet eine gute Ausleuchtung des 20 mm hohen und üblicherweise 10 mm breiten Eintrittsspaltes. Im dazwischenliegenden 150 mm langen Wasserfilter WF wird unerwünschte IR-Strahlung absorbiert. Mittels eines Thermostaten (K-3837, Colora) wird destilliertes Wasser umgewälzt und, um Kondenswasserbildung zu verhindern, auf 30 C gehalten. Wegen zunehmender UV-Absorption im Verlaufe der Zeit muss das Filterwasser alle 2 bis 3 Wochen erneuert werden. Die Feldlinse FL mit einer Brennweite f=200 mm bildet die Frontlinse des Kondensors auf den ersten Hohlspiegel des Monochromators MO ab. Der Gittermonochromator wurde vom Institut für physikalische Chemie der Universität Zürich gekauft, er eignet sich besonders für hohe Lichtintensitäten. Das Gitter G (Jobin-Yvon) weist 1200 Linien pro mm auf und hat seinen Blaze bei 250 nm. Die gemessene Dispersion beträgt 1.4 nm pro 1 mm Spaltbreite. Am Ausgangsschlitz befindet sich ein elektromagnetischer Verschluss SH (225-x2-A1X5, Vincent Ass.).

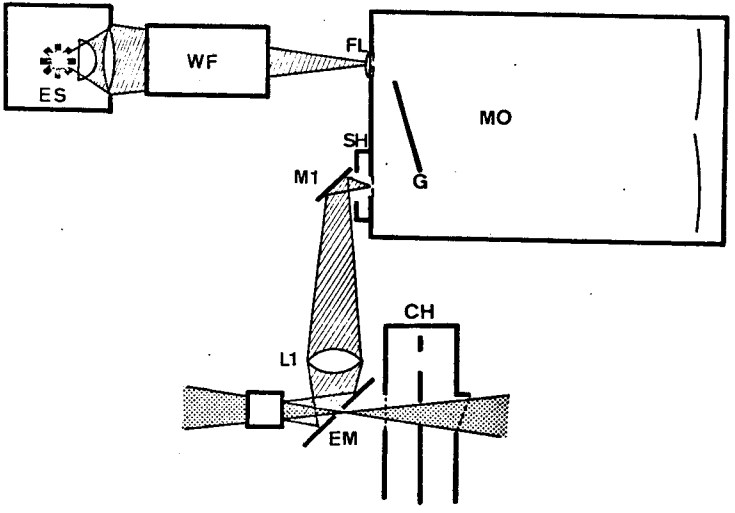


Fig. 9. Strahlengang des Anregungslichtes

Xenon Hochdrucklampe ES, Wasserfilter WF, Feldlinse FL, Monochromator MO Gitter G, Verschluss SH, Spiegel M_1 und EM, Quarzlinse L_1, Lichtzerhacker CH

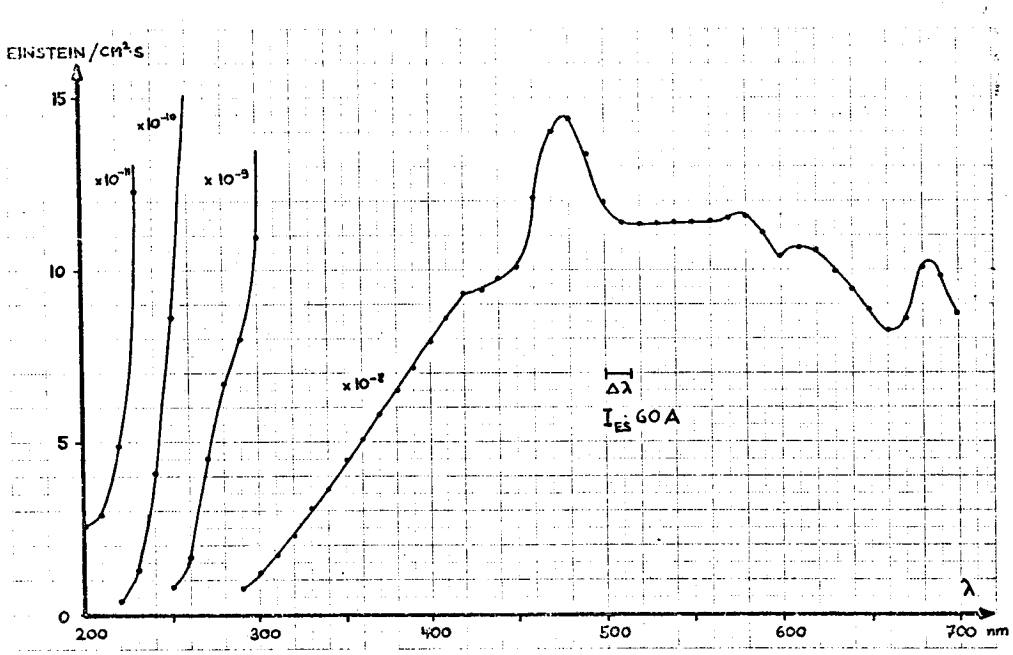


Fig. 10. Spektrale Energieverteilung des Anregungslichtes am Ort der Probe

Lampenstrom 60 A, Spaltbreite 10 mm

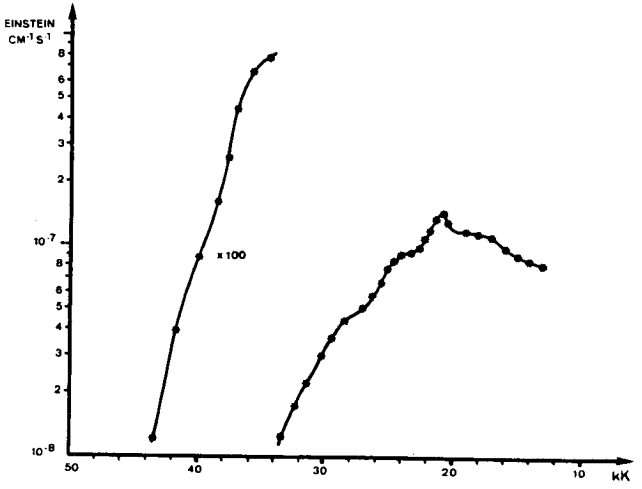


Fig. 11. Spektrale Energieverteilung des Anregungslichtes am Ort der Probe.
Lampenstrom 60 A, Spaltbreite 10 mm

Ueber den Planspiegel M_1, die Quarzlinse L_1 (Durchmesser 75 mm, f = 100 mm) und den justierbaren Anregungsspiegel EM mit einer rechteckigen Oeffnung von 4 auf 15 mm wird der Austrittsspalt des Monochromators MO im Verhältnis 2 : 1 auf die Probe S abgebildet. Die spektrale Energieverteilung bei einer Spaltbreite von 10 mm wurde am Ort der Probe mit einem Fluxmeter (8330 A radiant flux meter, HP) gemessen und ist in *Fig. 10.* und *Fig. 11.* aufgezeichnet. Unterhalb 33000 cm^{-1} weist der Anregungslicht-Monochromator Falschlicht auf, für die Messungen wurde dieses ausgefiltert. Die Lichtleistung nimmt für Stromstärken über 50 A ungefähr linear um 3.4% pro 1 A zu.

Die Linsen, Wasserfilterscheiben und Spiegel der Anregungslichtoptik müssen periodisch mit holzfreiem Papier (z. B. lens cleaning paper, Kodak) und optischem Alkohol gereinigt werden, da die Lichtleistung im UV durch Staub sehr stark beeinträchtigt wird. Von Zeit zu Zeit ist auch der Lampenkolben zu reinigen (Vorsicht Hochdruck : Schutzmassnahmen gemäss Anleitung treffen!).

Es stellt sich die Frage, welche Gleichgewichtskonzentrationen mit der vorhandenen Anregungslichtleistung erreicht werden können, d. h. wie sich die Triplett- zur Gesamtkonzentration als Funktion des Photonenfluxes, der Triplettquantenausbeute und der Triplettzerfallskonstante verhält.

Bei einer am Anregungslicht-Monochromator eingestellten Wellenlänge ν' betrage der Photonenflux am Ort der Zelle

$$\Phi_0(\nu,\nu') \qquad \text{Dim : Einstein } s^{-1}\, cm^{-2}\, (cm^{-1})^{-1}$$

Bei kontinuierlicher paralleler Einstrahlung ist die Intensität in einer Entfernung y von der Zellen-Vorderwand durch das Lambert-Beer Gesetz gegeben :

$$\Phi(\nu,\nu',y) = \Phi_0(\nu,\nu')\, 10^{-[\varepsilon_S(\nu')(c-c_3)+\varepsilon_T(\nu')c_3]y} \qquad (1)$$

mit ε_S : molarer Extinktionskoeffizient des Grundzustandes ($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

ε_T : molarer Extinktionskoeffizient des Tripletts

c : Gesamtkonzentration

c_3 : Triplettkonzentration

Unter der Annahme, dass die Einstrahlung bezüglich der Absorption schmalbandig erfolge, kann man vereinfachen :

$$\int_0^\infty \Phi_0(\nu\nu')d\nu = \Phi_0(\nu')$$

$$\int_0^\infty \Phi(\nu\nu')d\nu = \Phi(\nu')$$

Durch Substitution mit $x = c_3/c$ und $a = \varepsilon_T/\varepsilon_S$ ergibt sich für (1):

$$\Phi(\nu';y) = \Phi_0(\nu')\,10^{-\varepsilon_S(\nu')\cdot c\cdot y[1-x+ax]}$$

Im Element der Länge dy werden vom Grundzustand pro Sekunde

$$d\Phi(\nu';y) = \ln 10\,\varepsilon_S(\nu')\,c(1-x)\,\Phi(\nu';y)dy$$

$$\ln 10\,\varepsilon_S(\nu')\,c(1-x)\,\Phi_0(\nu')\,10^{-\varepsilon_S(\nu')\cdot cy[1-x+ax]}dy$$

Einstein Lichtquanten absorbiert.

Integration über die Zellänge l ergibt die pro s in der Zelle mit einem Volumen V = F·l absorbierten Quanten :

$$\Phi(\nu') = F\cdot\Phi_0(\nu')\cdot\frac{1-x}{1-x+ax}\cdot[1-10^{-\varepsilon_S(\nu')\cdot c\cdot l[1-x+ax]}]$$

Im photostationären Gleichgewicht gilt :

$$\frac{dc_3}{dt} = \frac{1000\cdot\Phi(\nu')}{V}\cdot\frac{k_{13}}{k_{10}+k_{13}} - k_{30}c_3 = 0$$

mit $k_{10}+k_{13}$: Zerfallskonstante des angeregten Singletts (s^{-1})

k_{13} : Geschwindigkeitskonstante für "Intersystem Crossing".

k_{30} : Triplettzerfallskonstante

Die Triplettquantenausbeute ist definiert :

$$\eta \equiv \frac{k_{13}}{k_{10} + k_{13}}$$

somit erhält man :

$$c_3 = (1000 \cdot \Phi\ (\nu')\ )\ /\ (V \cdot k_{30})$$

durch Einsetzen und mit OD = $\varepsilon_S(\nu') \cdot c \cdot l$:

$$x = 1000\ \Phi_0(\nu') \cdot \varepsilon_S(\nu') \cdot \eta \cdot (1/k_{30}) \cdot \frac{1 - x}{OD(1 - x + ax)}\ (1 - 10^{-OD(1-x+ax)})$$

Die Grösse $k_\phi = 1000 \cdot \Phi_0(\nu') \cdot \varepsilon(\nu')$ entspricht der Geschwindigkeitskonstante der Anregung, sodass man auch schreiben kann :

$$x = k_\phi \cdot \eta \cdot \tau_T \cdot \frac{1 - x}{OD(1-x+ ax)} \cdot (1 - 10^{-OD(1-x+ ax)})$$

Diese Beziehung ist analytisch nicht lösbar. Die Werte für x wurden daher rekursiv berechnet. In Fig. 12. sind berechnete Werte für x mit optischen Dichten OD = 0.5, 1.0 und 2.0 und einem Verhältnis der Extinktionskoeffizienten a = 0, 0.5, 1.0 und 2.0 gegenüber der dimensionslosen Grösse $k_\phi \cdot \eta \cdot \tau_T$ aufgetragen. Für den Fall OD → 0 kann $10^{-OD(1-x+ax)}$ in eine Reihe entwickelt werden. Bei Vernachlässigung der quadratischen und höheren Terme erhält man die lineare Beziehung :

$$x = \frac{k_\phi \cdot \eta \cdot \tau_T}{(1 + k_\phi \cdot \eta \cdot \tau_T) \ln 10}$$

In Tabelle 1 sind die Werte für x einiger aromatischer Moleküle in Tieftemperatur-Gläsern angegeben.

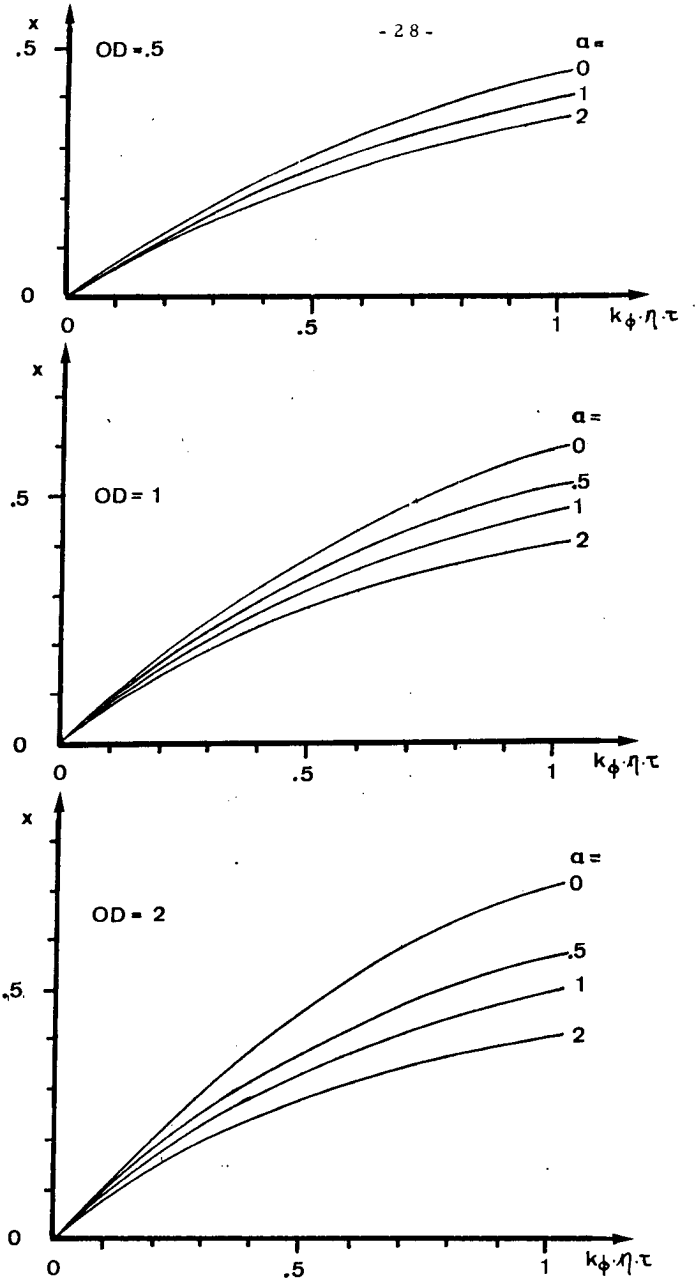


Fig. 12 Erreichbare Gleichgewichtskonzentration

TABELLE 1

Naphtalin

k_Φ : $2.93\ 10^{-2}\ s^{-1}$ ($35000\ cm^{-1}$)
η_T : 0.6
τ_T : 2.4 s
OD : 1.0

α =	0	0.5	1.0	2.0
x =	0.038	0.037	0.036	0.035

Anthracen

k_Φ : $0.535\ s^{-1}$ ($26700\ cm^{-1}$)
η_T : 0.73
τ_T : 0.045 s
OD : 1

α =	0	0.5	1.0	2.0
x =	0.016	0.016	0.016	0.015

Phenanthren

k_Φ : $0.015\ s^{-1}$ ($34200\ cm^{-1}$)
η_T : 0.086
τ_T : 3.5 s
OD : 1

α =	0	0.5	1.0	2.0
x =	0.040	0.039	0.038	0.037

Pyren

k_Φ : $1.925\ s^{-1}$ ($29900\ cm^{-1}$)
η_T : 0.09
τ_T : 0.5 s
OD : 1

α =	0	0.5	1.0	2.0
x =	0.076	0.074	0.072	0.069

A323. Lichtdetektoren

Als Lichtdetektor im UV- und VIS-Bereich wird ein 56-TUVP Photovervielfacher (Philips) mit einem Quarzfenster, das Messungen bis 50000 cm^{-1} erlaubt, verwendet. Im IR-Spektralbereich wird eine 56-CVP Röhre (Philips) benutzt. Zur Reduktion des Dunkelstromes kann dieser Detektor mit gasförmigem Stickstoff gekühlt werden. Bei Anlegen des Hausvakuums an den Ausgang der Kühlspirale wird innerhalb von 60 min. eine Temperatur von -100 C erreicht. Die wichtigsten Detektordaten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

TABELLE 2

	56-TUVP	56-CVP
Anzahl Dynoden	14	10
max. Hochspannung	2750 V	2500 V
max. Anodenstrom	0.2 mA	0.2 mA
Kathodenmaterial	Sb-K-Na-Cs	Ag-O-Cs
Charakteristik	S-20 (UV)	S-1
max. Empfindlichkeit	24000 cm^{-1}	12500 cm^{-1}
Einsatzbereich EUV von	13000 cm^{-1}	8000 cm^{-1}
bis	47000 cm^{-1}	25000 cm^{-1}

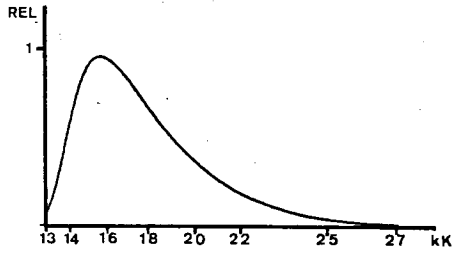
Als Dynodennetzwerk wurde die vom Hersteller empfohlene Schaltung (B') verwendet. Beide Detektoren sind extern mit 50 kΩ abgeschlossen und werden ohne Zusatzkapazität betrieben.
In Tabelle 3 ist das mit einem true rms-Voltmeter (3400 A, HP) gemessene Dunkelrauschen als Funktion der angelegten Hochspannung und der Temperatur angegeben.

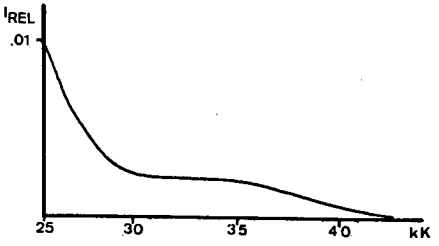
TABELLE 3

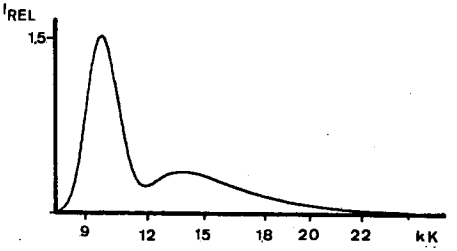
Hochspannung (V)	Dunkelrauschen in mV_{rms} an 50 kΩ				
	56-TUVP	56-CVP			
	25 C	25 C	0 C	- 50 C	- 100 C
1500	0.10	1.05	0.25	0.10	0.10
1750	0.10	4.00	0.95	0.35	0.23
2000	0.25	12.0	2.90	1.10	0.75
2250	1.00	32	8.00	3.00	2.10
2500	3.50	79	19.0	7.00	5.00
2750	11.0				

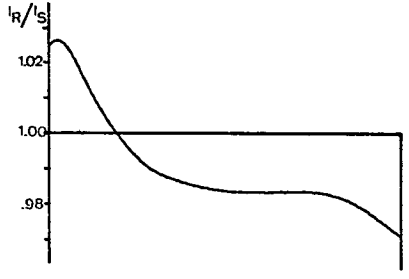
Die Verstärkung der Photovervielfacher kann durch Variation der an die Dynodenkette angelegten Hochspannung über einen Bereich von 80 dB geändert werden. Bei maximaler Hochspannung beträgt die Verstärkung der 56-TUVP Röhre etwa 160 dB.

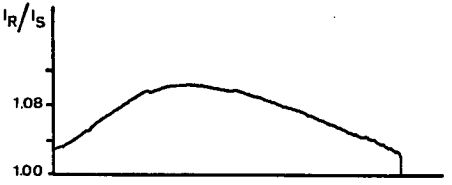
In Fig. 13, Fig. 14, Fig. 15 sind die relativen Intensitäten (bezogen auf den 56-TUVP Detektor und die Wolframlampe) bei verschiedenen Messlichtquellen und Detektoren, sowie der entsprechende Quotient der Intensitäten im Proben- und Referenzstrahl aufgezeichnet.

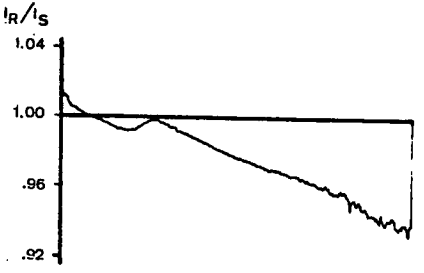












Relative Messlichtintensität und Quotient der Proben- und Referenzintensität

Fig. 13 56-TUVP Detektor
Wolframlampe 30 W

Fig. 14 56-TUVP Detektor
Deuteriumlampe 60 W

Fig. 15 56-CVP Detektor
Wolframlampe 30 W

A33. Elektronischer Aufbau

A 331. Lichtmodulatoren

Zur Modulation des Analysenlichtes mit zwei verschiedenen Frequenzen wird eine von einem Hysterese-Synchromotor (FYX10/ AE32, Evershed) betriebene Lochscheibe mit 36 Löchern auf einem äusseren und 28 Löchern auf einem inneren Radius verwendet. Der Motor kann im Frequenzbereich von 25 Hz bis 400 Hz betrieben werden. Die maximal abgegebene Leistung bei 400 Hz entsprechend 200 Umdrehungen pro s beträgt 22 W für einphasigen und 30 W für dreiphasigen Betrieb. Bei tieferen Frequenzen nimmt die Motorleistung ab. Als Betriebsfrequenz wählte man 200 Hz, was einer Modulation des Probenlichtes mit 2.8 kHz und des Referenzlichtes mit 3.6 kHz entspricht. Das Blockschema der Motorensteuerung ist in Fig. 16. gezeichnet. Die Frequenz eines Quarzoszillators (QO) wird 5000 : 1 untersetzt (US). Am Ausgang des aktiven Bandpassfilters (BP) ist eine Sinusschwingung von 200 Hz vorhanden. Die um 120 ^{o} und 240 ^{o} phasenverschobenen Signale werden in den Phasenschiebern (PS) erzeugt. Die Leistungsstufen (LS) werden von transformatorgekuppelten Treiberstufen (TS) angesteuert, die Anpassung der Leistungsstufe an den Motor erfolgt über Trenntransformatoren. Die Speisung erfolgt über den Netzteil (NT). Die Schaltungen der einzelnen Stufen sind in Fig. 17 A, B, C gezeichnet. Durch Aenderung des Untersetzungsverhältnisses und durch Ajustieren des Bandpasses und der Phasenschieber kann die Steuerlogik auf einfache Weise für andere Frequenzen umgebaut werden. Treiber, push-pull B Endstufe und Trenntransformatoren sind in einem gut ventilierten Gehäuse eingebaut.

Zum Hochfahren des Motors wird der Netzteil-Variac so eingestellt, dass maximal 4.2 A entsprechend einer Leistung von 200 W fliessen. Bei auf ungefähr 15 Torr evakuiertem Zerhackergehäuse erreicht der Motor innert einiger Minuten seine Synchrongeschwindigkeit und der Strom kann auf 2 bis 3 A zurückgestellt werden.

Als eine Alternative zur mechanischen Lichtunterbrechung können optoelektronische Modulatoren verwendet werden. Man benutzte zwei photoelastische Unterbrecher (PEM-3 und MFS-3, Morvue) mit Modulationsfrequenzen von 100.5 kHz und 13.1 kHz. Das Arbeitsprinzip dieser Modulatoren beruht auf piezoelektrisch induzierten Spannungen und damit Doppelbrechung in einem Quarzstab (19). Das eingestrahlte linear polarisierte Licht wird im Takte der Kontraktion rechts und links gedreht. Die Modulationsfrequenz entspricht der doppelten Frequenz der Quarzschwingung, wenn der Quarzstab unter einem Winkel von 45 ^{o} zwischen gekreuzte Polarisatoren gestellt wird. Die Schwingungsamplitude muss als Funktion der Wellenlänge eingestellt werden, um die erforderliche Retardation von $\lambda/2$ zu erreichen. Es zeigte sich, dass mit den photoelastischen Modulatoren gegenüber der mechanischen Lichtzerhackung schlechtere Resultate erzielt werden. Folgende Gründe sind dafür verantwortlich :

- die Modulationsamplitude ist nicht konstant
- der Lichtverlust durch die Polarisatoren ist im UV-Bereich zu gross. Bei Verwendung von breitbandigen Filmpolarisatoren (z.B. Polacoat 105 UV) beträgt die Transmission zweier paralleler Filme 20% bei 25000 cm^{-1}, 10% bei 35000 cm^{-1} und 5% bei 40000 cm^{-1}.

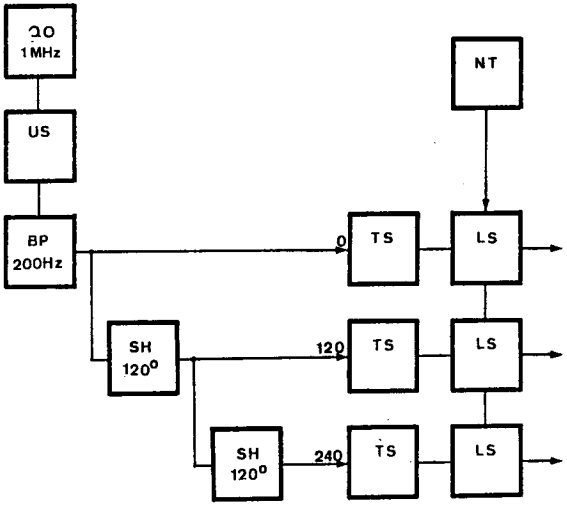


Fig. 16. Blockschema der Motorsteuerung
Quarzoszillator QO, Untersetzer US, Bandpassfilter BP, Phasenschieber SH, Treiberstufen TS, Leistungsverstärker LS, Netzteil NT.

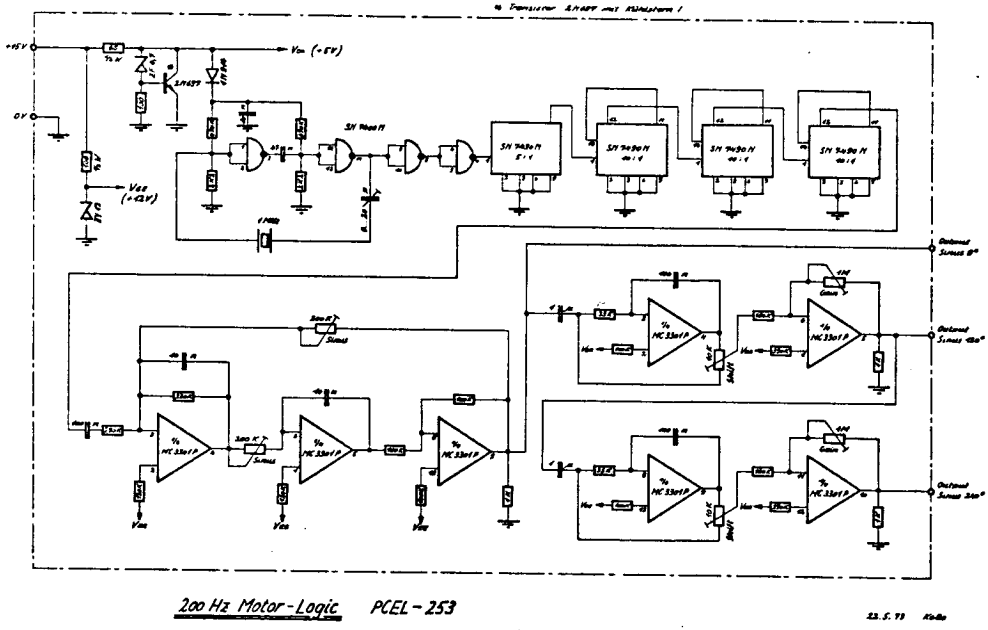


Fig. 17 A 200 Hz Motorlogik

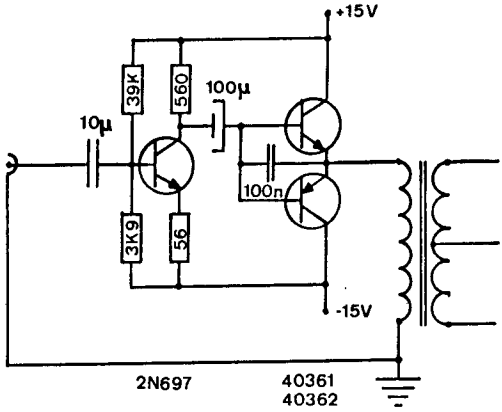


Fig. 17 B Treiberstufe zur Motorsteuerung

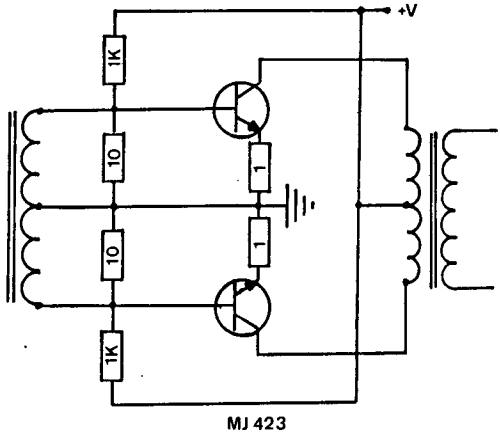


Fig. 17 C Leistungsstufe zur Motorsteuerung

A332. Phasenempfindliche Detektion

Ueber einem 50 kΩ Widerstand wird das Stromsignal (CS) des Photovervielfachers (PM) abgegriffen. Es besteht aus der Summe der Signale mit den Frequenzen f_S und f_R, wobei die entsprechenden Amplituden proportional zu den Lichtintensitäten I_S im Proben- und I_R im Referenzkanal sind. Im Vorverstärker (AMP) mit einstellbarem Bandpass wird das Signal verstärkt. Der niederohmige Ausgang (Z_A = 100 Ω) wird auf die Bandsperrfilter (NF_S, APN 3600, AP Circuit Corp.) und (NF_R, APN 2800) aufgeteilt. Der Filter NF_S sperrt die Frequenz f_R am Eingang des phasenempfindlichen Detektors für den Probenkanal (PSD_S). Analog dazu sperrt der Filter NF_R die Frequenz f_S am Eingang des anderen phasenempfindlichen Detektors (PSD_R). Dadurch wird eine Intermodulation mit der Differenzfrequenz von 800 Hz vermieden.

Die Referenzsignale für die phasenempfindlichen Detektoren werden direkt an der Lochscheibe abgegriffen. Als Sender für die Referenzdetektoren dient eine im IR emittierende Diode (ME-3, Monsanto) oder ein 24 V Miniaturglühlämpchen (OL-1, DEC). Die Diodenlinsen werden durch Alterung braun gefärbt, was zu Schwierigkeiten führen kann. Ausgenommen von der beschränkten Lebensdauer traten bei Verwendung der Glühlampen keine Probleme auf. Die Empfängerschaltung ist in Fig. 18. dargestellt. Durch Verändern der Widerstände R_i oder R_f kann die Verstärkung der Empfindlichkeit der Phototransistoren (MT-2, Monsanto) angepasst werden. Es wurde versucht, anstelle der beschriebenen Schaltung integrierte Photoschalter (z. B. IPL 1500) zu verwenden, doch war die Empfindlichkeit bei 2.8 kHz und 3.6 kHz zu gering.

Der Phasenwinkel zwischen dem Signal und den Referenzfrequenzen (P_S und P_R) wird mittels zweier Phasenschieber (PSH_S und PSH_R) eingestellt. Eine genaue Einstellung kann durch folgendes Vorgehen erreicht werden :

der Phasenwinkel wird solange verändert, bis Signal und Referenz um 90 ^{o} verschoben sind, dh. bis am PSD kein Ausgangssignal mehr vorhanden ist. Dann addiert man

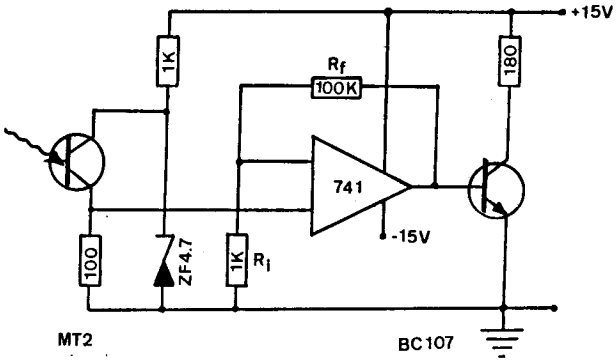


Fig. 18. Empfängerschaltung der Referenzdetektoren.
R_i und R_f können zur Anpassung der Empfindlichkeit variiert werden.

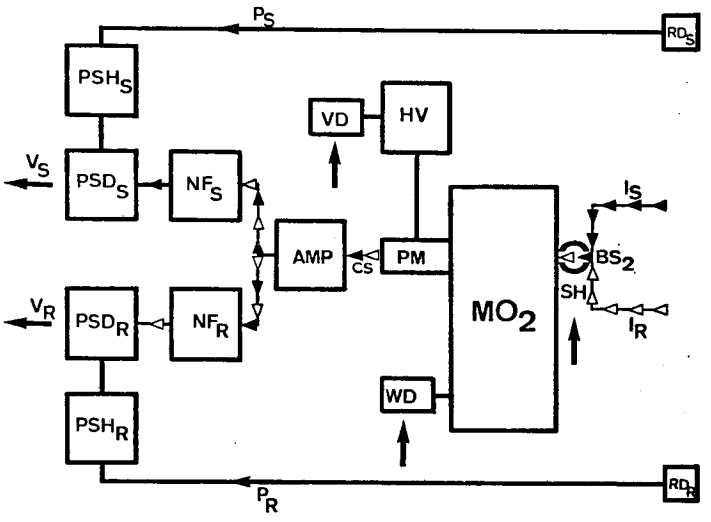


Fig. 19. Blockschema der Elektronik für phasenempfindliche Detektion Photovervielfacher PM, Stromversorgung HV, Servoregelmotor VD, Stromsignal CS, Vorverstärker AMP, Bandsperrfilter NF_S und NF_R, phasenempfindliche Detektoren PSD_R und PSD_S, Referenzeinheiten PSH_R und PSH_S, Referenzdetektoren RD_S und RD_R, Referenzsignale P_S und P_R, Ausgangssignale V_S und V_R

durch Umschalten an der Referenzeinheit 90 ^{o} dazu. Die Polarität kann durch weitere Addition von 180 ^{o} geändert werden.

Das demodulierte Signal wird mit Hilfe eines RC-Filters geglättet. Bei den verwendeten Modulationsfrequenzen ist eine Zeitkonstante von 1 ms (bei starkem Rauschen 3 ms) genügend. Die Ausgangsspannungen V_S und V_R der auf die entsprechenden Referenzfrequenzen abgeglichenen phasenempfindlichen Detektoren sind proportional zu den Intensitäten I_S und I_R. Damit der volle Digitalisierungsbereich des Analog-zu-Digital Wandlers ausgenutzt werden kann, verschiebt man die Ausgangsspannungen der PSD um V_{S0} und V_{R0} ($\approx$ -0.95 V). Für die Lichtintensitäten in den einzelnen Kanälen gilt daher :

$$I_S = (V_S - V_{S0})\cdot G$$

$$I_R = (V_R - V_{R0})\cdot G$$

G entspricht einem g e m e i n s a m e n *Verstärkungsfaktor*. Variationen der Messlichtintensität, der Detektorverstärkung und der Verstärkung in AMP gehen für I_S und I_R gleich in diesen Faktor ein. Durch Bildung des Verhältnisses :

$$T = (V_S - V_{S0})\cdot G \;/\; (V_R - V_{R0})\cdot G = I_S / I_R$$

wird G eliminiert. Dabei entspricht T der Transmission in einem Zweistrahl-Spektrophotometer.

A333. Interaktion mit dem Kleincomputer

Die Interaktion des Kleincomputers mit dem EUV-Spektrophotometer erfolgt über ein Interface (IF-1, PCETH). In F i g. 20 sind die zum Betrieb der EUV-Apparatur benötigten Einheiten dargestellt.

Die Ausgänge der beiden PSD werden über zwei Trennverstärker (TV_S und TV_R, Eingangssignalbereich $\pm$ 1 V) an die "Sample and Hold" Bausteine (SH_S und SH_R) geführt. Durch einen Impuls können beide Spannungen gleichzeitig eingefroren und an-

schliessend seriell über einen Multiplexer im 12 Bit Analog-zu-Digital Wandler digitalisiert werden. Ein zweiter Impuls gibt anschliessend die "Sample and Hold" Eingänge wieder frei.

Zur Darstellung der anliegenden Messwerte, sowie der gespeicherten und berechneten Daten, werden die Ausgänge der Digital-zu-Analog Wandler (DAC_X und DAC_Y) auf ein X-Y-Oszilloskop oder einen X-Y-Schreiber gegeben.

Die Ausgangsspannung von DAC_3 ($\pm$ 10 V) ist proportional zur Wellenlänge und wurde für die photoelastischen Modulatoren (vergl. Abschnitt A331.) benötigt. Die Anzahl Schritte der Wellenlängenantriebe wurde durch ein Polynom 2. Grades mit den Koeffizienten :

$$A_0 = 7.0183792 \cdot 10^9$$
$$A_1 = 1.058408 \cdot 10^6 \qquad nm = A_0 + A_1(SZ) + A_2(SZ)^2$$
$$A_2 = 8.1 \cdot 10^2$$

mit der Wellenlänge (nm) korreliert.

Die 6 Schrittmotor-Impulseinheiten ($SMP_1 \ldots SMP_6$) mit je einem CW und CCW Ausgang werden zur Ansteuerung der elektromechanischen Verschlüsse im Analysen- und Anregungslichtweg und der Schrittmotoren für den Wellenlängenantrieb und die Servoregelung der Hochspannung benutzt. Auch die Impulse für die "Track and Hold" Bausteine werden vom Schrittmotor-Interface geliefert.

Zur genauen Kontrolle der Messintervalle und für definierte Wartezeiten dient eine "Real-Time-Clock" mit einer Pulsfrequenz von 5 kHz (RTC).

Die Interaktion mit dem Experimentator erfolgt einerseits über den Teletype (TTY, ASR 33) und andererseits über das X-Y-Oszilloskop und den X-Y-Schreiber.

Die Interface Ausgänge können nicht direkt zum Ansteuern der Schrittmotoren und Verschlüsse verwendet werden. Die für den Betrieb der Schrittmotoren (SS 25, Slo-Syn) benötigten Spannungen werden von Schrittmotorsteuergeräten (Eigenbau PCETH) geliefert. Die Schrittfrequenz (max. 500 Hz) wird vom Computer-

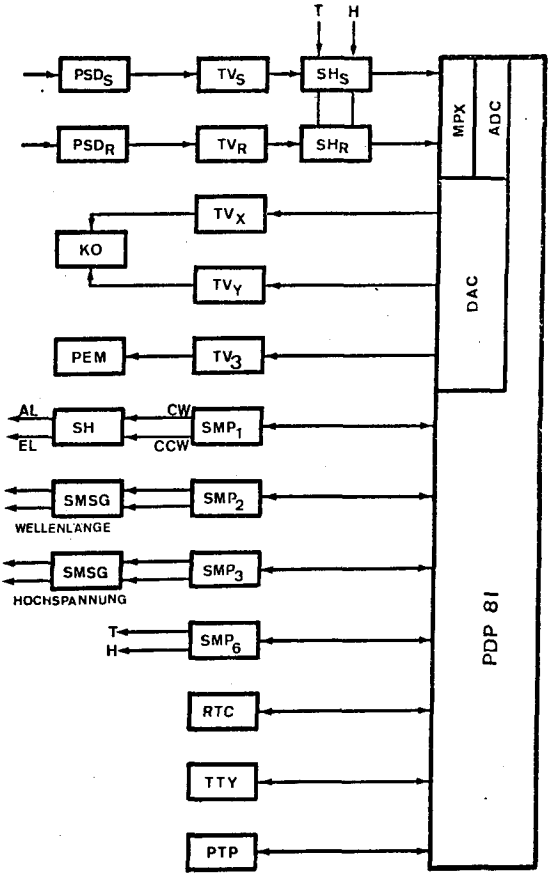


Fig. 20. Blockschema der zur Steuerung und Datenerfassung verwendeten computerkontrollierten Elektronik.

Kleincomputer PDP 8/I, Digital-zu-Analog Wandler DAC Analog-zu-Digital Wandler ADC, Multiplexer MPX, "Sample und Hold" Bausteine SH_S und SH_R, Trennverstärker TV_S und TV_R, phasenempfindliche Detektoren PSD_S und PSD_R, Oszilloskop KO, Schrittmotor-Impulseinheiten $SMP_1 \ldots SMP_6$, Schrittmotorsteuergeräte SMSG, Stromversorgungsgerät Verschlüsse SH, Real-Time-Clock RTC, Teletype TTY, Lochstreifenstanzer PTP, photoelastische Modulatoren PEM (bei Bedarf)

programm bestimmt. Das Stromversorgungsgerät (325 B, Uniblitz) für die elektromechanischen Verschlüsse musste, gemäss der Schaltung in Fig. 21., mit zwei Pulseingängen versehen werden. Die Oeffnungszeit (10%-90%) der Verschlüsse beträgt 1 ms, die Schliesszeit 0.6 ms. Ohne zusätzliche Kühlung der Magnetspulen dürfen die Verschlüsse über längere Zeit mit max. 2 Hz betrieben werden, kurzzeitig sind 100 Hz möglich.

Die Signalleitung erfolgt vom Ausgang des Vorverstärkers AMP zu den Trennverstärkern in einem abgeschirmten 4-adrigen Kabel. Der Vorverstärker, die Bandsperrfilter und die PSD Ein- und Ausgänge wurden mit den entsprechenden Steckern (4-Pol, Lemo) ausgerüstet, wobei die Sender- Empfängerkonvention des Institutes eingehalten wurde.

Die gesamte Elektronik zur EUV-Apparatur befindet sich in zwei Gerätetürmen. Alle Erdungen sind auf den gemeinsamen Sternpunkt eines Trenntransformators geführt.

A334. Stromversorgung der Lichtquellen und des Lichtdetektors

Die Messlichtquelle für den sichtbaren und nahen infraroten Bereich wird von einem stabilisierten Netzgerät (PE 4802, Philips) gespiesen. Für die 60 W Deuteriumlampe im UV benutzt man ein Stromversorgungsgerät (6310, Oriel) mit geregeltem, einstellbarem Lampenstrom.

Die Stromversorgung der Anregungslichtquelle erfolgt mit einem Gleichrichter (Xenoga 80, Jovy). Er erlaubt eine stufenlose Regulierung des Lampenstromes im Bereich von 10 A bis 80 A. Die 1600 W Xenonlampe wird mittels eines Zündgerätes mit eingebautem Kurzzeitschalter (ZX-2502b, Siemens) gezündet. Die genaue Einstellung des Lampenstromes kann erst nach einer Einbrennzeit von ungefähr 30 Minuten erfolgen. Am Austrittsspalt des Anregungsmonochromators wurden bei 28500 cm^{-1} mit dem Radiant Flux Meter (Ansprechzeit kleiner 70 ms) 5% Schwankungen des Anregungslichtes festgestellt.

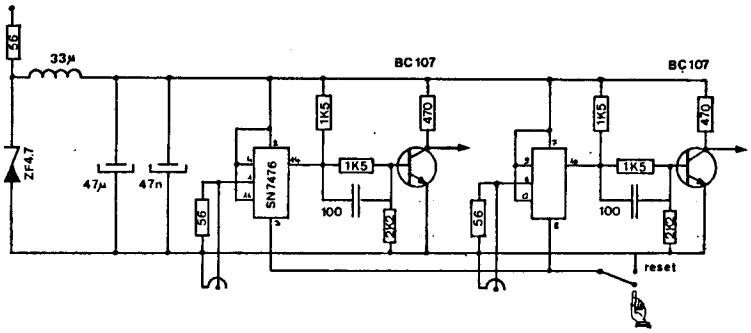


Fig. 21. Steuerlogik zum Betrieb der elektromagnetischen Verschlüsse mit Interface Impulsen.

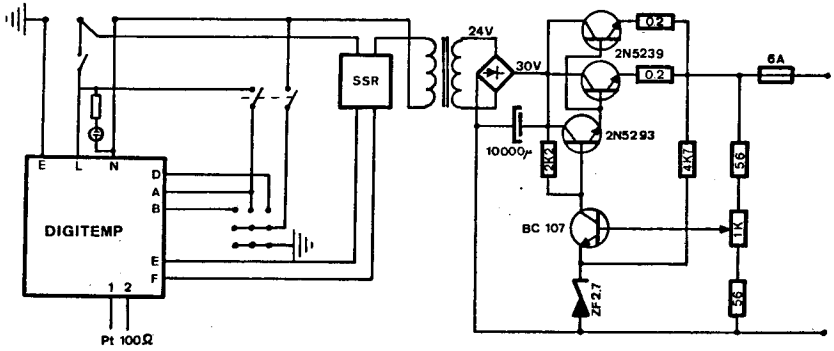


Fig. 22. Schema der Regelung für die Kryostatenheizung

Die Hochspannung für den Lichtdetektor wird von einem geregelten 3000 V Netzgerät (Wittmer) erzeugt. Die Spannung kann mittels des Schrittmotors VD variiert werden.

A335. Temperaturregelung der Tieftemperatur-Probenzellen

Für die in Abschnitt A344. beschriebenen Kryostaten wurde eine regelbare Heizung gebaut. Als Heizelement dient ein Thermo-Koaxialkabel (1NcAc10, Sodern). Beim Kryostaten für flüssigen Stickstoff wurde die Heizung nachträglich unterhalb der Zelle eingebaut. Der Widerstand der Heizwicklung beträgt 5 Ω , die maximale Leistung 180 W. Bei der Verdampfer-Version ist die Heizwicklung (R = 10 Ω) oberhalb der Zelle eingebaut, die maximale Leistung beträgt 90 W.

Die Temperaturregelung erfolgt über einen PID-Regler (Digitemp, Ether) mit einem 100 Ω Pt-Messfühler. Der ursprünglich eingebaute Thyristorschalter führte zu Störimpulsen auf die Schrittmotor-Steuergeräte und wurde daher durch einen Nulldurchgangsschalter (D 2402, International Rectifier) ersetzt. Das Schema des Temperaturreglers mit einstellbarer Heizleistung ist in Fig. 22. gezeichnet.

A 34. Mechanischer Aufbau

A 341. Allgemeiner Aufbau

Bei der Aufstellung des EUV-Spektrophotometers (Fig. 23.) wurde insbesondere auf gute Stabilität und Schwingungsfreiheit geachtet. Die optischen Elemente sind auf 20 mm dicken Aluminiumplatten montiert. Die einzelnen Platten sind durch zwei Differdinger starr miteinander verbunden. Aluminiumplatten und Differdinger liegen auf zwei schweren Zementsockeln auf. Zur Vermeidung von Schwingungsübertragung wurde Dämpfungsmaterial zwischen Boden und Betonsockel gelegt. Der Lichtzerhacker ist mechanisch von allen anderen Teilen der Apparatur völlig getrennt und befindet sich auf einem eigenen Zementsockel. Bild 24 zeigt die optische Anordnung ohne die Zelleneinsätze. Die Zellhalter für Raumtemperatur-Experimente (Bild 25) werden in U-förmige Zellträger eingeschraubt. Es sind Halter für 1 und 2 cm Zellen sowie für 1, 2 und 4 cm Plexiglasblöcke vorhanden. Die Zellen können seitlich verschoben und in der Höhe genau reproduzierbar positioniert werden. Alle optischen Elemente sind nach dem 3-Punkte-Prinzip justierbar. Die gekauften Halter für die Hohlspiegel (Spex) weisen eine spezielle Lagerung auf, die sich allerdings nicht sehr bewährt.

A342. Mechanischer Lichtzerhacker

Die Lochscheibe aus warm ausgehärtetem Anticorodal 100 hat einen Durchmesser von 300 mm und ist 1 mm dick. Auf einem inneren Radius von 107.0 mm befinden sich 28 und auf einem äusseren Radius von 137.5 mm 36 Löcher mit einem Durchmesser von 12.0 mm (Bohrung H7). Mit den gewählten Dimensionen sind die Lochdurchmesser auf beiden Radien gleich gross wie die Lochabstände. Die Scheibe wurde in der Institutswerkstatt gefräst und bei der Firma Microelektrik statisch und dynamisch ausgewuchtet. Um die Umlauffrequenz von 100 Umdrehungen pro s erreichen zu können, läuft die Scheibe in einem evakuierbaren Gehäuse. Bei der von der Motorsteuerung abgegebenen Leistung benötigt man

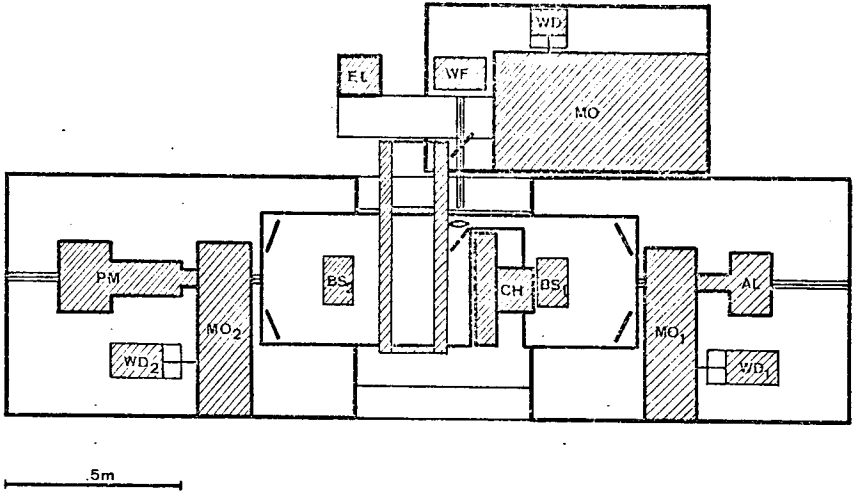


Fig. 23. Mechanischer Aufbau des EUV-Spektrophotometers
Photovervielfacher PM, Monochromatoren MO_1, MO_2, MO, Wellenlängenantriebe WD_1, WD_2, WD, Messlichtquelle AL, Anregungslichtquelle EL, Strahlteiler BS_1 und BS_2, Zerhacker CH, Wasserfilter WF

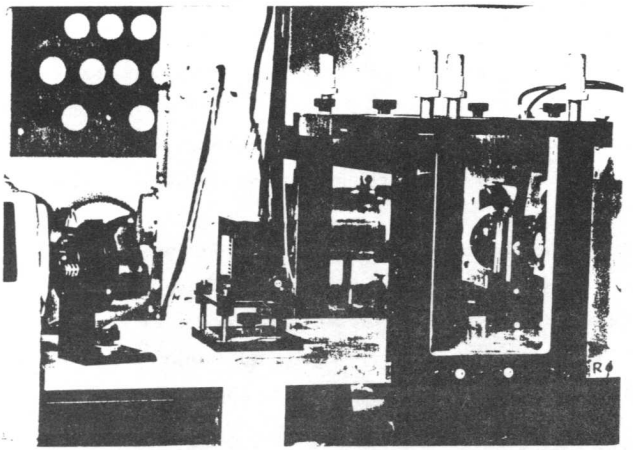


Bild 24. Ansicht des optischen Aufbaues

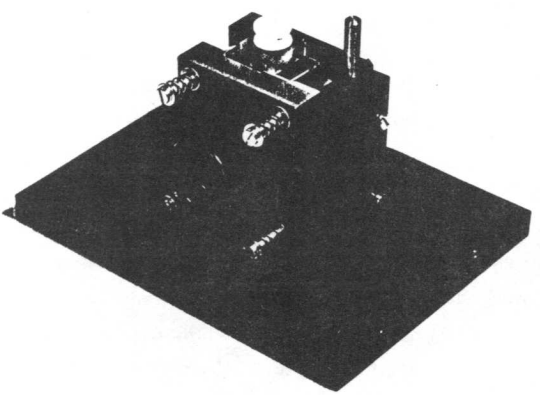


Bild 25. Zellhalter für Raumtemperatur-Experimente

zum Hochlauf ungefähr 15 Torr, nach Erreichen der Synchrongeschwindigkeit bleibt die Frequenz bis 50 Torr stabil. Das Gehäuse wurde mittels O-Ringen abgedichtet, die Leckrate beträgt etwa 5 Torr pro Stunde. Da vakuumdichte Durchführungen für Wellen bei hohen Umdrehungsgeschwindigkeiten schwer realisierbar sind, wird auch der Synchronmotor im Vakuum betrieben. Die Wärmeableitung erfolgt über den Motorflansch und das Gehäuse, wobei zur besseren Verbindung Wärmeleitpaste benutzt wird.

Die Referenzsignal Detektoren und die entsprechenden Lichtquellen befinden sich in zwei U-förmigen Bügeln ausserhalb des evakuierten Teiles. Durch die Verwendung der Referenzeinheiten PSH erübrigt sich die ursprünglich gebaute mechanische Einstellung der Phasenwinkel, welche sich als zu wenig genau erwiesen hat.

Ein Teil des Anregungslichtes wird an den Kryostaten- und Probenzellenfenstern in Richtung Lichtzerhacker reflektiert. An den Quarzfenstern des Gehäuses erfolgt erneute Reflexion. Damit kein moduliertes Reflexionslicht auf den Eintrittsspalt des Monochromators MO_2 fällt, wurde das Fenster hinter der Lochscheibe schräg montiert.

A343. Schrittmotorantriebe

Der Wellenlängenvorschub der Monochromatoren für das Mess- und Anregungslicht sowie die Regelung der Detektor-Versorgungsspannung erfolgen mittels Schrittmotoren. Die Wellenlängenpositionierung der beiden Messlichtmonochromatoren muss sehr präzise und synchron zueinander sein. Die verwendeten Schrittmotoren (SS 25, Slo-Syn) haben eine Auflösung von 200 Schritten pro Umdrehung ($1.8^{\circ} \pm 3\%$). Um eine bessere Wellenlängenauflösung zu erhalten, wurde eine 1 : 10 Untersetzung (U2-2 Speed Reducer, PIC) eingebaut. Das unvermeidliche Getriebespiel beträgt 15 Schritte, sodass die Einstellung des gewählten Nullpunktes (0 Schritte entsprechen 25000 cm^{-1}) immer gleichsinnig mit der

Richtung, in der das Spektrum gefahren wird, erfolgen muss. Aus Sicherheitsgründen wurden Rutschkupplungen eingebaut. Der Antrieb der Monochromatoren ist nicht wellenlängenlinear. Die Eichung gegenüber der Schrittzahl erfolgte mit Hilfe von Spektrallampen (Pen-Ray Ar, Ne, Hg). 81 Wellenlängen von Spektrallinien wurden als Stützstellen benutzt,und in einer Ausgleichsrechnung (Programm ELMON) wurden die Koeffizienten eines Polynoms 10. Grades berechnet.

Die Servoregelung der Photovervielfacher-Hochspannung erfolgt mit einer analogen Kombination von Schrittmotor, Getriebe und Rutschkupplung.

Ein direkt mit dem wellenlängenlinearen Antrieb des Anregungslicht-Monochromators gekuppelter Schrittmotor (SS 50, Slo-Syn) ermöglicht den Vorschub um 0.2 nm pro Schritt.

A344. Kryostaten und Zellen für Tieftemperatur-Experimente

Die Konstruktion der Tieftemperaturzellen vereinfacht sich wesentlich durch die zum Messlicht parallele Einstrahlung des Anregungslichtes. Zur Anwendung gelangen zwei Arten von Kryostaten : ein Typ für den Bereich von 100 bis 77 K mit direkter Kühlung durch flüssigen Stickstoff und ein Typ für den Bereich von 300 bis 77 K auf dem Verdampfungsprinzip. Für beide Kryostatentypen können die gleichen Probenzellen und der gleiche äussere Mantel verwendet werden.

Fig. 26. zeigt den äussern Mantel hergestellt aus einem 70 mm 4-kant Hohlprofil aus Anticorodal. Boden, Flanschstück und Vakuumstutzen sind geschweisst, die Gewindestücke für die Fenster sind mit Araldit geklebt. Die Quarzfenster (Ø 55 mm, d = 2 mm) sind mit O-Ringen (OR 3181) abgedichtet. Um Kondenswasserbildung zu verhindern, können die Fensterflansche elektrisch geheizt werden. Der Dewareinsatz für die Kühlung mit flüssigem Stickstoff ist ebenfalls in Fig. 26. gezeichnet.

Die Probenzelle wird zwischen zwei vergoldete Kupferplatten eingeklemmt. Wegen der unterschiedlichen Ausdehnungs-

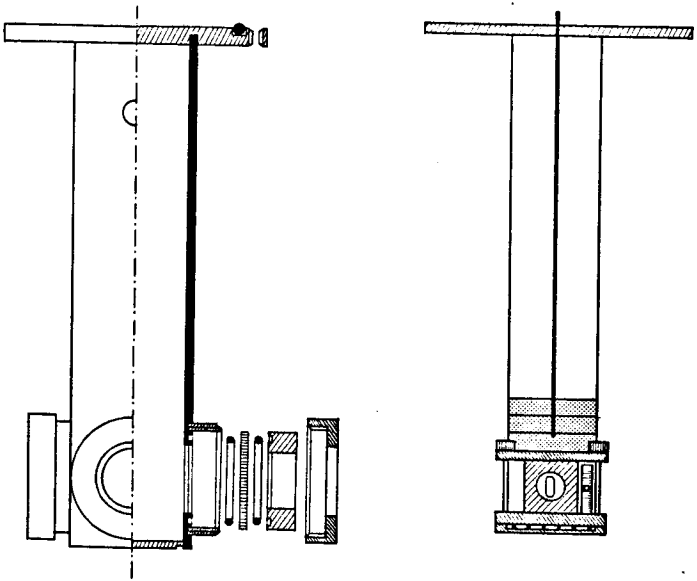


Fig. 26. Tieftemperatur-Kryostaten
äusserer Mantel (links) und Dewareinsatz für Kühlung mit flüssigem Stickstoff (rechts).

koeffizienten von Kupferzelle und Klemmschrauben sind die Schrauben mit Tellerfedern unterlegt. Ein Indiumring zwischen der oberen Kupferplatte und der Zelle gewährleistet einen optimalen Wärmekontakt. Die Temperaturmessung mittels eines 100Ω Pt-Widerstandes erfolgt in einem separaten Kupferblock neben der Zelle.

Die Abkühlungskurve des Kryostaten für flüssigen Stickstoff ist in Fig. 27. dargestellt. Zur Erreichung höherer Temperaturen kann die Platte unterhalb der Zelle geheizt werden. Damit der Stickstoffverbrauch nicht zu gross wird, können bis zu 10 1 cm dicke PVC-Scheiben in den Stickstoffbehälter eingeführt werden. Je nach gewünschter Temperatur kann zusätzlich zwischen Zelle und obere Kupferplatte eine Isolierschicht gelegt werden. Die Heizleistung wird so gewählt, dass das ein-aus-Verhältnis ungefähr 1 : 1 beträgt. Zur Abkühlung auf 83 K wird 1 Liter flüssiger Stickstoff benötigt.

Die Temperatur des anderen Kryostaten (Fig. 28.) kann durch Verdampfen von flüssigem Stickstoff in einem weiten Bereich geregelt werden. Durch das Rohr in der Mitte gelangt flüssiger Stickstoff aus dem Vorratsdewar zum Nadelventil des Kryostaten. Eine Graphitschieberpumpe sorgt für ein Druckgefälle, sodass der Stickstoff im Wärmeaustauscher verdampft. Die Kryostattemperatur wird mittels des Nadelventils im Kryostaten und eines weiteren Nadelventils in der Vakuumleitung zur Pumpe eingestellt. Ein Manometer und ein Durchflussmesser dienen zur Kontrolle. Die Heizung wird für die genaue Regelung benötigt. In Tabelle 4 sind einige Richtwerte für die Temperatureinstellung aufgeführt.

Die bei beiden Kryostaten verwendeten Probenzellen bestehen aus einem vergoldeten Kupferblock von 30 x 30 x 40 mm. (Fig. 29.). Die Quarzfenster (Ø 20 mm, d = 2 mm) sind mit Indiumdraht abgedichtet. Zwischen der Quarzplatte und der Andruckschraube (M 22 mm) liegt eine Teflonunterlagsscheibe. Da die Lösungsmittel beim Abkühlen stark kontrahieren, wurde oberhalb der Messlichtöffnung ein Reservoir eingebaut. Die Zellen

werden am Zellenboden gefüllt, die Verschlusschraube wird mit Indium abgedichtet. Breite und Höhe der Lichtöffnung ist der Optik angepasst, die Schichtdicken betragen 1 und 2 cm und die entsprechenden Gesamtvolumina 1.9 ml und 3.5 ml.

TABELLE 4

Vakuum (Torr)	N_2(l)-Verbrauch (l/h)	Temperaturber. (K)
300	1.25	unter 250
250	1.35	200
200	1.45	150
150	1.60	125

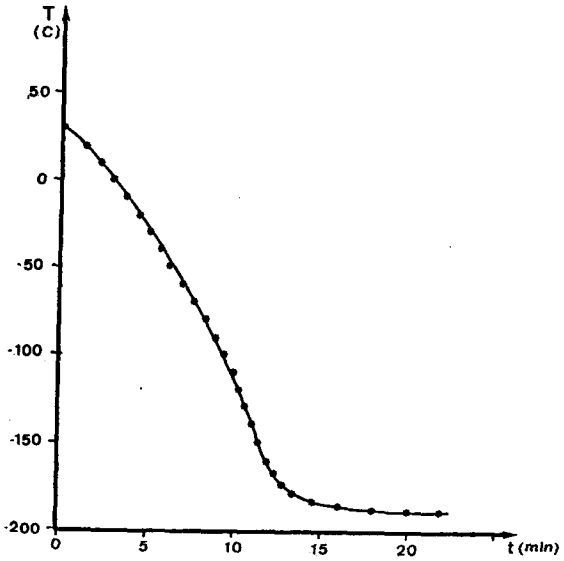


Fig. 27. Abkühlungskurve der Tieftemperaturzelle im Kryostaten für flüssigen Stickstoff.

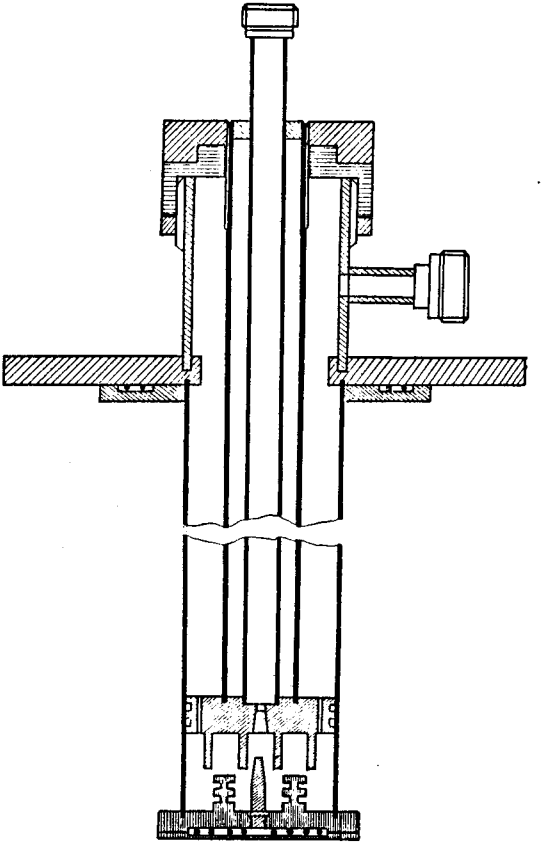


Fig. 28. Verdampfer - Kryostat

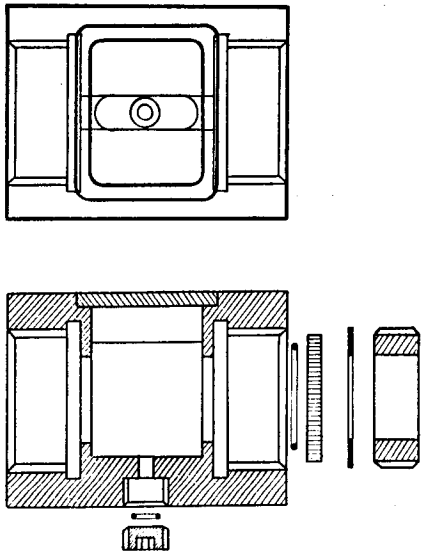


Fig. 29. Tieftemperatur Probenzelle
(Kupfer, vergoldet)

A4. Testmessungen

A41. Allgemeines

Im Verlaufe der Entwicklung der EUV-Apparatur wurden zahlreiche Testmessungen durchgeführt. Im Folgenden sind nur die wichtigsten Resultate kurz zusammengefasst.

Drift der Trennverstärker

Die ursprünglich im Interface verwendeten Trennverstärker wiesen eine erhebliche thermische Drift auf. Durch gute Ventilation des Gehäuses und Verwendung besserer Operationsverstärker (K 118, Analog Devices) in der von K. Boss neu entwickelten Schaltung konnte die gegenseitige Abweichung auf 0.003 % reduziert werden.

Drift der Offsetspannungen der PSD

Bei einer Messdauer von 15 h und einer Offsetspannung von -1 V wurde eine maximale gegenseitige Abweichung von 0.0125 % gemessen.

Drift der phasenempfindlichen Detektoren

An die Eingänge beider PSD wurde das gleiche Photovervielfachersignal (Wolframlampe, 25000 cm^{-1}, f = 900 Hz, Monochromatorspalt 1.0 und 0.1 mm) und die gleiche Referenzfrequenz angelegt. Bei 1.75 V Ausgangssignal lag die gegenseitige Abweichung der beiden PSD unterhalb 0.8 mV.

Korrelation der Intensitäten im R- und S-Kanal

Untersucht wurden verschiedene Lampentypen, Abbildungsarten der Messlichtquelle auf den Eintrittsspalt des Monochromators MO_1 und Strahlteiler. Die unkorrelierten Abweichungen beider Intensitäten lagen bei der Wolframlampe unterhalb 0.1%, bei der 450 W Xenonlampe (Zeiss Beleuchtungseinrichtung) betrugen sie 0.2% (25000 cm^{-1}, f_R = 900 Hz, f_S = 700 Hz, Spalt 0.5 und 0.1 mm). Da sich das Resultat bei direkter Abbildung des Lichtbogens auf den Eintrittsspalt verschlechterte, kann die weniger gute Korrelation der Xenonlampe durch die Instabilität des Lichtbogens erklärt werden. Andere Lampentypen (100 W Jodquarzlampe, 450 W Xenonlampe Oriel) lieferten schlechtere Resultate.

Rauschen am Ausgang der PSD

Gemessen wurde das Rauschen am Ausgang des PSD im Referenzkanal als Funktion der Detektor-Hochspannung. Durch Variation der Spaltbreite wurde das Signal (Wolframlampe, 25000 cm^{-1}, f = 3.6 kHz) konstant auf 1.75 V gehalten. Die Vorverstärkung betrug 30 dB bei einem Banddurchlass von 100 Hz bis 10 kHz, die Messung erfolgte mit einem true rms-Voltmeter (3400 A, HP).

TABELLE 5

Hochspannung (V)	Rauschen (mV_{rms}) bei einer Zeitkonstante:		
	1 ms	3 ms	10 ms
750	11.5	7	7
1000	13	7.5	7
1250	17	9	7.5
1500	33	16	10
1750	70	35	17
2000	150	75	40

Langzeitdrift der Apparatur

Bezogen auf eine 100 % Transmissionslinie $I_S(0) / I_R(0)$ im Spektralbereich von 16500 bis 27000 cm^{-1} wurden in zeitlichen Abständen t weitere Spektren $I_S(t) / I_R(t)$ aufgenommen. Für

$$T = (I_S(t) / I_R(t)) \; / \; (I_S(0) / I_R(0))$$

ergaben sich über den gemessenen Spektralbereich maximal folgende Abweichungen :

TABELLE 6

t (h)	T
2	1 ± 0.0003
3	1 ± 0.0003
4	1 ± 0.0008
5	1 ± 0.00095
6	1 ± 0.0011
7	1 ± 0.00125

Vergleich verschiedener PSD-Systeme

Ein Vergleich des phasenempfindlichen Detektionssystems von PAR (Modell 124) mit dem Brookdeal-System (Low Noise Amplifier 450, Phase Sensitive Detector 411, Reference Unit 422) ergab keine signifikant verschiedenen Resultate. Wegen der grösseren Flexibilität entschied man sich für das Brookdeal-System.

Linearität der Transmission

Die Transmission einer Verdünnungsreihe von $KMnO_4$ in Wasser wurde bei 19700 cm^{-1} gemessen. Der Mittelwert und die Streuung von 5 unabhängigen Messerien zu je 8192 Messungen sind in der Kolonne T_{exp} angegeben. Die $1.088 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung diente als Referenz für die Bestimmung der berechneten Werte T_{ber}.

TABELLE 7

Konz. (Mol l^{-1})	T_{exp}	T_{ber}
$0.136 \cdot 10^{-4}$	0.9409 ± 0.0002	0.9291
$0.272 \cdot 10^{-4}$	0.8767 ± 0.0002	0.8632
$0.544 \cdot 10^{-4}$	0.7558 ± 0.0002	0.7450
$1.088 \cdot 10^{-4}$	0.5551 ± 0.0002	Referenz
$2.176 \cdot 10^{-4}$	0.3039 ± 0.0001	0.3081
$4.351 \cdot 10^{-4}$	0.0915 ± 0.0001	0.0949
$8.702 \cdot 10^{-4}$	0.0073 ± 0.0001	0.0091

A42. Einfluss der Anzahl Messungen und der Photovervielfacher-Hochspannung auf die Messgenauigkeit.

Die Streuung des Mittelwertes von N statistisch unabhängigen Messungen ist um den Faktor $\sqrt{N}$ kleiner als die Streuung einer einzelnen Messung. Es wurde geprüft, inwieweit dieses Gesetz für unsere Apparatur gültig ist. Bei einer festen Wellenlänge wurden 256 Punkte mit je N Messungen ($N = 2^3$ bis 2^{14}) aufgenommen. Für jeden der 256 Punkte bildete man anschliessend den Quotienten $T' = I_S / I_R$ der Intensitäten und betrachtete das Streuband (Display D 3 1 0 , vergl. (15)). Die Breite des Streubandes $\Delta T'$

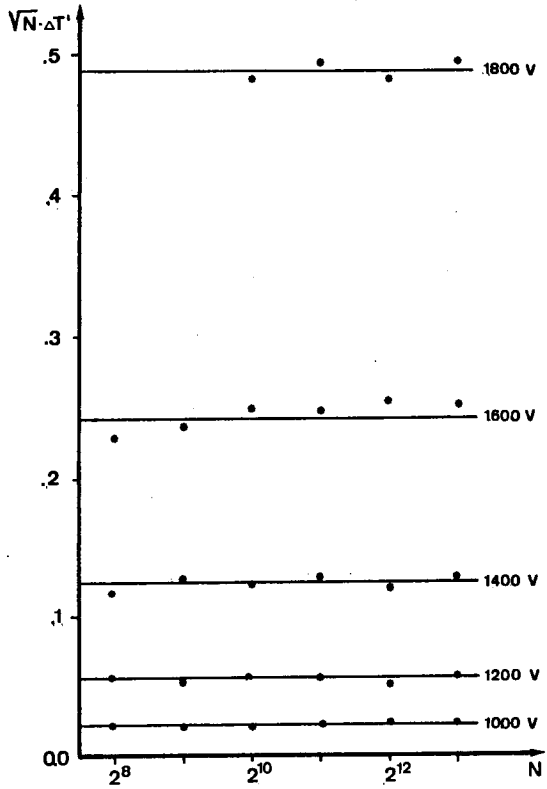


Fig. 30. Streuung der Einzelmessung als Funktion der Detektorhochspannung und der Anzahl Messungen N. (T'=1)

wurde abgelesen, wobei Punkte ausserhalb 3σ vernachlässigt wurden. In Fig. 30. ist $\Delta T \cdot \sqrt{N}$ gegenüber der Anzahl Messungen aufgetragen, wobei die Detektor-Versorgungsspannung variiert wurde. Durch Verändern der Spaltbreite wurde das Ausgangssignal der PSD für jede Hochspannung auf 1.75 V eingestellt. Die Messungen erfolgten mit der Wolframlampe bei 25000 cm^{-1}, f_R = 3.6 kHz, f_S = 2.8 kHz, Verstärkung 30 dB von 100 Hz bis 10 kHz.

Die Abhängigkeit der Messgenauigkeit von der Wellenlängenposition ist in Fig. 31. dargestellt. Spaltbreite und Verstärkung (AMP) wurden konstant gehalten. Durch Verändern der Hochspannung wurde das PSD-Ausgangssignal bei den verschiedenen Wellenlängen auf 1.75 V eingestellt.

Kurve A : 40000 cm^{-1}, Deuteriumlampe
Kurve B : 25000 cm^{-1}, Wolframlampe
Kurve C : 16600 cm^{-1}, Wolframlampe

Der Einfluss verschiedener Modulationssysteme ist aus Fig. 32. ersichtlich. Die Messungen erfolgten mit der Wolframlampe bei 25000 cm^{-1} und einer Verstärkung von 30 dB mit einer der Modulationsfrequenz angepassten Bandbreite.

Kurve A : photoelastische Modulatoren
Kurve B : mechanischer Zerhacker, f_R = 900 Hz, f_S = 700 Hz, Zeitkonstante PSD 10 ms
Kurve C : mechanischer Zerhacker, f_R = 3.6 kHz, f_S = 2.8 kHz, Zeitkonstante PSD 1 ms

Die starke Abhängigkeit der Messgenauigkeit von der Detektor Versorgungsspannung lässt die für die Spektrenauswertung mit dem Grosscomputer verwendete konstante Streuung der Einzelmessung fraglich erscheinen. In Tabelle 8 sind einige Richtwerte für die bei der Spektrenauswertung einzugebenden Streuungen angegeben ($N = 30000_8$)

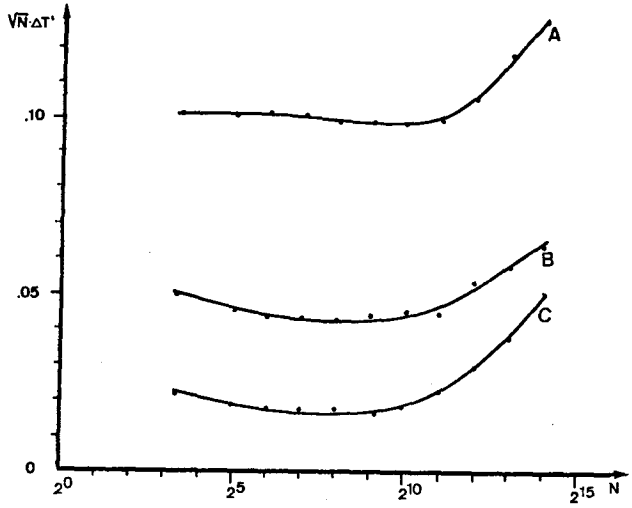


Fig. 31. Streuung der Einzelmessung (%) als Funktion der Wellenlänge und Anzahl Messungen N. (A : 40000 cm^{-1}, B : 25000 cm^{-1}, C : 16600 cm^{-1})

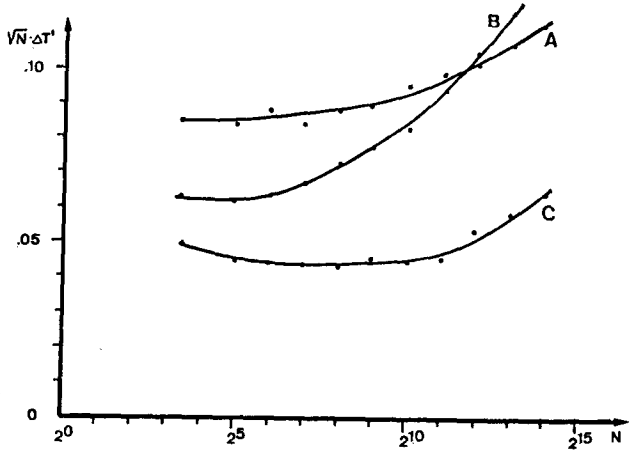


Fig. 32. Streuung der Einzelmessung bei verschiedenen Modulationssystemen.
A : photoelastische Modulatoren, B : mechanischer Zerhacker 700/900 Hz, C : 2.8 / 3.6 kHz

TABELLE 8

Spektralbereich (cm^{-1})	Eingabe Streuung
unterhalb 30000	1000 bis 2000
25000 - 30000	200 bis 500
13000 - 25000	100 bis 200
CVP-Detektor	200 bis 500

Die Gründe für das Abweichen vom Quadratwurzelgesetz bei einer grossen Anzahl von Messungen liegen bei unkorrelierten Schwankungen der Intensitäten im Referenz- und Probenlichtstrahl einerseits und bei elektronischen Drifterscheinungen der Messgeräte andererseits. Es ist daher nicht sinnvoll, mehr als 40000_8 Messungen an einer Wellenlängenposition (entsprechend einer Messdauer von 3.2 s) durchzuführen. Zur weiteren Signalverbesserung ist es sinnvoller, mehrere Spektren aufzusummieren.

A5. Benützeranleitung

A51. Anleitung zur Inbetriebnahme der EUV-Apparatur

A511. Einschalten der Geräteelektronik

Nr.	Operation	Check
1	Photomultiplier High Voltage	
	Power on	Control Light (CL)
	DC on	CL
		Fuse inside housing?
2	Notch Filters	
	Power on	CL
	Q : medium position	
	DC : no influence	
3	Reference Units	
	Power on	CL
	Trigger : AC coupling, Rise, 1 V, small positive offset	
	Frequency Doubler : off	"2-f" CL off
	Phase adjustment see below	
4	Phase Sensitive Detectors	
	Power on	CL
	Zero : negative, -0.95 V offset	
	Meter : 1 V positive	
	Time constant : internal, 1 to 3 ms	
	Filter : off	
	Reference : position A	
5	Stepmotor Drive Units	
	Units 2_1, 2_2 and 3 Power on	CL
	(Unit 2_A only for excitation spectra)	
6	DC Power Supplies	
	Reference Detector PS Power on	CL
	Monochromator Scale Illumination PS on	CL, scale

Nr.	Operation	Check
7	Analysing Light Power Supplies	
	for UV : Current adjust knob : start pos.	
	Power on	CL
	Adjust current to 640 mA	Meter switch
	for VIS: Power on	CL
	Press fuse knob	
	Adjust Voltage to 6 V	Meter : 6 V, 5 A
8	Control Unit for Shutters	
	Power on	CL
	Shutter switch on position closed	Shutter CL : off
	Press reset button	
9	Heating Controller	
	Set heating voltage CCW to minimum	
	Power on	CL
10	N_2(l) Level Controller	
	Power Supply $\pm$ 15 V Power on	CL
	Connect Sensor	green CL on
	Put Sensor into N_2(l) and adjust potentiometer until the green CL switches off	
11	Signal Display Oscilloscope KO_2	
	Power on (Intensity knob)	CL
	Vertical : 2 mV/cm, all DC coupled	
	Sweep : 1 x, 0.5 ms/cm	
	Trigger : line +, normal	Line appears
	Wait for warming up and adjust line on screen	Intensity ? Trigger ? Position ?
12	Data Display Oscilloscope KO_1	
	Power on (pull knob)	scale lights
	Adjust Intensity and Focus	Point appears
	Plug in : 1 V/cm, DC coupling, display on	
	Position point to center of screen and turn intensity off	

Nr.	Operation	Check
13	Low Noise Amplifier	
	Input : normal protected 50 M	
	Power on	CL
	Frequency limits : 100 Hz to 10 kHz	
	Gain : 30 to 50 dB, calibrated	Calibr. CL : off
	Meter Damping : off Filter : internal	
14	X-Y-Recorder	
	Power on	CL
	Servo off, Pen up, Release	
15	Chopper Motor Drive	
	Evacuate chopper housing to 15 Torr	Manometer
	Power Supply ± 15 V Power on	CL
	Motor logic 200 Hz Power on	CL
	Power Supply Mains : Variac to 0 V, Power	CL
	Amplifier : Power on	CL, Ventilation
	Regulate current to 4.2 A	Meter : 4.2A, 44 V
	Synchronous Speed is reached after a few minutes and current may be lowered to 3 A	

A512. Einschalten des Computers und Interface

Nr.	Operation	Check
1	Computer	
	Power on (turn key)	If main fuse blows : press fuse knob in
2	Facit Paper Tape Punch	
	Power on, DC on	CL
3	ADC	
	Power on, 12 Bit word length	CL
4	DEC Tape Station	
	Write lock, Selection off	CL off
	0 for system tape, 1 for data tape	
	Put system tape on station 0 and make 8 turns on empty wheel.	

Nr.	Operation	Check
5	Teletype Switch position line	 Connection to PDP ?
6	Connector Box Power on	 CL
7	Isolation Amplifiers Power on	 CL After switching off wait 5 min. before turning on again!
8	Real Time Clock Power on 50 µs, 4 x, manual, program interrupt off	 CL
9	Step Motor Interface Power on Program interrupt off Step delay : no influence	 CL
10	Check connections to the spectrophotometer	

A513. Einlesen und Starten des Programmes (DECTape-Version)

Nr.	Operation	Check
1	Bootstrap Loader Load bootstrap for OS 8 system with switch register	 Examine
2	Start OS 8 System Switch DECTape station 0 to remote Start program at address 7613	 CL Tape moves ? TTY : .
3	Load EUV Program Type : DATE MM/DD/YY⊃ Type : R ABSLDR⊃ Type : EUVx. BN/G⊃ (x : newest version)	 TTY : . TTY : * KO_1 displays test image (intensity ?)
4	Restart System or Program System : Start at Address 7600 (7605) EUV program : Start at Address 200	

A514. Erstellen der Anfangspositionen (nur nötig nach Neueinlesen)

Nr.	Operation	Check
1	Analysing Monochromators 0 steps correspond to 25000 cm^{-1} Adjust both monochromators by pressing N or single step buttons of corresponding Step Motor Drive Units. Use pulse generator for simultaneous stepping.	 Type: S2⊃TTY: 0 Type: -1000⊃ Type: S2⊃TTY:-1000 Type: 0⊃ Both Monochromators at 25000 cm^{-1} ?
2	Photomultiplier High Voltage 0 steps correspond to 1000 V Adjust with Step Motor Drive Unit 3	 Type: S3⊃ TTY: 0 Type: -2000 (840V)⊃ Type: S3⊃ TTY:-2000 Type: 0⊃(1000 V)

Nr.	Operation	Check
3	Phase Adjustment	
	Open slits of analysing monochromators	
	MO_1 : 2 mm MO_2 : 0.1 mm	
	Type : S0⊃	Shutter opens, KO_2 displays signal
	Set PSD offset to 0 V. Add 90 ^{o} to phase (switch) and shift phase to get 0 V output.	Meter PSD
	Restore initial switch position.	Meter PSD reads neg. : add 180 ^{o}.
	Type : N to normalise signal	Points on KO_1 move
4	Optical Adjustment	
	Put sample- and reference cells in place	
	Start E0 experiment at -4000 steps	
	Press "altmode", press "J"	
	Adjust beam splitter BS_2 to maximum signal in both channels. Repeat point 3 after realignement.	Cells correctly positionned ? Excitation Mirror not blocking beam ?

A515. Einschalten der Anregungslichtquelle

Nr.	Operation	Check
1	Ventilation G 12	
	Open both ventilation traps. Switch ventilation to high. Close door of G 12	CL
2	Ventilator	
	Connect to 220 V	
3	Water Filter Thermostat	
	Open cooling water cock	Water flow ?
	Power on	CL

Nr.	Operation	Check
4	Xenon Lamp	
	Adjust current control knob to black mark	
	Switch lamp on	lamp ignited ?
		if not : wait 5 min.
	Regulate lamp current to desired value between 45 A and 75 A.	Main Fuse ? Fuse inside rectifier housing ?
	Readjust lamp current after 15 min.	
5	Shutter Control Unit	
	Press reset button	Shutters closed ?

A516. Justieren der Anregung

Nr.	Operation	Check
1	Excitation wavelength	
	Select excitation wavelength of monochromator MO.	
2	Effect of triplet-triplet absorption	
	Move analysing monochromators to wavelength of expected triplet absorption. (X)	
	Type : S0⊃	Shutter closed ?
	Type : S2⊃ TTY : 0	
	Type : x ⊃	MO move ?
	Type : S0⊃ N	Points on KO_I ?
	Type : S1⊃	Excitation open ?
	Observe effect : intensity in S channel decreases.	
	Adjust excitation wavelength and mirror to obtain maximum effect.	min. intensity in S?

Nr.	Operation	Check
3	Straylight Adjustment	
	Type : S0⊃ S1⊃	All Shutters closed ?
	Move analysing monochromators to the excitation wavelength (cf. point 2)	
	Type : S0⊃ N	Points on KO_1 ?
	Type : S1⊃	Excitation open ?
	Adjust excitation mirror and lens to obtain minimum straylight.	Observe KO_2 and KO_1.
	Repeat points 2 and 3 till maximum effect and minimum straylight are obtained	Probe not transparent ? Lens effect in glass ?
4	Misalignement	
	If the spectrophotometer is comletely misaligned, move both analysing and excitation monochromators to the VIS and observe light beams. Readjust mirrors very carefully.	

A52. DECTape Version des EUV-Programmes

Nach dem Ausbau des Kleincomputers mit einer DECTape Doppelstation (TC08 Controller und TU56 Dual Drive) und dem Uebergang auf das OS/8 - System wurde das EUV-Programm von Herrn Bösch den neuen Möglichkeiten angepasst.

Die folgenden wichtigsten Neuerungen wurden eingeführt :

- Das EUV-Programm kann vom Magnetband geladen werden.
- Messdaten können auf dem DECTape abgespeichert und vom Magnetband wieder eingelesen werden.

Gleichzeitig wurden auch einige Programmänderungen vorgenommen :

MEUV-Messroutine

Der zeitliche Ablauf der neuen MEUV-Messroutine ist in Fig. A. dargestellt.

a) Die Intensitäten I_R und I_S der unbestrahlten Probe und der Referenz werden in Intervallen von 200 µs MEAS/NUE mal gemessen, aufsummiert und abgespeichert.

b) Das Anregungslicht wird eingeschaltet und die Zeit TAU 1 bis zur Erreichung der Gleichgewichtskonzentration gewartet.

c) Die Intensitäten I_R^* und I_S^* werden gemessen, aufsummiert und abgespeichert.

d) Das Anregungslicht wird abgeschaltet und die Zeit TAU 0 bis zum vollständigen Zerfall des metastabilen Zustandes abgewartet. Punkt a) bis Punkt d) wird RUNS/CYCLES mal wiederholt.

e) Die Wellenlängenposition der Messlichtmonochromatoren wird verändert.

f) In einem digitalen Servokreis wird die Photovervielfacher-Hochspannung solange geändert, bis das grössere der beiden Signale I_R und I_S im durch NORM vorgegebenen Bereich liegt. Dann wird mit der Messung bei Punkt a) weitergefahren.

Die kürzest mögliche Abfolge der Messungen im belichteten und

unbelichteten Zustand ist durch die Repetitionsrate des elektromechanischen Verschlusses auf ungefähr 2 Hz limitiert.

Automatisierter Betrieb

Durch Einlesen eines entsprechenden Lochstreifens mit dem Streifenleser des Teletype kann eine Reihe von Messungen nacheinander automatisch durchgeführt werden.

Dazu setzt man das Switch Register des Computers auf 0. Darauf erfolgt die Eingabe

- der Experiment-Parameter (E)
- des Textes zur Identifikation (I), Abschluss mit "Rubout"
- einer eventuellen Wartezeit (Z) zwischen den Experimenten
- der File-Nummer (U) unter der das Experiment abgespeichert werden soll.

Durch drücken von "P" wird der Steuerlochstreifen für ein Experiment gestanzt. Anschliessend kann in gleicher Weise ein neues Experiment eingegeben werden.

Nach dem drücken von "G" muss die Anzahl der automatisch durchzuführenden Experimente eingetippt werden. Auf dem Teletype wird " ↑ " gedruckt. Durch Einlegen des Lochstreifens und Starten des Lesers wird die Serie von Experimenten gestartet.

Nach Beendigung des letzten Experimentes erscheint auf dem Teletype "END ← ". Man entfernt den Lochsteifen aus dem Leser, stellt das Switch Register auf 7600 und drückt CONTINUE.

Die Speicherplatzbelegung der neuen Programmversion ist in Tabelle B aufgeführt. In Tabelle C sind die Teletype Kommandos zusammengestellt.

Die Speicherung der Experimente auf dem Magnetband erfolgt in Files zu 16 Blöcken. Ein Datenfile besteht aus :

1 freier Block, 1 Textblock, 1 Parameterblock,
12 Datenblöcken, 1 freier Block

Das Datenband hat folgende Struktur :

7 freie Blöcke, 730 Blöcke für Datenspeicherung,
10 freie Blöcke

Pro DECTape können maximal 44 Experimente gespeichert werden.

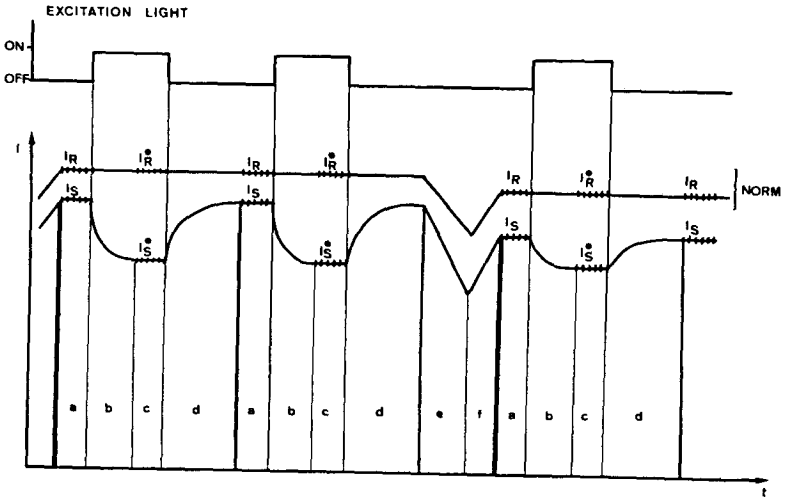


Fig. A. Zeitlicher Ablauf einer MEUV-Messung

TABELLE B

```
/ PDP 8/I PROGRAM       EUV
/ ========================

/ THE PROGRAM WAS DESCRIBED IN APPL. SPECTROSC. 28, 45-51, (1974)
/ BY URS B. RANALDER, HERBERT KAENZIG AND URS P. WILD.

/ PHYSICAL CHEMISTRY LABORATORY
/ SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY
/ CH-8006 ZUERICH SWITZERLAND

/ A COMPUTER CONTROLLED DOUBLE BEAM ABSORPTION SPECTROPHOTOMETER
/ FOR THE ULTRAVIOLET, VISIBLE AND NEAR INFRARED REGION.

/ VERSION EUV3, JULY 1974
/ AUTHORS: H. KAENZIG, W. BOESCH

/ SOURCE LANGUAGE: PAL8

/ STORAGE:

/ PROGRAM: 0020..5777
/  CONSTANTS, VARIABLES, ADDRESSES: 0020..0030, 0042..0174
/  3 TRIPLE PRECISION ACCUMULATORS: 0031..0041
/  USR FETCH, MONITOR AND DISPLAY: 0200..
/  TRIPLE PREC. APPARATUS PARAMETERS AND VARIABLES: 0400..0507
/  DISPLAY RECORD: 0520..
/  INPUT FOR IRRADIATION: 0600..
/  INPUT FOR EXPERIMENTS: 1000..
/  EXPERIMENT INPUT FROM PAPERTAPE: 1500..
/  EXPERIMENTS: 1600..
/  LOAD DISPLAY: 2730..
/  PUNCH PAPER TAPE: 3400..
/  STEPMOTORS: 3600..
/  I/O AND OTHER SUBROUTINES: 4000..
/  TRIPLE PRECISION SUBROUTINES: 4200..
/  TEXT: 5043..
/  TEXT INPUT: 5300..
/  DECTAPE STORAGE: 5400..
/  DECTAPE RECALL: 5600..
/  TEXT OUTPUT: 5700..

/ DISPLAY STORAGE: 6000..6377
/ TEXT BUFFER: 6400..6777
/ TRIPLE PREC. EXPERIMENTAL PARAMETERS AND VARIABLES: 7000..7377
/ DEVICE HANDLER: 7400..7577
/ OS/8 KEYBOARD MONITOR: 7600..7777
/ DATA STORAGE: F1 0000..5777

/ FREE LOC.:  0000..0007, 0012..0016, 5240..5277
/             F1 6000..7577

/ START ADDRESS: 0200
```

TABELLE C

```
/TELETYPE COMMANDS AND I/O
/=========================

/ALFA CHARACTERS ARE COMMANDS TO THE COMPUTER
/NUMERICAL I/O IS OCTAL
/INPUT OF NUMBERS: TERMINATE BY "RETURN", RESTART BY NONOCTALS

LA /TO ADD MORE RUNS: TYPE NR. OF ADD. RUNS (THEN "C")
LB /TO WRITE BASELINE: R,S,R*,S* BEFORE & AFTER RUNS
LC /TO CONTINUE THE EXPERIMENT (AFTER "ALTMODE" IN AN EXP.)
LD /TO DISPLAY: DATA:0 / INTENSITIES:1 / CHANGE IN TRANSM.:2
        /UNCORR. TRANSM.:3 / KINETIC TRANSM.:4
        /0   0:R / 1:S / 2:R* / 3:S*
        /1   0:R / 1:S / 2:R* / 3:S*
        /2   -
        /3   0/1/2/3  0/1/2/3 (QUOTIENT OF TWO INTENSITIES)
        /4   0:DECAY  /  1:EXCITATION
        /ANALOG REPRESENTATION: DATA, INT.: -5V=-4000  0V=0
        /+5V=+3777 / TRANSM.: -5V=-INF.  0V=1  +5V=0
LE /TO INITIATE AN EXPERIMENT: UV-SPECTRA:0+1
        /MEUV-SPECTRA:2 / SEUV-SPECTRA:3 / KINETICS:4
        /NUINI:  INITIAL MONOCHROMATOR POSTION
        /NUEND:  LAST          "          "
        /ME/NU:  MEASUREMENTS AT ONE POSITION
        /TAU0:   WAIT FOR DECAY (IN 200 MICROSEC UNITS)
        /TAU1:    "    "  EXCITATION (      "          )
        /RUNS/CYCLES:  RUNS TO BE PERFORMED (E 0,1,3),
        /CYCLES TO BE PERFORMED AT ONE WAVELENGTH (F 2)
LF /TO WRITE THE FOUR STATIONARY STATE VALUES R,S,R*,S* OF F4
LG /TO GO AND PERFORM THE EXPERIMENT
LH /TO SCALE HIGHER ON CRT: Y*2
LI /INPUT: TO WRITE TEXT (400 CHAR.) FROM TTY INTO THE BUFFER
LJ /TO ADJUST R,S: MEASURES UNTIL ANYTHING IS TYPED
LK /TO DISPLAY A CRT TEST PICTURE
LL /TO SCALE LOWER ON CRT: Y/2
LM /TO MEASURE & SUM UP R,S (INPUT)TIMES. R,S ARE WRITTEN. THEN:LJ
LN /TO NORMALIZE THE SIGNAL. THEN:LJ
LO /OUTPUT: TO PRINT TEXT FROM THE BUFFER ON TTY
LP /TO PUNCH PAPER TAPE: TEXT, PARAMETERS, DATA
LQ /TO QUIT: SET PM POWER SUPPLY TO 1000 VOLTS, MONOCHROMATOR
        /TO 400 NM; RETURN TO OS/8 KEYBOARD MONITOR
LR /TO RECORD THE DISPLAY: SERVO ON. PEN DOWN. TYPE "R".
        /AFTER RECORD OR "ALTMODE": PEN UP. SERVO OFF. TYPE "R".
LS /TO MOVE THE STEPMOTORS: ANALYSING LIGHT:0 /
        /EXCITING LIGHT:1 / MONOCHROMATOR:2 / PM POWER SUPPLY:3
        /0 / 1 : EACH CALL = 1 ACTION (OPEN OR CLOSE)
        /0 / 3 : ACTUAL POSITION IS WRITTEN. TYPE NEW POSITION!
LT /TO TERMINATE AN EXPERIMENT (AFTER "ALTMODE" ONLY)
LU /TO ENTER THE FILE-NUMBER, IF SEVERAL EXPERIMENTS ARE PERFORMED
LV /TO READ AN EXPERIMENT (TEXT, PARAMETERS, DATA FROM
        /PAPERTAPE (TTY-READER)
LW /TO WRITE 0/1/2/3/4 (AS "E")
LX /TO STORE AN EXPERIMENT (TEXT, PARAMETERS, DATA) ON DECTAPE (UNIT 1
LY /TO RECALL AN EXPERIMENT (TEXT, PARAMETERS, DATA) FROM DECTAPE
        /INTO CORE MEMORY
LZ /TO INPUT TAU1 (IRRADIATION TIME) AND TAU0 (WAITING TIME
        /AFTER IRRADIATION; IN 200 MICROSEC UNITS)


  /TO INTERRUPT AN EXPERIMENT / DISPLAY / WRITING / RECORD:
  /TYPE "ALTMODE"-KEY.
```

A6. Zukünftige Ausbaumöglichkeiten

A61. Allgemeines

Prinzipiell bestehen zwei Möglichkeiten zur Verbesserung der Messgenauigkeit des EUV-Spektrophotometers :

1. Apparative Aenderungen, die auf die bestehenden Klein- und Grosscomputerprogramme nur einen geringen Einfluss haben.
2. Aenderungen, die eine Umprogrammierung wesentlicher Programmteile verlangen.

A62. Apparative Aenderungen

Die Verwendung der Zeiss M4QIII Monochromatoren hat einige Schwierigkeiten zur Folge :

- Der Wellenlängenantrieb muss extern mittels Schrittmotoren erfolgen und ist weder in Wellenzahlen noch in Wellenlänge linear. Um eine genügend gute Auflösung zu erhalten, mussten die verwendeten Schrittmotorantriebe untersetzt werden, was zum bereits erwähnten Getriebespiel führt. Bei Verwendung eines besser auflösenden Schrittmotors mit 2000 Schritten pro Umdrehung (z. B. HDM 150-2000-8, Resposyn) könnten die Getriebe vermieden werden.
- Die Spaltbreite wird fest eingestellt und ist spektral nicht konstant. Die jeweils gleich grossen Schrittintervalle sind bezüglich der Dispersionskurve nicht günstig.
- Gemäss der Geräteanleitung beträgt der Durchlassgrad bei Verwendung von zwei Monochromatoren

Wellenlänge (cm^{-1})	Durchlassgrad (%)
50000	2.25
45000	6.25
40000	12.25
33000	16

Dies ist bei der geringen im UV vorhandenen Messlichtintensität besonders ungünstig. Insbesondere dürfte der Vormonochromator MO_1 eine schlechtere spektrale Auflösung haben, sodass Monochromatoren mit grösserer Oeffnungszahl (M4QIII bei 37000 cm^{-1} f = 10) verwendet werden könnten.

Als eine Alternative käme das wellenlängenlineare Modell EU-700 von Heath in Frage. Das Standardgitter ist bei 40000 cm^{-1} geblazed, bei 50000 cm^{-1} ist f = 6.8. Der Monochromator weist einen eingebauten Schrittmotorantrieb mit genügend guter Auflösung auf, für eine Abtastung in Richtung abnehmender Wellenlänge müsste die Schaltung etwas geändert werden. Das standardmässige Gitter ist nur bis knapp unterhalb 10000 cm^{-1} verwendbar, auch müssten Filter zur Eliminierung der 2. Ordnung vorgesehen werden.

Anstelle der herstellungsmässig sehr aufwendigen Strahlteilerspiegel könnten in einem Spezialverfahren streifenweise bedampfte Quarzplatten verwendet werden. Dadurch liessen sich die 0.2 mm breiten Zwischenräume und damit ein Lichtverlust vermeiden.

Für Messungen im UV-Bereich könnte statt der 60 W Deuteriumlampe auch eine Xenonlampe verwendet werden. Die schlechtere Korrelation dürfte durch die grössere Lichtintensität kompensiert werden. Allerdings müsste die Lampenwahl durch einfaches Umschwenken eines Spiegels erfolgen, damit keine Neujustierung nötig ist.

Es ist abzuklären, welche Resultate ein im Spektralbereich von 50000 bis 9000 cm^{-1} empfindlicher Halbleiterdetektor (z. B. UDT 500) ergibt.

Zur Bestimmung von Quantenausbeuten ist es notwendig, die Intensität des auf die Probenzelle auftreffenden Anregungslichtes genau zu kennen. Mit dem Detektor des Fluxmeters (Radiant Flux Meter 8330 A, HP) kann nicht genau am Ort der Zelle gemessen werden. Alternativ kann die Fluoreszenz einer konzentrierten Lösung von Rhodamin B in Aethylenglykol gemessen werden (21). Die Fluoreszenz-Quantenausbeute von Rhodamin B ist über einen weiten Spektralbereich konstant, und die Lösung kann

in eine Zelle gleicher Dimensionen wie die Probenzelle eingefüllt werden. Die Flureszenzemission am Zellenende, oder günstiger rechtwinklig zur Einstrahlung, wird über einen Lichtleiter zu einem Photovervielfacher geführt und die Intensität gemessen. Vorversuche verliefen erfolgversprechend, doch traten unterhalb 33000 cm^{-1} Schwierigkeiten auf.

A63. Programmänderungen

Durch die Verwendung einer DECTape Doppelstation ergeben sich für den Programmaufbau neue Möglichkeiten. Das sehr arbeitsintensive Programmieren in Maschinensprache könnte durch FORTRAN unter Benutzung gewisser Subroutinen in Maschinensprache weitgehend vermieden werden. Ein neues Programm sollte segmentiert aufgebaut sein, sodass nur die jeweils benötigten Teile in den Arbeitsspeicher geladen werden. Damit würde trotz dem Mehrbedarf für das Fortranprogramm genügend Speicherplatz für die Rohdaten verbleiben. Zwischen den Messungen an verschiedenen Wellenlängenpositionen könnten die Daten reduziert und auf Band gespeichert werden. Für die Weiterverarbeitung auf dem Grosscomputer würden die Daten am Ende des Experimentes auf Lochstreifen gestanzt.

Ein neues Programm sollte folgende Möglichkeiten bieten :

1. Messung der Streuung an jeder Wellenlängenposition, evtl. mit Beeinflussung der Anzahl Messungen.
2. Linearer Vorschub der Messlichtmonochromatoren in Wellenzahlen oder Wellenlänge. Bei Verwendung der Zeiss-Monochromatoren Steuerung der Spaltbreite für konstante spektrale Auflösung.
3. Erhöhung der Anzahl Messpunkte pro Spektrum damit das Auflösungsvermögen optimal ausgenützt werden kann.
4. Gewisse Auswertungen der Spektren wie z. B. das Suchen der Bandenmaxima (für Kinetikexperimente), das Aufaddieren einzeln abgespeicherter Durchgänge bei der SEUV-Methode u. a. m. sollten bereits mit dem Klein-

computer durchgeführt werden können.

5. Ein- und Ausgabewerte sollten dezimal sein und den effektiven Grössen (Wellenlänge, Hochspannung, Transmission usw.) entsprechen.

A64. Polarisationsmessungen mit photoselektiver Anregung.

Durch Anregung einer isotropen Probe mit linear polarisiertem Licht kann bei Molekülen geeigneter Symmetrie eine gerichtete Verteilung des erzeugten metastabilen Zustandes erreicht werden. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, die relativen Polarisationsrichtungen von Triplett-Absorptionsbanden zu messen. Eine ausführliche Darstellung dieser Methode photoselektiver Anregung gibt Albrecht (22). Resultate bei Polyacenen wurden von El-Sayed und Pavlopoulos (23), bei substituierten Naphthalinen von Hara et al. (24) veröffentlicht.

Die EUV-Apparatur kann auf einfache Weise für Messungen der relativen Polarisation von Triplett-Triplettübergängen eingerichtet werden. Dazu wird in den Strahlengang des Anregungslichtes ein Polarisator (z. B. UV 105, Polacoat) eingebaut. Ein zweiter Polarisator, der elektromechanisch in Schritten von jeweils 90° gedreht werden kann, wird vor dem Eintrittsspalt des Monochromators MO_2 angebracht. Zur Ansteuerung der Drehung kann der für Polarisationsmessungen nicht benötigte Puls für den Anregungslicht-Verschluss verwendet werden. Eine mögliche Konstruktion der Zusatzgeräte ist in Fig. 33. skizziert. Bei der Messung wird folgendermassen vorgegangen :

1. Bei geschlossenem Anregungslicht-Verschluss wird ein MEUV-Experiment (c. f. Abschnitt A52.) mit cycles = 2 aufgenommen. Als Funktion der Wellenlänge werden die Intensitäten bei parallel zum Anregungslicht-Polarisator stehendem Messlichtpolarisator I_{Rp} und I_{Sp} und bei senkrecht dazu stehendem Messlichtpolarisator I_{Rs} und I_{Ss} gespeichert.

2. Das Anregungslicht wird eingeschaltet und durch Einstrahlen in eine geeignete Absorptionsbande die Gleichgewichtskonzentration aufgebaut. In einem zweiten MEUV-Experiment werden die Intensitäten I^*_{Rp}, I^*_{Sp}, I^*_{Rs} und I^*_{Ss} gemessen und abgespeichert.
3. Der Anregungslicht-Polarisator wird um 90 ^{o} gedreht und ein drittes MEUV-Spektrum aufgenommen. Man erhält $I^{*\prime}_{Rp}$, $I^{*\prime}_{Sp}$, $I^{*\prime}_{Rs}$ und $I^{*\prime}_{Ss}$. Dieses dritte Spektrum dient zur Eliminierung apparativer Effekte.

Die Weiterverarbeitung der Daten erfolgt auf dem Grosscomputer. Der Polarisationsgrad der Triplett-Absorption ist :

$$P = (\Delta D_p - \Delta D_s) / (\Delta D_p + \Delta D_s)$$

mit $\Delta D_p = - \log (I^*_{Sp} I_{Rp} / I^*_{Rp} I_{Sp})$

$\Delta D_s = - \log (I^*_{Ss} I_{Rs} / I^*_{Rs} I_{Ss})$

analog dazu aus Experiment 3. $\Delta D'_p$ und $\Delta D'_s$.

Der bezüglich apparativer Effekte korrigierte Polarisationsgrad P' beträgt :

$$P' = \frac{1 - ((\Delta D_s / \Delta D_p) (\Delta D'_p / \Delta D'_s))}{1 + ((\Delta D_s / \Delta D_p) (\Delta D'_p / \Delta D'_s))}$$

In Spektralbereichen, in denen Singlett- und Triplett-Absorptionen vorhanden sind, treten bei der Auswertung Schwierigkeiten auf.

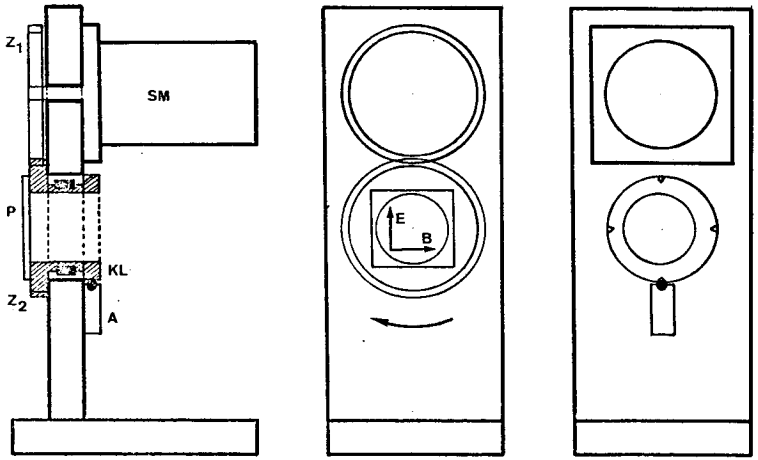


Fig. 33. Skizze des Polarisationszusatzes Schrittmotor SM, Polarisationsfilter P, Zahnräder Z_1 und Z_2, Kugellager KL, Arretierung A.

B. TRIPLETT - TRIPLETT ABSORPTIONSSPEKTREN VON AROMATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN, N-HETEROZYKLEN UND PORPHYRINEN.

B1. Herstellung von Polymethylmetacrylat Matrizen und Tieftemperatur-Gläsern.

B11. Polymethylmetacrylat Matrizen

Das Methylmetacrylat MMA (Fluka pract.) wurde zur Entfernung des Stabilisators im Scheidetrichter mit 5% Natronlauge (5 Volumenteile MMA + 1 Volumenteil NaOH) ausgeschüttelt, bis die Braunfärbung der Natronlauge verschwand. Anschliessend wurde mit einer 20% NaCl-Lösung dreimal ausgesalzt und bei 30 Torr unter N_2-Atmosphäre destilliert. Das Destillat chromatographierte man an Alox (Akt. Stufe 1, neutral).

α-α'-Azodiisobutyronitril (Fluka purum) als Katalysator löste man in Aether, filtrierte die oft trübe Lösung mittels Cellite und dampfte bis zur Auskristallisation ab. Anschliessend wurde in optischem Alkohol umkristallisiert. Die Aufbereitung des Katalysators erfolgte jeweils erst kurz vor Gebrauch.

Zur Herstellung der Proben gab man ça. 50 ml MMA, 1.5 mg Katalysator und die abgewogene Substanzmenge in eine Ampulle mit KS-Ansatz. Entgast wurde durch fünfminütiges Einleiten von Argon und anschliessend durch mehrere Gefrier- und Tauzyklen an einer Hochvakuumanlage. Der Enddruck der in flüssigen Stickstoff getauchten Ampullen lag bei 10^{-4} Torr. Die abgeschmolzenen Ampullen wurden in einem Thermostaten bei einem Temperaturanstieg von 1 C / h polymerisiert und danach während zwei Tagen bei 120 C im Trockenschrank auspolymerisiert. Die Abkühlung erfolgte langsam innerhalb von zwei Tagen. Spannungsbilder zwischen gekreuzten Polarisatoren zeigten, dass die auf Blöcke von 40 x 20 x 10 mm Kantenlänge gefrästen Plexiglasproben Spannungen aufwiesen. Beim Versuch, diese Spannungen durch Erwärmung auszutempern, verformte sich die Probe.

Die in Tabelle 9 aufgeführten Plexiglas-Proben werden in einem Exsikkator unter Vakuum aufbewahrt.

TABELLE 9

Nr.	Substanz	Konz. (mol l^{-1})
5	Naphthalin	$2.385\ 10^{-3}$
6	Anthracen	$8.822\ 10^{-5}$
7	Phenanthren	$2.614\ 10^{-3}$
8	Pyren	$2.613\ 10^{-5}$
9	Chrysen	$2.075\ 10^{-3}$
10	1,2-Benzanthracen	$6.627\ 10^{-4}$
11	Triphenylen	$1.169\ 10^{-3}$
12	1,2,5,6-Dibenzanthracen	$6.758\ 10^{-4}$
13	Perylen	$1.160\ 10^{-5}$
14	Bilirubin	$8.834\ 10^{-6}$
15	Naphthalin-d_8	$1.467\ 10^{-3}$
16	leere Matrix	
17	2-Methylnaphthalin	$7.525\ 10^{-4}$
18	1-Naphthol	$1.821\ 10^{-4}$
19	2-Naphthol	$2.348\ 10^{-4}$
20	1-Naphthylamin	$8.771\ 10^{-5}$
21	2-Naphthylamin	$2.234\ 10^{-4}$
22	Zn-Tetraphenylporphyrin	$4.793\ 10^{-6}$
23	Protoporphyrin-IX-Dimethylester	$6.086\ 10^{-6}$
24	Cinnolin	$2.118\ 10^{-4}$
25	Chinazolin	$2.212\ 10^{-4}$
26	Chinoxalin	$9.806\ 10^{-5}$
27	Phthalazin	$5.159\ 10^{-4}$
28	Coronen	$1.009\ 10^{-5}$
29	leere Matrix	
30	Bilirubin	*
31	Häminchlorid	*
32	leere Matrix	

Nr.	Substanz	Konz. (mol l^{-1})
33	Protoporphyrin-IX-Dimethylester	*
34	Zn-Tetraphenylporphyrin	*
35	Zn-Tetraphenylporphyrin	*
36	Vitamin B_{12}	*
37	Chrysen	*
38	Chrysen	*
39	Protoporphyrin-IX-Dimethylester	$1.315\ 10^{-5}$
40	"	$6.386\ 10^{-6}$
41	"	$3.973\ 10^{-6}$
42	"	$2.423\ 10^{-6}$
43	"	$8.196\ 10^{-6}$
44	"	$6.038\ 10^{-6}$
45	"	$3.977\ 10^{-6}$
46	"	$2.156\ 10^{-6}$
47	"	$0.877\ 10^{-6}$

Die angegebenen Konzentrationen sind für die experimentell bestimmte Volumenkontraktion V(MMA) / V(PMMA) = 0.789 $\pm$ 0.01 korrigiert. Bei den mit * versehenen Proben ist die genaue Konzentration nicht bekannt.

B12. Lösungsmittel zur Herstellung von Tieftemperatur-Gläsern.

Eine Uebersicht über verwendbare Lösungsmittel und ihre physikalischen Eigenschaften findet man in (25). Die wichtigsten verwendeten Lösungsmittel und ihre Reinigung werden im Folgenden kurz beschrieben.

Methylzyklohexan - Isopentan (MCIP)

MCIP bildet über einen weiten Mischungsbereich (6 : 1 bis 1 : 6) ein bei 77 K stabiles Glas. Je nach Mischungsverhältnis beträgt die Volumenkontraktion V(77K) / V(293K) 0.81 bis 0.76 (26). Die verschieden starke Absorption des Methylzyklohexans und des Isopentans im UV-Gebiet wirkt sich bei Messungen in diesem Bereich nachteilig aus, da sich das Mischungsverhältnis wegen des tiefen Siede-

punktes von Isopentan kaum konstant halten lässt.

Die beiden Lösungsmittel werden gemäss einer Vorschrift von Hobi (27) durch Säulenchromatographie gereinigt. Kurz vor Gebrauch wurden die Lösungsmittel nochmals an Alox getrocknet und die Probenlösungen in der Dry-Box hergestellt.

3-Methylpentan (3-MP)

3-MP bildet bei 77 K ein stabiles, hartes Glas. Die Viskosität bei 77 K beträgt $9.4\ 10^{11}$ Poise (28), die Volumenkontraktion V(77K) / V(293K) 0.7845 ± 0.0006 (29).

Die Reinigung von 3-MP erfolgte durch zweimaliges Chromatographieren des Ausgangsproduktes (Fluka pract.) an einer Alox-Kieselgelsäule. Da bereits Spuren von Feuchtigkeit zu einer Trübung des Glases führen können, wurde in der Dry-Box gearbeitet.

Aethanol - Methanol (ETME)

Ein 4 : 1 Gemisch von wasserfreiem Aethanol und Methanol bildet bei langsamer Abkühlung ein bis 115 K stabiles Glas. Die Viskosität bei 115 K beträgt 10^{12} Poise (30). Bei weiterer Abkühlung neigt das Glas zum Springen. Die Volumenkontraktion V(90K) / V(293K) des 4 : 1 Gemisches beträgt 0.807 (25).

Die in Abschnitt A344. beschriebenen PVC-Einsätze und die Zellenheizung ermöglichen die Regulierung der Abkühlungsrate und der Probentemperatur.

B2. Triplett-Triplett Spektren von Naphthalin, Naphthalinderivaten und N-Heterozyklen.

B21. Naphthalin

Die Triplett-Triplettabsorptionen von Naphthalin wurden mittels Blitzlichtphotolyse (1), Modulationstechnik (8) und im photostationären Zustand (17) im Spektralbereich von 45000 bis 15000 cm^{-1} experimentell gut untersucht. Folgende starke ($\varepsilon_{TT} > 1000$) Triplettbanden konnten beobachtet werden (aus (31)) :

E_{TT} (cm^{-1})	ε_{TT} ($l\ mol^{-1} cm^{-1}$)
42350	55000
37600	5000
27000	3500
26500	2100
25700	16000
25000	3000
24100	33000
17400	1400

Es wurde verschiedentlich versucht, die gemessenen Uebergänge mit Hilfe von LCAO-MO-SCF Rechnungen und Konfigurationswechselwirkung (CI) zuzuornden. Der Hauptunterschied bei den verschiedenen Rechnungen liegt im Umfang der gemachten CI.

- Pariser (32) hat in seiner CI-Rechnung nur Konfigurationen mit einbezogen, die bezüglich des Grundzustandes einfach angeregt sind ($1/S_0$).
- Orloff (33) schloss auch Konfigurationen mit ein, die einfach angeregt bezüglich des tiefsten Tripletts T_1 und doppelt angeregt bezüglich des Grundzustandes sind ($1/T_1 + 2/S_0$). Allerdings beschränkt sich seine Rechnung auf CI erster Ordnung.
- Hoijtink (34) und deGroot (35) wiesen auf den grossen Einfluss der zweifach angeregten Konfigurationen auf die Os-

zillatorstärken hin. deGroot (35) berechnete die Triplett-Triplettübergänge von Naphthalin unter Einschluss aller bezüglich des tiefsten Triplettzustandes ein- und zweifach angeregter Konfigurationen bis zu einer Uebergangsenergie von 7.5 eV. Nicht verwendet wurden Konfigurationen vom Typus $(2/T_1 + 2/S_0)$. Seine Berechnung lieferte erstmals einen starken Uebergang im UV-Bereich, der mit experimentelle Daten korreliert werden kann.

- Meyer et al. (1) benutzten das in Abschnitt B3. beschriebene Programm von Bessis und Chalvet (36). Die π-Orbitalenergien wurden open-shell berechnet. Die 97 von Meyer in der CI verwendeten Konfigurationen sind keine Eigenfunktionen von S^2.

- Für unsere Rechnungen wurde ebenfalls das in Abschnitt B3. beschriebene Programm verwendet. Für die SCF-Rechnung wurde reguläre hexagonale Geometrie und Standard-Parameterwerte angenommen. Die Konfigurationen wurden durch Elektronenpromotion gebildet. Bis zu 5 Promotionen wurden alle Konfigurationen berücksichtigt, im Falle von 6 Promotionen wurden die 6 Konfigurationen vom Typus $(2/T_1 + 2/S_0)$ nicht mehr berücksichtigt.

Eine Möglichkeit, korrekte Eigenfunktionen von S^2 zu erhalten, ist die Anwendung von Spinprojektions- und Loweringoperatoren. Die damit erhaltenen Funktionen sind nach ihrer Orthonormierung Eigenfunktionen von S^2.

Einfacher und schneller ist die Verwendung der Tabellen von Nesbet (37). Für n offene Schalen ergeben sich daraus folgende Triplett-Eigenfunktionen :

$$n = 2 \qquad {}^3\Psi = (\phi_j \ \phi_k)$$

$$n = 4 \qquad {}^3\Psi_1 = 1/\sqrt{2}\cdot(\phi_i\bar{\phi}_j\phi_k\phi_l - \bar{\phi}_i\phi_j\phi_k\phi_l)$$

$${}^3\Psi_2 = 1/(3/2)^{-1/2}\cdot(\phi_i\phi_j\bar{\phi}_k\phi_l - 1/2\,\phi_i\bar{\phi}_j\phi_k\phi_l - 1/2\,\bar{\phi}_i\phi_j\phi_k\phi_l)$$

$${}^3\Psi_3 = 1/(4/3)^{-1/2}\cdot(\phi_i\phi_j\phi_k\bar{\phi}_l - 1/3\,\phi_i\phi_j\bar{\phi}_k\phi_l - 1/3\,\phi_i\bar{\phi}_j\phi_k\phi_l - 1/3\,\bar{\phi}_i\phi_j\phi_k\phi_l)$$

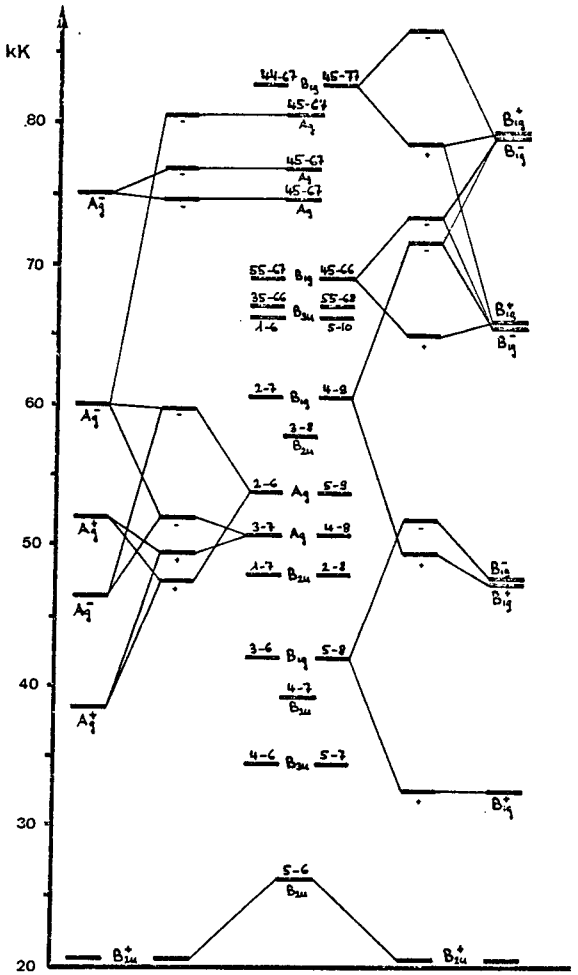


Fig. 34. Levelschema von Naphthalin. Konfigurationen (mitte), CI erster Ordnung (rechts und links daneben) und vollständige CI (rechts und links aussen). Energie bezogen auf den Grundzustand S_0, nur A_g und B_{1g} Symmetrien eingezeichnet.

TABELLE 10

LCAO-MO-SCF-CI Rechnungen an Naphthalin

Symmetrie		Energie in eV (Oszillatorstärke)			
		A	B	C	D
B_{2u}	1+	Ref.	Ref.	Ref.	Ref.
	2+	2.85	2.42	2.13	2.53
	3+	4.43	4.13	4.19	4.20
	4+	5.56	5.28	4.77	4.98
B_{3u}	1+	1.09	1.01	1.16	1.28
	2-	1.64	1.59	1.89	1.96
	3+	3.94	3.79	3.83	4.12
	4+	4.88	4.91	4.96	5.05
	5-	5.44	5.47	5.55	5.65
B_{1g}	1+	1.44	1.38	1.18	1.45
	2+	3.49	3.40	3.21	3.45
	3-	3.49(0.162)	3.40(0.137)	3.29(0.102)	3.46(0.15)
	4+	5.64	5.61	5.23	5.58
	5-	5.83(0.466)	5.62(0.187)	5.72(0.273)	6.07(0.70)
A_g	1+	2.69	2.23	2.03	2.29
	2-	3.55(0.104)	3.25(0.06)	3.35(0.028)	3.65(0.07)
	3+	4.26	3.90	3.25	3.64
	4-	5.28(0.218)	4.94(0.225)	4.70(0.158)	5.04(0.19)

A : PC-ETH 53 CI open shell

B : PC-ETH 53 CI closed shell

C : deGroot (35)

D : Meyer et al. (1)

Total wurden 53 Konfigurationen mit insgesamt 89 Determinanten in die CI einbezogen. Nach Typen aufgegliedert :

	$1/T_1$	$2/T_1$	
$1/S_0$	8	10	$+ T_1$
$2/S_0$	26	8	

Die Resultate der verschiedenen Rechnungen sind in Tabelle 10 zum Vergleich aufgeführt.
Im Levelschema von Naphthalin (Fig. 34.) wurden die 26 energetisch tiefsten Konfigurationen (mitte) mit den zugehörigen Elektronenpromotionen und Symmetrien eingezeichnet. Die Energie ist auf den Grundzustand bezogen. Für die symmetrieerlaubten Uebergänge ^3A_g (links) und $^3B_{1g}$ (rechts) wurden die Resultate der CI erster Ordnung und der CI mit allen 53 Konfigurationen eingetragen. Die Verbindungslinien geben an, welche Konfigurationen respektive Zustände nach CI erster Ordnung den Hauptanteil der Zustände bilden.

B22. Naphthalinderivate

Als Verbindungsglieder zwischen Aromaten und Heterozyklen wurden die Triplett-Spektren einiger Naphthalinderivate gemessen und mit dem gut bekannten Spektrum von Naphthalin verglichen.

Untersucht wurden drei Substituententypen in 1- und in 2-Stellung (38) :

- alkylische : ihr Einfluss auf das π-System kann als gering betrachtet werden.
- alkoxy (-OR) : es ist zu erwarten, dass die Konjugationstendenz der Sauerstoff p-Elektronen mit dem π-System wegen der starken Elektronegativität nicht sehr stark ist.
- amino ($-NH_2$) : durch die p-Elektronen des Stickstoffs dürfte das π-System erweitert werden.

Die Triplett-Spektren von 1- und 2-Methylnaphthalin sind im Bereich von 45000 bis 15000 cm^{-1} bekannt (1).

Die Spektren von 1- und 2-Naphthol wurden nur im sichtbaren Bereich gemessen (39, 40).
Ueber 1-Naphthylamin wurden keine Angaben gefunden, und von 2-Naphthylamin existiert nur eine ältere Arbeit von Jackson und Porter (41) im Sichtbaren.

Die Triplett-Spektren der Naphthole und Naphthylamine wurden im Verlaufe einer Diplomarbeit von Griesser (38) auf dem EUV-Spektrophotometer (Version EUV-2A) aufgenommen. Leider war die Löslichkeit der Naphthalinderivate in MCIP und 3-MP zu gering, um gute Spektren zu erhalten. ETME konnte nicht verwendet werden, da zu diesem Zeitpunkt noch keine temperaturkontrollierte Zelle zur Verfügung stand. Man untersuchte daher die Substanzen in PMMA, wobei allerdings wegen der UV-Absorption der Matrix nur oberhalb 30000 cm^{-1} gemessen werden konnte.

Fig. 35. zeigt die Triplett-Triplettabsorptionen von 1- und 2-Naphthol, Fig. 36. die entsprechenden Spektren von 1- und 2-Naphthylamin. Die gemessenen Uebergangsenergien und Vergleichswerte aus der Literatur sind in Tabelle 11 aufgeführt.

Da in PMMA keine Singlett-Aufhellungen beobachtet werden konnten, war es nicht möglich, die Werte der Triplett-Extinktionskoeffizienten zu berechnen. Die mit Hilfe der Beziehung

$$c_3 / c = 1 - (\tau_A / \tau_D)$$

aus der Kinetik der Entstehung (Zeitkonstante τ_A) und des Verschwindens (Zeitkonstante τ_D) der Triplettabsorption berechneten Werte sind wegen des geringen Unterschiedes von τ_A und τ_D mit einem grossen Fehler behaftet.

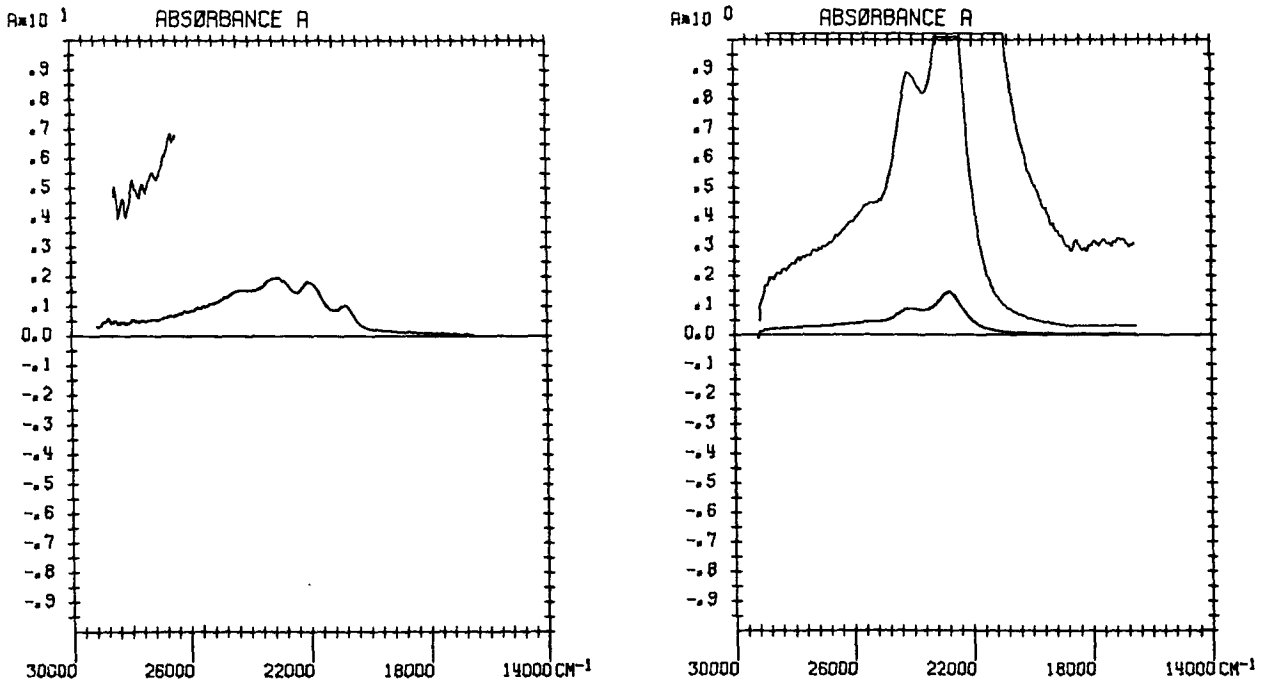


Fig. 35. Differenzspektren von 1-Naphthol (links) und 2-Naphthol (rechts).

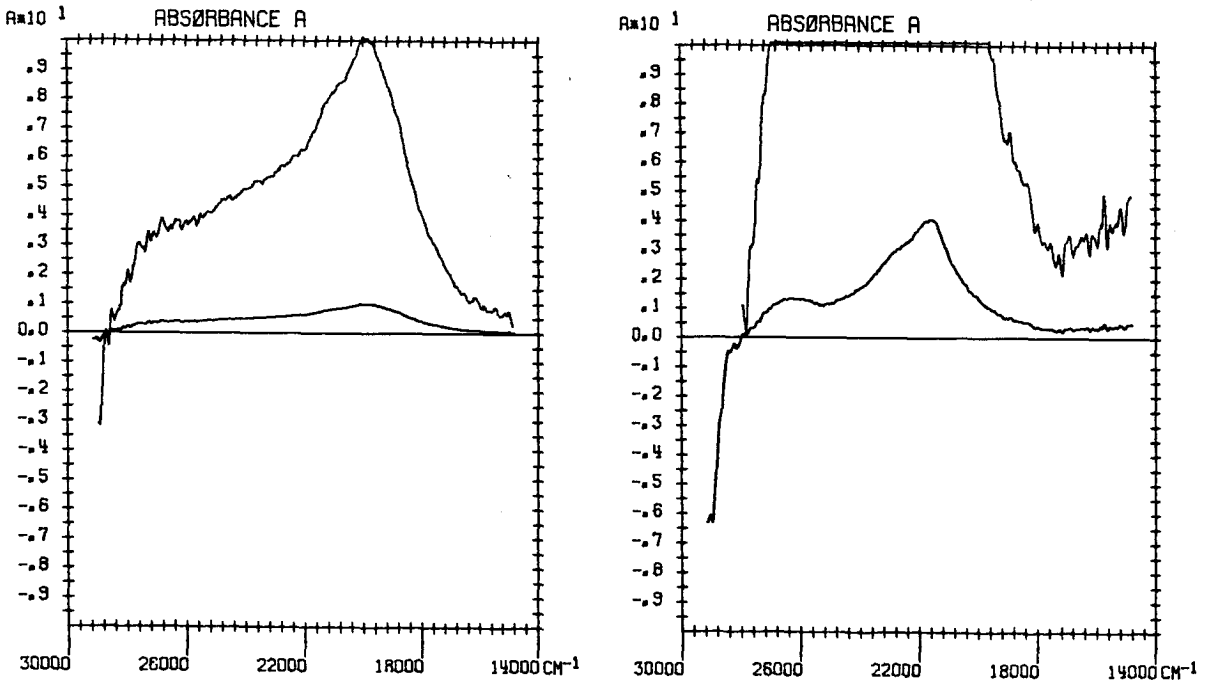


Fig. 36. Differenzspektren von 1-Naphthylamin (links) und 2-Naphthylamin (rechts).

TABELLE 11

Substanz	Experiment $E_{TT}(cm^{-1})$	I_{Rel}	Literatur $E_{TT}(cm^{-1})$	I_{Rel}	Ref
2-Methylnaphthalin	26600	.18	26900		42
τ_D = 1.981 s			26200		
	25300	.50	25400		
			24800		
	23800	1	23900		
1-Naphthol	24200	.79	24100	.70	39
τ_D = 1.037 s	23000	1	23100	1	
	22000	.93	22000	1	
	20800	.52	20800	.62	
2-Naphthol	25300	.30	25200	.21	39
τ_D = 1.026 s	24100	.60	24000	.58	
	22800	1	22500	1	
1-Naphthylamin	(25800)	.39			
τ_D = 0.791 s	(21000)	.82			
	19900	1			
2-Naphthylamin	26300	.33	26700		41
τ_D = 0.728 s	22800	.74	21900		
	21600	1	20700		
			19400		

2-Naphthol zeigte in PMMA auch bei 77 K photochemische Zersetzung. Das Differenzspektrum einer Probe vor und nach einer halbstündigen Bestrahlung mit der Anregungslichtquelle ist in Fig. 37. dargestellt. Die Entstehung der scharfen Bande bei 21500 cm^{-1} wurde auch von Jackson und Porter (41) beobachtet und auf die Bildung des Naphthyloxy-Radikals zurückgeführt. Beim Erwärmen der Matrix verschwindet diese Absorption. Im Verlaufe der Bestrahlung nimmt die Singlett-Absorption von 2-Naphthol ab, was auf irreversible Photochemie schliessen lässt.

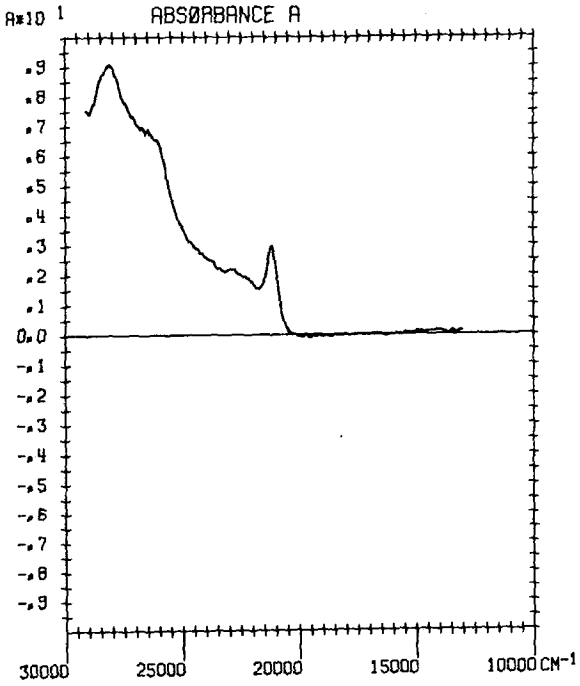


Fig. 37. Photochemie von 2-Naphthol Differenzspektrum in PMMA bei 77 K vor und nach der halbstündigen Bestrahlung mit der Anregungslichtquelle.

Auch bei 2-Naphthylamin konnte die ebenfalls von (41) gefundene und auf Radikalbildung zurückgeführte Bande beobachtet werden. Im Gegensatz zum 2-Naphthol bleibt die Singlett-Absorption nach dem Auftauen erhalten, die Radikalbildung ist thermisch reversibel.

Der Einfluss bei Substitution in 1- und 2-Position bei Naphthol wurde von Klasinc und Sommer (43) mittels LCAO-MO-SCF Rechnungen untersucht. Für die Konfigurationswechselwirkung berücksichtigten sie alle einfach angeregten Konfigurationen. Ihre Rechnung ergab für beide Molekülarten zwei neue, im Naphthalinmolekül symmetrieverbotene Uebergänge, die gegenüber der $^3B^-_{1g}$-Bande beim Naphthalin nach Rot verschoben sind. Im Falle von 1-Naphthol entspricht die Oszillatorstärke der neuen Bande derjenigen der $^3B^-_{1g}$-Bande, beim 2-Naphthol ist sie fünfmal schwächer. Alle berechneten Uebergangsenergien liegen gegenüber den experimentellen Werten zu hoch.

Pavlopoulos (44) untersuchte mit Hilfe von Laseranregung die Polarisation der Triplettabsorptionen von 1- und 2-Naphthol und von 2, 3-Dihydroxynaphthalin. Die Substitution in Richtung der kurzen Molekülachse (1-Stellung) sollte den x-polarisierten $^3B^+_{2u} \rightarrow {}^3A^-_g$ Uebergang begünstigen. Die Polarisation blieb aber oberhalb 21000 cm^{-1} konstant, sodass keine Rückschlüsse auf die Lage des $^3A^-_g$ Uebergangs beim Naphthalin gemacht werden konnten.

Mittels der Rechnungen kann die Aehnlichkeit des Spektrums von 2-Naphthol und die Verschiedenheit des Spektrums von 1-Naphthol im Vergleich zum Triplett-Spektrum von unsubstituiertem Naphthalin verstanden werden.

Im Falle der Naphthylamine liegen keine Rechnungen vor. Auch hier hat die 1-Substitution eine grössere Störung des Spektrums als die 2-Substitution zur Folge. Verglichen mit den entsprechenden Naphtholen sind die Banden weiter verbreitert und zeigen kaum noch Struktur.

Suzuki, Fujii und Baba (45) untersuchten den Einfluss der 1- und 2-Substitution bei Naphthol und Naphthylamin auf das Singlettabsorptionsspektrum. Sie wiesen auf die Bedeutung der Charge-

Transfer Zustände hin, die insbesondere bei den Naphthylaminen wegen der guten Elektronendonor-Eigenschaften der Aminogruppe eine Rolle spielen.

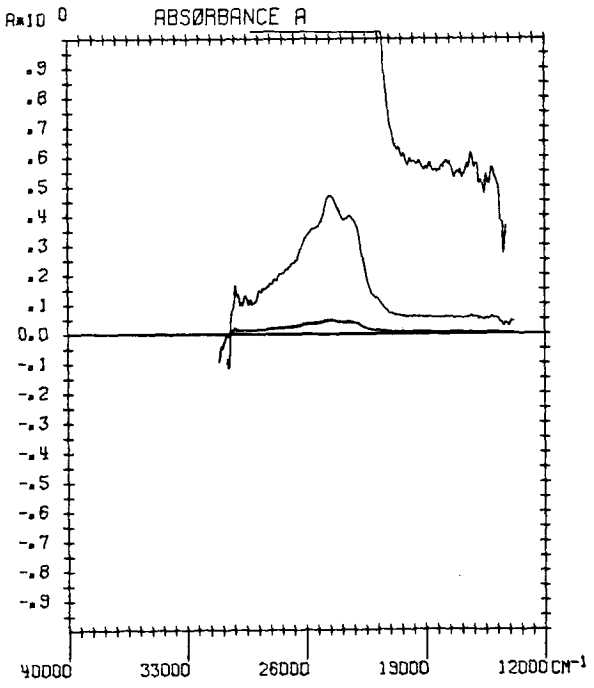
Kürzlich wurden von Hara et al. (46) die polarisierten Triplettspektren von 1- und 2-Methoxynaphthalin und einigen anderen substituierten Naphthalinen gemessen und mit Rechnungen verglichen. Die Autoren gelangen zum Schluss, dass die $^3A_g^-$ Bande beim Naphthalin auf der langwelligen Seite der $^3B_{1g}^-$ Absorption liegen muss und dass bei den substituierten Naphthalinen der ++ verbotene $^3B_{1g}^+$ Uebergang eine bedeutende Rolle spielt.

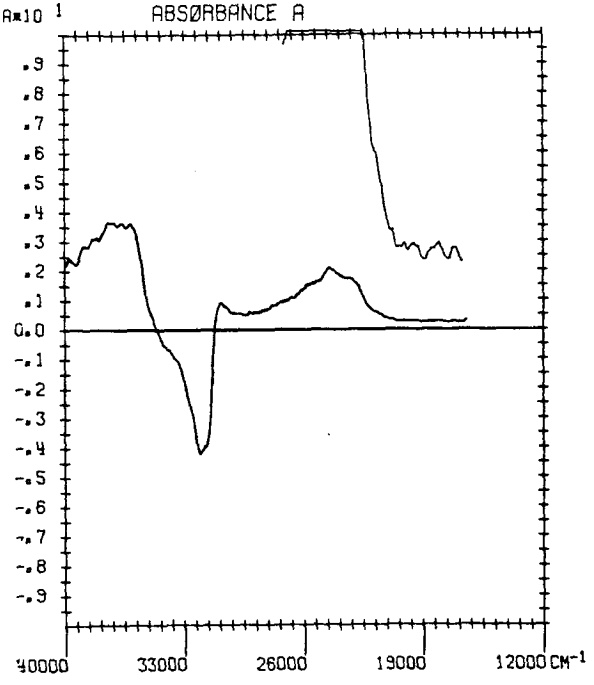
B23. N-Heterozyklen : Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin und Chinazolin

Während die Triplett-Triplettabsorptionsspektren vieler aromatischer Verbindungen, mindestens im sichtbaren Bereich, gut bekannt sind, existieren nur wenige zuverlässige Daten von N-Heterozyklen. Eine Zusammenstellung experimenteller Resultate bis 1972 wurde von Labhart und Heinzelmann in (31) publiziert.

Die Triplettübergänge von Chinolin und Isochinolin wurden im sichtbaren Spektralbereich von Craig und Ross (47) und Hadley (48) untersucht. Kreibich (49) beobachtete mittels der EUV-Apparatur bei beiden Molekülen eine intensive Triplettbande unterhalb 40000 cm^{-1}, die im Falle von Chinolin auch von Gschwind (16) festgestellt worden war.

Chinoxalin wurde unter anderen von Hadley (48) und Astier und Meyer (50) untersucht. Der VIS-Bereich des in Fig. 38. dargestellten Differenzspektrums entspricht qualitativ den aus der Literatur bekannten Spektren. In MCIP konnte im UV-Gebiet unterhalb 35000 cm^{-1} eine starke neue Bande gefunden werden (Fig. 39.). Die Triplettlebensdauer von Chinoxalin in PMMA betrug 0.264 s. Bei Einstrahlung in die Singlettabsorptionsbande bei 31600 cm^{-1} wurde eine Gleichgewichtskonzentration des Triplettzustandes von $5.99 \cdot 10^{-6}$ $mol \cdot l^{-1}$ erreicht. Mit diesem durch Kinetikmessung bestimmten Wert wurden die Triplett-Extinktionskoeffizienten in Tabelle 12 berechnet.





Differenzspektren von Chinoxalin

Fig. 38. in PMMA bei 77 K

Fig. 39. in MCIP bei 77 K

TABELLE 12

Triplett-Extinktionskoeffizient von Chinoxalin in PMMA 77 K

Experiment		Literatur (50)	
E_{TT} (cm^{-1})	ε_{TT}($l\ mol^{-1} cm^{-1}$)	E_{TT} (cm^{-1})	ε_{TT}($l\ mol^{-1} cm^{-1}$)
25610	5960	25600	--
24600	7850	24390	8100
23420	6670	22990	7300
21800	1950	21740	4000
15750	870	15380	1600
15440	900	14080	1200
15100	935		

Der Extinktionskoeffizient der in MCIP gemessenen UV-Bande wurde relativ zu den Werten in PMMA bestimmt :

E_{TT} (cm^{-1})	ε_{TT}($l\ mol^{-1} cm^{-1}$)
37250	>13700

Da bei dieser Wellenlänge eine den Effekt abschwächende Singlett-Aufhellung ($\varepsilon_S \approx 1000$) auftritt, stellt dieser Wert eine untere Grenze dar.

Von Chinazolin ist aus der Literatur kein Triplettspektrum bekannt. Durch Einstrahlung in die Singlettabsorption bei 32200 cm^{-1} konnte in PMMA bei 77 K eine Gleichgewichtskonzentration des Triplettzustandes von $7.9 \cdot 10^{-6}$ $mol \cdot l^{-1}$ erreicht werden. Dieser Wert ergab sich aus Kinetikmessungen, die Triplettlebensdauer betrug 0.563 s. Man bestimmte daraus die Triplett-Extinktionskoeffizienten in Tabelle 13 , die Werte in Klammern gelten für Bandenschultern. In 3-MP wurde bis 40000 cm^{-1} keine intensive Triplettabsorption festgestellt. Am Orte der Einstrahlung ist die Singlett-Aufhellung durch Streulicht gestört. Unterhalb 33000 cm^{-1} beobachtet man eine leicht anwachsende Triplettabsorption ohne Struktur von Singlett-Aufhellungen. Da ε_S in diesem Gebiet grösser 3000 ist, kann ein mindestens ebenso grosser Triplett-Extinktionskoeffizient angenommen werden.

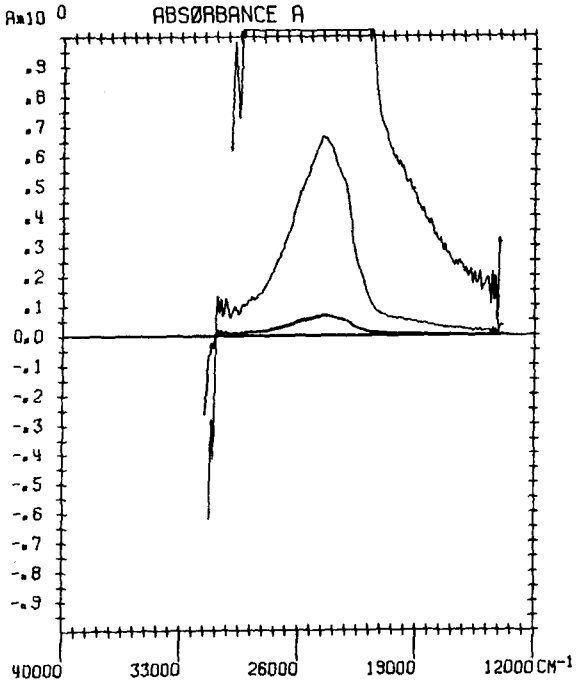


Fig. 40. Differenzspektrum von Chinazolin in PMMA bei 77 K

TABELLE 13

Triplett-Extinktionskoeffizienten von Chinazolin in PMMA bei 77 K

$E_{TT}(cm^{-1})$	$\epsilon_{TT}(l\ mol^{-1} cm^{-1})$
24600	8400
(23030)	5400
(22140)	2300

Fig. 40. zeigt das Differenzspektrum von Chinazolin in PMMA.

Von Phthalazin und Cinnolin sind in der Literatur keine Triplett-Triplettspektren angegeben. Griesser (38) konnte weder in PMMA noch in Tieftemperatur-Gläsern eine Triplettabsorption feststellen.

Die Triplett-Triplettübergänge von Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin und Chinazolin wurden mit dem Programm von Bessis und Chalvet berechnet. Man verwendete die gleiche Geometrie wie beim Naphthalin und Standardwerte für N. Die CI erfolgte gleich wie bei den Naphthalinrechnungen. In Fig. 41. sind die experimentellen Werte (EX) und die Resultate der open shell (OS) und closed shell (CS) Rechnungen aufgezeichnet. Die Grösse der Oszillatorstärken ist durch die Linienbreite angedeutet (dünn : 0.05 - 0.2, mittel : 0.2 - 0.5, dick : grösser 0.5).

Die Uebereinstimmung beim Naphthalin ist, abgesehen von einem Blaushift der berechneten Werte, recht gut. Bei allen N-Heterozyklen ergaben die Rechnungen Uebergänge im Bereich von 20000 bis 30000 cm^{-1}, die experimentell bestätigt sind. Sowohl die Rechnungen als auch die Experimenten zeigen keine starken Triplettabsorptionen von 30000 bis 37000 cm^{-1}. Experimentell konnten unterhalb 37000 cm^{-1} beim Chinolin, Isochinolin und Chinoxalin sicher, beim Chinazolin wahrscheinlich, Banden gefunden werden. Wegen der überlagerten Singlett-Aufhellungen ist die Lage dieser Banden nicht genau bestimmt, sodass keine Zuordnung mit den Rechnungen gemacht werden kann.

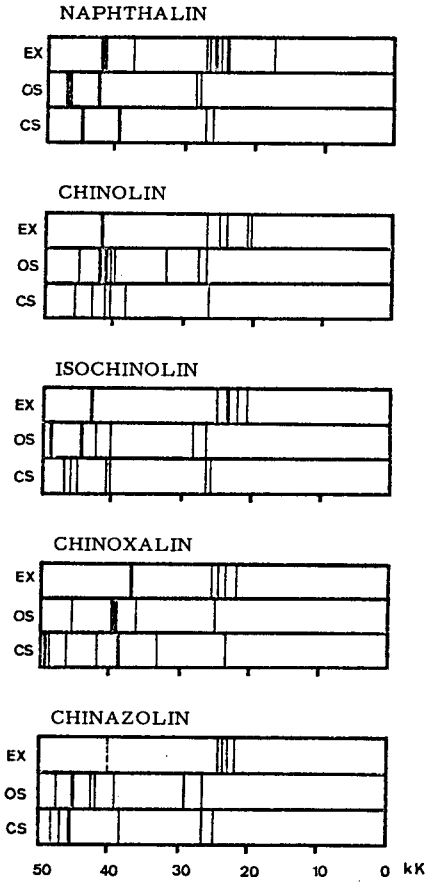


Fig. 41. Berechnete Triplett-Triplett Spektren
EX : experimentelle Werte OS : open shell Rechnung
CS : closed shell Rechnung

B3. Programm Bessis-Chalvet : LCAO-MO-SCF Methode mit Berücksichtigung zweifach angeregter Konfigurationen.

B31. Allgemeines

Im Konfigurationswechselwirkungsteil des SCF-Programmes PCETH ist die Möglichkeit der Einbeziehung zweifach angeregter Konfigurationen nicht vorhanden. Wir erhielten freundlicherweise von Bessis und Chalvet (36) ein entsprechendes Programm zur Verfügung gestellt.

Das Fortranprogramm musste für den Gebrauch geändert werden. So mussten Anpassungen an die Input-Output-Konventionen des Rechenzentrums der ETH gemacht und das Subprogramm für die Konfigurationswechselwirkung grösstenteils neu geschrieben werden.

Der SCF-Teil ermöglicht die Berechnung der π-Orbitalenergien und Koeffizienten, der Atomintegrale, der Bindungsordnungen und der Ladungen sowie der Coulomb- und Austauschintegrale von Molekülen mit bis zu 36 Zentren.

Mit dem modifizierten Programm können die Uebergangsenergien, die Uebergangsmomente und die Oszillatorstärken in der Basis der Determinanten, Konfigurationen und Zustände berechnet werden. Es besteht auch die Möglichkeit, Uebergänge, die von angeregten Konfigurationen und Zuständen ausgehen, zu berechnen. Die Konfigurationswechselwirkung ist auf maximal 100 Determinanten beschränkt.

Das Programm ist bezüglich Rechenaufwand und Speicherplatzbedarf nicht optimal organisiert. Die Berechnung des Triplett-Triplettspektrums von Napththalin mit einer 97 Konfigurationen umfassenden CI benötigt z. B. 140000_8 Bytes Speicherplatz und 300 Sekunden Rechenzeit.

B32. Kommentar zur Dateneingabe

1. SCF-Teil

11. Titelkarte

Beliebiger Text. Er soll Substanzname, Geometrie, Benützer-name und Datum enthalten.

12. Eingabekarte für Steuerparameter

N : Ordnung der Fockmatrix (max. 36)

NE : Ladung

00 Molekül

+1 negatives Ion

- 1 positives Ion

IVZ : Effektive Ladung Slater-Orbital

00 Eingabe von nichtstandart Werten (Karte 5)

01 Standartwerte

$Z_1 = 3.25$, $Z_2 = 3.90$, $Z_3 = 4.25$, $Z_4 = 4.55$, $Z_5 = 4.90$.

IWZ : Elektronenaffinität E und Ionisationspotential W

00 Eingabe von Nichtstandard-Werten (Karte 6)

01 Standard-Werte

Atom	E	W
C	0.69	11.22
N	2.36	14.63
N(2 pi-El.)	12.24	28.26
O	2.37	17.17
O(2 pi-El.)	13.95	35.50

LECQ : Gamma-Zuordnung

00 Eingabe der Integrale (Karte 7)

01 Berechnung nach Pariser-Parr

02 Berechnung nach Mataga

03 Berechnung nach Chalvet

IQIMP : Ausdrucken der Integrale

00 ausdrucken

01 nicht ausdrucken

IC : Hückel

00 nur Hückelrechnung des Moleküls

01 Hückelrechnung und Ladung des Moleküls

02 Molekül und negatives Ion

03 Molekül, negatives und positives Ion

ITER : Anzahl SCF-Iterationen

N *maximale Anzahl Zyklen*

IVER : Ausdrucken der Iterationszyklen

00 alle Zyklen werden gedruckt

N die Zyklen von N bis zur Konvergenz werden gedruckt.

ID : Berechnung von n-Elektronen Ionisationspotentialen

00 keine Berechnung

N Nummer des Heteroatoms, für welches die Berechnung erfolgen soll.

LIN : Berechnung der Zeta-, Coulomb- und Austauschintegrale.

00 nur die Coulombintegrale J und die Exchangeintegrale K werden bis zum Orbital LSUP berechnet.

-1 es werden keine Integrale berechnet

N Nummer des tiefsten Niveaus für die Berechnung von Zeta.

LSUP : falls LIN =00 höchstes Orbital für die Berechnung der J und K Integrale

falls LIN = N höchstes Orbital für die Berechnung von Zeta. (LSUP - LIN kleiner 11, nachfolgende CI trotzdem möglich).

ISOLV : Berechnung der Solvatation

00 keine Berechnung

01 Berechnung erfolgt (keine näheren Angaben vorhanden).

MSPIN : *Anzahl der offenen Schalen*

00 closed shell

N Anzahl offene Schalen

MULTI : Quasi-Multiplizität

01 Singlett

02 Doublett

03 Triplett

MESS : Konfigurationswechselwirkung (CI)

00 es erfolgt keine CI

01 CI wird gemacht

IREP : Wiederholung der CI

00 keine CI oder nur eine CI

N es werden N CI durchgeführt

IRT : Exit-Kriterium

00 die Rechnung wird bei einem Inputfehler oder bei schlechter Konvergenz abgebrochen.

01 es wird auf jeden Fall gerechnet.

ILECO : Die Rechnung kann zwecks Einführung besserer Koeffizienten unterbrochen werden.

00 Möglichkeit nicht vorgesehen

01 Möglichkeit vorhanden

IPUN : Punch-Output der Koeffizienten (vergl. ILECO)

00 die Koeffizienten werden bei schlechter Konvergenz im Format 8F9.6 gepuncht.

01 die Koeffizienten werden auf jeden Fall gelocht.

-1 die Koeffizienten werden in keinem Fall gelocht.

IZET : Punch-Output der Integrale

00 kein Punch-Output

01 Punch-Output im Format 7F10.6

ICHA : Berechnung des Ladungseffektes

00 keine Berechnung

01 die Berechnung erfolgt. Auf den Karten Atome und Bindungen sind keine Werte für W einzugeben.

13. <u>Karte für die Bindungszuordnung</u>

In jeder Kolonne I (I = 1,N) wird die Anzahl der Bindungen des Atomes I zu Atomen mit grösserem N eingegeben. Die Summe der Eingabewerte entspricht der Anzahl Bindungen.

14. Karten Atome und Bindungen

Karten Atome	: I, I	Atomnummer
	DIA(I)	Hückelkoeffizient
	XD(I)	Abszisse in Å
	Y(I)	Ordinate in Å
	W(I)	Ionisationspotential
	ITA(I)	Anzahl pi-Elektronen
	Z(I)	Code für die Integralberechnung
Karten Bindugen	: I, J	Bindung zwischen Atom I und J
	H(I, J)	Hückelkoeffizient
	ALFAC(I, J)	Wert für Beta

Reihenfolge der Karten nach steigendem I mit I kleiner J.

15. Eingabe von Nichtstandard-Werten.

Karte mit Z und β-Hückel Werten

Karten mit E und W Werten

Karten mit berechneten Integralen (Punch-Output)

Karten für Solvatationsrechnung

Karten mit Koeffizienten C(I, J) mit I : Atomorbital und J : Molekülorbital (Punch-Output)

2. CI-Teil

21. Titelkarte

Beliebiger Text.

22. Eingabekarte für Steuerparameter

NBDT : Anzahl der Determinanten (maximal 100)

NCFI : Anzahl der Konfigurationen. Pro Konfiguration sind höchstens 6 Determinanten zulässig. (maximal 100)

NI : Anzahl der zu berechnenden Uebergänge (max. 50)

IPR : Ausdrucken der Matrix in der Basis der Determinanten
000 kein ausdrucken
001 die Matrix wird ausgedruckt

MODIF : Anzahl der zugefügten oder weggelassenen Elektronen
N Anzahl der Elektronen

NDD : die Uebergänge werden vom 1. bis N. Orbital aus berechnet.

001 Normalfall

N Nummer des höchsten Orbitals

NCC : analog wie NDD für Konfigurationen

NSS : analog wie NDD für Zustände

23. Eingabekarten für die Konfigurationen

Pro Karte : I1 : Nummer der Konfiguration

TEMP(I1) : Koeffizient. Keine Normierung notwendig.

MOT(I, J) : spinkodierte Determinante nach dem Schema : alpha-Spin : gerade

beta-Spin : ungerade

(z. B. : 010203040506 usw.)

Am Schluss 2 Leerkarten. Die Eingabe des CI-Teils erfolgt IREP mal.

3. Eingabeformate

11. 1X, 71A1

12. 36I2

13. 36I1

14. Atome 2I2, F5.2, 2F11.7, F6.2, 2I1

Bindungen 2I2, F5.2, 22X, F6.2

15. Nur falls Nichtstandard Werte gewünscht werden :

$Z_1 \ldots Z_5$, Beta Hückel	8F9.5
$E_1, W_1, \ldots\ldots E_5, W_5$	8F9.5
Q(I, J)	8F9.5
C(I, J)	8F9.6

21. 1X, 71A1

22. 8I3

23. I3, F10.7, 29I2

2 Leerkarten

B4. Triplett-Triplettspektren von cis- und trans-Fluorenaphen und trans-Fluorenacen. Vergleich mit Terphenylen.

B41. Allgemeines

Die Singlett-Absorptionsspektren der Terphenyle weisen auch bei tiefer Temperatur (77 K) keine Vibrationsstruktur auf, die Lumineszenzspektren dagegen sind strukturiert. In Analogie zu Beobachtungen am Biphenyl (51, 52) kann angenommen werden, dass die Phenylringe im Grundzustand Torsionen mit grosser Amplitude ausführen. In den angeregten Zuständen S_1 und T_1 erwartet man eine Erhöhung der Bindungsordnung zwischen den Ringen und damit eine starrere Geometrie. Experimentelle Messungen von Meyer et al. (52) deuten beim Biphenyl auf ein planares Ringsystem im tiefsten Triplettzustand hin.

Die Triplett-Triplettspektren der Terphenyle wurden von Ramsay (53), Alfimov (54), Heinzelmann (7) und anderen (55, 56) gemessen. Die berechneten Werte für die Triplett-Extinktionskoeffizienten variieren stark : beim para-Terphenyl von 7400 bis 130000 $l\ mol^{-1} cm^{-1}$, beim meta-Terphenyl von 67 bis 3900 $l\ mol^{-1} cm^{-1}$. Die Spektren wurden daher im Verlaufe einer Diplomarbeit von Donatsch (57) nochmals gemessen. In Fig. 42. ist das mit der MEUV-Methode gemessene Differenzspektrum von para-Terphenyl in MCIP bei 77 K dargestellt. Fig. 43. zeigt das mittels der SEUV-Methode bestimmte Differenzspektrum von meta-Terphenyl ebenfalls in MCIP bei 77 K. Die Triplett-Extinktionskoeffizienten wurden unter der Annahme $\varepsilon_{TT} = 0$ am Orte der Singlett-Aufhellung aus den Differenzspektren berechnet (Tabelle 14).

TABELLE 14

Triplett-Extinktionskoeffizienten der Terphenyle in MCIP bei 77 K

	$E_{TT}(cm^{-1})$	$\varepsilon_{TT}(l\ mol^{-1} cm^{-1})$
para-Terphenyl	21800	165000

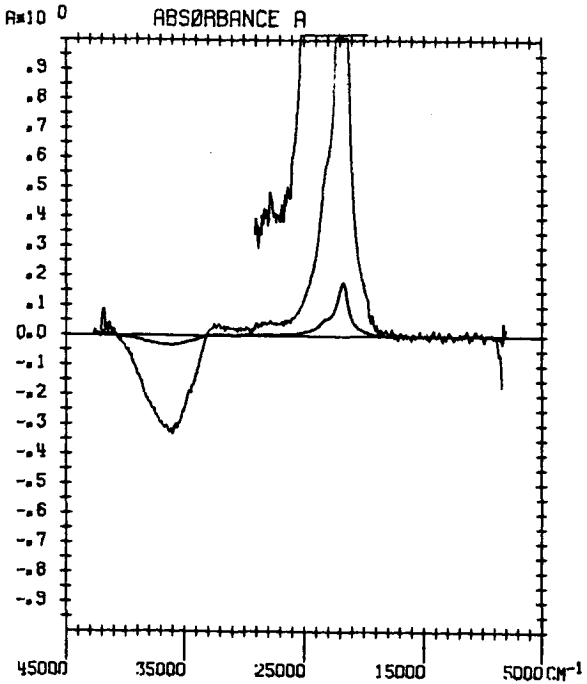


Fig. 42. Differenzspektrum von p-Terphenyl (MCIP 77 K)

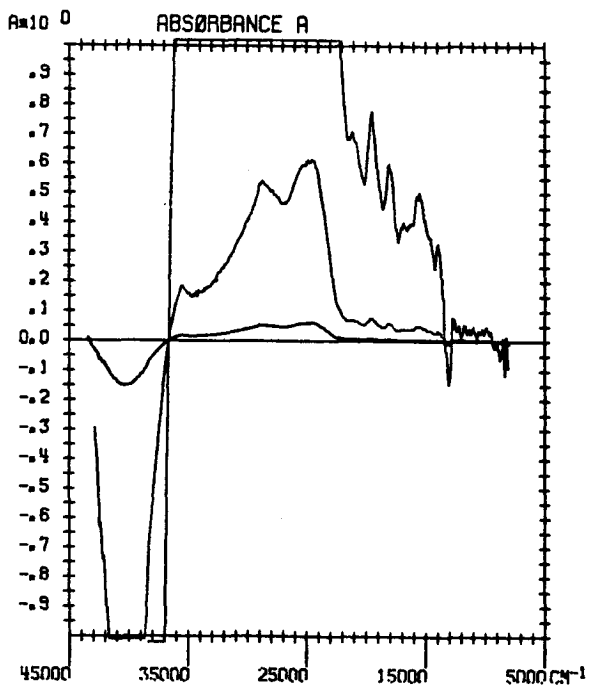


Fig. 43. Differenzspektrum von m-Terphenyl (MCIP 77 K)

TABELLE 14 ff

	$E_{TT}(cm^{-1})$	$\varepsilon_{TT}(l\ mol^{-1} cm^{-1})$
meta-Terphenyl	35500	4500
	28800	14600
	24500	16200
	19600	2000
	18100	1600
	15500	1300

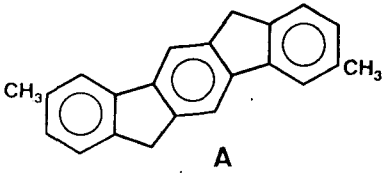
Da sich meta-Terphenyl photochemisch zersetzte, wurden die einzelnen Experimenten für das Spektrum in Fig. 43. mit verschiedenen Faktoren multipliziert. Die verwendeten Faktoren wurden bei mehreren Absorptionsmaxima durch Verhältnisbildung berechnet und gemittelt. Zur Verringerung von photochemischen Effekten wurden die Experimente jeweils in Richtung zu- und abnehmender Wellenlänge aufgenommen. Das Differenzspektrum von meta-Terphenyl wurde aus 10 Experimenten mit folgenden Faktoren kombiniert :

Exp. Nr. :	548	549	546	552	551	561	560	562	614	615
Faktor :	0.9	1.0	0.6	1.1	0.7	0.6	0.6	1.1	1.1	1.1

Das verschiedene Verhalten und die unterschiedlichen Triplett-Triplettspektren von para- und meta-Terphenyl dürften auf den unterschiedlichen Konjugationsmöglichkeiten beruhen : para-Terphenyl kann eine Konjugation über alle drei Ringe aufweisen, wogegen beim meta-Terphenyl nur eine Konjugation über zwei Ringe möglich ist.

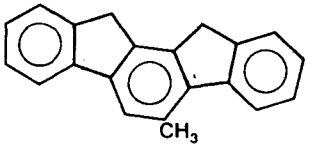
B42. cis- und trans-Fluorenaphen und Fluorenacen.

Die Phenylringe sind bei diesen Molekülen in ihrer gegenseitigen Lage fixiert. Chardonnens (58) stellte uns freundlicherweise folgende Substanzen zur Verfügung :



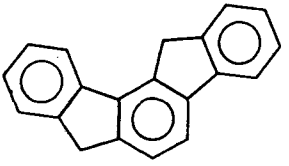
A

Dimethyl-trans-Fluorenacen



B

Methyl-5-endo-cis-Fluorenaphen



C

trans-Fluorenaphen

Von Substanz B ist die kanzerogene Wirkung bekannt, ebenso, aber in geringerem Ausmass, von Substanz C. Die Moleküle A und B entsprechen dem para-Terphenyl, Molekül C dem meta-Terphenyl.

Die Tieftemperatur Singlettabsorptionsspektren in 3-MP der Substanzen A (Fig. 44.) und B (Fig. 45.) weisen die wegen der Ringfixierung erwartete Vibrationsstruktur auf. Bei der Substanz C (Fig. 46.) ist die Vibrationsstruktur der dominierenden Bande bei 37000 cm^{-1} weniger ausgeprägt. Die schwache Absorption des Moleküls A bei 24150 cm^{-1} mit einem Extinktionskoeffizienten von 200 ist reell. Ob sie dem (0, 0)-Uebergang entspricht, müsste mittels Lumineszenzmessungen abgeklärt werden.

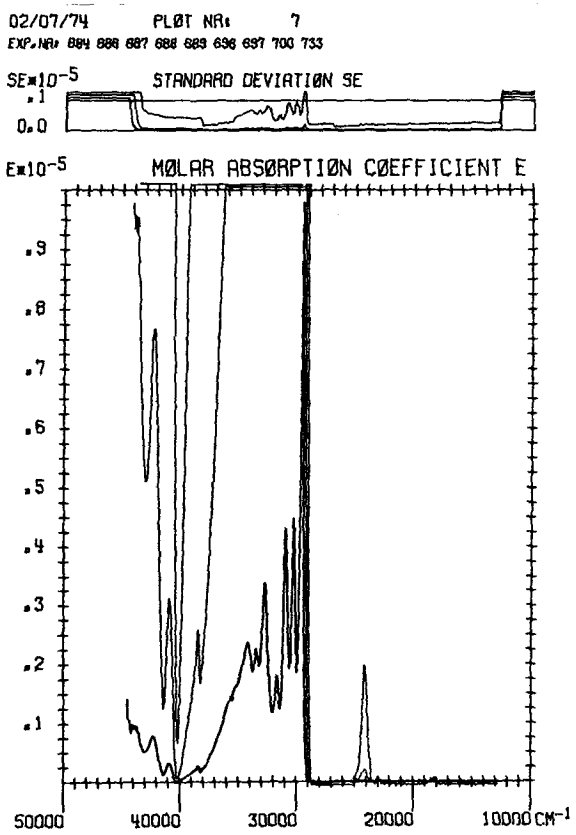


Fig. 44. Singlett-Extinktionskoeffizienten von Dimethyl-trans-Fluorenacen. (3-MP 77 K)

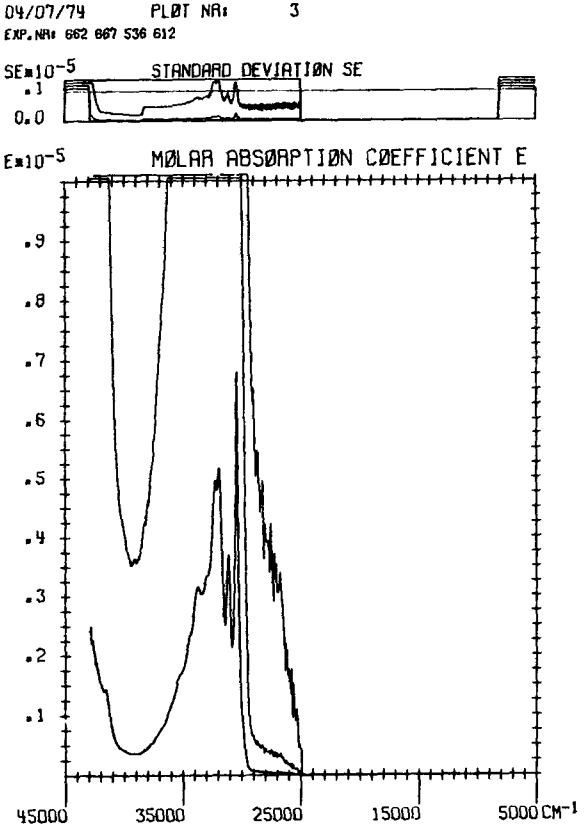


Fig. 45. Singlett-Extinktionskoeffizienten von Methyl-5-endo-cis-Fluorenaphen. (MCIP 77 K)

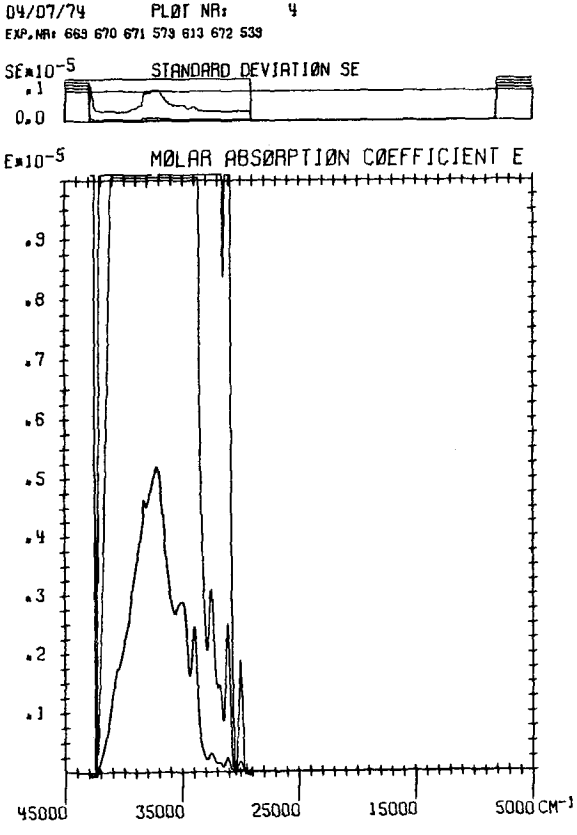


Fig. 46. Singlett-Extinktionskoeffizienten von trans-Fluorenaphen. (MCIP 77 K)

Die Triplett-Triplettabsorptionsspektren der Moleküle A (Fig. 47.) und B (Fig. 48.) entsprechen weitgehend demjenigen von para-Terphenyl. Man kann daher annehmen, dass para-Terphenyl im tiefsten Triplettzustand planar ist. Die gemäss Abschnitt B43. bestimmten Triplett-Extinktionskoeffizienten betragen :

	$E_{TT}(cm^{-1})$	$\varepsilon_{TT}(l\ mol^{-1} cm^{-1})$
Substanz A :	20800	93060
	22000	55410
Substanz B :	21800	87300

Wie meta-Terphenyl ist auch das Molekül C photochemisch nicht stabil. Bei Einstrahlung in die erste Singlett-Absorptionsbande kann man bei Raumtemperatur in Methylzyklohexan bei 34000 cm^{-1} und 39000 cm^{-1} isosbestische Punkte beobachten. Auch bei 77 K in MCIP und 3-MP tritt bei 33800 cm^{-1} ein isosbestischer Punkt auf. Dies lässt den Schluss zu, dass nur ein Photoprodukt entsteht. Da eine Teilchendiffusion im Tieftemperaturglas ausgeschlossen werden kann, muss es sich um eine intramolekulare Reaktion handeln. Die entstehenden neuen Absorptionsbanden erstrecken sich bis 20000 cm^{-1}, was auf eine Vergrösserung des π-Systemes schliessen lässt. Das Absorptionsspektrum des Photoproduktes der Substanz C ist demjenigen von photochemisch zersetztem meta-Terphenyl ähnlich. Die wenigen zur Verfügung stehenden mg Substanz gestatteten keine weiteren Abklärungen der Photochemie.

Das mit der SEUV-Methode gemessene Triplett-Triplettspektrum von C weist Aehnlichkeit mit den Spektren von Biphenyl und meta-Terphenyl auf. Dies ist verständlich, da auch beim Molekül C nur Konjugation zwischen zwei Ringen möglich ist. Wegen der photochemischen Zersetzung wurde das Differenzspektrum aus einzelnen Experimenten mit verschiedenen Faktoren kombiniert :

Exp. Nr.	:	539	540	573	541	571	572	573	613
Faktor	:	1.2	1.6	0.6	1.8	0.8	0.8	1.0	0.5

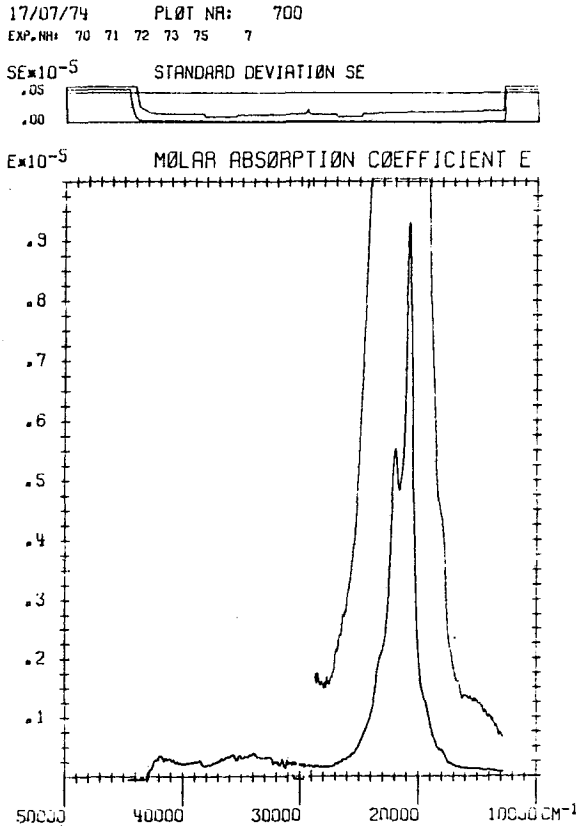


Fig. 47. Triplett-Extinktionskoeffizienten von Dimethyl-trans-Fluorenacen. (3-MP 77 K)

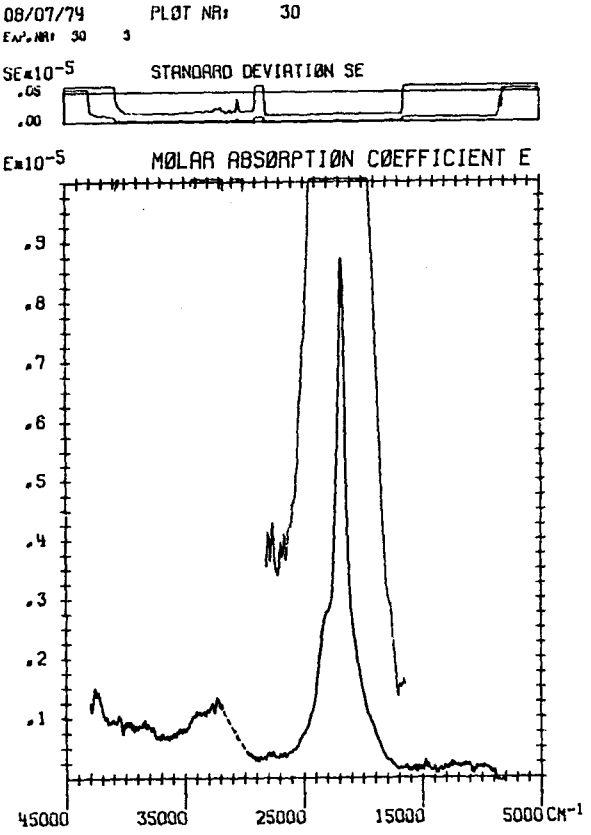


Fig. 48. Triplett-Extinktionskoeffizienten von Methyl-5-endo-cis-Fluorenaphen. (MCIP 77 K)

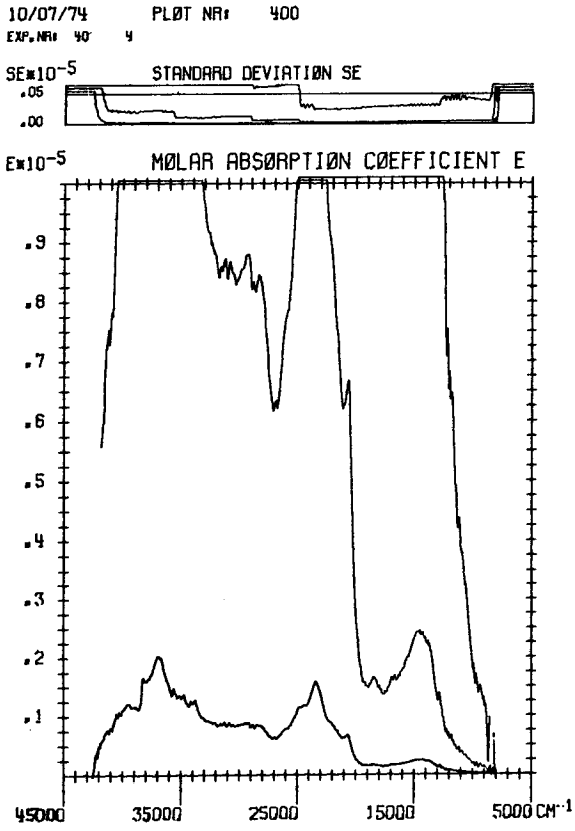


Fig. 49. Triplett-Extinktionskoeffizienten von trans-Fluorenaphen. (MCIP 77 K)

Die Faktoren wurden auf gleiche Art berechnet wie beim meta-Terphenyl, auch wurden die Spektren jeweils in verschiedener Richtung aufgenommen. Die berechneten Triplett-Extinktionskoeffizienten der Substanz C sind in Fig. 49. dargestellt.

In Tabelle 15 sind die gemessenen Triplettzerfallszeiten angegeben.

TABELLE 15

Substanz	Lsm.	T (K)	τ_T(s)
p-Terphenyl	MCIP	77	2.065 ± 0.008
A	3-MP	77	2.744 ± 0.008
B	MCIP	77	2.897 ± 0.01
m-Terphenyl	MCIP	77	4.446 ± 0.01
C	MCIP	77	8.99 ± 0.2

Die Triplett-Quantenausbeute η_T wurde aus dem in Abschnitt A322. berechneten Zusammenhang zwischen der erreichbaren Gleichgewichtskonzentration, dem Photonenflux, dem Verhältnis der Singlett- und Triplett-Extinktionskoeffizienten und der Triplettlebensdauer abgeschätzt. Bei Anregung in die erste Singlett-Absorptionsbande erhielt man folgende Werte :

Substanz	η_T
A	0.02
B	0.02
C	0.9

Von den Substanzen B und C wurden die Lumineszenzspektren gemessen. Die Anregungsspektren bei 77 K in 3-MP entsprechen den Singlettabsorptionsspektren. Molekül B zeigt eine breite, wenig strukturierte Fluoreszenzemission bei 26500 cm^{-1}. Phosphoreszenz konnte bei diesen vorläufigen Messungen keine festgestellt werden. Substanz C zeigt sowohl Fluoreszenz wie auch Phosphoreszenz. Die Fluoreszenz mit der (0,0)-Bande bei 31000 cm^{-1} entspricht der Levshin-Mirror-Rule, die Phosphoreszenz ist stark strukturiert.

B43. Bestimmung der Triplett-Extinktionskoeffizienten

Die von Känzig (15) beschriebenen Programme zur Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration des Triplett-Zustandes QUOPL und der Triplett-Extinktionskoeffizienten EEXPL wurden abgeändert und durch eine neues Programm EABSPL ergänzt.

Das Programm EABSPL berechnet aus den gespeicherten Differenzspektren ΔD und dem ε_S-Spektrum die optische Dichte des Triplettzustandes. Als Funktion der Wellenlänge wird

$$\varepsilon_T(\nu)\ c \times l = \Delta D + \varepsilon_S(\nu)\ c \times l$$

gezeichnet, wobei der Molenbruch $x = c_3/c$ als Parameter variiert wird. Der beste Schätzwert für x ist derjenige, bei dem die Struktur des ε_S-Spektrums in der Computerzeichnung am besten ausgeglättet ist.

Programmablauf :

- Die gespeicherten Daten des Differenz- und ε_S-Spektrums werden auf Tape 1 verfügbar gemacht.
- Tape 4 dient als Plotfile
- Von Lochkarten werden eingelesen :

  Plotnummer
  Exponent für die Darstellung der Kurve
  Anzahl der Differenzspektren
  Experimentnummern der Differenzspektren
  Konzentrationen der Lösungen
  Zellängen
  Anzahl der ε_S-Spektren
  Experimentnummern der ε_S-Spektren
  Anzahl der Schätzwerte für x
  Schätzwerte für x
  Halbwertsbreite für die Faltung der Einzelkurven
  Halbwertsbreite für die Faltung der berechneten Kurve
  Plotbereich
  Streckfaktoren für die Plotgrösse
- Die Daten der Differenzspektren ΔD werden von Tape 1 eingelesen, ebenso die Werte von ε_S. Die Grössen $\varepsilon_S(\nu)\ c\ l$ sowie die Streuungen $\sigma(\Delta D)$ und $\sigma(\varepsilon_S(\nu)\ c\ l)$ werden berechnet.

- In der Subroutine Faltung werden die ΔD und ε_S Werte und die entsprechenden Streuungen an den 1000 äquidistanten Wellenlängenpositionen des Plotbereiches berechnet. Die dabei verwendete Halbwertsbreite soll möglichst klein gewählt werden.
- An den 1000 Positionen wird aus den gewichteten Kurven $\Delta D(\nu) + \varepsilon_S(\nu)\ c\ x\ l$ und die Streuung für alle eingegebenen Werte von x berechnet.
- Das Resultat wird nochmals mit einer beliebigen Halbwertsbreite gefaltet und gezeichnet.
- Die Lage der 1000 Positionen wird in nm und cm^{-1} zusammen mit den jeweiligen Werten von ΔD und $\sigma(\Delta D)$, ε_S und $\sigma(\varepsilon_S)$ ausgedruckt.

Der Programmablauf des Auswerteprogrammes QUOPL zur Berechnung von

$$x = -\Delta D(\nu) / (\varepsilon_S(\nu)\ c\ l)$$

wurde analog zum Programm EABSPL abgeändert. Die Eingabe ist mit Ausnahme des Exponenten für die Kurvendarstellung und der Eingabewerte für x gleich wie bei EABSPL. Das Programm liefert gute Schätzwerte für x im Spektralbereich, wo $\varepsilon_S \gg \varepsilon_T$ ist.

Mit Hilfe des Programmes EEPSPL wird aus verschiedenen Differenzspektren mit den zugehörigen besten Schätzwerten für x und aus einem ε_S-Spektrum das ε_T-Spektrum berechnet. Die vom Programm EPSPL (15) übernommenen Plotroutinen erlauben eine lineare oder logarithmische Darstellung.

Programmablauf :

- Die gespeicherten Daten werden auf Tape 1 verfügbar gemacht.
- Tape 4 dient als Plotfile
- Tape 3 dient zum Speichern der 1000 berechneten ε_T-Werte.
- Von Lochkarten werden eingelesen :

  Plotnummer
  Angabe, ob ein Abspeichern gewünscht wird.

Anzahl der Differenzspektren
Experimentnummern der Differenzspektren
Konzentrationen der Lösungen
Zellängen
beste Schätzwerte für x
Anzahl der ε_S-Spektren
Experimentnummern der ε_S-Spektren
Halbwertsbreite für die Faltung der Einzelkurven
Halbwertsbreite für die Faltung der berechneten Kurve
Plotbereich
Streckfaktoren für die Plotgrösse
Angabe, ob die Darstellung linear oder logarithmisch erfolgen soll

- Die Experimente werden von Tape 1 eingelesen und ΔD und ε_S an 1000 Spektralpositionen berechnet.
- Die Triplett-Extinktionskoeffizienten werden aus den gewichteten Kurven mit den entsprechenden x-Werten gemäss

$$\varepsilon_T(\nu) = (\Delta D(\nu) / x\, c\, l) + \varepsilon_S(\nu)$$

berechnet.

- Das Resultat wird nochmals mit einer beliebigen Halbwertsbreite gefaltet und in der gewünschten Darstellung gezeichnet.
- Die berechneten Werte werden ausgedruckt und die Lagen und Grössen der Bandenmaxima gesucht und tabelliert.

Die Bestimmung der Triplett-Extinktionskoeffizienten soll anhand eines Beispiel verfolgt werden :
Eine $6.08 \cdot 10^{-6}$ molare Lösung der Substanz A in 3-MP wurde in einer 1 cm Zelle auf -187 C abgekühlt und bei 33000 cm^{-1} angeregt. Ohne die Optik zu verändern, wurden 5 SEUV-Experimente und eine Kinetikmessung gemacht :

Exp. Nr.	Bereich von / bis (cm^{-1})	
726	25000	38000
727	25000	38000
728	36000	45000
729	13000	27000
730 Kinetik	20700	
731	13000	27000

Experiment Nr. 730 wurde mit Hilfe des Programmes ABSKI ausgewertet. Man erhielt :

Zerfallskonstante	: 0.366 s^{-1}
Anregungskonstante	: 0.434 s^{-1}
und daraus x	: 0.157

Das Differenzspektrum in Fig. 50. wurde aus den 5 SEUV-Experimenten mittels des Programmes ABSPL kombiniert und abgespeichert. Ebenso wurde das bereits früher gemessene ϵ_S-Spektrum (Fig. 44.) abgespeichert.

Ein weiterer Schätzwert für den Molenbruch x wurde mit dem Programm QUOPL berechnet. Aus Fig. 51. ist ersichtlich, dass die Bedingung $\epsilon_S \gg \epsilon_T$ über einen relativ weiten Spektralbereich erfüllt ist. Als untere Grenze für x wurde 0.113 gefunden.

Mit dem Programm EABSPL wird nun versucht, einen noch besseren Schätzwert für x zu finden. Da im Gebiet der Einstrahlung um 33000 cm^{-1} evtl. Störungen durch Streulicht vorhanden sind, wird nur der Bereich von 28000 bis 32000 cm^{-1} verwendet. In Fig. 52. ist die optische Dichte des Triplettzustandes mit den Werten :

x = 0.0 0.1 0.11 0.12 0.13

gefaltet mit einer Halbwertsbreite von 100 cm^{-1} dargestellt. Der beste Schätzwert für x liegt zwischen 0.1 und 0.11.

Der Wert x = 0.105 wird nun im Programm EEPSPL für die Berechnung der Triplett-Extinktionskoeffizienten verwendet. Man erhält die beiden Maxima (Fig. 53.) :

E_{TT} (cm^{-1})	ϵ_{TT} (1 $mol^{-1}cm^{-1}$)
21980	63750
20803	102270

Andere Experimente mit der Substanz Dimethyl-trans-Fluorenacen wurden in der 2 cm Zelle, mit verschiedener Konzentration und bei anderer Anregungslicht-Wellenlänge durchgeführt und auf dieselbe Art ausgewertet.

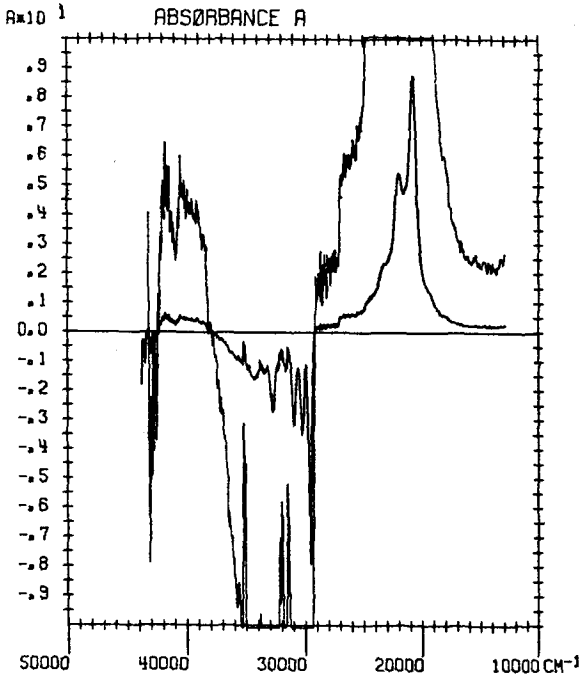


Fig. 50. Differenzspektrum Substanz A (3-MP 77 K)

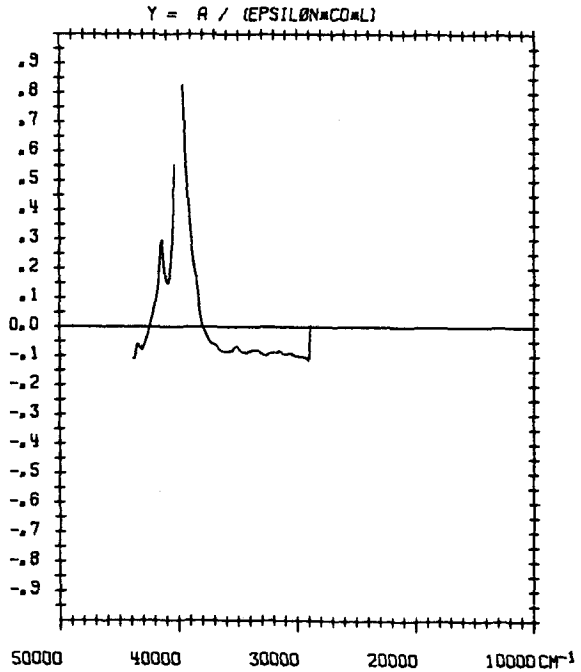


Fig. 51. Berechnung von x mittels QUOPL (Resultat : x = 0.113)

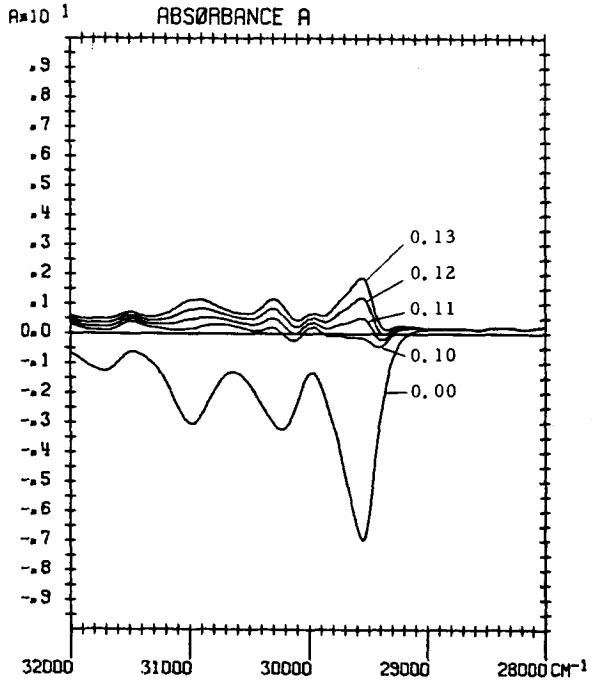


Fig. 52. Berechnung von x mittels EABSPL
(x = 0.0 0.1 0.11 0.12 0.13)

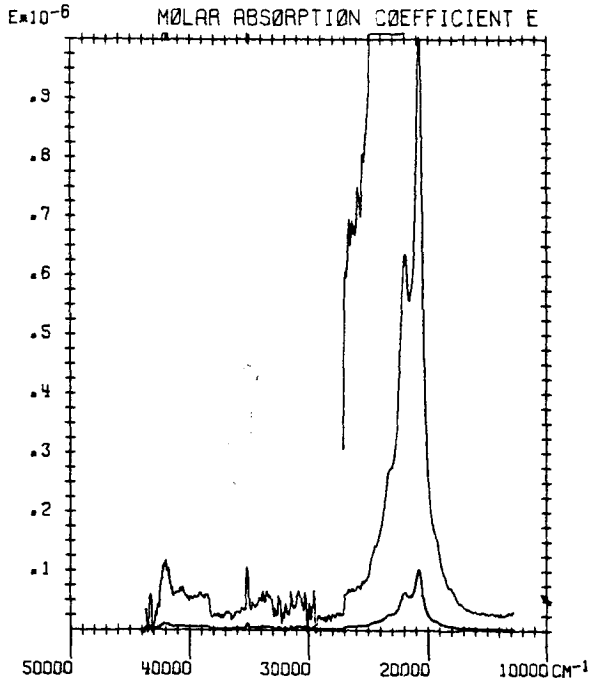


Fig. 53. Triplett-Extinktionskoeffizienten
(3-MP 77 K , x = 0.105)

Als Resultat der 5 Messerien mit den Molenbrüchen

$$x = 0.11 \quad 0.11 \quad 0.32 \quad 0.165 \quad 0.28$$

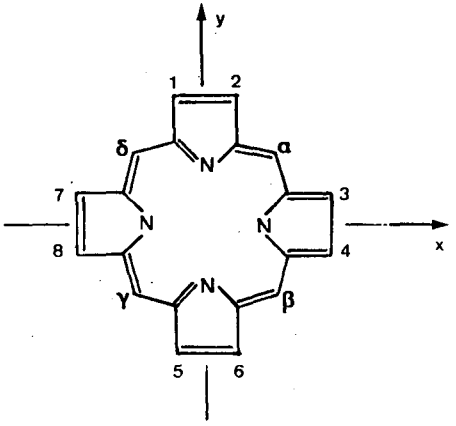
ergab sich ein Mittelwert :

$E_{TT}(cm^{-1})$	$\epsilon_{TT}(l\ mol^{-1} cm^{-1})$
21960	56845 ± 3500
20800	94960 ± 4300

Die einzelen experimentellen Serien können auch direkt mit dem Programm EEPSPL kombiniert werden (vergl. Fig. 47.). Wegen der statistischen Gewichtung ergeben sich leicht verschiedene Mittelwerte.

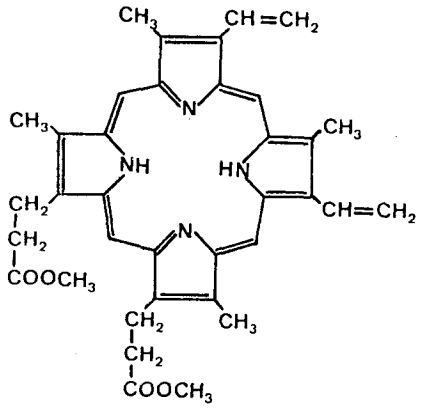
B5. Triplett-Triplett Spektrum von Protoporphyrin-IX-Dimethylester in PMMA.

Wegen ihrer zentralen Stellung in der natürlichen Photosynthese sind die Porphyrinsysteme biologisch interessant. Das Porphyrin-Grundgerüst hat folgende Form :



Die Singlettabsorptionsspektren verschiedener Porphyrinsysteme sowie Hückel- und SCF-Rechnungen wurden von Gouterman (59, 60) besprochen. Die "free base" Porphine weisen im Gebiet von 15000 bis 20000 cm^{-1} vier schwache Singlett-Absorptionsbanden (Q-Banden) und um 25000 cm^{-1} eine sehr starke Absorption, die sogenannte Soret- oder B-Bande auf. Je nach Form der Q-Banden spricht man gemäss der empirischen Klassifikation von Stern (61) von Etio-, Rhodo- oder Phylo-Porphinen.

Die unter anderen von Donatsch (57) untersuchte Substanz Protoporphyrin-IX-Dimethylester entspricht in ihrer Singlettabsorption (Fig. 54.) dem Etio-Typus. Wegen der schlechten Löslichkeit in apolaren Medien wurde das Spektrum in PMMA bei 77 K aufgenommen.



Protoporphyrin-IX-Dimethylester

Folgende Konzentrationen wurden für die Bestimmung der Singlett-Extinktionskoeffizienten verwendet :

0.40 0.61 0.64 0.82 1.31 10^{-5} mol l^{-1}

Die Singlett-Extinktionskoeffizienten und die Zuordnung der Banden nach (59) sind in Tabelle 16 aufgeführt.

TABELLE 16

Singlett-Extinktionskoeff. von Protoporphyrin-IX-Dimethylester bei 77K

E_{SS} (cm^{-1})	ε_{SS} (1 $mol^{-1}cm^{-1}$)	Zuordnung (59)
(26500)	(80000)	--
24900	168550	B
20130	13525	Q_y (0-1)
18882	8790	Q_y (0-0)
17641	6470	Q_x (0-1)
16805	1620	--
16059	5860	Q_x (0-0)
15462	970	--

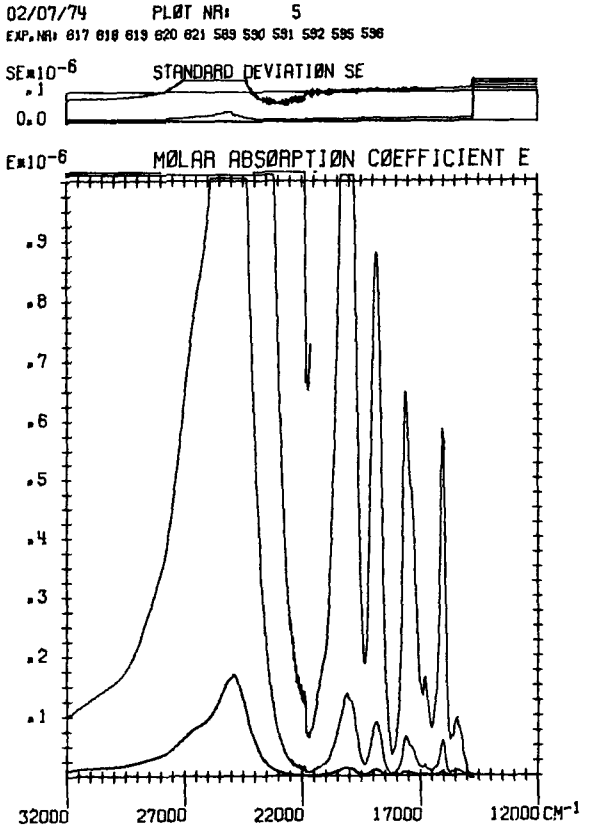


Fig. 54. Singlett-Extinktionskoeffizienten von Protoporphyrin-IX-Dimethylester. (PMMA 77 K)

Die Triplett-Triplett Spektren einiger Porphyrinsysteme wurden mittels Blitzlichtphotolyse von Pekkarinen und Linschitz (62) untersucht. Ueber Protoporphyrin-IX-Dimethylester sind keine Angaben bekannt.

Durch Einstrahlung in die Soret-Bande bei 24900 cm^{-1} wurden mit der EUV-Apparatur bei 77 K in PMMA im Maximum 22% der Moleküle in den Triplettzustand überführt. Wegen der kurzen Lebensdauer konnte die Kinetik nicht mit dem mechanischen Lichtmodulator gemessen werden. An seiner Stelle verwendete man die in Abschnitt A331. beschriebenen elektrooptischen Modulatoren. Die gemessene Triplettlebensdauer betrug

$$\tau_T = 15 \pm 1 \text{ ms}$$

Aus den Berechnungen in Abschnitt A322. kann abgeschätzt werden, dass das Produkt $\tau_T \cdot \eta_T$ ungefähr 16 ms beträgt. Dass trotz der kurzen Lebensdauer eine hohe Triplettpopulation erreicht werden kann, lässt sich auf Grund der hohen Triplettquantenausbeute (≈ 1) und der grossen Anregungslicht-Intensität bei 24900 cm^{-1} erklären.

Das Triplett-Triplettabsorptionsspektrum von Protoporphyrin-IX-Dimethylester ist stark mit dem Singlett-Absorptionsspektrum gemischt. Dies führt zu Problemen bei der Auswertung zur Bestimmung der Triplett-Extinktionskoeffizienten.

Die aus den Kinetikmessungen erhaltenen Werte für x streuen erheblich, sodass nur die mittels der Programme QUOPL und EABSPL berechneten x-Werte benutzt wurden. Die Messungen der einzelnen Plexiglasproben wurden separat ausgewertet. Die berechneten Werte für x sind in Tabelle 17 angegeben.

TABELLE 17

Exp. Nr.	Konz. (mol l^{-1})	x (QUOPL)	x (EABSPL)
1	$0.40\ 10^{-5}$	0.17	0.21
2	$0.40\ 10^{-5}$	0.183	0.22
3	$0.61\ 10^{-5}$	0.143	0.17
4	$0.61\ 10^{-5}$	0.138	0.17
5	$0.24\ 10^{-5}$	0.143	0.17

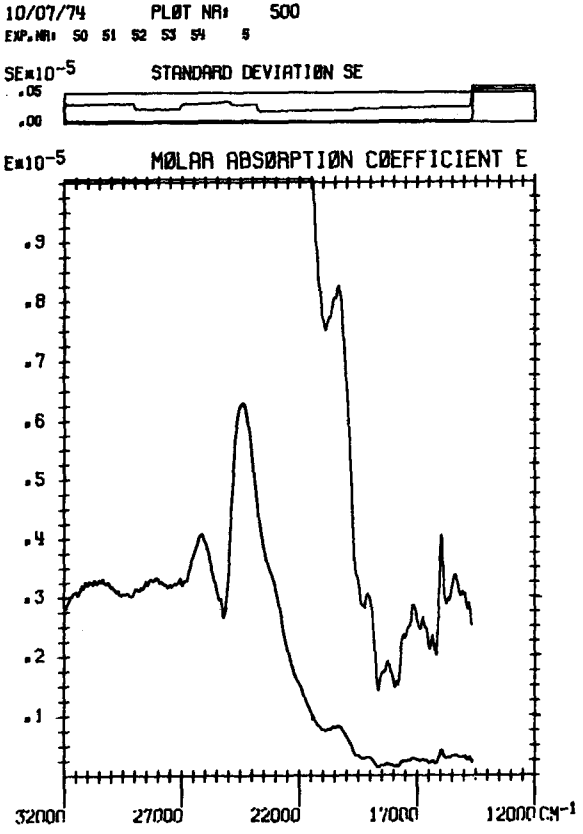


Fig. 55. Triplett-Extinktionskoeffizienten von Protoporphyrin-IX-Dimethylester. (PMMA 77 K)

Aus den fünf Differenzspektren wurden mit den x-Werten aus EABSPL die ε_{TT}-Werte in Tabelle 18 bestimmt.

TABELLE 18

Exp. Nr.	ε_{TT} (26600 cm^{-1})	ε_{TT} (24400 cm^{-1})
1	40725	60061
2	38110	63020
3	41325	65381
4	41466	66010
5	41615	66525
Mittelwert	40648 ± 1459	64199 ± 2674

Die Experimente 1 bis 5 wurden direkt mit dem Programm EEPSPL kombiniert (Fig. 55.) und man erhielt die in Tabelle 19 aufgeführten Triplett-Extinktionskoeffizienten.

TABELLE 19

Triplett-Extinktionskoeff. von Protoporphyrin-IX-DME

E_{TT} (cm^{-1})	ε_{TT} (1 $mol^{-1} cm^{-1}$)
26155	40810
24424	62940
20381	8250
19124	3040
17000	2500
15500	3250

Die Banden bei 17000 und 15500 cm^{-1} traten bei allen Spektren auf, doch dürfte die Struktur in Fig. 55. wegen der starken Mischung mit den Singlett-Q-Banden nicht relevant sein.

Das Triplett-Triplett Spektrum von Protoporphyrin-IX-Dimethylester zeigt grosse Aehnlichkeit mit demjenigen von Tetraphenyl-Porphyrin (62). Bei beiden Substanzen treten beidseits der Soret-Bande Triplettabsorptionen auf.

Durch photoselektive Anregung in die Soret-Bande wurde versucht, die Polarisation der Triplett-Triplettübergänge zu bestimmen. Die in Abschnitt A64. vorgeschlagene Anordnung stand noch nicht zur Verfügung. Man nahm daher vier MEUV-Spektren auf, wobei jeweils die Polarisationsrichtungen der Anregungs- und Messlichtpolarisatoren (UV 105, Polacoat) gedreht wurden. Aus folgenden Gründen konnte kein eindeutiges Resultat erhalten werden :

- Das Triplett-Spektrum ist sehr stark mit den Singlett-Aufhellungen vermischt.
- Nach Solov'ev (63) wird die Soret-Bande bei Porphyrinen mit D_{4h}-Symmetrie (E_u) beim Uebergang auf D_{2h}-Symmetrie in zwei nahe beieinanderliegende Banden (B_{2u} und B_{3u}) aufgespalten. Die Polarisationsrichtungen der beiden Banden stehen senkrecht aufeinander. Es ist daher fraglich, ob bei der gewählten Einstrahlung in die Soret-Bande überhaupt photoselektiv angeregt werden konnte.

C. LITERATURVERZEICHNIS

(1) Y.H. Meyer, R. Astier, J.M. Leclercq
J. Chem. Phys. 56, 801, (1972)

(2) Y.H. Meyer, R. Astier, J.M. Leclercq
J. Chem. Phys. 4, 587, (1970)

(3) G. Porter, M.R. Topp
Proc. Roy. Soc. A315, 163, (1970)

(4) K.A. Hodgkinson, I.H. Munro
J. Mol. Spectrosc. 48, 57, (1973)

(5) I.A. Zhmyreva, V.P. Kolobkow, S.V. Volkov
Opt. Spektrosk. 20, 162, (1966)

(6) H. Labhart
Helv. Chim. Acta 47, 2297, (1964)

(7) W. Heinzelmann, H. Labhart
Chem. Phys. Letters 4, 20, (1969)

(8) H.E. Hunziker
J. Chem. Phys. 56, 400, (1972)

(9) H.S. Johnston, G.E. McGraus, T.T. Pauckert, L.W. Richards, J. van den Bogaerde
Proc. Nat. Acad. Sci. US 57, 1146, (1967)

(10) U.P. Fringeli
ETH Dissertation Nr. 4366

(11) B.R. Henry, M. Kasha
J. Chem. Phys. 47, 3319, (1967)

(12) T.G. Pavlopoulos
Chem. Phys. Letters 16, 584, (1972)

(13) T.G. Pavlopoulos
J. Chem. Phys. 56, 5727, (1972)

(14) T.G. Pavlopoulos
Chem. Phys. Letters 20, 207, (1973)

(15) H. Känzig
ETH Dissertation Nr. 5150 (1973)

(16) K. Gschwind
ETH Dissertation Nr. 4348 (1970)

(17) U.P. Wild, H. Känzig, U.B. Ranalder
Helv. Chim. Acta 55, 2724, (1972)

(18) H. Känzig, R. Lorenz, U. P. Wild
Appl. Spectrosc. 28, 52, (1974)

(19) J. C. Kemp
J. Opt. Soc. Amer. 59, 950, (1969)

(20) U. B. Ranalder, H. Känzig, U. P. Wild
Appl. Spectrosc. 28, 45, (1974)

(21) J. Yguerabide
Rev. Sci. Instr. 39, 1048, (1968)

(22) A. C. Albrecht
J. Mol. Spectrosc. 6, 84, (1961)

(23) M. A. ElSayed, T. G. Pavlopoulos
J. Chem. Phys. 39, 834, (1963)

(24) K. Hara, T. Takemura, H. Baba
J. Mol. Spectrosc. 50, 90, (1974)

(25) "Creation and Detection of the Excited State"
A. A. Lamola, ed. Vol. 1 Part A p 32 ff
(Dekker, New York 1971)

(26) R. Passerini, I. G. Ross
J. Sci. Instr. 30, 274, (1953)

(27) R. Hobi
Anleitung zur Reinigung von Lösungsmitteln

(28) J. R. Lombardi, J. Raimonda, A. C. Albrecht
J. Chem. Phys. 40, 1148, (1964)

(29) K. Rosengren
Acta Chem. Scand. 16, 1421, (1962)

(30) H. Greenspan, E. Fischer
J. Chem. Phys. 69, 2466, (1965)

(31) H. Labhart, W. Heinzelmann in
"Organic Molecular Photophysics"
B. Birks, ed. Vol 1 p 297 ff
(Wiley, London 1972)

(32) R. Pariser
J. Chem. Phys. 24, 250, (1956)

(33) M. K. Orloff
J. Chem. Phys. 47, 235, (1967)

(34) G. J. Hoijtink
Pure Appl. Chem. 11, 393, (1967)

(35) R. L. deGroot, G. J. Hoijtink
J. Chem. Phys. 46, 4523, (1967)

(36) G. Bessis, O. Chalvet
Centre Mécanique Ondulatoire, Paris

(37) R. K. Nesbet
J. Math. Phys. 2, 701, (1961)

(38) H. J. Griesser
Diplomarbeit ETH 1973

(39) T. Takemura, K. Hara, H. Baba
Bull. Chem. Soc. Jap. 44, 977, (1971)

(40) G. Porter, M. W. Windsor
Proc. Roy. Soc. A245, 238, (1958)

(41) G. Jackson, G. Porter
Proc. Roy. Soc. A260, 13, (1961)

(42) R. Astier, A. Bokobza, Y. H. Meyer
J. Chim. Phys. 67, 137, (1970)

(43) L. Klasinc, U. Sommer
Chem. Phys. Letters 3, 107, (1969)

(44) T. G. Pavlopoulos
Chem. Phys. Letters 20, 207, (1973)

(45) S. Suzuki, T. Fujii, H. Baba
J. Mol. Spectrosc. 47, 243, (1973)

(46) K. Hara, T. Takemura, H. Baba
J. Mol. Spectrosc. 50, 90, (1974)

(47) D. P. Craig, I. G. Ross
J. Chem. Soc. (London) 1589, (1954)

(48) S. G. Hadley
J. Phys. Chem. 74, 3551, (1970)

(49) U. T. Kreibich
J. Mol. Spectrosc. 47, 189, (1973)

(50) R. Astier, Y. H. Meyer
J. Chim. Phys. 56, 5727, (1972)

(51) E. Merkel, C. Wiegand
Z. Naturforsch. B3, 93, (1948)

(52) Y. H. Meyer, R. Astier, J. M. Leclercq
Chem. Phys. Letters 4, 587, (1970)

(53) I. A. Ramsay, I. H. Munro in
"The Triplet State" Cambridge University Press (1967)

(54) M. V. Alfimov
Spectrochim. Acta 27A, 320, (1971)

(55) R. Bensasson, E. J. Land
Trans. Faraday Soc. 67, 1904, (1971)

(56) J. S. Brinen, M. K. Orloff
J. Chem. Phys. 51, 527, (1969)

(57) J. Donatsch
Diplomarbeit ETH 1974

(58) L. Chardonnens, S. Bitsch
Helv. Chim. Acta 55, 1345, (1972)

(59) M. Gouterman
J. Mol. Spectrosc. 6, 138, (1961)

(60) A. J. McHugh, M. Gouterman, C. Weiss
Theor. Chim. Acta 24, 346, (1972)

(61) A. Stern, H. Wenderlein
Z. Phys. Chem. 176A, 81, (1936)

(62) L. Pekkarinen, H. Linschitz
J. Amer. Chem. Soc. 82, 2407, (1960)

(63) K. N. Solov'ev
Dokl. Akad. Nauk SSSR 128, 510, (1960)

Zusammenfassung

A. Das in unserem Laboratorium entwickelte computergesteuerte EUV-Spektrophotometer erlaubt die Erfassung spektraler Information im Bereich von 8000 bis 47000 cm^{-1} und kinetischer Daten im Bereich von Stunden bis Millisekunden. Der optische, mechanische und elektronische Aufbau wurde den Möglichkeiten des Kleincomputers angepasst. Bei der Messung von Transientenspektren vereinigt die Apparatur die Vorteile der Modulationsmethode mit der Methode der Messung im photostationären Gleichgewicht. Die Messparameter können optimal dem zu untersuchenden System angepasstwerden. Nach Eingabe der Parameter erfolgt der Messablauf vollautomatisiert. Transmissionen können mit einer Genauigkeit von besser 0.05% bestimmt werden, über Stunden wurde eine Stabilität von 0.125% gemessen. Die entwickelten Kryostaten erlauben Absorptionsmessungen im Temperaturbereich von 300 bis 77 K.

B. Die mit der EUV-Apparatur gemessenen Triplett-Triplett Spektren von Naphthalin, Naphthalinderivaten und naphthalinähnlichen N-Heterozyklen werden anhand semiempirischer Rechnungen diskutiert. Durch Einschluss zweifach angeregter Konfigurationen in die Konfigurationswechselwirkung konnten die z. T. bis jetzt unbekannten intensiven Uebergänge im UV-Bereich zugeordnet werden.

Die Methoden zur Bestimmung der Triplett-Extinktionskoeffizienten werden am Beispiel von Fluorenacen diskutiert. Die Extinktionskoeffizienten von Fluorenaphenen und Fluorenacen im Spektralbereich von 10000 bis 45000 cm^{-1} wurden mit einer Genauigkeit für ε_T von 5% bestimmt und mit meta- und para-Terphenyl verglichen. Die Aehnlichkeit der Fluorenaphenspektren mit demjenigen von para-Terphenyl lässt auf einen planaren tiefsten Triplettzustand von para-Terphenyl schliessen.

Im weiteren wurden die Extinktionskoeffizienten ϵ_T und ϵ_S von Protoporphyrin-IX-Dimethylester in einer Plexiglas-Matrix bei 77 K im Spektralbereich von 12000 bis 32000 cm^{-1} gemessen. Das Triplett-Triplett Spektrum zeigt grosse Aehnlichkeit mit demjenigen von Tetraphenyl-Porphyrin und ist stark vom Singlett-Spektrum überlagert. Auf beiden Seiten der Soret-Bande bei 24900 cm^{-1} konnten Triplett-Absorptionsbanden beobachtet werden.

Abstract

A. A PDP 8/I small computer with 8 K memory has been used to control a double beam absorption spectrophotometer for the range from 47000 to 8000 cm^{-1}. The apparatus is also able to measure the absorption spectra and kinetics of transient species having lifetimes from a few milliseconds to seconds. It combines the advantages of the modulation technique and the photostationary state technique. Details of the optical, mechanical and electronic design are given.

B. The triplet-triplet spectra of naphthalene, some substituted naphthalenes, chinoxaline and chinazoline have been measured and the results have been compared with quantum mechanical calculations of the LCAO-SCF-CI type including doubly excited configurations.

The molar absorption coefficients of fluorenaphenes and fluorenacene in a rigid glass at low temperature have been evaluated. The comparison of the results obtained with the corresponding triplet-triplet spectra of meta- and para-terphenyl gives evidence for a planar lowest triplet state of para-terphenyl.

The molar absorption coefficients of the singlet- and triplet state of protoporphyrin-IX-dimethylester in plexiglass at 77 K have also been evaluated.

The triplet quantum yields have been estimated from kinetic data and from the intensity of the excitation light.

Lebenslauf

Am 12. September 1943 wurde ich in Basel geboren. Dort absolvierte ich die Primarschule und die ersten Klassen des mathematisch-naturwissenschaftlichen Gymnasiums. Nach dem Wegzug meiner Eltern nach Altdorf (Kt. Uri) besuchte ich dort die Mittelschule. Nach Erhalt des Maturitätszeugnisses Typus B immatrikulierte ich mich 1963 an der Abteilung für Naturwissenschaften der ETH Zürich Richtung Experimentalphysik. Nach einjährigem, durch Militärdienst bedingtem Unterbruch schloss ich im Herbst 1968 mit dem Diplom ab. Seither arbeitete ich als Assistent am Laboratorium für physikalische Chemie der ETH, wo ich die vorliegende Promotionsarbeit unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. U. Wild ausführte.

August 1974 Urs B. Ranalder