

Technische Universität München
Department Chemie
Lehrstuhl für Physikalische Chemie I

Massenselektive Laserspektroskopie kalter chiraler Molekülsysteme im Überschallstrahl

Katharina Titze

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität
München zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Sebastian Günther
Prüfer der Dissertation: 1. apl. Prof. Dr. Ulrich Boesl-von Grafenstein
2. Univ.-Prof. Dr. Reinhard Nießner

Die Dissertation wurde am 26.06.2014 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 21.07.2014 angenommen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Chiralität	1
1.2	Chirale Analysemethoden	3
1.3	Zielsetzung	4
2	Theoretische Grundlagen und Methoden	7
2.1	Überschallstrahl	7
2.1.1	Prinzip	7
2.1.2	Mathematische Beschreibung	9
2.1.3	Bildung molekularer Cluster	12
2.1.4	Verwendung in der Spektroskopie	14
2.2	Lichtpolarisation	16
2.3	Multiphotonenionisation	19
2.4	Absorption elektromagnetischer Strahlung	21
2.4.1	Elektrisches Übergangsdipolmoment	22
2.4.2	Magnetisches Übergangsdipolmoment	26
2.5	Optische Aktivität	26
2.5.1	Rotationsstärke und Anisotropie	26
2.5.2	Bestimmung der Anisotropie	28
2.6	Enantiosensitive Lasermassenspektrometrie	33
2.6.1	Prinzip	34
2.6.2	Twinpeak-Methode	35
2.6.3	Referenzmethode	36
2.6.4	Entwicklungsstand	36
3	Experimenteller Aufbau	39
3.1	Lasersysteme	39
3.1.1	Nd:YAG-Laser	39
3.1.2	Farbstofflaser	39
3.2	Erzeugung zirkular polarisierten Lichts	41
3.3	Aufbau des Flugzeitmassenspektrometers	41
3.3.1	Probenzufuhr	42
3.3.2	Ionenoptik	44
3.3.3	Detektor	46
3.3.4	Datenerfassung	46
3.4	Gesamtaufbau der Multiphotonenexperimente	47
3.4.1	Einfarbexperimente	47
3.4.2	Zweifarbexperimente	48

3.4.3	Zeitliche Abstimmung	49
3.5	Untersuchte Moleküle	50
4	Charakterisierung des Überschallstrahls	53
4.1	Zeitlicher Verlauf des expandierten Strahls	53
4.2	Variation der Ionisationsposition	55
4.3	Bestimmung der Rotationstemperatur	57
5	Spektroskopie von Cyclopentanon und Derivaten	59
5.1	Cyclopentanon	59
5.2	d ₄ -Cyclopentanon	71
5.3	3-Methylcyclopentanon	76
5.4	d ₄ -3-Methylcyclopentanon	85
5.5	Gaseinlass und spektrale Auflösung	91
6	Enantiosensitive Lasermassenspektrometrie	95
6.1	Voraussetzungen	95
6.1.1	Qualität der Zirkularpolarisation	95
6.1.2	proof-of-principle	96
6.1.3	Stabilität der Überschallexpansion	98
6.2	Herausforderung Referenzmethode	99
6.3	Kombination Überschallstrahl mit effusivem Gaseinlass	100
6.4	Referenzmessungen	102
6.5	CDLAMS im Überschallstrahl	106
6.5.1	R-(+)-3-Methylcyclopentanon mit Einfarbionisation	109
6.5.2	d ₄ -R-(+)-3-Methylcyclopentanon mit Zweifarbionisation	116
7	Molekulare Cluster	118
7.1	Molekulare Cluster von Toluol	118
7.1.1	Toluol-Toluol-Cluster	118
7.1.2	Toluol-Wasser-Cluster	120
7.1.3	Toluol-Argon-Cluster	122
7.2	S(-)-1-Phenylethanol-Wasser-Cluster	123
8	Photoelastischer Modulator	135
8.1	Prinzip	135
8.2	Synchronisation	137
8.3	Verwendung als Zirkularpolarisator in CDLAMS	138
9	Zusammenfassung	142

10 Ausblick	146
11 Anhang	149
11.1 Synthese der deuterierten Ketone	149
11.2 Zweifarbwellenlängenspektren	152
12 Abkürzungsverzeichnis	158
13 Literaturverzeichnis	159
14 Danksagung	167

1 Einleitung

1.1 Chiralität

„Was kann wohl meiner Hand oder meinem Ohr ähnlicher, und in allen Stücken gleicher sein, als ihr Bild im Spiegel? Und dennoch kann ich eine solche Hand, als im Spiegel gesehen wird, nicht an die Stelle ihres Urbildes setzen; denn wenn dieses eine rechte Hand war, so ist jene im Spiegel eine linke, und das Bild des rechten Ohres ist ein linkes, das nimmermehr die Stelle des ersteren vertreten kann. Nun sind hier keine innre Unterschiede, die irgend ein Verstand nur denken könnte; und dennoch sind die Unterschiede innerlich, soweit die Sinne lehren, denn die linke Hand kann mit der rechten, ohnerachtet aller beiderseitigen Gleichheit und Ähnlichkeit, doch nicht zwischen denselben Grenzen eingeschlossen sein, (sie können nicht kongruieren) der Handschuh der einen Hand kann nicht auf der andern gebraucht werden. Was ist nun die Auflösung?“ [Kan83]

Wie dieses Zitat von Immanuel Kant aus dem Jahre 1783 belegt, sind Bild und Spiegelbild eine seit langem vertraute Erscheinungsform für die Menschheit [Cin07]. So ist die linke Hand eines Menschen das Spiegelbild der rechten Hand. Obwohl beide Hände eine identische geometrische Form besitzen, sind sie dennoch nicht identisch und können nicht miteinander zur Deckung gebracht werden. Gegenstände, die sich ebenso wie die menschlichen Hände und damit wie Bild und Spiegelbild zueinander verhalten, werden als chiral bezeichnet. Der Begriff Chiralität stammt vom griechischen Wort *kheir*, das Hand bedeutet, ab. Im deutschen Sprachgebrauch wird daher auch der Begriff Händigkeit anstelle von Chiralität verwendet. Dementsprechend sind chirale Gegenstände in Abhängigkeit von ihrem Drehsinn rechts- oder linkshändig.

Nicht nur der menschliche Körper weist chirale Merkmale auf, auch sonst leben wir in einer oftmals bereits von Natur aus chiralen Umwelt [Rüg12]. So existieren Spiralgalaxien im Weltraum oder die Erde rotiert um sich selbst. Auch Wetterphänomene auf unserer Erde sind durch die Corioliskraft einem Drehsinn unterlegen. Dieser Drehsinn unterscheidet sich dabei je nach Standort. Der Drehsinn auf der Nordhalbkugel ist dem der Südhalbkugel entgegengesetzt. Auch in Flora und Fauna wird Chiralität beobachtet. So besitzen beispielsweise Weinbergschnecken fast ausschließlich Schneckenhäuser, deren Windungen rechts herum verlaufen. Nur das Haus einer Einzigen von 10 000 bis 1 000 000 Schnecken ist linksgängig. Auch bei der Windung der Hörner von Antilopen kann eine helikale Chiralität beobachtet werden. In der Pflanzenwelt können die Blätter einer Blüte oder einer ganzen Pflanze chiral angeordnet sein. Rankende Pflanzen besitzen ebenfalls einen Drehsinn. Dieser ist durch die Pflanzenart festgelegt, ist aber unabhängig vom Standort der Pflanze auf der Nord- oder Südhalbkugel. Die meisten

Pflanzen ranken linkswindend, während der Hopfen beispielsweise einen Rechtswinder darstellt.

Neben der von Natur aus vorhandenen Chiralität wird bei vielen Alltagsgegenständen eine Chiralität künstlich erzeugt und sich zu Nutzen gemacht [Rüg12]. Beispiele dafür sind Korkenzieher, handelsübliche Schrauben und Gewinde. Interessanterweise ist unsere Umwelt überwiegend für den rechtshändigen Gebrauch ausgelegt. Auch Windräder, Schiffsschrauben oder Propeller weisen durch die Ausrichtung der einzelnen Flügel zueinander eine Chiralität auf. In diesem Fall ist die Chiralität sogar notwendige Voraussetzung, um eine Funktion der Bauteile zu gewährleisten. Auch bei den heutzutage weit verbreiteten Flüssigkristalldisplays kommen chirale Verbindungen zum Einsatz.

Nicht nur bei Alltagsgegenständen sondern auch auf molekularer Ebene spielt die Chiralität eine entscheidende Rolle [Rüg12]. Auf molekularer Ebene werden Bild und Spiegelbild als Enantiomere bezeichnet. Sind in einer betrachteten Gesamtmenge an Molekülen gleich viele rechts- wie linkshändige Moleküle vorhanden, so resultiert daraus keine Chiralität mehr. Ein derartiges 1:1-Gemisch zweier Enantiomere wird als Racemat bezeichnet.

Das am häufigsten auftretende Stereozentrum, durch das Chiralität auf molekularer Ebene hervorgerufen werden kann, ist ein Kohlenstoffatom mit vier verschiedenen Substituenten [Rüg12]. Bei Enantiomeren unterscheidet sich die Konfiguration der um dieses Kohlenstoffatom angeordneten Substituenten. Die beiden enantiomeren Moleküle verhalten sich dann wie Bild und Spiegelbild zueinander. Die Nomenklatur dieser Stereozentren kann dabei auf unterschiedliche Weise erfolgen. Eine Möglichkeit stellt die Fischer-Projektion dar. Dabei wird die Sterik am Stereozentrum durch die Präfixe D (für rechts von lateinisch *dexter*) und L (für links von lateinisch *laevus*) angegeben. Diese Nomenklatur findet vor allem bei Zuckern und Aminosäuren Verwendung. Die natürlich vorkommenden Aminosäuren liegen fast ausschließlich in der L-Konfiguration vor. Ähnlich verhält es sich mit Zuckern. Diese liegen in der D-Form vor. Eine andere Möglichkeit die Stereozentren in einem chiralen Molekül zu spezifizieren ist nach der Cahn-Ingold-Prelog-Konvention. Dabei werden die Substituenten am Chiralitätszentrum nach einer in der Nomenklatur festgelegten Priorität geordnet. Anhand des daraus resultierenden Drehsinns der räumlichen Anordnung der Prioritäten am Chiralitätszentrum erfolgt dann die Nomenklatur mit R (für eine Anordnung im Uhrzeigersinn von lateinisch *rectus*) oder S (für eine Anordnung entgegen dem Uhrzeigersinn von lateinisch *sinister*).

Die beiden Enantiomere einer Verbindung können auf den menschlichen Organismus eine unterschiedliche Wirkung besitzen [Rüg12]. So schmeckt zum Beispiel das als Süßungsmittel verwendete Dipeptid L,L-Aspartam süß, während dessen enantiomere Form einen bitteren Geschmack besitzt. Auch bei Duftstoffen spielt Chiralität oft-

mals eine entscheidende Rolle. So riecht beispielsweise S-Carvon nach Kümmel und R-Carvon nach Minze. Viele Medikamente besitzen ebenfalls eine chirale Struktur. Dabei kann sich die Wirkung der beiden enantiomeren Formen unterscheiden. Je nach Medikament können unterschiedliche Wirkungen, von negativen oder toxischen Nebenwirkungen des nicht erwünschten Enantiomers bis hin zu synergistischen Effekten der beiden Enantiomere, beobachtet werden.

Aufgrund der teilweise unterschiedlichen Wirkungsweise der Enantiomere einer chiralen Substanz ist es oftmals von enormer Wichtigkeit, auf eine besonders hohe Reinheit bei der Synthese von chiralen Stoffen Wert zu legen. Anzumerken ist, dass eine chirale Spezies im Allgemeinen nur in einer chiralen Umgebung oder unter Einsatz chiraler Reagenzien selektiv gebildet werden kann. Daher ist es wünschenswert, eine verlässliche und schnelle Analyseverfahren für chirale Moleküle bei der Hand zu haben, um die Reaktionsprodukte der Synthese auf ihre enantiomere Reinheit hin überprüfen zu können. Durch nahezu identische physikalische und chemische Eigenschaften von Enantiomeren ist allerdings eine sehr spezifische und nachweisstarke Analyseverfahren nötig. Mittlerweile existieren mehrere chirale Analyseverfahren. Im Folgenden wird auf einige davon kurz eingegangen.

1.2 Chirale Analyseverfahren

Die geäußertste Methode, die zum Nachweis chiraler Stoffe eingesetzt wird, ist die Wechselwirkung des chiralen Analyten mit elektromagnetischer Strahlung [Sna68, Pur89]. Dabei liegt der Analyt meist in gelöster Form vor. In der optischen Rotationsdispersion wird der Unterschied in den Brechungsindizes der beiden Enantiomere ermittelt. Bei Messungen des Zirkulardichroismus wird der Unterschied in der Absorption von links und rechts zirkular polarisierter Strahlung gemessen.

Eine weitere Detektionsmöglichkeit stellt die Chromatographie dar, wobei vor allem Gas- und Hochleistungsflüssigkeitschromatographie Anwendung finden [Pir89, Oka94, Sch94, Sch02]. Dabei werden meist Chromatographiesäulen mit chiralen stationären Phasen verwendet, die mit dem Analyten spezifische Wechselwirkungen eingehen und dadurch die Separation von Enantiomeren ermöglichen. Für eine erfolgreiche Separation der beiden Enantiomere muss dabei mindestens eine Drei-Punkt-Interaktion zwischen Analyt und chiraalem Selektor ausgebildet werden [Güb06]. Zusätzlich muss mindestens eine der drei Wechselwirkungen eine Stereoselektivität aufweisen. Oftmals findet eine Kombination von Chromatographie mit Massenspektrometrie statt.

Auch die Kombination von Massenspektrometrie und Laserspektroskopie eignet sich zum Nachweis chiraler Substanzen [Lat99, Scu03b, Seu04, Scu11]. Dafür werden aus dem chiralen Analyten mit einer anderen chiralen Verbindung molekulare Komplexe ge-

bildet. Aufgrund der Chiralität können unterschiedliche Diastereomere dieses Komplexes entstehen. Die Absorptionsspektren der verschiedenen Diastereomere unterscheiden sich üblicherweise, so dass deren Unterscheidung anhand von massenselektiver Laserspektroskopie möglich ist.

Durch die Verwendung von zirkular polarisierter Laserstrahlung ist es möglich, den chiralen Analyten auch direkt durch Multiphotonenionisation zu ionisieren und dessen Zirkulardichroismus zu bestimmen. In Kombination mit Massenspektrometrie ergibt sich daraus die enantiosensitive Lasermassenspektrometrie, die ein relativ neu entwickeltes Forschungsgebiet darstellt [BvG06, Li06, Bre09]. Durch die Massenselektivität kann ein Stoffgemisch ohne vorherige Auftrennung analysiert werden. Dies ist insbesondere bei chemischen Synthesen von großem Vorteil, da hier oftmals ein Gemisch von Edukten und Produkten nebst eventueller weiterer Hilfsstoffe oder Zwischenprodukte vorliegen kann. Zudem gelingt die Messung an sich mit dieser Methode relativ schnell und bietet zudem den Vorteil, dass nur geringe Substanzmengen benötigt werden. Durch Weiterentwicklungen in den letzten Jahren konnten systematische Fehler während der Messung minimiert werden und damit sehr gute Nachweisgrenzen erreicht werden. Aufgrund all dieser Gegebenheiten ist die enantiosensitive Lasermassenspektrometrie auf dem besten Wege sich zu einer neuen Methode für den massenselektiven Nachweis chiraler Substanzen zu entwickeln. Diese Methode wurde jedoch bisher nahezu ausschließlich an Molekülen, die sich bei Raumtemperatur befinden, entwickelt, verifiziert und angewendet.

1.3 Zielsetzung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die apparativen Voraussetzungen geschaffen, um die enantiosensitive Lasermassenspektrometrie auf chirale Moleküle, die in einem Überschallstrahl gekühlt werden, anwenden zu können. Dafür wurde eine Apparatur, die ein Flugzeitmassenspektrometer mit einem Überschallstrahl als Probenzufuhr kombiniert, aufgebaut. Das erste Augenmerk lag auf der Charakterisierung des in dieser Apparatur verwendeten Überschallstrahls.

Mit massenselektiver Laserspektroskopie wurden Wellenlängenspektren des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs an im Überschallstrahl gekühltem Cyclopentanon, d_4 -Cyclopentanon, 3-Methylcyclopentanon und d_4 -3-Methylcyclopentanon gemessen. Dabei kam sowohl eine Einfarb- als auch eine Zweifarb-Multiphotonenionisation zum Einsatz. In Anlehnung an Literaturspektren von Cyclopentanon und d_4 -Cyclopentanon, ebenfalls gemessen im Überschallstrahl, wurde eine Schwingungszuordnung der in den Wellenlängenspektren von 3-Methylcyclopentanon und d_4 -3-Methylcyclopentanon beobachteten Schwingungsbanden durchgeführt. Ein Vergleich der im Überschallstrahl erhaltenen Spektren mit Wellenlängenspektren bei Raumtemperatur zeigt die Auswirkung der Kühlung der

molekularen Freiheitsgrade im Überschallstrahl: eine stark erhöhte spektrale Auflösung, die in einer deutlichen Separation einzelner Schwingungsbanden resultiert. Durch die höhere spektrale Auflösung im Überschallstrahl kann eine höhere Selektivität bei der Ionisation im Vergleich zu Molekülen bei Raumtemperatur erreicht werden, wobei sogar die selektive Anregung einzelner Schwingungsbanden des chiralen Analyten möglich ist.

Die in der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie im Effusivstrahl entwickelten Techniken, im Speziellen die twinpeak-Methode und die Verwendung einer Referenzverbindung, wurden auf einen möglichen Einsatz in Kombination mit dem Überschallstrahl überprüft. An den intensivsten Banden des Wellenlängenspektrums von R-(+)-3-Methylcyclopentanon wurden anschließend Bestimmungen des Zirkulardichroismus mit Hilfe der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie durchgeführt. Aufgrund der selektiven Anregung stellt die im Überschallstrahl erhaltene Größe des Zirkulardichroismus keinen gemittelten Wert verschiedener Schwingungsbanden dar, wie es der Fall bei Messungen des Zirkulardichroismus von Molekülen bei Raumtemperatur ist. Die bei Verwendung der Überschallstrahltechnik erhaltenen Ergebnisse können dabei sowohl zum allgemeinen Verständnis des Zirkulardichroismus beitragen als auch für dessen analytische Anwendung von Nutzen sein.

Eine interessante Fragestellung ist, ob und in welchem Ausmaß eine van-der-Waals-Bindung zwischen einem chiralen Molekül mit einem weiteren Bindungspartner dessen Chiralität beeinflusst. Als Bindungspartner sind dabei verschiedenste Verbindungen denkbar: beispielsweise ein achirales Molekül, ein chirales Molekül, ein Metallatom oder ein Metallcluster. Derartige van-der-Waals-Komplexe sind unter normalen Laborbedingungen nicht stabil, können jedoch im Überschallstrahl in situ hergestellt und untersucht werden. Mit der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie ist eine Analysemethode vorhanden, die eine Untersuchung der Chiralität solcher Verbindungen erlaubt, indem der Zirkulardichroismus gemessen wird. Voraussetzung dafür ist, dass die Komplexe in ausreichender Menge hergestellt werden können, um darauf massenselektive Laserspektroskopie anwenden zu können. Im Hinblick auf diesen zukünftigen Einsatzbereich der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie wurden die Erzeugung molekularer Cluster in der vorliegenden Apparatur erprobt und massenselektive Laserspektroskopie an S(-)-1-Phenylethanol-Wasser-Clustern durchgeführt.

Bisher wird in der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie ein Verzögerungsplättchen zur Erzeugung der beiden zirkularen Polarisationen eingesetzt. Dafür muss das Verzögerungsplättchen während der Messung des Zirkulardichroismus zwischen zwei verschiedenen Positionen hin und her gedreht werden. Dies kann potentiell zu Ungenauigkeiten und Fehlerquellen in den Messungen führen. Die Verwendung eines photoelastischen Modulators als Zirkularpolarisator kann sowohl zu einer höheren Präzision bei der Erzeugung der zirkular polarisierten Strahlung beitragen als auch die

Messzeiten verringern und den Wechsel zwischen den beiden zirkularen Polarisationen erleichtern. Daher wurden vorbereitende Schritte zum experimentellen Einsatz eines photoelastischen Modulators unternommen und erste Zirkulardichroismus-Messungen durchgeführt.

2 Theoretische Grundlagen und Methoden

2.1 Überschallstrahl

Ein Überschallstrahl entsteht, wenn ein Gas unter hohem Druck über eine Düse mit geringem Öffnungsdurchmesser in ein Vakuum expandiert wird. Die Verwendung einer Überschallexpansion zur Erzeugung eines Molekularstrahls wurde erstmal von Kantrowitz und Grey im Jahre 1951 vorgeschlagen [Kan51].

2.1.1 Prinzip

Bei einer Überschallexpansion werden zufällige thermische Bewegungen im stationären Gas eines Reservoirs in eine gerichtete Bewegung der Teilchen im expandierenden Gasstrahl überführt [Lev81, Dun96, Dem07]. Die Enthalpie für den gerichteten Massestrom wird der ungerichteten thermischen Bewegung der Teilchen entzogen. Dies führt zu einer Kühlung der Translationsbewegung der Teilchen. Bei der Expansion stoßen schnellere Teilchen mit langsamer fliegenden Teilchen zusammen und übertragen dabei so lange Translationsenergie untereinander, bis sich alle Teilchen mit annähernd der gleichen Relativgeschwindigkeit fortbewegen.

Neben der Kühlung der Translationsfreiheitsgrade werden durch die intermolekularen Stöße zwischen den Teilchen im translatorischen Kältebad auch Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade gekühlt. Dabei verläuft jedoch der stoßinduzierte Energietransfer zwischen den internen Freiheitsgraden unterschiedlich effektiv. Im Allgemeinen gilt, dass Freiheitsgrade, die gut durch den stoßinduzierten Energietransfer gekühlt werden können, sehr effektiv gekühlt werden, während Freiheitsgrade, deren Wahrscheinlichkeit für einen stoßinduzierten Energietransfer mit dem Kältebad klein ist, im heißen Zustand verbleiben.

Die Gleichgewichtseinstellung zwischen translatorischen und rotatorischen Freiheitsgraden ist sehr schnell, so dass sehr geringe Rotationstemperaturen erreicht werden können [Sma77, Lev81, Dem07]. Liegt die translatorische Temperatur bei einem Extremwert von circa 0,01 K so sind Rotationstemperaturen von weniger als 1 K möglich [Lev81]. Die Kühlung der Vibrationstemperatur findet dagegen in viel geringerem Ausmaß statt, wobei niederfrequente Schwingungen sehr viel effizienter gekühlt werden als höherenergetische Schwingungen.

Zusammenfassend lässt sich aufgrund der unterschiedlichen Wirkungsquerschnitte der Energieübertragungen sagen, dass Translationsfreiheitsgrade besser gekühlt werden als Rotationsfreiheitsgrade und diese wiederum besser als Schwingungsfreiheitsgrade, d.h. $T_{trans} < T_{rot} \ll T_{vib}$. Translationstemperaturen liegen normalerweise im Bereich von

einigen Kelvin, während Rotationstemperaturen von 5 – 10 K erreicht werden [Ito88]. Die Vibrationstemperaturen liegen in der Größenordnung von 30 – 100 K [Hay83]. Da die Schwingungen in Abhängigkeit von ihrer Frequenz unterschiedlich stark gekühlt werden, ist die Angabe der Vibrationstemperatur nur ein grober Richtwert.

Abbildung 1 zeigt qualitativ den Unterschied in den erreichbaren Temperaturen der verschiedenen Freiheitsgrade in Abhängigkeit vom Verhältnis aus Düsenabstand und Düsenöffnungsdurchmesser x/D_N . Die Translationstemperatur ist dabei in zwei unterschiedliche Komponenten zerlegt. Der zur Flugrichtung des Überschallstrahls parallele Anteil der Translationstemperatur T_{\parallel} nimmt kontinuierlich ab, bis diese Kühlung in der stoßfreien Zone aufgrund der geringen Gasdichte nachlässt [Dun96]. T_{\perp} ist die Temperatur der Teilchen mit einer senkrecht zur Expansion ausgerichteten Geschwindigkeitskomponente. Die Kühlung von T_{\perp} wird ab der stoßfreien Zone durch einen geometrischen Effekt bestimmt. Teilchen mit Geschwindigkeitskomponenten senkrecht zur Ausbreitungsrichtung verlassen mit zunehmender Flugzeit aufgrund der kegelförmigen Ausbreitung der Überschallexpansion den Strahl. Daher tragen sie nicht mehr zur gemessenen Temperatur bei und die Temperatur dieser Komponente nimmt kontinuierlich ab. Deutlich erkennbar ist auch, dass die Temperaturen der verschiedenen Freiheitsgrade stark unterschiedlich sind und nicht miteinander im Gleichgewicht stehen.

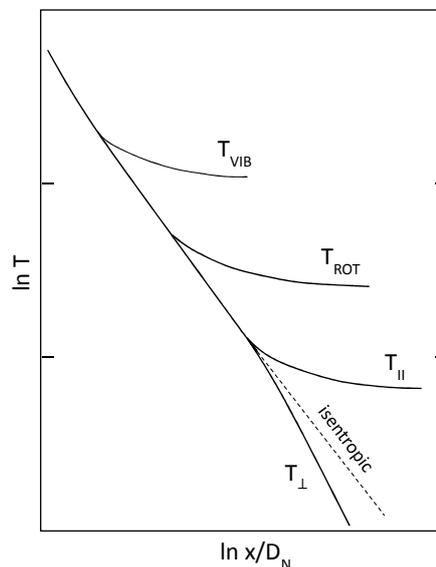


Abbildung 1: Verlauf von Translations- (T_{\parallel} und T_{\perp}), Rotations- (T_{rot}) und Vibrationstemperatur (T_{vib}) in einer Überschallexpansion nach [Weg74]

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass im Überschallstrahl trotz der Kühlung der Freiheitsgrade bis weit unter den normalen Gefrierpunkt des jeweiligen Moleküls nur eine sehr geringe Kondensation der Moleküle untereinander beobachtet wird [Lev81]. Für eine Kondensation werden Stöße von mindestens drei Teilchen benötigt. Zusätzlich nimmt die Stoßfrequenz mit zunehmendem Abstand zur Düse aufgrund einer geringe-

ren Gasdichte ab. Daher können mit der Überschalltechnik sehr gut isolierte Moleküle in Rotations- und Schwingungszuständen, die bis weit unter den normalen Gefrierpunkt des jeweiligen Moleküls gekühlt sind, erzeugt werden.

Einen zusätzlichen Beitrag zu Verhinderung der Kondensation kann die Verwendung eines sogenannten *seeded beam* leisten [Lev81, Dem07]. Dabei wird eine sehr geringe Konzentration des Moleküls von Interesse einem im Überschuss vorliegenden Trägergas beigemischt und beides gemeinsam expandiert. Durch das Vorliegen des Trägergases im Überschuss finden die Stöße der Moleküle zum Energieübertrag fast ausschließlich mit den Trägergasteilchen statt und beugen daher einer Kondensation zusätzlich vor. Da das Trägergas bei der Expansion als translatorisches Kältebad wirken soll, werden inerte, einatomige Gase bevorzugt [Sma77]. Als Trägergase werden fast ausschließlich Edelgase wie Helium oder Argon verwendet. Argon besitzt gegenüber Helium den Vorteil eines größeren Stoßquerschnitts, kann jedoch aufgrund seiner größeren Polarisierbarkeit mit den Molekülen leichter van-der-Waals-Cluster bilden.

2.1.2 Mathematische Beschreibung

Wird die Expansion eines Gases aus einem Reservoir mit hohem Druck in eine Vakuumkammer betrachtet, so ergeben sich aus dem Größenverhältnis von mittlerer freier Weglänge λ_0 zum Öffnungsdurchmesser D der Expansionsdüse zwei klar voneinander abgrenzbare Fälle [Kan51, Sco88, Dun96].

Ist die mittlere freie Weglänge viel größer als der Öffnungsdurchmesser, so können während der Expansion Stöße zwischen den Molekülen vernachlässigt werden. In diesem Fall entsteht bei der Freisetzung ins Vakuum kein Überschallstrahl, sondern ein Effusivstrahl. Die translatorische Geschwindigkeitsverteilung in einem effusiven Gasstrahl kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$P(v) \propto v^3 \exp\left[-\frac{mv^2}{2RT_0}\right] dv \quad (1)$$

mit der molaren Masse m , der allgemeinen Gaskonstante R und der Reservoirtemperatur T_0 . Diese Verteilung ist jedoch unabhängig von den Düsenparametern wie beispielsweise Größe der Öffnung und dem im Reservoir herrschenden Druck. Gleichung 1 entspricht einer geschwindigkeitsgewichteten Maxwell-Boltzmann-Verteilung. Da während der Expansion keine Stöße der Teilchen untereinander stattfinden, spiegelt die Verteilung die molekularen Zustände der Moleküle im Reservoir wider.

Ist die mittlere freie Weglänge dagegen klein gegenüber dem Düsenöffnungsdurchmesser, so entsteht bei der Expansion ins Vakuum ein Überschallstrahl. Aufgrund der kleinen mittleren freien Weglänge finden zahlreiche Stöße der Teilchen untereinander statt. Durch diese Stöße wird Energie zwischen den Teilchen übertragen, so dass Tem-

peraturunterschiede ausgeglichen werden können. Die durch die Überschallexpansion erreichbare Temperatur kann in der Näherung eines idealen Gases wie folgt berechnet werden [Dun96].

Bei hohen Drücken können die Gasviskosität und der Wärmetransport vernachlässigt werden und der Gasfluss vom Reservoir ins Vakuum als adiabatische und isentropische Expansion betrachtet werden. Unter dieser Annahme gilt, dass die Summe aus Enthalpie und kinetischer Energie des gerichteten Gasstrahls konstant ist:

$$H(x) + \frac{1}{2}mu(x)^2 = \textit{konstant} \quad (2)$$

Dabei ist $H(x)$ die molare Enthalpie des Gases im Abstand x zur Düsenöffnung und $u(x)$ ist die mittlere Geschwindigkeit der Gasteilchen an eben dieser Position.

Aus Gleichung 2 ergibt sich eine prinzipiell erreichbare maximale Geschwindigkeit u_{max} der Teilchen, falls die Energie des Reservoirs vollständig in kinetische Energie umgewandelt wird. Durch die statistische Geschwindigkeitsverteilung im Reservoir entspricht die vorliegende Energie der molaren Enthalpie $H(T_0)$ des Gases bei der Reservoirtemperatur T_0 .

$$u_{max} = \sqrt{\frac{2H(T_0)}{m}} \quad (3)$$

Allgemein kann die Geschwindigkeit in Abhängigkeit der molaren Enthalpie des Gases an der Position x unter Berücksichtigung der Energieerhaltung angegeben werden durch:

$$u(x) = \sqrt{2 \frac{H(T_0) - H(T(x))}{m}} \quad (4)$$

Unter der Annahme eines kalorisch idealen Gases ergibt sich die in einer Überschallstrahlexpansion erreichbare Temperatur durch:

$$\frac{T(x)}{T_0} = \left(\frac{p(x)}{p_0}\right)^{(\gamma-1)/\gamma} = \left(\frac{\rho(x)}{\rho_0}\right)^{\gamma-1} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2}(\gamma-1)(M(x))^2} \quad (5)$$

Dabei stehen T_0 , p_0 und ρ_0 für Temperatur, Druck und Gasdichte im Reservoir, während $T(x)$, $p(x)$ und $\rho(x)$ die entsprechenden Größen im Überschallstrahl im Abstand x zur Expansionsöffnung darstellen. γ ist das Verhältnis der Wärmekapazitäten C_p/C_v . Dieses Verhältnis ist $5/3$ für monoatomare Gase, $7/5$ für diatomare Gase ohne Berücksichtigung der Vibration und $9/7$ für diatomare Gase bei hohen Temperaturen, wenn die Vibration einen Beitrag zur Wärmekapazität leistet [Dun96].

Die Machzahl M ist definiert als das Verhältnis der mittleren Strömungsgeschwindigkeit u im Expansionsstrahl zur lokalen Schallgeschwindigkeit a :

$$M(x) = \frac{u(x)}{a(x)} \quad (6)$$

Wobei die lokale Schallgeschwindigkeit in einem idealen Gas in Abhängigkeit von der Temperatur gegeben ist als:

$$a(T) = \sqrt{\frac{\gamma RT}{m}} \quad (7)$$

Die mit der Überschallexpansion einhergehende Kühlung der internen Freiheitsgrade und die damit verbundene Abnahme der Temperatur führt zu einer enormen Reduzierung der lokalen Schallgeschwindigkeit im Überschallstrahl. Zugleich nimmt die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen zu, da die ungerichtete Bewegung der Teilchen im Reservoir in eine gerichtete Translation im Überschallstrahl transformiert wird. Übersteigt das Verhältnis aus Teilchengeschwindigkeit zu Schallgeschwindigkeit den Wert 1, so ist die Rede von einem Überschallstrahl. Effusive Gasstrahlen besitzen dagegen Machzahlen zwischen 0 und 1.

Da die Schallgeschwindigkeit von der Temperatur abhängt (vgl. Gleichung 7), ändert sich die Machzahl während der Expansion. Die Machzahl an einer gewissen Expansionsposition ergibt sich in erster Näherung in Abhängigkeit vom Abstand zur Düsenöffnung x , zum Öffnungsdurchmesser der Düse D und einer Konstante A über [Sma77]:

$$M(x) = A \left(\frac{x}{D} \right)^{\gamma-1} \quad (8)$$

Der Wert von A ist abhängig von γ und besitzt für einatomige Gase den Wert 3,26 [Sma77]. Somit ergibt sich mit zunehmendem Abstand zur Expansionsöffnung eine niedrigere Temperatur, ein kleinerer Druck und eine geringere Gasdichte. Allerdings erreicht die Gasdichte, die mit dem Quadrat des Abstands zur Düsenöffnung abnimmt, in einem gewissen Abstand zur Düsenöffnung einen so geringen Wert, dass die Anzahl der intermolekularen Stöße begrenzt ist. Dadurch strebt die in Überschallstrahlen maximal erreichbare Machzahl gemäß Gleichung 8 wie auch die minimal erreichbare Temperatur einem Grenzwert entgegen. In Überschallexperimenten können Machzahlen in der Größenordnung von 20 oder mehr relativ leicht erreicht werden [Dun96]. Auch Machzahlen von 150 sind durchaus möglich [Lev81].

Die Geschwindigkeitsverteilung der Gasteilchen im Überschallstrahl ist [Dun96]:

$$P(v) \propto v^3 \exp \left[-\frac{m(v - u(x))^2}{2RT(x)} \right] \quad (9)$$

mit $u(x)$ gemäß Gleichung 4 und $T(x)$ laut Gleichung 5.

Abbildung 2 zeigt normierte Geschwindigkeitsverteilungen von $^4\text{Helium}$ -Expansionen aus einem Reservoir bei 300 K. Mit MB gekennzeichnet ist die Verteilung nach Maxwell-Boltzmann im Reservoir, ES zeigt die Geschwindigkeiten in einem effusiven Gasstrahl (Machzahl $M = 0$). Im Reservoir ist jegliche Bewegung in eine beliebige Richtung gleich wahrscheinlich. Im Effusivstrahl folgen die Geschwindigkeiten ebenfalls ei-

ner Maxwell-Boltzmann-Verteilung, müssen jedoch aufgrund der Expansion ins Vakuum geschwindigkeitsgewichtet werden (vgl. Gleichung 1). Die Geschwindigkeitsverteilungen der Überschallexpansionen sind mit den entsprechenden Machzahlen von $M = 2, 5, 10, 20$, und 30 beschriftet. Eindeutig erkennbar ist eine engere Geschwindigkeitsverteilung bei höheren Machzahlen und damit zunehmender Ausprägung des Überschallstrahls. Der Effusivstrahl hat somit die breiteste Geschwindigkeitsverteilung.

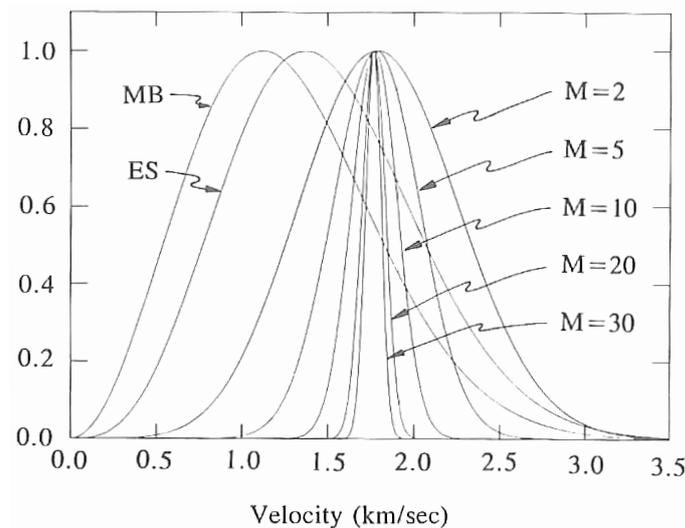


Abbildung 2: normierte Geschwindigkeitsverteilungen bei 300 K gemäß Maxwell-Boltzmann (MB), im Effusivstrahl (ES) und im Überschallstrahl bei verschiedenen Machzahlen [Dun96]

2.1.3 Bildung molekularer Cluster

Obwohl in Überschallstrahlen aufgrund deren Beschaffenheit kaum Kondensation der Gasteilchen stattfindet, kann die Bildung von schwach gebundenen molekularen Clustern durch eine geeignete Wahl der experimentellen Parameter begünstigt werden [Sma77, Dem07]. Wesentliche Größen sind der Druck p_0 und die Temperatur T_0 im Reservoir vor der Düse, der Durchmesser der Düsenöffnung D und das Mischungsverhältnis von Molekülen und Trägergas im *seeded beam*. Auch die Eigenschaften der verwendeten Moleküle, wie beispielsweise Polarisierbarkeit, Dipolmoment oder die Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen spielen eine Rolle.

Unter normalen Laborbedingungen bei Raumtemperatur kann durch einen Stoß zweier Moleküle kein stabiler molekularer Cluster oder van-der-Waals-Komplex erzeugt werden [Lev81]. Bei Raumtemperatur beträgt die kinetische Energie von zwei stoßenden Gasteilchen in etwa kT , während die Bindungsenergien von van-der-Waals-Clustern geringer als kT sind. Dies führt unwillkürlich dazu, dass jeder gebildete Cluster bei jedem weiterem Zusammenstoß mit jeglichem anderen Teilchen aufgrund des Energieeintrags sofort dissoziiert. Bei der Verwendung eines Überschallstrahls und dem Erreichen von

Translationstemperaturen von weniger als 1 K sind selbst die von schwächsten van-der-Waals-Kräften hervorgerufenen Bindungsenergien viel stärker als kT . Daher können in Überschallexpansionen stabile van-der-Waals-Cluster sowohl erzeugt als auch untersucht werden.

Die Bildung eines molekularen Clusters aus zwei Monomeren A kann durch einen echten Dreierstoß hervorgerufen werden [Fri73]:



Die durch Stöße entstehenden Dimere sind energetisch hoch angeregt und befinden sich teilweise in hohen Schwingungszuständen. Daher muss mindestens ein weiteres Teilchen (in Gleichung 10 mit B bezeichnet) beim Stoß zugegen sein, um die bei der Bildung der van-der-Waals-Bindung freiwerdende Energie abzuführen. Nur so ist das Absenken der inneren Energie zur Bildung eines stabilen Clusters möglich.

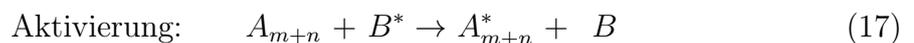
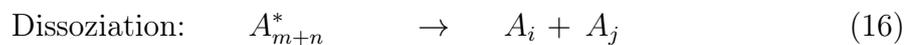
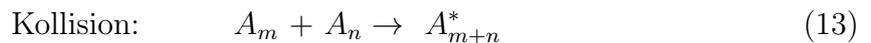
Die Wahrscheinlichkeit für einen solchen echten Dreierstoß im Überschallstrahl ist jedoch verhältnismäßig gering [Dun96]. Die Anzahl von Zweierstößen während der Expansion, die auch für die Kühlung der Translationsfreiheitsgrade verantwortlich sind, ist proportional zu $p_0 D$, wohingegen für Dreierstöße eine Proportionalität zu $p_0^2 D$ gilt. Der Massendurchsatz durch die Düse ist dabei proportional zu $p_0 D^2$ ist. Daher können Dreierstöße bei gleichbleibendem Massenfluss begünstigt werden, wenn der Druck im Reservoir erhöht und zugleich der Öffnungsdurchmesser verringert wird.

Neben dem Dreierstoß-Mechanismus gibt es auch die Möglichkeit zur Bildung molekularer Komplexe durch Zweierstöße [Sco88, Ruo90]. Dabei muss jedoch der zwischenzeitlich entstehende und energetisch hoch angeregte Komplex A_2^* eine gewisse Stabilität aufweisen. Erst durch einen oder auch mehrere darauffolgende Stöße mit einem weiteren Teilchen, beispielsweise einem Trägergasteilchen B , wird der Komplex stabilisiert:



Durch die Anlagerung weiterer Moleküle an bereits vorhandene Cluster und jeweils eine erneute Stabilisierung durch Energieübertrag können stufenweise immer größere Cluster gebildet werden.

Die Entstehung mehrkerniger molekularer Cluster lässt sich in folgenden Gleichungen verallgemeinern:



wobei m, n, j, i ganze Zahlen beschreiben. Neben Bildung (Gleichung 13) und energetischer Absenkung (Gleichung 14) kann der angeregte Cluster auch wieder in seine ursprünglichen Bestandteile dissoziieren (Gleichung 15). Allerdings ist auch die Dissoziation in einem anderen Verhältnis möglich (Gleichung 16). Durch einen Stoß mit einem weiteren Gasteilchen kann selbstverständlich wieder Energie in einen bereits geformten und energetisch abgeregten Komplex eingebracht werden, so dass dessen Dissoziation wiederum begünstigt wird (Gleichung 17).

In beiden Mechanismen (Prinzip des Dreierstoßes und Zweierstoßes) wird jeweils ein Stoßpartner benötigt, der die freiwerdende Bindungsenergie vom neu gebildeten Cluster abführt. Diese Energie wird vom Stoßpartner in Form von Translationsenergie aufgenommen. Dies führt dazu, dass bei Überschallstrahlen mit Clusterbildung die minimal erreichbare Translationstemperatur limitiert ist [Sma77]. Die Verwendung eines *seeded beam* kann eine Erwärmung des kalten Überschallstrahls jedoch weitestgehend verhindern. Vor allem Helium bietet sich als Trägergas an, da dieses sowohl mit anderen Molekülen als auch mit sich selbst nur zu sehr geringer Clusterbildung neigt.

2.1.4 Verwendung in der Spektroskopie

Der Einsatz eines Überschallstrahls ermöglicht die Spektroskopie an isolierten Molekülen in der Gasphase, die sich in energetisch sehr niedrigen Translations-, Rotations- und Vibrationszuständen befinden [Lev81, Dun96, Boe00]. Im Gegensatz dazu sind bei Raumtemperatur gemäß der Boltzmann-Verteilung viele Rotations- und auch Schwingungszustände eines Moleküls besetzt, die zu heißen Banden in Absorptionsspektren führen. Die Kühlung der inneren molekularen Freiheitsgrade im Überschallstrahl führt daher zu einer deutlichen Abnahme sowohl der Bandenhalbwertsbreiten als auch der Zahl der beobachteten Übergänge.

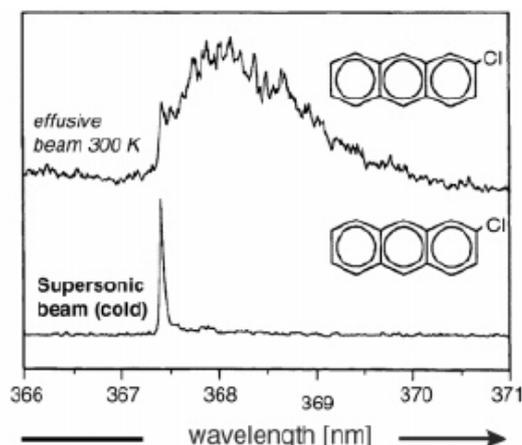


Abbildung 3: Spektrum einer vibronischen Bande von Chloranthracen gemessen im Effusivstrahl (oben) und im Überschallstrahl (unten) [Boe00]

Daraus resultiert eine starke Vereinfachung der Absorptionsspektren selbst von größeren Molekülen. Dehnen sich beispielsweise elektronische Banden bei Raumtemperatur über einige hundert Wellenzahlen aus, so sind in einem im Überschall gemessenen Spektrum einzelne Schwingungen deutlich aufgelöst, die bei Raumtemperatur aufgrund der Rotationsverbreiterung oftmals überlagern. Abbildung 3 zeigt den Effekt der Rotationsverbreiterung an der vibronischen Bande von Chloranthracen bei 367,4 nm.

Durch diese enorme Erhöhung der spektralen Auflösung ergibt sich die Möglichkeit von hochaufgelöster Spektroskopie in der Gasphase. Aufgrund der schmalbandigen Absorptionslinien können selbst Isomere und Isotopomere anhand ihres Absorptionsspektrums unterschieden werden [Boe00].

Des Weiteren erlaubt der Überschallstrahl auch Untersuchungen an schwach gebundenen molekularen Clustern wie beispielsweise van-der-Waals-Komplexen [Sma77]. Derartige Verbindungen sind bei Raumtemperatur unter normalen Laborbedingungen nicht stabil und es besteht nicht ansatzweise die Möglichkeit solche Verbindungen zu spektroskopieren. Auch hier ist eine Unterscheidung der Strukturen anhand der Absorptionsspektren möglich.

Neben all diesen Vorteilen muss jedoch bei der Arbeit in Überschallstrahlen ein Verlust an Sensitivität in Kauf genommen werden [Lev81]. Einerseits ist die Gasdichte und damit die für die Spektroskopie zur Verfügung stehende Teilchenzahl gering. Zum anderen ist das Volumen des Überschallstrahls klein, so dass die Absorption nur bei kurzen Weglängen gemessen werden kann. Meist wird zusätzlich zwischen Überschallstrahl und Spektroskopieort ein Skimmer eingesetzt, um nur die kalten Bereiche des Gasstrahls für die Spektroskopie zu selektieren. Dies führt zu einer weiteren Verringerung der zur Verfügung stehenden Teilchenzahl. Teilweise kann dieser Verlust an Sensitivität durch den Einsatz von Lasern zur Spektroskopie kompensiert werden. Zum einen liefern Laser eine hohe Photonendichte, die sehr gut die geringe Teilchenzahl voll ausnutzen kann. Des Weiteren kann der Laserstrahl auf einen kleinen Strahldurchmesser fokussiert werden, der sich gut mit dem geringen Volumen des Überschallstrahls vereinbaren lässt. Zusätzlich werden die Bandbreiten der Laserstrahlung den schmalbandigen Absorptionsbanden in Überschallstrahlen gerecht, so dass eine selektive Anregung möglich ist.

Inzwischen wurden etliche Spektroskopie-Techniken an kalten Molekülen in Überschallstrahlen angewendet. Einige Beispiele dafür sind: gewöhnliche Absorptionsspektroskopie [Vai80, Hem81], Mikrowellenspektroskopie [Dix81, Att13], Photoelektronenspektroskopie (PES) [Pol81, Wal91], Laser-induzierte Fluoreszenz (LIF) [Sma74, Kin77], Ramanspektroskopie [Sil76, Lui81] und resonante Multiphotonenionisation (REMPI) [Die80, Sch91].

2.2 Lichtpolarisation

Licht kann als eine transversale elektromagnetische Welle beschrieben werden [Hec09]. Die Komponenten des elektrischen Feldes \mathbf{E} und des magnetischen Feldes \mathbf{B} stehen dabei senkrecht aufeinander. Beide stehen wiederum senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Lichtwelle. Die Ausbreitungsrichtung wird mit dem Propagationsvektor \mathbf{k} beschrieben.

Jede beliebige linear polarisierte Welle kann in zwei orthogonal zueinander stehende linear polarisierte Wellen \mathbf{E}_x und \mathbf{E}_y zerlegt werden [Hec09]:

$$\mathbf{E}_x(z, t) = \hat{\mathbf{i}}E_{0x} \cos(kz - \omega t) \quad (18)$$

$$\mathbf{E}_y(z, t) = \hat{\mathbf{j}}E_{0y} \cos(kz - \omega t + \varepsilon) \quad (19)$$

Dabei ist ε der Phasenwinkel zwischen den beiden Wellen, die sich in z -Richtung ausbreiten. Ist $\varepsilon < 0$ so eilt die elektromagnetische Komponente in y -Richtung der Komponente in x -Richtung voraus. Im Falle $\varepsilon > 0$ verhält es sich genau anders herum.

Die resultierende optische Welle aus der Überlagerung ist dann die vektorielle Summe der beiden Komponenten:

$$\mathbf{E}(z, t) = \mathbf{E}_x(z, t) + \mathbf{E}_y(z, t) \quad (20)$$

Je nach Beziehung von Phase und Amplitude der beiden Wellen können sich unterschiedliche Polarisationszustände von Strahlung ergeben. Die verschiedenen Polarisationszustände lassen sich in lineare, zirkulare und elliptische Polarisation unterteilen. Dabei können lineare und zirkulare Polarisation als Extremfälle der elliptischen Polarisation angesehen werden. Die Bezeichnung der Polarisation steht in direktem Zusammenhang mit dem geometrischen Verlauf der vom Feldvektor der resultierenden Welle beschrieben wird.

Abbildung 4 zeigt die verschiedenen Arten der Polarisation. Diese wurden mit Hilfe des Computerprogramms EMANIM [Szi11], das für die Animation von elektromagnetischen Wellen ausgelegt ist, angefertigt. Die einzelnen Komponenten E_x und E_y sind in rot bzw. grün gezeigt, während die resultierende Welle in blau dargestellt ist.

Schwingen die beiden Komponenten E_{0x} und E_{0y} in Phase, d.h. ε ist null oder ein ganzzahliges Vielfaches von $\pm 2\pi$, dann resultiert folgende linear polarisierte Welle [Hec09]:

$$\mathbf{E}(z, t) = (\hat{\mathbf{i}}E_{0x} + \hat{\mathbf{j}}E_{0y}) \cos(kz - \omega t) \quad (21)$$

Dabei beschreibt der Vorfaktor der Kosinus-Funktion die Amplitude der Welle. Der \mathbf{E} -Vektor dieser Welle schwingt in einer Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Welle (vgl. Abbildung 4 oben).

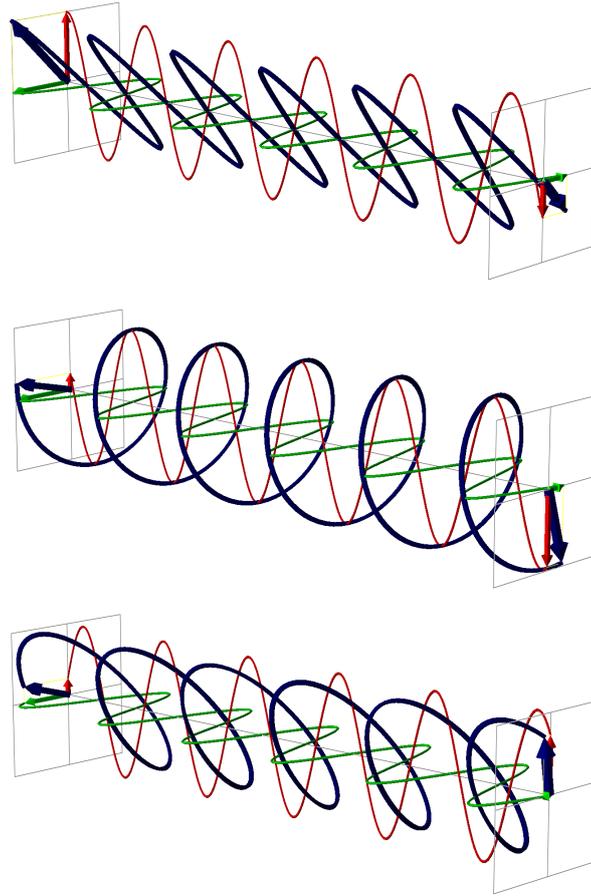


Abbildung 4: linear polarisiertes (oben), zirkular polarisiertes (Mitte) und elliptisch polarisiertes Licht (unten)

Ist ε ein ungeradzahliges Vielfaches von $\pm\pi$, so sind die beiden Wellen um 180° außer Phase. Die resultierende Welle ist wiederum linear polarisiert, allerdings ist die Schwingungsebene der Linearpolarisation gegenüber dem vorherigen Fall um 90° gedreht.

$$\mathbf{E}(z, t) = (\hat{\mathbf{i}}E_{0x} - \hat{\mathbf{j}}E_{0y}) \cos(kz - \omega t) \quad (22)$$

Sind die beiden Amplituden der einzelnen Wellen gleich groß ($E_{0x} = E_{0y} = E_0$) und beträgt der relative Phasenunterschied $-\frac{\pi}{2}$ plus oder minus ein ganzzahliges Vielfaches von 2π (d. h. $-\frac{\pi}{2} \pm n2\pi$), so ergibt sich folgende zirkular polarisierte Welle:

$$\mathbf{E} = E_0[(\hat{\mathbf{i}} \cos(kz - \omega t) + \hat{\mathbf{j}} \sin(kz - \omega t))] \quad (23)$$

Die Richtung des daraus resultierenden Feldvektors \mathbf{E} variiert in diesem Fall mit der Zeit. Mit Blickrichtung auf die entgegenkommende elektromagnetische Welle beschreibt der Vektor eine Rotation im Uhrzeigersinn mit der Kreisfrequenz ω . Eine derartige Welle wird als rechts zirkular bezeichnet (vgl. Abbildung 4 Mitte). Bewegt sich die elektromagnetische Welle um eine ganze Wellenlänge fort, dann führt der \mathbf{E} -Vektor währenddessen eine vollständige Umdrehung aus.

Links zirkular polarisiertes Licht entsteht analog, wenn der Phasenunterschied der beiden Komponenten $\varepsilon = +\frac{\pi}{2}$ (oder $+\frac{\pi}{2} \pm n2\pi$) beträgt. Die Wellengleichung für links zirkular polarisiertes Licht lautet:

$$\mathbf{E} = E_0[(\hat{\mathbf{i}} \cos(kz - \omega t) - \hat{\mathbf{j}} \sin(kz - \omega t))] \quad (24)$$

Der dritte Polarisationszustand, den Licht einnehmen kann, ist die elliptische Polarisation. Dieser Fall tritt für alle Phasenunterschiede ungleich π oder $\frac{\pi}{2}$ ein. Bei elliptischer Polarisation beschreibt der \mathbf{E} -Vektor ebenfalls eine Rotation, ändert jedoch währenddessen zusätzlich seine Amplitude (vgl. Abbildung 4 unten). Linear- und Zirkularpolarisation können als Spezialfälle der elliptischen Polarisation angesehen werden.

Werden zwei entgegengesetzt zirkular polarisierte Wellen gleicher Amplitude überlagert, so resultiert daraus eine Linearpolarisation. Unterscheidet sich die Amplitude beider Wellen, dann ist die resultierende Welle elliptisch polarisiert.

Die Erzeugung von Licht, beispielsweise durch herkömmliche Glühlampen oder Leuchtstoffröhren, wird auf atomarer Ebene gesehen von zufällig angeordneten atomaren Strahlern vollzogen [Hec09]. Dabei emittiert jeder einzelne Strahler wiederholt für jeweils sehr kurze Zeit einen polarisierten Wellenzug. Im Teilchenbild entspricht dies der Emission eines Photons. Die Wellenzüge aller Strahler überlagern sich zu einer Gesamtwellenlinie. Durch die willkürliche Anordnung der Strahler im Leuchtmittel und das andauernde Emittieren von neuen Wellenzügen variiert die Vorzugspolarisation permanent. Derartiges Licht mit keiner eindeutig erkennbaren Vorzugspolarisation wird als natürliches oder unpolarisiertes Licht bezeichnet. Im Wellenbild kann unpolarisiertes Licht durch zwei inkohärente, orthogonal und linear polarisierte Wellen, die zudem gleiche Amplitude besitzen sowie kontinuierlich und willkürlich ihren relativen Phasenunterschied ändern, dargestellt werden. Im Gegensatz zu herkömmlichen Lichtquellen emittieren Festkörperlaser oder Farbstofflaser durch enthaltene polarisationsselektierende Elemente bereits linear polarisierte Strahlung.

Zur Erzeugung von linear polarisiertem Licht aus unpolarisiertem Licht werden sogenannte Polarisatoren eingesetzt [Hec09]. Diese Polarisatoren basieren auf Mechanismen wie Dichroismus, Reflexion, Streuung oder Doppelbrechung.

Linear polarisiertes Licht kann durch Phasenschieber in andere Polarisationszustände umgewandelt werden [Hec09]. Phasenschieber basieren auf dem Prinzip, dass die Phase einer der beiden Komponenten, in die linear polarisiertes Licht zerlegt werden kann (vgl. Gleichung 18 bis 21), gegenüber der zweiten Welle um einen festen Betrag verzögert wird. Durch Rekombination nach dem Phasenschieber besitzen die beiden Wellen dann eine andere Phasenbeziehung und damit einen anderen Polarisationszustand. Somit ist durch eine geeignete Wahl der Verzögerung jeder beliebige Polarisationszustand einstellbar. Phasenschieber, die zur Erzeugung zirkular polarisierter Strahlung verwendet werden, sind beispielsweise eine $\lambda/4$ -Verzögerungsplatte oder ein photoelastischer

Modulator [Hec09].

2.3 Multiphotonenionisation

Die Multiphotonenionisation (MPI) ist eine Ionisationstechnik in der Spektroskopie, bei der die konsekutive Absorption mehrerer Photonen zur Ionisation eines Moleküls führt. Vor allem die Entwicklung von Lasern begünstigte die heutzutage breite Anwendung dieser Ionisationstechnik in der Analytik [Boe91, Boe94]. Bei der Verwendung von gepulsten Lasern zur Multiphotonenionisation bietet sich die Kombination mit der Massenspektrometrie an. Durch die Kombination beider Techniken entsteht die sogenannte Lasermassenspektrometrie (LAMS). Dies ist eine zweidimensionale analytische Methode mit den Selektionsparametern Wellenlänge und molekularer Masse. Durch eine geeignete Wahl der Ionisationswellenlänge können einzelne Verbindungsklassen in einem Stoffgemisch selektiv ionisiert werden. Anhand der zusätzlichen Auftrennung der Ionen im Massenspektrometer gemäß ihres Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses ergibt sich eine zusätzliche Selektivität. Daher entfällt in fast allen Fällen eine der Messung vorgeschaltete chemische Isolation des Analyten. Zusätzlich ist die hohe Sensitivität der Multiphotonenionisation im ppb-Bereich erwähnenswert [Tan93].

Es gibt zwei verschiedene Arten der MPI, den resonanten und den nicht resonanten Fall [Hay87, Wei94]. Bei der resonanzverstärkten Multiphotonenionisation (*resonance enhanced multi photon ionization*, REMPI), entspricht die Photonenenergie der energetischen Differenz der elektronischen Zustände des Moleküls, so dass im Laufe des Ionisationsprozesses ein oder mehrere Zwischenzustände des Moleküls besetzt werden.

Bei einer nicht resonanten MPI findet die Absorption der Photonen über einen virtuellen elektronischen Zwischenzustand statt. Daher findet nicht resonante MPI nur bei hohen Laserintensitäten statt, liefert sehr geringe Ionenausbeuten und ist eine eher unselektive Ionisationsmethode. Im Vergleich zu resonanten Übergängen ist die Wahrscheinlichkeit für eine nicht resonante Ionisation, vor allem bei geringen Laserintensitäten, vernachlässigbar.

Bei resonanter Multiphotonenionisation können außerdem statt Photonen nur einer Wellenlänge auch Photonen verschiedener Wellenlängen zur Ionisation eingesetzt werden. Besitzen alle während dem REMPI-Prozess absorbierten Photonen eine identische Wellenlänge, so spricht man von Einfarben-REMPI. Bei Verwendung von zwei verschiedenen Wellenlängen entsteht ein Zweifarben-REMPI.

Abbildung 5 zeigt verschiedene Multiphotonenionisationsprozesse, die am Molekül 3-Methylcyclopentanon möglich sind [Bor07, Log12b]. Je nach Wahl der Wellenlänge des Anregungslasers erfolgt die Ionisation über verschiedene elektronische Zwischenzustän-

de des Moleküls. Eine Wellenlänge von 324 nm führt zur Besetzung des π^* -Orbitals durch Anregung eines Elektrons aus dem nichtbindenden-Sauerstofforbital. Im Einfarbexperiment kann durch Absorption von zwei weiteren Photonen und zwischenzeitlicher Besetzung eines Rydberg-Orbitals die Ionisationsschwelle überschritten werden, während im Zweifarbprozess ein einzelnes Photon der Wellenlänge von 213 nm bereits zur Ionisation aus π^* führt. Den einfachsten Fall eines REMPI-Prozesses stellt die Ionisation mit 193 nm dar. Durch die konsekutive Absorption zweier Photonen und Durchschreiten eines Zwischenzustandes wird die Ionisation vollzogen. Die Ionisations-schemata auf der rechten Seite in Abbildung 5 stellen Zweiphotonen-Absorptionen dar. Im ersten Schritt müssen vom Molekül zwei Photonen absorbiert werden, um einen resonanten Zwischenzustand zu erreichen. Durch die Absorption des dritten Photons findet die Ionisation statt.

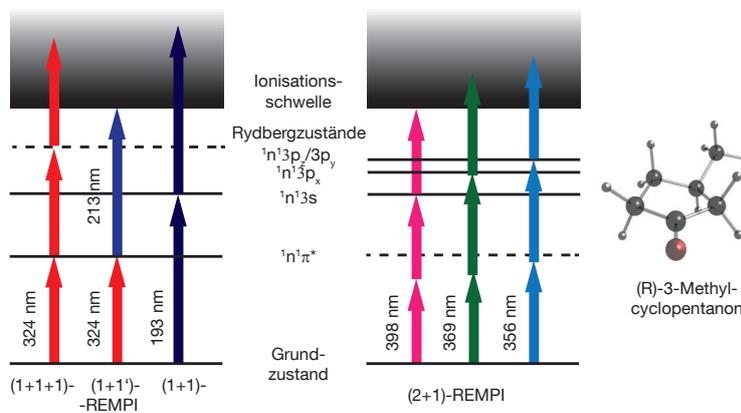
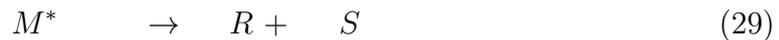


Abbildung 5: verschiedene MPI-Anregungsschemata von 3-Methylcyclopentanon nach [Log09a, Log12b]

Wird der einfachste Fall eines REMPI-Ionisationsprozesses (1+1-REMPI) betrachtet, so ergeben sich unter anderem folgende Teilreaktion [Boe91]:



Gleichung 25 beschreibt die Absorption des ersten Photons und damit die resonante Anregung des neutralen Moleküls M vom Grundzustand in einen elektronischen Zwischenzustand M^* . Durch die Absorption des zweiten Photons wird das angeregte Molekül ionisiert (Gleichung 26). Mit der Ionisation stehen allerdings einige Reaktionen in Konkurrenz. Die Abregung des Zwischenzustandes und damit wieder das Erreichen des elektronischen Grundzustandes des Moleküls kann durch stimulierte Emission

(Gleichung 27) oder spontane Emission (Gleichung 28) erfolgen. Zusätzlich kann das angeregte Molekül dissoziieren (Gleichung 29). Bei Atmosphärendruck kann das angeregte Molekül aber auch durch Stöße mit anderen Molekülen relaxieren (Gleichung 30). In einem Effusiv- oder Überschallstrahl spielt die Stoßrelaxation allerdings keine Rolle.

Die Effizienz von (1+1)-REMPI hängt von der Gasdichte der Analytmoleküle $[M]$ (in $1/\text{mm}^3$), von den Absorptionsquerschnitten für das erste und das zweite Photon (σ_1 bzw. σ_2 in cm^2), von der Laserintensität I (in Photonen/ cm^2s) und von der Pulsdauer des Lasers τ (in s) ab. Die Zahl der erzeugten Ionen $[M^+]$ ergibt sich aus [Boe81b, Boe00]:

$$[M^+] = \frac{1}{2}[M]\sigma_1\sigma_2I^2\tau^2 \quad (31)$$

Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Gleichung ist, dass der erste resonante Absorptionsschritt (Gleichung 25) nicht gesättigt ist, d. h. $\sigma_1I\tau \ll 1$.

2.4 Absorption elektromagnetischer Strahlung

Trifft ein Photon geeigneter Energie auf ein Molekül, so kommt es mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zu dessen Absorption [Ber00]. Bei elektronischen Übergängen wird durch die absorbierte Energie ein Elektron vom elektronischen Grundzustand S_0 in einen elektronisch angeregten Zustand S_i angehoben. Die Energie des Photons muss dem energetischen Unterschied dieser zwei Molekülzustände entsprechen. Wird diese Voraussetzung erfüllt und kommt es zur Absorption, so ist bei der entsprechenden Photonenenergie eine Absorptionsbande im Spektrum zu erkennen. Die Stärke der Absorption ist dabei proportional zum Extinktionskoeffizienten ϵ . Da die Absorption aufgrund von Verbreiterungseffekten, beispielsweise Dopplerverbreiterung, Stoßverbreiterung und natürlicher Linienbreite, jedoch keine unendlich scharfe Linie darstellt, ergibt sich die Absorptionsstärke A_i durch das Integral über diese Bande in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ .

$$A_i = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \epsilon(\lambda) \frac{d\lambda}{\lambda} \quad (32)$$

Dieser Integralwert ist die experimentell bestimmbare Größe einer Absorptionsbande und ist proportional zur Dipolstärke D_{ij} :

$$D_{ij} = F \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \epsilon(\lambda) \frac{d\lambda}{\lambda} \quad (33)$$

$$\text{mit } F = \frac{3000hc \ln 10}{8\pi N_A} = 91,8 \cdot 10^{-40} \quad [\text{esu}^2 \text{ mol cm}^3/\text{L}] \quad (34)$$

Die Bezeichnung Dipolstärke deutet bereits darauf hin, dass die Stärke einer Absorption direkt von der Größe des elektrischen und magnetischen Dipolmoments des

Übergang abhängt. Das elektrische Übergangsdipolmoment μ_{ij} beschreibt eine lineare Ladungsbewegung während des elektronischen Übergangs, während das magnetische Übergangsdipolmoment m_{ij} die Rotation von Ladungen widerspiegelt. Die Dipolstärke ergibt sich anhand der Übergangsdipolmomente zu:

$$D_{ij} = |\mu_{ij}|^2 + |m_{ij}|^2 \quad (35)$$

2.4.1 Elektrisches Übergangsdipolmoment

Intensive Absorptionsbanden im Absorptionsspektrum besitzen ein großes elektrisches Übergangsdipolmoment, während Übergänge mit kleinem oder einem Übergangsdipolmoment von Null eine schwache Absorption aufweisen [Ber00]. In der Spektroskopie werden Übergänge mit einem großen Übergangsdipolmoment als erlaubte Übergänge bezeichnet. Verbotene Übergänge besitzen dagegen ein kleines oder gar kein Übergangsdipolmoment.

Eine einfache, anschauliche Möglichkeit das bei einem elektronischen Übergang auftretende elektrische Übergangsdipolmoment zu bestimmen, ist die Orbitale von Ausgangs- und Endzustand zu betrachten [Ber00]. Die Vorzeichen räumlich überlappender Orbitale werden dabei miteinander multipliziert und das resultierende Vorzeichen bestimmt. Nach Invertierung der Vorzeichen ergibt sich das Übergangsdipolmoment von Plus nach Minus. Vor allem für größere Chromophore wird die Anwendung dieses bildlichen Verfahrens jedoch schnell unübersichtlich und komplex.

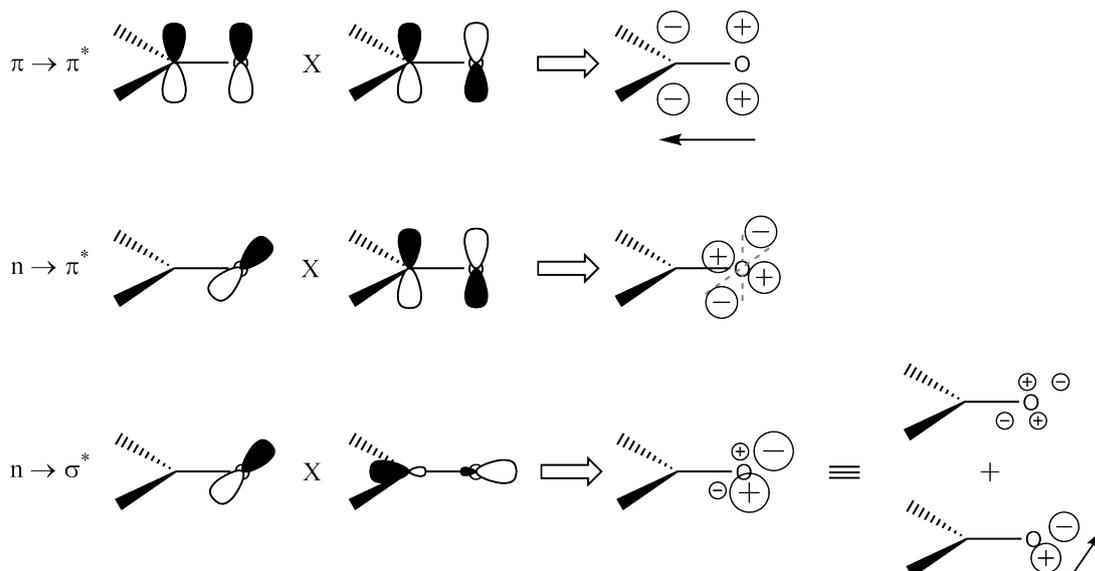


Abbildung 6: $\pi \rightarrow \pi^*$ -, $n \rightarrow \pi^*$ - und $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang an Formaldehyd nach [Ber00]

Abbildung 6 zeigt diese anschauliche Methode zur Bestimmung des Übergangsdipolmoments an den drei niederenergetischsten Singulett-Singulett-Übergängen von Ketonen, exemplarisch dargestellt an Formaldehyd [Ber00]. Diese Übergänge sind: $n \rightarrow \pi^*$,

$n \rightarrow \sigma^*$ und $\pi \rightarrow \pi^*$. Für den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang ergibt sich ein großes Übergangsdipolmoment, das parallel zur CO-Bindungsachse liegt (in Abbildung 6 durch einen Pfeil dargestellt). Der Übergang ist also elektrisch Dipol erlaubt. Der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang besitzt kein Netto-Übergangsdipolmoment. Daher ist der Übergang elektrisch Dipol verboten. Allerdings liegt bei diesem Übergang ein Übergangsquadrupolmoment vor. Quadrupolmomente entsprechen anschaulich einer Rotation der Elektronenverteilung während des Übergangs. Diese Eigenschaft macht Quadrupolmomente besonders interessant für die Absorption von zirkular polarisiertem Licht. Der $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang besitzt sowohl ein Quadrupol- als auch ein elektrisches Übergangsdipolmoment. Das elektrische Dipolmoment liegt in der Ebene der Carbonylgruppe und ist senkrecht zur CO-Bindungsachse orientiert. Im Vergleich zum $\pi \rightarrow \pi^*$ ist der Überlapp der Orbitale jedoch geringer, so dass insgesamt ein kleineres Übergangsdipolmoment resultiert. Das Quadrupolmoment liegt ebenfalls in der Molekülebene. Die in einem Absorptionsspektrum von Formaldehyd gemessenen Bandenintensitäten der entsprechenden Übergänge bestätigen die relativen Größen der Übergangsdipolmomente. $\pi \rightarrow \pi^*$ besitzt einen Extinktionskoeffizienten in der Größenordnung von 10^4 , für $n \rightarrow \pi^*$ ist $\epsilon \approx 20$ und bei $n \rightarrow \sigma^*$ circa 1000 [Ber00].

Für die quantitative Bestimmung des elektrischen Übergangsdipolmoments ist die quantenmechanische Betrachtung der Wellenfunktionen der am Übergang beteiligten Orbitale notwendig [Ber00]. Die Größe des Übergangsdipolmoments ergibt sich aus dem Integral zwischen dem Dipoloperator $e\mathbf{r}$ für die Licht-Materie-Wechselwirkung, dabei ist e die Elementarladung und \mathbf{r} der Richtungsvektor der Lichtpolarisation mit den Komponenten (x, y, z) , und den Wellenfunktionen von Ausgangszustand Ψ_i und Endzustand Ψ_j über den gesamten Raum.

$$\boldsymbol{\mu}_{ij} = e \int \Psi_i \mathbf{r} \Psi_j d\tau \quad (36)$$

Dieses Integral muss für das Vorhandensein eines elektrischen Übergangsdipolmoments ungleich Null sein. Dieser Fall tritt ein, falls der Integrand eine totalsymmetrische Funktion darstellt.

Um das Vorliegen eines totalsymmetrischen Integranden zu überprüfen, werden die Symmetrierassen Γ des Dipoloperators und der beteiligten Zustände betrachtet:

$$\Gamma_i \otimes \Gamma_r \otimes \Gamma_j = \Gamma_1 \quad (37)$$

Mit Hilfe der Gruppentheorie lassen sich die Symmetrierassen der einzelnen Elemente klassifizieren. Dafür wird die Symmetrie des Moleküls betrachtet und für jedes Orbital die Symmetrierasse anhand der Gruppentafel bestimmt. Das Produkt aus $\Gamma_i \otimes \Gamma_j$ muss die gleiche Symmetrierasse besitzen wie Γ_r , damit das Integral von Null verschieden ist. Soll der betreffende elektronische Übergang also erlaubt sein, so muss die Symmetrierasse der Polarisation des anregenden Licht diese Bedingung erfüllen. Ist

keine passende Raumrichtung der Polarisierung vorhanden, so ist der Übergang folglich verboten.

Bei den bereits erwähnten Übergängen der Ketone stellt sich dieses Prozedere folgendermaßen dar: In erster Näherung genügt es nur das Carbonylchromophor in die Überlegungen mit einzubeziehen. Dieses Chromophor kann aufgrund der möglichen Symmetrieeoperationen der Punktgruppe C_{2v} zugeordnet werden (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1: Charaktertafel der Punktgruppe C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v		
A_1	1	1	1	1	z	z^2, x^2, y^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	y, R_x	yz
B_2	1	-1	-1	1	x, R_y	xz

Die Klassifizierung der Orbitale n , π und σ ergibt die Symmetrierassen b_1 , b_2 und a_1 . Im Grundzustand sind alle Orbitale doppelt mit Elektronen besetzt. Damit ist die Symmetrierasse von Ψ_i totalsymmetrisch, d.h. a_1 . Für den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang ergibt sich die Symmetrierasse des angeregten Zustandes durch:

$$\Gamma_\pi \otimes \Gamma_{\pi^*} = b_2 \otimes b_2 = \Gamma(a_1) \quad (38)$$

Daraus kann nun die Symmetrierasse des Übergangsdipolmoments gemäß Gleichung 37 ermittelt werden:

$$\Gamma_i \otimes \Gamma_r \otimes \Gamma_j = a_1 \otimes \Gamma_r \otimes a_1 = a_1 \quad (39)$$

Demzufolge kann der Übergang nur mit einer Lichtpolarisation angeregt werden, die zur Symmetrierasse a_1 gehört. Laut Charaktertafel gilt das für die Polarisierung in z -Richtung.

Beim $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang besitzt der angeregte Zustand die Symmetrie $b_1 \otimes b_2 = a_2$. Die Charaktertafel zeigt keine Komponente, die die Symmetrierasse a_2 besitzt, so dass sich für das gesamte Übergangsdipolmoment eine totalsymmetrische Darstellung ergibt. Daher ist dieser Übergang durch Anregung mit linear polarisiertem Licht nicht möglich. Allerdings gibt es eine Rotation (R_z), welche die passende Symmetrie a_2 besitzt. Dies deutet darauf hin, dass der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang gut mit zirkular polarisiertem Licht wechselwirken kann.

Die Symmetrierasse des angeregten Zustandes beim $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang ist $b_1 \otimes a_1 = b_1$. Hier findet sich eine lineare Lichtpolarisation mit geeigneter Symmetrie in der Charaktertafel (Polarisation in y -Richtung). Zusätzlich gibt es eine Rotation (R_x), die ebenfalls zu einer totalsymmetrischen Darstellung des Übergangs führt.

Für gewöhnlich können bei einer elektronischen Anregung zusätzlich Schwingungen mit angeregt werden [Ber00]. Diese Kopplung resultiert in einer Bandenfeinstruktur im Absorptionsspektrum und darf auch bei der Betrachtung des elektrischen Übergangsdipolmoments nicht außer Acht gelassen werden. Bei der Anregung findet aufgrund der Born-Oppenheimer-Näherung eine vertikale Absorption statt. In den meisten Fällen erfolgt eine Anhebung des Elektrons in ein antibindendes Orbital. Dies resultiert in einer geringeren Bindungsordnung und somit einem größeren Bindungsabstand im angeregten Zustand als im Grundzustand. Im Potentialenergiediagramm resultiert die Kombination aus Bindungsabstand und vertikaler Absorption in einer Besetzung eines oder mehrerer Schwingungsquanten im angeregten Zustand. Anschaulich reagieren die Atomkerne auf die Umverteilung der Elektronen beim elektronischen Übergang, indem sie ihre Positionen entsprechend anpassen. Eine Änderung der Kernposition ist gleichbedeutend mit der Induzierung von Schwingungen innerhalb des Moleküls. Werden diese induzierten Schwingungen berücksichtigt und die Wellenfunktionen der Orbitale in einen Elektronen- Ψ und einen Kernanteil Φ zerlegt, so ergibt sich folgendes elektrisches Übergangsdipolmoment:

$$\boldsymbol{\mu}_{ij} = e \int \Psi_i \Phi_{i,k} \mathbf{r} \Psi_j \Phi_{j,l} d\tau \quad (40)$$

Dabei bezeichnet der Index k den Schwingungszustand im Grundzustand und der Index l im angeregten Zustand. Wird eine Absorption bei Raumtemperatur betrachtet, so befinden sich nahezu alle Moleküle im totalsymmetrischen Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustandes. Daher kann die Schwingungswellenfunktion des Grundzustands außer Acht gelassen werden und die Bedingung für ein Übergangsdipolmoment ungleich Null lautet:

$$\Gamma(\Psi_i) \otimes \Gamma_r \otimes \Gamma(\Psi_j) \otimes \Gamma(\Phi_{j,l}) = \Gamma_1 \quad (41)$$

Daraus ist ersichtlich, dass Schwingungen, die nicht der totalsymmetrischen Symmetrierasse angehören, durchaus in der Lage sind das elektrische Übergangsdipolmoment zu beeinflussen. So können beispielweise Übergänge, die auf rein elektronischer Ebene betrachtet verboten sind, durch die Kopplung mit Schwingungen erlaubt sein. Derartige Übergänge werden als schwingungsinduzierte Übergänge bezeichnet.

Im Falle der Ketone ist beispielsweise der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang elektrisch Dipol verboten. Die Symmetrie des elektronischen Übergangs ist a_2 . Die Normalschwingungen von Formaldehyd besitzen die Symmetrien a_1 , b_1 und b_2 . Durch Kopplung des Übergangs mit einer Schwingung der Symmetrie b_1 oder b_2 wird dieser Übergang erlaubt, da eine Lichtpolarisation existiert, die zur totalsymmetrischen Symmetrierasse führt.

2.4.2 Magnetisches Übergangsdipolmoment

Liegt der Fokus auf reiner Absorptionsspektroskopie, so liefert das elektrische Übergangsdipolmoment die entscheidende Information für die Wahrscheinlichkeit des elektronischen Übergangs [Ber00]. In der Zirkulardichroismus-Spektroskopie spielt jedoch zusätzlich das magnetische Dipolmoment eine entscheidende Rolle.

Bei einem elektronischen Übergang wird eine Ladungsumverteilung innerhalb des Moleküls vollzogen. Gemäß dem Biot-Savart-Gesetz wird durch eine bewegte Ladung ein Magnetfeld hervorgerufen. Dies führt dazu, dass bei einem Übergang mit Ladungsumverteilung ein magnetisches Übergangsdipolmoment \mathbf{m}_{ij} entstehen kann. Bei einer Rotation der Ladungen während des Übergangs um 90° wird das magnetische Übergangsdipolmoment maximal.

Werden wiederum die Übergänge der Carbonylgruppe betrachtet, so erfolgt sowohl beim $n \rightarrow \sigma^*$ als auch beim $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang eine Drehung der Ladungen im Molekül. Eine solche Rotation steht dabei in direktem Zusammenhang mit einem Quadrupolmoment (siehe Abbildung 6). Bei $n \rightarrow \pi^*$ erfolgt eine Ladungsrotation um 90° um die Carbonylbindungsachse. Daher liegt das magnetische Übergangsdipolmoment entlang dieser Bindungsachse. Im $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang erfolgt die Drehung um eine senkrecht auf der Ebene der Carbonylgruppe stehende Achse.

2.5 Optische Aktivität

Substanzen, die ein unterschiedliches Verhalten gegenüber links und rechts zirkular polarisierter Strahlung zeigen, werden als optisch aktiv bezeichnet. Die quantenmechanische Größe, welche die Größe und Richtung dieser Wechselwirkung beschreibt, ist die Rotationsstärke. Durch die Kombination der Rotationsstärke mit der bereits erwähnten Dipolstärke ergibt sich die für chirale Substanzen charakteristische Messgröße des Anisotropiefaktors.

2.5.1 Rotationsstärke und Anisotropie

Eine experimentelle Definition der Rotationsstärke R_{ij} analog der Dipolstärke (siehe Gleichung 33) ist [Dek76, Blo89, Ber00]:

$$R_{ij} = \frac{F}{4} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} (\epsilon_L - \epsilon_R) \frac{d\lambda}{\lambda} = \frac{F}{4} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Delta\epsilon(\lambda) \frac{d\lambda}{\lambda} \quad (42)$$

Dies entspricht der Fläche unter der Zirkulardichroismus-Bande im Wellenlängenspektrum mit den Extinktionskoeffizienten ϵ_L und ϵ_R für links bzw. rechts zirkular polarisierte Strahlung. In der Quantenmechanik entspricht die Rotationsstärke dem Imaginärteil

des Skalarprodukts aus elektrischem und magnetischem Übergangsdipolmoment:

$$R_{ij} = \Im [\langle \Psi_i | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \Psi_j \rangle \cdot \langle \Psi_j | \hat{\boldsymbol{m}} | \Psi_j \rangle] \quad (43)$$

Eine alternative und einfachere Schreibweise ist:

$$R_{ij} = |\boldsymbol{\mu}_{ij}| |\boldsymbol{m}_{ij}| \cos(\boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{m}) \quad (44)$$

Dabei ist $\cos(\boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{m})$ der Kosinus des Winkels zwischen den Vektoren des elektrischen und magnetischen Übergangsdipolmoments.

Nach Gleichung 44 gibt es drei Möglichkeiten, dass die Rotationsstärke den Wert Null annimmt: entweder der Übergang ist elektrisch Dipol verboten, der Übergang ist magnetisch Dipol verboten oder beide Übergangsdipolmomente sind vorhanden aber orthogonal zueinander ausgerichtet. Dagegen wird die Rotationsstärke maximal, wenn die beiden Vektoren der Übergangsdipolmomente parallel oder antiparallel zueinander liegen. Ist der Winkel zwischen beiden Vektoren kleiner als 90° resultiert eine positive Rotationsstärke, während bei Winkeln größer als 90° die Rotationsstärke negativ ist.

Die Rotationstärke enthält die Information über die Chiralität einer Substanz, da sie über die Asymmetrie in der Absorption von links und rechts zirkular polarisierter Strahlung definiert ist (vgl. Gleichung 42). Für experimentelle Messungen der Asymmetrie wird die Rotationsstärke R_{ij} im Verhältnis zur Absorption betrachtet. Da die Absorption mit der Dipolstärke D_{ij} eines Übergangs gleichzusetzen ist (vgl. Gleichung 33), ergibt sich die quantenmechanische Definition des dimensionslosen Asymmetrie- oder Anisotropiefaktors g zu:

$$g = 4 \frac{R_{ij}}{D_{ij}} = 4 \frac{|\boldsymbol{\mu}_{ij}| |\boldsymbol{m}_{ij}| \cos(\boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{m})}{|\boldsymbol{\mu}_{ij}|^2 + |\boldsymbol{m}_{ij}|^2} \quad (45)$$

Anhand der Definition des g -Wertes ist ersichtlich, dass dieser von Null verschieden ist, wenn die Rotationsstärke ungleich Null ist. Das sind genau die Bedingungen, die bereits erwähnt wurden: Die beiden Übergangsdipolmomente müssen von Null verschieden sein und dürfen nicht senkrecht zueinander ausgerichtet sein.

Der maximale Absolutwert des Anisotropiefaktors ist zwei [Blo89]. Dieser Fall tritt ein, falls die beiden Übergangsdipolmomente gleich groß sind und zugleich parallel oder antiparallel ausgerichtet sind. Normalerweise werden jedoch Anisotropiefaktoren in dieser Größenordnung von organischen Molekülen nicht erreicht, da für magnetisch Dipol erlaubte Übergänge das magnetische Übergangsdipolmoment üblicherweise um den Faktor 10^5 geringer ist als das elektrische Übergangsdipolmoment von elektrisch Dipol erlaubten Übergängen [Hol98]. Mit anderen Worten: es ist von entscheidender Bedeutung, ob der betrachtete Übergang elektrisch Dipol erlaubt ist oder nicht und das magnetische Übergangsdipolmoment somit in der Größenordnung des elektrischen

Übergangsdipolmoments liegt. Im Allgemeinen treten demnach große Anisotropiefaktoren (im Bereich 10^{-1}) bei elektrisch Dipol verbotenen und magnetisch Dipol erlaubten Übergängen auf, während elektrisch und magnetisch erlaubte Übergänge deutlich kleinere Asymmetriefaktoren in der Größenordnung von kleiner als 10^{-3} besitzen [Blo89].

Das Vorzeichen des Zirkulardichroismus wird ebenfalls durch die Rotationsstärke bedingt [Ber00]. So führen Winkel zwischen den beiden Übergangsdipolmomenten kleiner als 90° zu positiven Asymmetriefaktoren, während Winkel größer 90° einen negativen Zirkulardichroismus bewirken.

Da der Anisotropiefaktor eine dimensionslose Größe ist, müssen die einzelnen Parameter in Gleichung 45 nicht explizit bestimmt werden [Dek76]. Der Wert kann über alle zur Absorption proportionalen Größen erhalten werden. Beispiele dafür sind die Fluoreszenzintensität oder Ionenzahlen in der Multiphotonenionisation.

Im Fall der drei Übergänge im Carbonylchromophor von Formaldehyd liegt jeweils keine Rotationsstärke vor [Ber00]. Für den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang ist das elektrische Übergangsdipolmoment gleich Null während bei $n \rightarrow \sigma^*$ das magnetische Übergangsdipolmoment Null ist. Im Falle des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs liegt sowohl ein magnetisches als auch ein elektrisches Übergangsdipolmoment vor. Die Vektoren beider Übergangsdipolmomente stehen jedoch senkrecht zueinander. Eine Rotationsstärke von Null für alle drei Übergänge steht auch damit im Einklang, dass das Carbonylchromophor achiral ist und keinen Zirkulardichroismus zeigt. Würde sich das Chromophor allerdings in einer chiralen Umgebung befinden, so wäre durchaus eine optische Aktivität zu beobachten.

2.5.2 Bestimmung der Anisotropie

Zur Messung der optischen Aktivität einer chiralen Verbindung kann das Prinzip der optischen Rotationsdispersion (ORD), die Messung der Elliptizität oder die Bestimmung des Zirkulardichroismus (CD) verwendet werden.

Optische Rotationsdispersion

Die älteste Methode zur quantitativen Bestimmung chiroptischer Eigenschaften von chiralen Verbindungen ist die optische Rotationsdispersion [Ber00, Bar04]. Dabei wird die Rotation der Polarisationssebene von linear polarisiertem Licht bei Passieren einer optisch aktiven Substanz gemessen.

Linear polarisiertes Licht kann als eine Überlagerung aus zwei gegenläufig zirkular polarisierten Strahlen gleicher Amplitude und gleicher Wellenlänge angesehen werden [Sna68]. Links und rechts zirkular polarisierte Lichtstrahlen besitzen in optisch aktiven Medien unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeiten und damit auch verschiede-

ne Wellenlängen. Bei Durchstrahlen der chiralen Probe mit linear polarisiertem Licht werden die beiden gegenläufig zirkular polarisierten Komponenten daher gegeneinander phasenverschoben. In Summe ergibt sich nach dem aktiven Medium aber wiederum linear polarisiertes Licht. Allerdings ist die Polarisationssebene des austretenden Lichtstrahls gegenüber der Polarisationssebene des einfallenden Lichts aufgrund der Phasenverschiebung gedreht.

Der bei einer ORD-Messung erhaltene Drehwinkel hängt von der Konzentration der optisch aktiven Moleküle im Strahlengang des Polarimeters ab [Ber00]. Ebenso wird die Rotation durch die Wellenlänge der verwendeten Strahlung und die Umgebungstemperatur beeinflusst, so dass diese Daten bei tabellierten Drehwerten stets mit angegeben sind.

Wird die Polarisationssebene im Uhrzeigersinn gedreht, so besitzt der spezifische Drehwinkel ein positives Vorzeichen. Bei entsprechend negativem Drehwinkel wird die Polarisationssebene nach links gedreht. Enantiomere besitzen den gleichen absoluten Drehwert, unterscheiden sich aber in ihrem Vorzeichen der Rotation.

Im Allgemeinen zeigt sich, dass der Drehwinkel mit abnehmender Wellenlänge einen größeren Absolutwert besitzt [Sna68, Ber00]. Dies wird als normaler ORD bezeichnet. Der mathematische Zusammenhang zwischen Drehwinkel und Wellenlänge ist eine Hyperbel. Dieses Verhalten gilt jedoch nur in Spektralbereichen, in denen keine Absorptionsbanden der chiralen Verbindung zu finden sind.

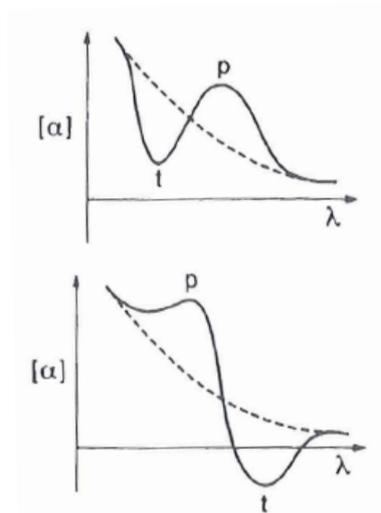


Abbildung 7: ORD in der Nähe von Absorptionsbanden: positiver (oben) und negativer Cotton-Effekt (unten); Maxima und Minima des Cotton-Effekts sind mit p bzw. t gekennzeichnet [Ber00]

Wird der Drehwinkel einer optischen Substanz im Bereich einer Absorptionsbande gemessen, so überlagern sich zwei Effekte [Sna68, Eyr68, Ber00]. Neben dem normalen ORD-Effekt kommt hinzu, dass die beiden gegenläufig zirkular polarisierten Kompo-

nenen im optisch aktiven Medium auch unterschiedlich stark absorbiert werden können. Dieses unterschiedliche Verhalten bezüglich Absorption ist als Zirkulardichroismus definiert und verursacht einen gaußförmigen Anteil, der mit dem hyperbolischen Anteil der normalen ORD-Kurve überlagert. Daraus resultiert im Bereich der Absorptionsbande eine S-förmige Struktur der ORD-Kurve. Die Verbindung aus normalem ORD mit CD wird als anormale ORD oder als Cotton-Effekt bezeichnet. Abbildung 7 zeigt diesen Zusammenhang anschaulich. Der normale ORD-Effekt ist als gestrichelte Linie eingezeichnet, während der Cotton-Effekt als durchgezogene Linie dargestellt ist. Je nach Vorzeichen des Cotton-Effekts ergeben sich leicht unterschiedliche Kurvenverläufe.

Mathematisch stehen anormaler ORD und CD über die Kramer-Kronig-Relationen in Zusammenhang und können ineinander transformiert werden.

Elliptizität

Ist die Polarisation vor dem aktiven Medium linear, so entsteht in der Nähe von Absorptionsbanden durch den Zirkulardichroismus eine elliptische Polarisation [Ber00, Bar04]. Durch die unterschiedlich starke Absorption der beiden gegenläufigen zirkularen Komponenten und damit einer Änderung in den Amplituden der beiden Lichtwellen ergibt sich bei Rekombination der beiden Strahlen nach der Probe keine Linearpolarisation mehr. Der Gesamtvektor beschreibt vielmehr eine Ellipse.

Der Grad der Elliptizität kann ebenfalls zur Quantifizierung des Zirkulardichroismus verwendet werden. Normalerweise wird diese Messgröße kommerziell aber nicht angewendet. Jedoch geben einige Spektralpolarimeter ihre Messdaten dennoch in diesem Format aus. Dafür wird die eigentliche Messgröße des Zirkulardichroismus, da ist der Unterschied in der Absorption von links und rechts zirkular polarisiertem Licht, geräteintern in die Elliptizität umgerechnet. Der Zusammenhang zwischen der Elliptizität in Grad normiert auf die molare Konzentration der Probe $[\theta]$ zur Differenz der dekadischen molaren Extinktionskoeffizienten von links und rechts zirkular polarisiertem Licht $\Delta\epsilon$ ist folgender [Sna68]:

$$[\theta] \approx 3300(\epsilon_L - \epsilon_R) \approx 3300\Delta\epsilon \quad (46)$$

Absorptions-Zirkulardichroismus-Spektroskopie

Die heutzutage gängigste Methode zur Charakterisierung chiraler Substanzen, die auch in nahezu allen kommerziell erhältlichen Geräten zur Messung chiroptischer Eigenschaften Anwendung findet, ist die elektronische Zirkulardichroismus-Spektroskopie (CD-Spektroskopie) [Ber00, Ber07]. Wie bereits erwähnt ist die Messgröße des Zirkulardichroismus der Unterschied in der Absorptionsstärke von links und recht zirkular polarisierten Lichtstrahlen durch optisch aktive Materialien.

Gemäß dem Lambert-Beer'schen Gesetz ist die Absorption A eines Chromophors proportional zum molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ϵ , zur Konzentration der chiralen Probe (c in [mol/l]) und zur Schichtdicke der Küvette (d in [cm]). Alternativ kann die Absorption über das Verhältnis der eingestrahlten Strahlung I_0 zur transmittierten Strahlung I ausgedrückt werden [Bar04, Ber00, Eyr68]:

$$A = \epsilon cd = \log \frac{I_0}{I} \quad (47)$$

Bei optisch aktiven Medien wird die Absorption für jede der zirkularen Polarisationen, Index L für links zirkular und Index R für rechts zirkular, einzeln gemessen. Die Eingangsintensitäten der Strahlungen vor der Küvette sind in beiden Fällen gleich groß, so dass hier auf eine Unterscheidung von links und rechts verzichtet werden kann. Daher ergibt sich:

$$A_L = \lg \frac{I_0}{I_L} \quad \text{bzw.} \quad A_R = \lg \frac{I_0}{I_R} \quad (48)$$

Der für die Absorptions-CD-Spektroskopie entscheidende Unterschied in der Absorption der beiden Polarisationen ΔA ergibt sich demnach zu:

$$\Delta A = A_L - A_R = \lg \frac{I_0}{I_L} - \lg \frac{I_0}{I_R} = \lg \frac{I_R}{I_L} \quad (49)$$

Unter Verwendung von Gleichung 47 kann der Unterschied in der Absorptionsstärke mit den unterschiedlichen Extinktionskoeffizienten der chiralen Probe für links und rechts zirkulares Licht in Verbindung gebracht werden, so dass gilt:

$$\Delta \epsilon = \epsilon_L - \epsilon_R = \frac{\Delta A}{cd} \quad (50)$$

Daraus geht hervor, dass die Messgröße des Zirkulardichroismus indirekt proportional zur Konzentration des chiralen Analyten ist. Aus Gleichungen 49 und 50 ist ebenfalls ersichtlich, dass der Zirkulardichroismus ein positives Vorzeichen besitzt, falls links zirkular polarisierte Strahlung stärker absorbiert wird. Bei schwächerer Absorption ist das Vorzeichen entsprechend negativ. Wie bei der ORD besitzen Enantiomere den gleichen Absolutwert des Zirkulardichroismus, unterschieden sich jedoch in ihrem Vorzeichen.

Zur Quantifizierung des CD-Effekts unabhängig von der Anzahl der chiralen Moleküle im Strahlengang wurde eine dimensionslose Größe definiert: der Kuhn'sche Anisotropiefaktor g [Kuh30].

$$g = \frac{\Delta \epsilon}{\epsilon} = \frac{\epsilon_L - \epsilon_R}{\frac{1}{2}(\epsilon_L + \epsilon_R)} = 2 \frac{\epsilon_L - \epsilon_R}{\epsilon_L + \epsilon_R} \quad (51)$$

Dieser Faktor wurde von Walter Kuhn um 1930 eingeführt und ist das Verhältnis aus Zirkulardichroismus zur konventionellen Absorption. Aufgrund der Definition von g , $\Delta \epsilon$ und ϵ kann dieser Anisotropiefaktor nur Absolutwerte zwischen 0 und 2 annehmen [Blo89]. Der Extremfall von 0 entsteht, wenn kein Zirkulardichroismus vorliegt, d.h. links und rechts zirkular polarisiertes Licht von der Probe gleich stark absorbiert

werden. Sollte eine der beiden Polarisierungen dagegen gar nicht absorbiert werden, so entsteht unabhängig von der Größe des zweiten dekadischen Extinktionskoeffizienten, ein Anisotropiefaktor von 2. Üblicherweise liegt der Anisotropiefaktor im Bereich von 10^{-4} , nur selten größer als 10^{-2} [Gad10]. Jedoch können $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge in Carbonylen Anisotropiefaktoren in der Größenordnung von einigen Prozent erreichen [Fei68, Pul97].

Vergleich der verschiedenen Messmethoden

Obwohl ORD- und CD-Messungen prinzipiell die gleichen Informationen enthalten, besitzt jede Methode ihre bevorzugten Einsatzbereiche [Cra64]. Vor allem wegen des relativ geringen experimentellen Aufwands und dem verhältnismäßig kostengünstigen Versuchsaufbau findet die ORD trotz der Konkurrenz der CD-Spektrometer auch heutzutage noch ihre Anwendung. ORD ist prädestiniert für die Konzentrationsbestimmung eines chiralen Stoffes oder um die enantiomere Reinheit zu ermitteln. Ein klarer Nachteil der CD-Spektroskopie gegenüber ORD ist die notwendige Absorption als Voraussetzung für eine Messung. CD-Spektren sind dafür spektral um einiges besser aufgelöst als ORD-Spektren und eignen sich zur stereochemischen Analyse von chiralen Substanzen.

Vor allem in der Biochemie werden CD-Spektrometer häufig eingesetzt [Gad10]. Anhand des Zirkulardichroismus kann die Struktur von Biopolymeren, z.B. die Sekundärstruktur von Peptiden oder die Tertiärstruktur von Proteinen, ermittelt werden. Auch die stereochemische Analyse von organischen und anorganischen Verbindungen ist möglich. Selbstverständlich kann auch der Enantiomerenüberschuss einer Verbindung bestimmt werden.

In kommerziellen CD-Spektrometern wird die zirkular polarisierte Strahlung meist durch einen photoelastischen Modulator erzeugt [Gad10]. Dieser produziert die beiden zirkularen Polarisierungen alternierend mit einer relativ hohen Frequenz von beispielsweise 50 kHz. Durch das schnelle Umschalten zwischen den beiden zirkularen Polarisierungen und der simultanen Messung von Zirkulardichroismus und konventioneller Absorption ergibt sich auch die Möglichkeit von zeitaufgelösten Messungen des Anisotropiefaktors. Dies ist beispielsweise beim Faltungs- oder Denaturierungsprozess von Proteinen von Interesse. Anhand der Änderung des CD-Wertes während der Proteinfaltung kann auf den Faltungsmechanismus und dessen Kinetik zurückgeschlossen werden.

Varianten der Zirkulardichroismus-Spektroskopie

Basierend auf dem Zirkulardichroismus haben sich inzwischen neben der konventionellen Absorptions-Zirkulardichroismus-Spektroskopie an elektronischen Übergängen im UV/Vis-Spektralbereich etliche weitere Methoden entwickelt. Im fluoreszenzde-

tektierten Zirkulardichroismus (FDCD) wird der chirale Analyt mit zirkular polarisiertem Licht angeregt und die emittierte Fluoreszenz detektiert [Tur74, Tin76]. Sogar die Messung des FDCD einzelner Moleküle ist möglich [Har99, Has06]. Wird die Fluoreszenz der FDCD polarisationsaufgelöst betrachtet, dann handelt es sich um die Methode der zirkular polarisierten Lumineszenz (CPL) [Ste72, Tin77]. Im Photoelektronen-Zirkulardichroismus (PECD) werden chirale Moleküle ionisiert und die dabei erzeugten Elektronen genauer betrachtet [Lis04, Gar03, Tur13]. Bei der Verwendung von Vakuum-ultravioletter (VUV) Synchrotronstrahlung zur Ionisation ergibt sich in der Elektronenemission bezüglich der Lichtausbreitung eine relativ stark ausgeprägte Vorwärts-/Rückwärts-Asymmetrie. In [Lux12] wurde diese Asymmetrie erstmalig bei Verwendung von Multiphotonenionisation mit Femtosekunden-Lasern gemessen. Bei Verwendung des Photoakustik-Zirkulardichroismus (PACD) wird die im Medium erzeugte Schallwelle in Abhängigkeit der modulierten zirkularen Polarisation gemessen [Sax79, Fou78]. Eine Erweiterung der CD-Messungen auf den Infraroten-Spektralbereich stellt der Schwingungs-Zirkulardichroismus (VCD) dar [Naf76, Ste85]. VCD wird oft an Biomolekülen durchgeführt, da der Zirkulardichroismus an spezifischen Schwingungsmoden gemessen werden kann. Vorteilhaft beim VCD ist, dass nahezu in jedem Molekül Schwingungen angeregt werden können und so eine Messung des CD-Effekts möglich ist. Um die spektrale Auflösung der VCD-Spektroskopie zu erhöhen, können die Messungen in externen Magnetfeldern durchgeführt werden, sogenannter magnetischer Schwingungs-Zirkulardichroismus (MVCD) [Kei81, Dev87]. Nicht nur VCD sondern auch die Messung des elektronischen Zirkulardichroismus kann in einem starken externen Magnetfeld durchgeführt werden [Buc66, Cal71]. Durch die unterschiedliche Absorption von links und rechts zirkular polarisiertem Licht induziert durch das Magnetfeld ergibt sich der sogenannte magnetische Zirkulardichroismus (MCD). Das Prinzip des Zirkulardichroismus bei Mikrowellenfrequenzen (Rotations-Zirkulardichroismus, RCD) beschränkte sich bis vor kurzer Zeit auf theoretische Berechnungen [Pol87, Sal98]. Erste experimentelle Bestimmungen des RCD gelangen an 1,2-Propandiol und Carvon [Pat13, Shu14].

2.6 Enantiosensitive Lasermassenspektrometrie

Die enantiosensitive Lasermassenspektrometrie (*circular dichroism laser mass spectrometry*, CDLAMS) ist eine neu entwickelte Methode zur Bestimmung des Zirkulardichroismus chiraler Verbindungen basierend auf der Kombination von resonanter Multiphotonenionisation unter Verwendung von zirkular polarisierter Laserstrahlung mit Massenspektrometrie [Li06, BvG06, Bre09, Boe13].

2.6.1 Prinzip

Die Absorption zirkular polarisierter Laserstrahlung führt zur Ionisation des chiralen Analyten, der im Flugzeitmassenspektrometer detektiert wird. Dabei ist die pro Laserpuls durch Multiphotonenionisation erzeugte Anzahl von Ionen direkt proportional zum Extinktionskoeffizienten der konventionellen Absorptionsspektroskopie [Boe91]. In Anlehnung an die Definition des Anisotropiefaktors in der Absorptions-CD-Spektroskopie (Gleichung 51) ergibt sich der g -Wert in der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie über die Ionenausbeuten I daher wie folgt [BvG06]:

$$g = \frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} = \frac{\Delta I}{I} = 2 \frac{I_L - I_R}{I_L + I_R} \quad (52)$$

Die Anzahl der erzeugten Ionen I_L bzw. I_R korreliert dabei mit der Fläche des Massenpeaks im Massenspektrum erzeugt durch links bzw. rechts zirkular polarisierte Laserstrahlung.

Aus Messungen mit konventioneller CD-Spektroskopie ist bekannt, dass der Anisotropiefaktor von R-(+)-3-Methylcyclopentanon im Wellenlängenbereich um 324 nm mit einem Wert von 20 % außergewöhnlich groß ist [Bor07]. Aus diesem Grund wurde die Entwicklung der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie vornehmlich an diesem Analyten durchgeführt.

Im Unterschied zur Bestimmung der Anisotropiefaktoren in konventionellen CD-Spektrometern erfolgt die Messung bei der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie in der Gasphase [Boe13]. Die Anwendung von REMPI in der Gasphase erlaubt eine höhere spektrale Auflösung als in herkömmlichen UV-Spektren in der flüssigen Phase. Durch die zweidimensionale Selektivität, die aus der Kombination von REMPI mit Massenspektrometrie entsteht, entfällt in fast allen Fällen eine der Messung vorgeschaltete chemische Isolation des Analyten. Bei geeigneter Wahl der Messparameter kann der Anisotropiefaktor einer einzelnen Verbindung auch bei Vorliegen in einem Stoffgemisch bestimmt werden.

Die Tatsache, dass in der CD-Spektroskopie Veränderungen von $\Delta I/I$ im Ionensignal von 0,001:1 und noch weniger gemessen werden müssen, um den Zirkulardichroismus korrekt bestimmen zu können, stellt bei der CDLAMS die größte Herausforderung dar [Log09b]. Schon etwaige Schwankungen, beispielsweise in der Analytkonzentration am Ionisationsort, Puls-zu-Puls-Fluktuationen in der Laserenergie und im Strahlprofil, Variationen in der Erzeugung des zirkular polarisierten Lichtes oder minimale Veränderungen in den Elektrodenpotentialen der Ionenoptik des Massenspektrometers während den Messungen mit den beiden zirkularen Polarisierungen, können zu deutlich größeren Änderungen im Ionensignal führen. Daher sind die Nachweisgrenzen bei CDLAMS durch statistische und systematische Fluktuationen limitiert.

Durch die Entwicklung der twinpeak-Methode und der Verwendung einer achiralen Referenzsubstanz wurde eine Verbesserung der Nachweisgrenzen um bis zu zwei Größenordnungen erreicht [Log11].

2.6.2 Twinpeak-Methode

Die twinpeak-Methode basiert auf der Idee, möglichst zeitnah an zwei leicht räumlich versetzten Orten in der Ionenquelle des Massenspektrometers Ionen zu erzeugen [Boe92, Log09b]. Durch eine geschickte Wahl der Potentiale in der Ionenoptik des Massenspektrometers ist die Detektion von zwei zeitlich geringfügig gegeneinander verschobenen, aber klar voneinander getrennten Massenspektren in einem Massenspektrum möglich.

Werden die an den beiden Orten zur Ionisation verwendeten Laserstrahlen gegensätzlich zirkular polarisiert, so kann aus den Ionenzahlen der Anisotropiefaktor bestimmt werden. Durch die nahezu gleichzeitige Erzeugung der Ionen mit entgegengesetzten Polarisierungen werden diese unter maximal ähnlichen Bedingungen erzeugt und vorhandene Puls-zu-Puls-Schwankungen wirken sich gleichermaßen auf beide Massenspektren aus. Somit werden systematische Abweichungen bei der Bestimmung des Anisotropiefaktors sehr gut kompensiert.

Die Realisierung des Polarisationswechsels zwischen erster und zweiter Ionisation gelingt durch Reflexion der zirkularen Polarisation an einem dichroitischen Spiegel (siehe Abbildung 8, M) unter einem Einfallswinkel von 0° , der nach dem Austrittsfenster der Vakuumapparatur platziert wird [Log11]. Ist beispielsweise der einfallende Laserstrahl (Lb1) links zirkular polarisiert (LCPL), so erfolgt die Ionisation nach der Polarisationsumkehr am Spiegel rechts zirkular (Lb2, RCPL). Eine Drehung des Verzögerungsplättchens (QW) vor der Kammer führt zu einem Wechsel der Polarisationsrichtung beider Strahlen.

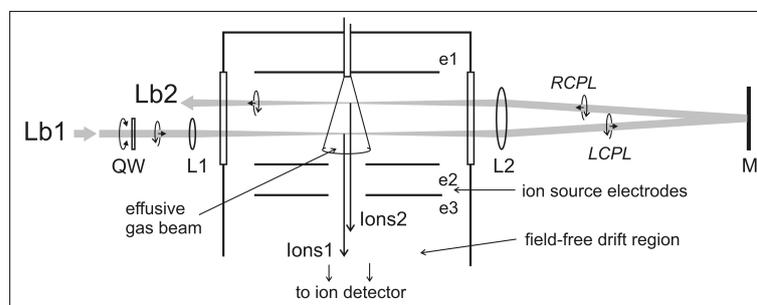


Abbildung 8: apparativer twinpeak-Aufbau der CDLAMS [Log12b]

Der Anisotropiefaktor aus hin- und rücklaufendem Strahl errechnet sich aus den Ionenintensitäten für die beiden zirkularen Positionen 1 bzw. 2 des Verzögerungsplättchens

wie folgt [Log11]:

$$g_1 = 2 \frac{I_{hin}^1 - I_{rück}^1}{I_{hin}^1 + I_{rück}^1} \quad \text{bzw.} \quad g_2 = 2 \frac{I_{hin}^2 - I_{rück}^2}{I_{hin}^2 + I_{rück}^2} \quad (53)$$

Durch die Rotation des Verzögerungsplättchens besitzen die beiden Anisotropiefaktoren entgegengesetztes Vorzeichen. Daher ergibt sich der gemittelte g_{twinpeak} -Wert gemäß:

$$g_{\text{twinpeak}} = \frac{1}{2}(g_1 - g_2) \quad (54)$$

Gleichung 54 stellt nicht den exakten mathematischen Zusammenhang zur Verrechnung von g_1 und g_2 dar, ist jedoch bei Signalintensitätsunterschieden zwischen hin- und rücklaufendem Strahl kleiner als 30 % ausreichend genau [Log11].

2.6.3 Referenzmethode

Bei der Referenzmethode wird neben dem chiralen Analyten eine achirale Referenzverbindung in die Ionenoptik des Massenspektrometers zudosiert und simultan ionisiert [Log09a]. Als Referenzverbindung besonders geeignet sind Substanzen, die sehr ähnliche physikalische und chemische Eigenschaften wie der Analyt besitzen und trotzdem eine unterschiedliche molare Masse aufweisen. Dies trifft beispielsweise auf Isotopomere zu. Durch die Massenauflösung können beide Substanzen im Massenspektrum getrennt voneinander detektiert und jeweils der Anisotropiefaktor bestimmt werden. Somit unterliegen beide Substanzen nahezu identischen Ionisationsbedingungen, so dass sich Schwankungen auf Analyt und Referenz in gleicher Weise auswirken und dadurch ideal kompensiert werden. Besitzt die achirale Referenz einen Anisotropiefaktor ungleich Null, so ist dieser auf systematische Abweichungen zurückzuführen. Durch Subtraktion des Anisotropiefaktors der Referenz g_{Referenz} vom Anisotropiefaktor des Analyten g_{Analyt} lässt sich ein mit den systematischen Abweichungen korrigierter g -Wert berechnen [Log09a]:

$$g_{\text{korrigiert}} = g_{\text{Analyt}} - g_{\text{Referenz}} \quad (55)$$

Diese Gleichung stellt eine Näherung dar, ist jedoch hinsichtlich der experimentellen Messbedingung der CDLAMS von ausreichender Genauigkeit.

Bei gleichzeitigem Einsatz der twinpeak-Methode und einer Referenzverbindung können die Anisotropiefaktoren g_1 und g_2 (Gleichung 53) jeweils mit Gleichung 55 korrigiert werden, bevor der endgültige g -Wert bestimmt wird (Gleichung 54) [Log11].

2.6.4 Entwicklungsstand

Die Methode der CDLAMS wurde inzwischen durch die Messung etlicher chiraler Substanzen, z.B. Ketone, aromatische Verbindungen oder Duftstoffe, und durch den Ver-

gleich mit Messwerten in der Gasphase aus der konventionellen CD-Spektroskopie validiert [Log11]. Eine Bestimmung von Anisotropiefaktoren im Promille-Bereich stellt anhand der fortgeschrittenen Entwicklung für die enantiosensitive Lasermassenspektrometrie kein Problem mehr dar.

Abbildung 9 zeigt einen direkten Vergleich der verschiedenen Messmethoden der CD-LAMS - Primärdaten, twinpeak-Methode, Referenzmethode und die Kombination von twinpeak mit Referenz - an dem Analyten R-(+)-3-Methylcyclopentanon bei einer Ionenstrahlwellenlänge von 193 nm (1+1-REMPI, siehe Abbildung 5) [Log12b, Log11]. Als Referenzsubstanz wurde Cyclopentanon verwendet. Auf der linken Seite sind jeweils die Massenspektren und rechts die zugehörige Streuung der Messwerte bei den verschiedenen Messmethoden dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden alle vier unterschiedlichen Methoden im selben Messzyklus angewendet. Primärdaten werden gemäß Gleichung 52, twinpeak-Daten nach Gleichung 54 und Referenzdaten laut Gleichung 55 erhalten. Optisch bereits deutlich erkennbar und durch die angegebenen Mittelwerte und Standardfehler der Messwerte quantitativ belegt ist eine eindeutige Verbesserung der Messmethode sowohl hinsichtlich systematischer als auch statistischer Fehler durch Anwendung von Referenzverbindung und twinpeak-Aufbau. Dabei wird die systematische Abweichung am besten durch die Referenzmethode korrigiert, während der twinpeak-Aufbau zu einer besseren Punkt-zu-Punkt-Korrektur führt.

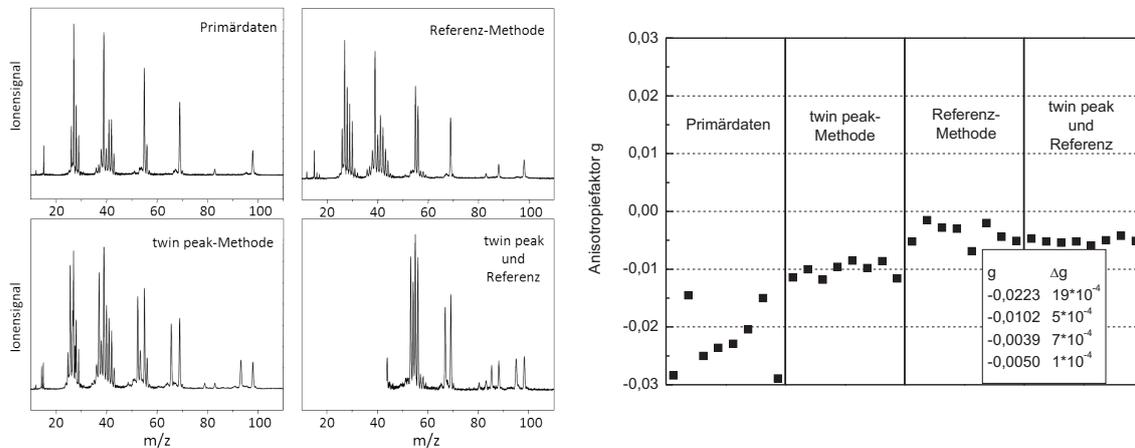


Abbildung 9: Massenspektren der vier unterschiedlichen Methoden (links) und Vergleich der durch diese Methoden bestimmten Anisotropiefaktoren mit Angabe von Mittelwert und Standardfehler (rechts) [Log12b, Log11]

Neben der prinzipiellen Methodenentwicklung wurden inzwischen auch weitere Aspekte der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie an R-(+)-3-Methylcyclopentanon untersucht: Abhängigkeit der g -Werte von der Laserpulsenergie [Bor07, Log09a], Zweifarb-Ionisationsexperimente zur Bestimmung des Anisotropiefaktors einzelner Absorptionsschritte in der Multiphotonenionisation [Bor07, Log12b], Zweiphotonen-Zirkulardichroismus (*two photon circular dichroism*, TPCD) [Li06, Log12b] und der Zirkulardichroismus von Molekülonen [Log12a].

In allen bisher erwähnten Untersuchungen auf dem Gebiet der CDLAMS wurden Nanosekunden-Laser zur Multiphotonenionisation verwendet. Aber auch der Einsatz von Femtosekunden-Lasern führt zu Resultaten [Bre09, Hor11b, Hor11a, Hor12].

Die ersten und bisher einzigen Messungen des Zirkulardichroismus mit CDLAMS an durch eine Überschallexpansion gekühlten Molekülen wurden an R-(+)-3-Methylcyclopentanon bei einer Wellenlänge von 397,5 nm durchgeführt [Li06]. Bei dieser Wellenlänge wird durch Zweiphotonenabsorption im ersten Schritt ein $n \rightarrow 3s$ -Übergang hervorgerufen, bevor durch Absorption eines weiteren Photons die Ionisation erfolgt (siehe Abbildung 5). Der Anisotropiefaktor für diesen (2+1)-REMPI-Prozess wurde zu 1,5% bestimmt.

3 Experimenteller Aufbau

3.1 Lasersysteme

Zur Laserionisation werden je nach geplanter Anwendung entweder festfrequente Laser oder durchstimmbare Lasersysteme oder eine Kombination aus beiden eingesetzt.

3.1.1 Nd:YAG-Laser

Als festfrequente Lasersysteme werden in dieser Arbeit zwei Nd:YAG-Laser vom Modell SpitLight Hybrid der Firma InnoLas Laser verwendet. In diesen Lasern wird ein diodengepumpter Nd:YAG-Stab im Oszillator mit einem nachgeschalteten blitzlampengepumpten Verstärkerstab kombiniert. Vorteil des Pumpens mit Dioden im Vergleich zu vollständig Blitzlampen gepumpten Lasern ist eine stabilere Laserleistung. Zudem sind auch hohe Repetitionsraten möglich. Diese beiden Aspekte sind für die Anwendung in der CDLAMS von Vorteil. Neben der fundamentalen Wellenlänge des Nd:YAG-Lasers von 1064 nm können durch den Einsatz von nichtlinearen Kristallen die höheren Harmonischen bis hin zur fünften Harmonischen generiert werden.

Um die beiden Laser im Folgenden unterscheiden zu können, wird der erste eingesetzte Laser mit Hybrid I und der zweite Laser mit Hybrid II bezeichnet. Hybrid I ist folgendermaßen spezifiziert: eine maximale Pulsleistung von 450 mJ bei 1064 nm, 200 mJ bei 532 nm, 50 mJ bei 266 nm und 12 mJ bei 213 nm, eine Pulsdauer von 11 ns, einen Strahldurchmesser von 10 mm und eine Repetitionsrate von 30 Hz. Hybrid II besitzt folgende Eigenschaften: eine maximale Pulsleistung von 680 mJ bei 1064 nm, 300 mJ bei 532 nm und 190 mJ bei 355 nm, eine Pulsdauer von 13 ns, einen Strahldurchmesser von 10 mm und eine Repetitionsrate von 30 Hz.

Zum Pumpen des Farbstofflasers wird die erste Harmonische (532 nm) von Hybrid II benutzt. Von Hybrid I werden die höheren Harmonischen 266 nm zur Ionisation von aromatischen Systemen und 213 nm für Zweifarboxperimente verwendet.

3.1.2 Farbstofflaser

Für andere Wellenlängen als die Harmonischen eines Nd:YAG-Lasers und bei der Notwendigkeit von durchstimmbaren Wellenlängen werden im Rahmen der Messungen zwei verschiedene Farbstofflasersysteme eingesetzt.

Der erste Farbstofflaser ist das Modell Scanmate 2C von Lamda Physik. Dieser Farbstofflaser besitzt einen im Gehäuse integrierten, blitzlampengepumpten Nd:YAG-Laser

Modell Brilliant LPY 150 der Firma Quantel. Dieser wird mit 20 Hz betrieben und kann entweder 532 nm oder 355 nm zum Pumpen des Farbstofflasers emittieren. Damit kann der Farbstofflaser in einem Wellenlängenbereich von 400 bis 860 nm genutzt werden. Die Bandbreite bei 450,24 nm beträgt $0,128 \text{ cm}^{-1}$. Zusätzlich ist der Laser mit einer Verdopplereinheit und einem Satz Beta-Bariumborat-Verdopplerkristallen (BBO-Kristalle) samt Kompensatoren für die verschiedenen Wellenlängenbereiche ausgestattet. Dadurch können abstimmbare Wellenlängen im UV-Bereich jenseits der 400 nm durch Frequenzverdopplung erzeugt werden. Als Farbstoffe werden 4-(Dicyanomethyl)-2-methyl-6-(4-dimethyl-amino-styryl)-4-H-pyran (DCM) in Ethanol, Coumarin 307 in Methanol oder Coumarin 153 in Methanol verwendet.

Bei dem zweiten verwendeten Farbstofflaser handelt es sich um das Modell Pulsare Excellent der Firma Fine Adjustment. Dieser besitzt im Resonator eine Littrow-Gitteranordnung mit 2400 beziehungsweise 1800 Linien pro mm. Als Verstärkerküvette wird im Pulsare keine handelsübliche Rechteckküvette sondern eine Bethunezelle verwendet. Vorteil einer Bethunezelle gegenüber Rechteckküvetten ist ein rundes und gleichmäßiges Strahlprofil am Küvettenausgang. Ein homogenes Strahlprofil ist besonders für die Anwendungen in der Zirkulardichroismus-Spektroskopie von Vorteil. Mit dem Pulsare kann ein Wellenlängenbereich von 400 – 900 nm abgedeckt werden. Die Bandbreite ist $< 0,04 \text{ cm}^{-1}$ bei 564 nm. Zur Frequenzverdopplung ist eine Verdopplereinheit in das Gehäuse des Farbstofflasers integriert. Durch den Einsatz von entsprechenden BBO-Kristallen können so Wellenlängen bis 200 nm erzeugt werden. Als Laserfarbstoffe werden DCM in Dimethylsulfoxid, ein Gemisch aus den Laserfarbstoffen DCM und Pyridin 1 in Isopropanol oder Coumarin 307 in Methanol eingesetzt. Abbildung 10 zeigt eine typische Verteilung der Laserenergie des frequenzverdoppelten Pulsare Farbstofflasers. Zur Bestimmung der Laserpulsenergie wird ein pyroelektrischer Energiesensor der Firma Ophir, Modell PE25BB-SH-V2 RoHS, verwendet.

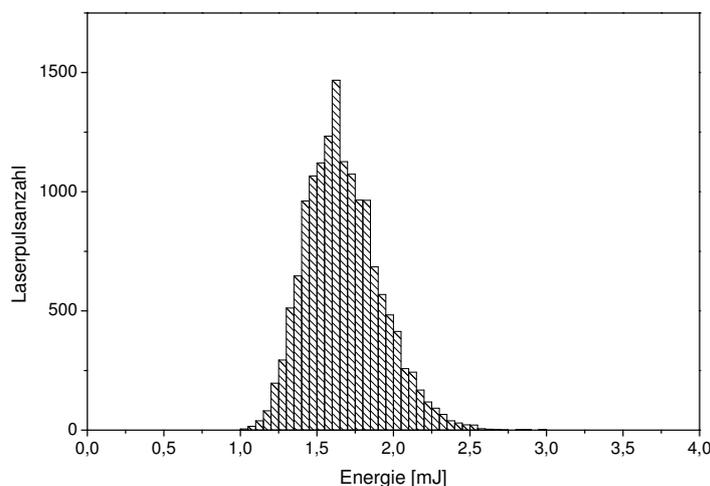


Abbildung 10: Laserpulsenergieverteilung vom frequenzverdoppelten Pulsare Farbstofflaser

3.2 Erzeugung zirkular polarisierten Lichts

Die Erzeugung des zirkular polarisierten Lichts für die Zirkulardichroismus-Messungen erfolgt durch Verwendung einer $\lambda/4$ -Verzögerungsplatte. Die eingesetzte achromatische Verzögerungsplatte der Firma B. Halle ist für den Wellenlängenbereich 300 – 470 nm ausgelegt. Auf der Vorderseite des Verzögerungsplättchens ist die schnelle optische Achse markiert. Ist diese Markierung senkrecht oder parallel zur Polarisationssebene des Lichts ausgerichtet, so hat die Optik keinen Effekt auf die Polarisation des transmittierten Lichtstrahls. In allen anderen Positionen wird eine Phasenverschiebung durch die Platte hervorgerufen. Zur Erzeugung einer zirkularen Polarisation muss der Winkel zwischen optischer Achse des Verzögerungsplättchens und einfallender Lichtpolarisation 45° betragen. Um von rechts auf links zirkular polarisiertes Licht zu wechseln, muss demnach eine 90° -Drehung des Verzögerungsplättchens durchgeführt werden. Der resultierende Drehsinn des zirkular polarisierten Lichts hängt dabei von der Eingangspolarisation des Laserstrahls ab.

Die Drehung des Verzögerungsplättchens auf die entsprechenden Positionen zur Erzeugung der zirkularen Polarisation wird durch einen Schrittmotor mit einer Positionierungsgenauigkeit von $0,25^\circ$ durchgeführt. Dafür ist das Verzögerungsplättchen in einer Halterung montiert, die über einen Zahnriemen vom Schrittmotor angetrieben wird. Dieser besitzt eine Schrittzahl von 12800 Schritten pro Umdrehung. Für die nichtverzögernde Position wird der Motor auf die Schrittzahl 3200 gefahren, während die Positionen für zirkuläres Licht bei 1600 und 4800 Schritten liegen. Für eine 90° -Drehung benötigt der Motor weniger als 0,2 s. Allerdings ist diese Zeit dennoch zu lange, um einen Wechsel der zirkularen Polarisation von Laserpuls zu Laserpuls zu ermöglichen.

Die Ansteuerung des Schrittmotors erfolgt über das Modul TMCM-310 der Firma Trinamic. Dieses Modul wird über eine serielle Schnittstelle in das Labview-Messprogramm eingebunden und erlaubt dadurch sowohl die Ansteuerung als auch die Synchronisation des Schrittmotors mit dem Experiment. Vor jeder Messserie einer Zirkulardichroismus-Messung wird der Nullpunkt des Schrittmotors angefahren, um die Reproduzierbarkeit der Positionierung zu gewährleisten. Während der eigentlichen Messung wechselt der Motor nur zwischen den beiden zirkularen Positionen 1600 und 4800.

3.3 Aufbau des Flugzeitmassenspektrometers

Die neu aufgebaute und verwendete Vakuumapparatur kann in drei Bereiche unterteilt werden: eine Kammer, in der die Erzeugung des Überschallstrahls stattfindet, die Kammer mit der Ionenoptik des Flugzeit-Massenspektrometers (*time of flight*-Massenspektrometer, ToF-MS), sowie die feldfreie Driftstrecke zur Massenselektion und der Ionendetektor am Ende. Alle drei Teilbereiche werden mit separaten Turbomole-

kularpumpen und entsprechenden Vorpumpen gepumpt.

3.3.1 Probenzufuhr

Im verwendeten ToF-MS bestehen zwei unterschiedliche Möglichkeiten die gasförmige Zielsubstanz an den Ort der Laserionisation in der Ionenoptik des Massenspektrometers zu transportieren. Einerseits können in einem Überschallstrahl stark gekühlte Moleküle erzeugt werden. Andererseits gibt es einen effusiven Gaseinlass bei dem die Moleküle am Ort der Laserionisation Raumtemperatur besitzen.

Beide Einlasssysteme erfüllen die für die Experimente benötigten Anforderungen wie beispielsweise die Möglichkeit der gleichzeitigen Dosierung von verschiedenen Substanzen mit dem selben Gaseinlasssystem, weitestgehend stabile Bedingungen der Probenfreisetzung in das Massenspektrometer, bei Bedarf eine Veränderung der Probenkonzentration am Ionisationsort und allen voran die Anwendbarkeit für die zu messenden Substanzen.

Zusätzlich sind die beiden Gaseinlasssysteme so am Flugzeitmassenspektrometer angeordnet, dass ein simultaner Einsatz beider Einlasssysteme und dadurch auch die Ionisation mit dem selben Laserpuls, und dementsprechend auch die anschließende Detektion von Ionen aus beiden Probenzuführungen im selben Massenspektrum, möglich sind.

Erzeugung des Überschallstrahls

Zur Erzeugung des Überschallstrahls wird ein gepulstes Magnetventil der Firma Parker verwendet. Es handelt sich dabei um ein General Valve der Serie 9. Das Ventil besitzt eine Düsenöffnung von 200 μm und wird in den meisten Fällen mit einer Öffnungszeit von ca. 190 μs , einem Pulshub von 350 V und der Repetitionsrate des Lasers (d.h. 20 oder 30 Hz) betrieben. Der Treiber zur Ansteuerung des General Valve stammt aus der hauseigenen Elektronikwerkstatt. Anhand dieses Treibers kann die Öffnungsdauer und der Ventilhub des gepulsten Gaseinlasses reguliert werden.

Das Magnetventil befindet sich am Ende eines Zuleitungssystems aus Swagelok-Edelstahlrohren (Außendurchmesser 6 mm, Innendurchmesser 4 mm) in der Expansionskammer der Apparatur. Am Ventil liegt ein Vordruck von 3 bar des Trägergases Argon an. Im Zuleitungssystem ist ein kurzes Rohrstück mit einem Innendurchmesser von 10 mm integriert, worin sich etwas Glaswolle befindet. Auf diese Glaswolle werden die Probesubstanzen aufgegeben. Die Substanz geht dabei entsprechend ihres Dampfdrucks in geringer Konzentration in das Trägergas über.

Die Kammer, in der die Überschallexpansion stattfindet, ist von der ToF-Kammer

durch einen Skimmer mit einem Öffnungsdurchmesser von 1,7 mm getrennt, wobei sich das General Valve mittig über dem Skimmer befindet. Zur Signaloptimierung kann die exakte Positionierung des Ventils über dem Skimmer mit externen Verstellerschrauben bei laufender Vakuumanlage und unter Zuhilfenahme des Massenspektrums durchgeführt werden.

Der Skimmer schält aus dem expandierten Gaspuls den gerichteten und am stärksten gekühlten Anteil der Moleküle heraus und dient zugleich als Druckreduzierstufe zwischen der Expansionskammer - dort herrscht ein Druck im Bereich von $2 \cdot 10^{-4}$ mbar – und der ToF-Kammer mit einem Druck von $4 \cdot 10^{-7}$ mbar bis maximal $5 \cdot 10^{-6}$ mbar. Der Abstand zwischen Magnetventil und dem Ort der Laserionisation im Flugzeitmassenspektrometer beträgt in etwa 10 cm. Im Massenspektrometer werden die Ionen senkrecht zur Expansionsrichtung des Überschallstrahls in Richtung des Detektors beschleunigt.

Die gesamte Funktionsweise des Ventils, wie beispielsweise der Zeitpunkt der Ventilöffnung, die Öffnungszeit oder der Durchfluss, muss in hohem Maße reproduzierbar sein, um verlässliche Messungen zu ermöglichen. Ansonsten würden sich die Ionenbedingungen von Laserpuls zu Laserpuls ändern und eventuell zu Messfehlern im Experiment führen.

Bei allen Experimenten mit Verwendung des Überschallstrahls dient der Zeitpunkt der Ventilöffnung als Mastertrigger für sämtliche Messungen. Somit werden beispielsweise der Zeitpunkt der Laserionisation oder die Datenaufnahme an diesem Zeitpunkt ausgerichtet. Auf die zeitliche Synchronisation wird später noch genauer eingegangen (siehe Kapitel 3.4.3).

effusives Gaseinlasssystem

Beim effusiven Gaseinlass werden die flüssigen Proben in Quarzglasampullen vorgelegt, die direkt über Swagelok-Verbindungen an das Zuleitungssystem angeschlossen werden. Dieses besteht außerhalb der Vakuumanlage aus Swagelok-Edelstahlrohren und innerhalb der Apparatur aus Teflonschläuchen (jeweils Außendurchmesser 6 mm, Innendurchmesser 4 mm). Kurz vor dem Ionisationsort geht das Swagelok-System in eine Kapillare mit einem Durchmesser von weniger als 1 mm über. Diese Düse ragt mittig durch die Repellerplatte 2 mm in das erste Beschleunigungsfeld des Massenspektrometers zwischen Repeller und erster Abzugsplatte und ist von allen anderen Komponenten elektrisch isoliert. Die Kapillare ist an der Ionenoptik des Flugzeitmassenspektrometers fixiert, so dass eine Koaxialität des effusiven Gaseinlasses mit der Flugrichtung der Ionen im Massenspektrometer garantiert ist.

Die Triebkraft der Überführung der Probe in das Massenspektrometer beruht bei diesem Gaseinlasssystem auf dem Druckgradienten zwischen Glasampulle und dem in

der Vakuumapparatur herrschenden Unterdruck. Falls die Verringerung des fest installierten Zuleitungsquerschnitts von Probengefäß bis Düse nicht ausreicht, kann die Probenzuführung zusätzlich über ein Dosierventil oder einen Quetschhahn reguliert werden.

Im Gegensatz zur Verwendung eines gepulsten Ventils verringert sich bei einem effusiven Gaseinlasssystem der experimentelle Aufwand erheblich. Die zeitliche Abstimmung der Laserionisation entfällt, da der Gaseinlass kontinuierlich und damit in zeitlich annähernd gleichbleibender Intensität stattfindet, so dass auf den Zeitpunkt der Ionisation keine Rücksicht genommen werden muss.

3.3.2 Ionenoptik

Im linearen Flugzeitmassenspektrometer wird eine zweistufige Ionenoptik nach Wiley und McLaren [Wil55] verwendet. Das erste Beschleunigungsfeld wird durch Repeller (siehe Abbildung 11, (2)) und erste Abzugsblende (3) gebildet, gefolgt vom zweiten Beschleunigungsfeld zwischen erster Abzugsblende und zweiter Abzugsblende (4). Die Abstände zwischen den Platten betragen 34 beziehungsweise 10 mm. Typische Einstellungen der verwendeten Abzugsspannungen sind 1500 V am Repeller und 700 V an der ersten Abzugsblende. Die zweite Abzugsblende liegt stets auf Masse.

Wie bereits oben erwähnt, ist die durch den Repeller ragende Kapillare des effusiven Gaseinlasssystems (1) aufgrund der verwendeten Teflonschläuche von den restlichen Komponenten der Ionenoptik elektrisch isoliert, so dass durch eine entsprechende Wahl des an der Düse anliegenden Potentials (etwas geringer als das am Repeller anliegende Potential) ein möglichst homogenes erstes Beschleunigungsfeld erzeugt werden kann.

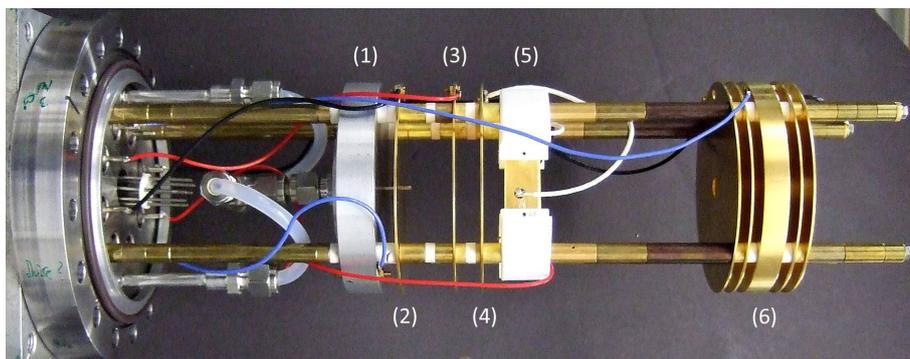


Abbildung 11: Zweistufige Ionenoptik des Flugzeitmassenspektrometers mit effusivem Gaseinlass, Ablenkplatten und Einzellinse

An die zweistufige Beschleunigungsstrecke schließt die feldfreie Driftstrecke an. Diese beinhaltet nach 10 mm zwei orthogonal angeordnete Plattenpaare ((5), Größe jeweils 15 x 40 mm im Abstand von 10 bzw. 40 mm zueinander), die zur Erzeugung von Feldern

senkrecht zur Flugrichtung der Ionen genutzt werden können. Anhand dieser Felder können Geschwindigkeitskomponenten senkrecht zur eigentlichen Flugrichtung der Ionen kompensiert werden. Solche Geschwindigkeitskomponenten besitzen beispielsweise Ionen, die aus Molekülen des Überschallstrahls entstehen und in der Ionenquelle des Spektrometers senkrecht zu ihrer eigentlichen Ausbreitungsrichtung abgezogen werden. Alternativ können diese beide Ablenkplattenpaare auch als Massenfilter eingesetzt werden, indem durch eine zeitlich Begrenzung der Potentialbeschaltung bestimmte Massen so stark von der idealen Ionentrajektorie abgelenkt werden, dass sie den Ionendetektor nicht mehr erreichen.

Des Weiteren befindet sich innerhalb der Driftstrecke im Abstand von 100 mm zur zweiten Abzugsblende eine Einzellinse (6). Diese besteht aus einer etwas dickeren Platte umgeben von jeweils zwei dünnen Plattenpaaren, die auf Masse liegen und damit Felddurchgriffe in den feldfreien Raum der Driftstrecke vermeiden. Durch Anlegen eines Potentials an die dickere Platte kann eine Refokussierung der Ionen auf den Detektor erreicht werden. Dadurch können Ionenverluste durch eine Expansion der Ionenwolke vermieden werden.

Alle verwendeten Elektroden - mit Ausnahme der Ablenkplatten - sind rotationssymmetrisch mit einem Außendurchmesser von 90 mm und einem zentralen Öffnungsdurchmesser von 10 mm zum Durchtritt der Ionen. Am Ende der feldfreien Driftstrecke befindet sich der Ionendetektor.

Mit diesem derart aufgebauten Spektrometer ist aufgrund des verwendeten Detektors nur die Detektion von Kationen möglich. Um auch Anionen detektieren zu können, ist es nicht ausreichend nur die Polung der an der Ionenoptik anliegenden Potentiale zu tauschen. Das elektrische Feld zwischen dem Ende der feldfreien Driftstrecke und dem Detektor stellt für Anionen eine Potentialbarriere dar, da die der Driftstrecke zugewandte Seite des Detektors auf einem negativem Potential von -2000 V liegt. Daher müssen die Anionen genügend kinetische Energie erhalten, um dieses Feld überwinden zu können. Um den Anionen das Erreichen des Detektors zu ermöglichen wurde am Ende der Driftstrecke in relativ geringem Abstand vor dem Detektor ein Hohlzylinder von 30 cm Länge eingebaut. Zur Erleichterung des Gasaustausches zwischen der restlichen Vakuumapparatur und dem Hohlzylinder ist der Zylinder mit Bohrungen versehen. Wenn sich nun die Anionen in diesem Hohlzylinder befinden, wird ein stark negatives Potential an diesen angelegt. Auf alle Ionen, die sich beim Hochpulsen des Feldes innerhalb des Zylinders befinden, hat dies keinen Einfluss. Erst beim Verlassen des Zylinders zeigt das Feld seine Wirkung. Die Anionen werden im elektrischen Feld zwischen Zylinder und der auf Masse liegenden Elektrode vor dem Detektor - diese Elektrode ist zugleich das Ende der feldfreien Driftstrecke - stark beschleunigt. Bei geeigneter Wahl des angelegten Potentials am Zylinder unter Berücksichtigung der Ionenoptikpotentiale des Flugzeitmassenspektrometers besitzen die Anionen nach dieser Beschleunigung

genügend kinetische Energie, um trotz der vorhandenen Potentialbarriere den Detektor erreichen zu können.

Im normalen Einsatz des Flugzeitmassenspektrometers zum Nachweis von Kationen liegt dieser Hohlzylinder auf Masse und hat dadurch keinen Einfluss auf den Betrieb des Massenspektrometers. Jedoch zeigt diese zusätzliche Elektrode indirekt doch eine Wirkung. Durch den Einbau verlängerte sich die feldfreie Driftstrecke des Massenspektrometers von circa 80 cm auf etwa 120 cm. Generell geht eine Verlängerung der Driftstrecke mit einer Erhöhung der Auflösung des Massenspektrometers einher.

Die Erzeugung der Ionen wird durch den in etwa mittig in das erste Beschleunigungsfeld fokussierten Laser hervorgerufen. Wenn beide Gaseinlasssysteme in Betrieb sind, können bei geeigneter Ionisationswellenlänge im selben Massenspektrum Ionen aus beiden Einlasssystemen registriert werden.

3.3.3 Detektor

Für die Detektion der Ionen am Ende der feldfreien Driftstrecke wird ein Multichannelplatedetektor (MCP-Detektor) verwendet. Die beiden Mikrokanalplatten des verwendeten Detektors sind von der Firma tectra GmbH und besitzen folgende Spezifikationen: aktiver Durchmesser 25 mm, Kanaldurchmesser 10 μm , Verhältnis Kanallänge zu Kanaldurchmesser 60:1, Kanalabstand 12 μm , Dunkelstrom $< 0,3 \text{ pA/cm}^2$, Ansprechzeit $< 1 \text{ ns}$ und Anstiegszeit $< 10 \text{ ps}$. Durch die Verwendung der beiden Mikrokanalplatten in der Chevron-Anordnung resultiert ein Verstärkungsfaktor von bis zu 10^7 . Das analoge Anodensignal des Detektors wird mit einem 50 Ohm-Kabel an einer Vakuumdurchführung an der Apparatur abgegriffen und an ein Oszilloskop übertragen.

3.3.4 Datenerfassung

Zwei verschiedene Oszilloskope werden im Rahmen der Messungen verwendet. Für die Aufnahme von Massenspektren und dementsprechend auch für die Erfassung von Wellenlängenspektren wird ein Oszilloskop der Firma Tektronix, Modell TDS 3032B, benutzt. Die maximale Abtastrate beträgt 2,5 GS/s bei einer Bandbreite von 300 MHz.

Bei dem für die Zirkulardichroismus-Messungen verwendeten Oszilloskop handelt es sich um das Modell WaveRunner 610Zi der Firma LeCroy. Letzteres ist hinsichtlich seiner Spezifikationen für die bei diesen Messungen erforderliche Genauigkeit von Vorteil. Es besitzt eine Abtastrate von 20 GS/s, eine vertikale Auflösung von 8 bit und eine maximale Bandbreite von 1 GHz.

Die Weiterverarbeitung der Oszilloskopdaten sowie die Ansteuerung der gesamten Ap-

paratur und Synchronisation mit der Datenerfassung wird mit Labview durchgeführt.

3.4 Gesamtaufbau der Multiphotonenexperimente

Der Gesamtaufbau der Multiphotonenexperimente besteht aus einem Ionisationslaser, der Modulation der Lichtpolarisation und dem Flugzeitmassenspektrometer. Je nach Experiment werden diese Komponenten unterschiedlich miteinander kombiniert.

3.4.1 Einfarbexperimente

In Abbildung 12 ist der Gesamtaufbau eines Einfarbionisationsexperiments dargestellt. Die vom Laser (in Abbildung 12 mit (1) gekennzeichnet) emittierte Strahlung wird über dichroitische 45°-Spiegel (2) in die Ionenoptik des Massenspektrometers geführt. Im Strahlengang befindet sich ein $\lambda/2$ -Rhombus (3), der in Kombination mit einem Polarisator (4) eine Leistungsregulation der Laserstrahlintensität ermöglicht. Alternativ zu (3) kann ein Polarisationsstrahlteilerwürfel verwendet werden. Zugleich garantiert der Polarisator (4), dass nur linear polarisiertes Licht auf das $\lambda/4$ -Plättchen (5) trifft. Mit einer bikonvexen Linse (6) mit einer Brennweite von 15 cm wird der Laserstrahl in die Ionenoptik des Massenspektrometers fokussiert. Nach der Apparatur kann die Laserpulsleistung simultan zur Messung im Massenspektrometer mit einem Leistungsmessgerät (7) erfasst werden. Alternativ wird der Laserstrahl mit einem Beam Dump geblockt.

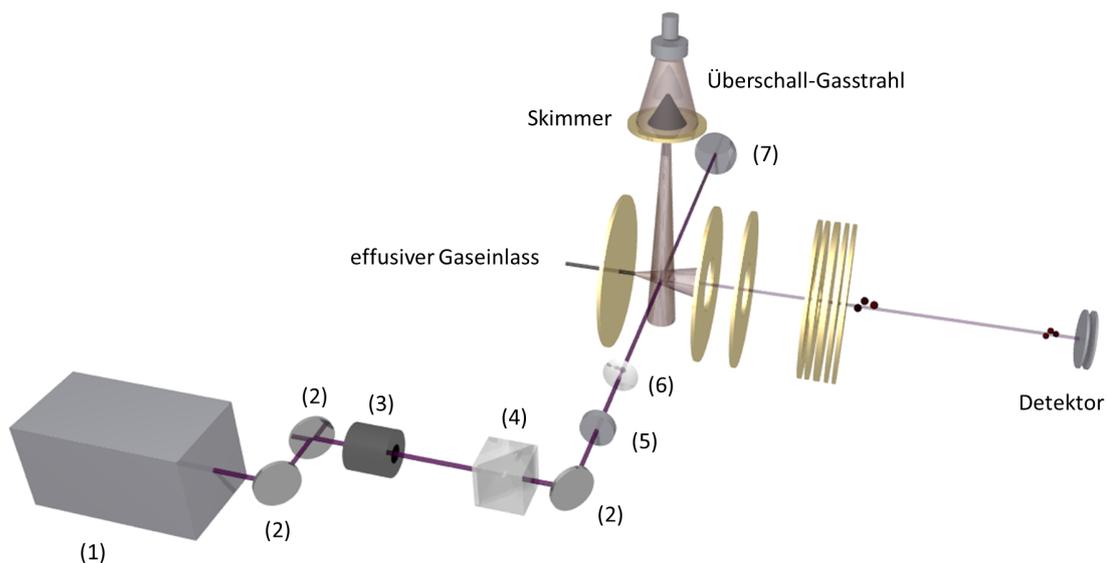


Abbildung 12: Apparativer Gesamtaufbau eines Einfarbexperimentes

Der Aufbau des Einfarbexperimentes wurde verwendet, um durch Multiphotonenionisation erzeugte Wellenlängenspektren aufzunehmen oder Zirkulardichroismus-Messungen

an chiralen Substanzen durchzuführen. Alle Messungen basieren jeweils auf der Aufnahme von Massenspektren mit variierenden Parametern. Veränderbare Versuchsgrößen sind beispielsweise die Laserwellenlänge, die Laserenergie, die Polarisation des Lasers oder die Probensubstanz.

Für die Aufnahme eines Absorptionsspektrums wird die Laserwellenlänge durchgestimmt und der Ionenstrom eines ausgewählten Massesignals im Massenspektrometer in Abhängigkeit von der Wellenlänge gemessen. Alle Wellenlängenspektren werden mit linearer Laserpolarisation aufgenommen. Dazu wird das Verzögerungsplättchen im Einstrahlexperiment in Abbildung 12 aus dem Strahlengang entfernt. Der restliche Aufbau ist identisch. Für Zirkulardichroismus-Messungen wird die Laserwellenlänge auf eine Absorptionsbande eingestellt, durch Drehung des $\lambda/4$ -Plättchens die zirkulare Polarisation erzeugt und jeweils die Signalintensität im Massenspektrum gemessen.

3.4.2 Zweifarbexperimente

Im Falle der Zweifarbexperimente wird der Aufbau des Einfarbexperiments um einen weiteren Laser ergänzt (siehe Abbildung 13, Element (11)). Die beiden Laserstrahlen werden dabei in gegenläufiger Richtung in das Massenspektrometer eingekoppelt. Dieser zweite Laserstrahl hat eine Wellenlänge von 213 nm und wird ebenfalls über dichroitische 45°-Spiegel (9), ein Strahlteilerwürfel oder ein Brewster-Fenster (10) zur Leistungsregulation und eine bikonvexe Linse mit einer Brennweite von 15 cm (8) in die Ionenoptik des Flugzeitmassenspektrometers fokussiert.

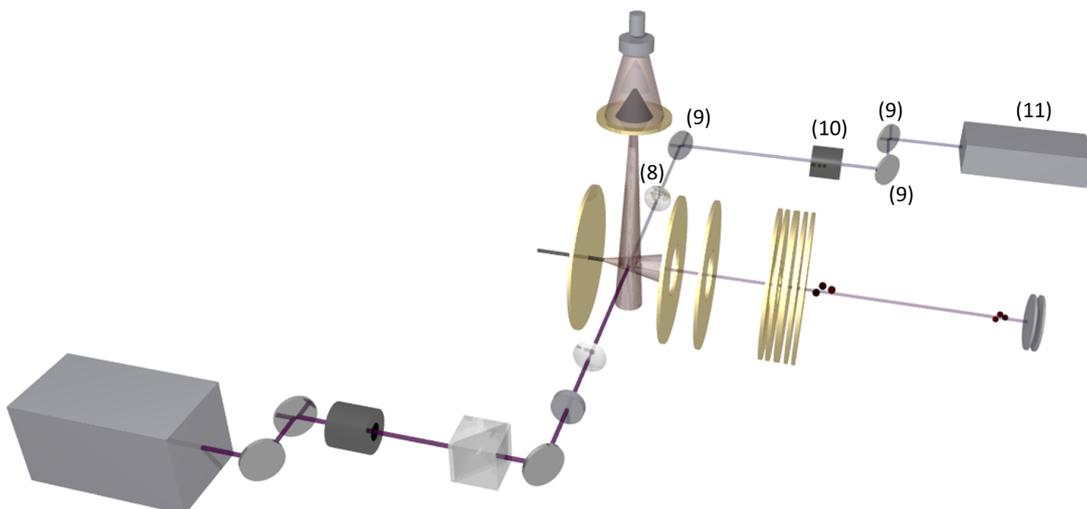


Abbildung 13: Apparativer Gesamtaufbau eines Zweifarbexperiments

Um ein Zweifarbsignal im Massenspektrum zu erhalten, muss sowohl eine räumliche Überlagerung als auch ein zeitlicher Überlapp der Laserstrahlen am Ionisationsort ge-

währleistet sein. Die räumliche Überlagerung wird durch eine geeignete Justage der Laserstrahlen erreicht, während die zeitliche Abstimmung mit Delaygeneratoren und mit Hilfe von Photodioden sichergestellt wird.

Im Aufbau des Zweistrahlexperiments bilden die Linse des ersten und zweiten Laserstrahls ein Teleskop. Bei der Justage gilt es daher besonders darauf zu achten, dass die beiden Linsen im Abstand gemäß der Summe ihrer Brennweiten zueinander positioniert werden, so dass kein weiterer Brennpunkt im Strahlengang außerhalb des Teleskops entsteht. Würde die Lage eines Fokuspunktes mit der Position einer Optik zusammentreffen, so können Defekte in den verwendeten Optiken entstehen. Aufgrund der beiden unterschiedlichen Wellenlängen von Anregungs- und Ionisationslaser (ca. 324 nm und 213 nm) und damit unterschiedlichen Brechungsindizes für beide Strahlen, ist es nicht möglich das Teleskop für beide Wellenlängen optimal auszurichten. Insbesondere für den Strahlengang des 213 nm-Laserstrahls ist der Abstand der Teleskoplinsen jedoch von großer Wichtigkeit, da diese Wellenlänge von den dichroitischen Spiegeln im Strahlengang des ersten Lasers total reflektiert wird. Bei sehr guter in-line Justage der beiden Laserstrahlen tritt so der 213 nm-Laserstrahl durch alle Optiken bis hin zum Farbstofflaser und wird erst dort in der Pellin-Broca-Separationseinheit der Verdopplereinheit des Farbstofflasers geblockt. Die Wellenlängen des Farbstofflasers werden dagegen von den dichroitischen 213 nm-Spiegeln nicht reflektiert. Daher wurde die Linse zur Fokussierung des Farbstofflasers jeweils auf die Ionisationsposition im Überschall ausgerichtet und die Linse des Ionisationslasers auf diese so angepasst, dass ein Fokuspunkt im 213 nm-Strahlengang außerhalb des Teleskops ausgeschlossen wurde.

Wie auch im Einfarbbexperiment werden im Zweifarbbexperiment Absorptionsmessungen und Zirkulardichroismus-Messungen durchgeführt. Bei den Wellenlängenspektren wird der Farbstofflaser durchgestimmt, wobei der zweite Laser festfrequent ist. Bei den Experimenten zum Zirkulardichroismus wird der Laserstrahl aus dem Farbstofflaser zirkular polarisiert. In Absorptionsmessungen ist dieser linear polarisiert. Die Polarisation des 213 nm-Lasers ist in allen Experimenten stets linear.

3.4.3 Zeitliche Abstimmung

Bei Verwendung des Überschallstrahls als Probeneinlasssystem muss, wie bereits erwähnt, die zeitliche Abfolge der einzelnen apparativen Komponenten sehr genau aufeinander abgestimmt sein, um verlässliche Messungen zu gewährleisten.

Das gesamte Experiment wird mit der Frequenz des verwendeten Ionisationslasers betrieben, d.h. bei Verwendung des Scanmate-Farbstofflasers mit 20 Hz und ansonsten mit 30 Hz. Diese Frequenz wird mit einem digitalen Pulsgenerator, Modell DG535

von Stanford Research Systems, erzeugt. Für die Synchronisation der anderen apparativen Komponenten werden von der hauseigenen Elektronikwerkstatt gebaute digitale Delaygeneratoren verwendet. Alle verwendeten Generatoren liefern TTL-Pulse mit Anstiegszeiten kleiner als 1 ns.

Als Startpunkt des gesamten Experiments dient der Triggerpuls aus dem Pulsgenerator an den Treiber des General Valve zum Öffnen des Ventils. Im Anschluss daran werden in einem zeitlichen Abstand dazu Blitzlampe und Pockelszelle des Anregungslasers über Triggerpulse angesprochen. Der zeitliche Versatz zwischen Blitzlampe und Pockelszelle ist dabei eine laserabhängige Größe und ist somit stets unveränderbar. Um die verstrichene Zeit zwischen Ventilöffnung und Laserionisation zu verändern, beispielsweise um Ionen aus unterschiedlichen Bereichen des Überschallgaspulses zu untersuchen, muss also der Delay zwischen Ventil und Blitzlampe des Lasers variiert werden. Wie zu erwarten, ist diese Zeit essentiell für die Durchführung des gesamten Experiments.

Im Falle eines Zweifarboxperiments werden die Triggerpulse für Blitzlampe und Pockelszelle des Ionisationslasers in ähnlicher Weise über die Delaygeneratoren angepasst. Dabei gilt es darauf zu achten, dass der zeitliche Überlapp zwischen Anregungs- und Ionisationslaser gegeben ist.

Der Zeitpunkt der Laseremission des Anregungslasers wird mit einer schnellen Photodiode gemessen und dient als Startpunkt für die Flugzeitmessung der Ionen im Massenspektrometer und damit als Triggerpuls für die Datenerfassung mit dem Oszilloskop.

3.5 Untersuchte Moleküle

Hinsichtlich der geplanten Zirkulardichroismus-Messungen im Überschallstrahl bestand besonderes Interesse an R-(+)-3-Methylcyclopentanon. Aus Ein- und Zweifarboxperimenten der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie im Effusivstrahl ist bekannt, dass diese Verbindung im Wellenlängenbereich um 324 nm besonders große Anisotropiefaktoren aufweist. Um systematische Fehler in der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie zu kompensieren, kann eine achirale Referenzsubstanz eingesetzt werden (vgl. Kapitel 2.6.3). Optimale Ergebnisse werden dabei erzielt, wenn Analyt und Referenzverbindung sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften maximal ähnlich sind. Dies trifft beispielsweise auf Isotopomere zu. Ein Isotopomer zu 3-Methylcyclopentanon ist das d_4 -3-Methylcyclopentanon. Aufgrund der schmalen Absorptionsbanden im Überschallstrahl ist jedoch die Wahrscheinlichkeit für eine überlappende Absorptionsbande von Referenz und Analyt relativ gering. Daher wurden auch Cyclopentanon und d_4 -Cyclopentanon in die Überlegungen miteinbezogen. Durch die - abgesehen von der Methylgruppe - identische chemische Struktur und damit relativ ähnlichen Absorptionseigenschaften kommen auch diese beiden Verbindungen als nahezu optimale

Referenzverbindungen für CD-Messungen in Frage.

Substanzen, die daher im Rahmen der Einfarbexperimente vermessen wurden, sind die cyclischen Ketone Cyclopentanon, d_4 -Cyclopentanon, 3-Methylcyclopentanon, d_4 -3-Methylcyclopentanon und R-(+)-3-Methylcyclopentanon (siehe Abbildung 14). Die vierfach deuterierten Verbindungen wurden durch Deuteriumaustausch aus den nicht deuterierten Ketonen synthetisiert. Die Synthesevorschriften sind im Anhang in Kapitel 11.1 auf Seite 149ff aufgeführt.

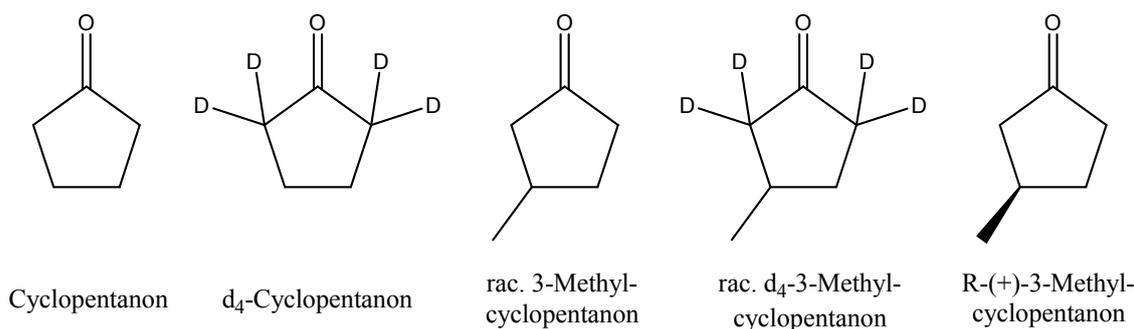


Abbildung 14: verwendete cyclische Ketone

Alle diese erwähnten cyclischen Ketone können im Wellenlängenbereich um 320 nm über den (1+1+1)-REMPI-Prozess ionisiert werden (siehe Abbildung 5). Dabei ist der erste resonante Zwischenzustand das π^* -Orbital. Der zweite Zwischenzustand ist ein $3d$ -Rydbergorbital.

Wird der Weg der Zweifarbionisation der zyclischen Ketone gewählt, so findet anstatt eines (1+1+1)-REMPI-Prozesses ein (1+1')-Prozess stand. Der erste resonante Zwischenzustand ist weiterhin das π^* -Orbital, jedoch erfolgt durch die Absorption des zweiten Photons mit der Wellenlänge 213 nm bereits die Ionisation des Ketons (siehe Abbildung 5). Der Energieeintrag in das Molekül durch die Absorption der beiden Photonen reicht dabei nur bis knapp über die Ionisationsschwelle. Dadurch ist das entstehende Ion im Vergleich zu Einfarbexperimenten energetisch weniger stark angeregt. Dies resultiert in einer geringeren Fragmentierung der Ionen im Massenspektrum.

Einfarbexperimente wurden auch verwendet, um erste Experimente zur Erzeugung von molekularen Clustern von Toluol und 1-(S)-Phenylethanol durchzuführen. Für Toluol wurde das Einfarbexperiment mit einer Ionisationswellenlänge von 266 nm (4. Harmonische Nd:YAG-Laser) durchgeführt. Die Ionisation des Toluols erfolgt bei dieser Wellenlänge über einen (1+1)-REMPI-Prozess [Car08]. 1-Phenylethanol absorbiert aufgrund der Substruktur des Benzolrings ebenfalls in diesem Wellenlängenbereich. Da hier aber auch Absorptionsspektren von Interesse waren, kam der Scanmate 2C Farbstofflaser mit dem Laserfarbstoff Coumarin 153 zum Einsatz. Auch hier liegt der Ionisation ein (1+1)-REMPI-Prozess zu Grunde [GG00]. Benzol wurde verwendet, um die Ro-

tationstemperatur der durch den Überschallstrahl erzeugten Moleküle zu untersuchen. Hier kam sowohl der Scanmate 2C Farbstofflaser als auch der Pulsare Farbstofflaser im Wellenlängenbereich um 259 nm jeweils mit Coumarin 307 als Farbstoff zum Einsatz. Ebenso wie bei den beiden anderen aromatischen Verbindungen verläuft die Ionisation über einen (1+1)-REMPI-Prozess [Boe78]. Eine Übersicht über die im Wellenlängenbereich um 266 nm mit einem (1+1)-Prozess leicht ionisierbaren aromatischen Moleküle ist in Abbildung 15 dargestellt.

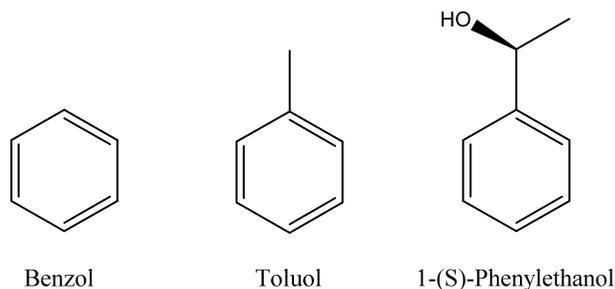


Abbildung 15: verwendete Verbindungen mit einer aromatischen Substruktur

4 Charakterisierung des Überschallstrahls

Da die apparative Kombination aus Überschallstrahl und Flugzeitmassenspektrometer neu aufgebaut wurde, wurde in ersten Experimenten der Überschallstrahl charakterisiert. Als erstes wurde untersucht welchen Einfluss Vordruck, Ventilhub und Öffnungszeit des General Valve auf den Überschallstrahl haben.

Ein wichtiger Aspekt hinsichtlich der geplanten Zirkulardichroismus-Messungen ist die räumliche Verteilung der Moleküle orthogonal zur Expansionsrichtung der Überschallstrahls. Für das Konzept der twinpeak-Messung muss eine Ionisation an zwei räumlich gegeneinander versetzten Positionen innerhalb der Ionenoptik des Massenspektrometers möglich sein. Zusätzlich sollte die Konzentration des Analyten an diesen beiden Stellen annähernd gleich groß sein.

Von besonderem Interesse ist die Frage nach der Kühlungseffizienz der molekularen Freiheitsgrade, d.h. welche Rotationstemperaturen können im verwendeten Überschallstrahl erreicht werden.

4.1 Zeitlicher Verlauf des expandierten Strahls

Um den zeitlichen Verlauf des expandierten Gaspulses in Expansionsrichtung zu untersuchen, wird die Signalintensität im Massenspektrum in Abhängigkeit des Delays zwischen Ventilöffnung und Laserionisation gemessen. Die Signalintensität im Massenspektrum ist dabei ein Maß für die Molekülkonzentration am Ionisationsort. Da der Analyt homogen im expandierten Gaspuls verteilt ist, ist die Messung repräsentativ für die gesamte Expansion.

Alternativ zum Delay zwischen Ventilöffnung und Ionisationszeitpunkt könnte auch der Abstand zwischen Ventil und Ionisationsort variiert werden. Dabei ist ein kleinerer Abstand zwischen Gaseinlass und Ionisationsort gleichbedeutend mit einer schnelleren Abfolge von Ventilöffnung und Ionisation. Moleküle die dabei ionisiert werden, stammen aus frühen Bereichen des Gaspulses. Durch Erhöhung der Wartezeit zwischen Gaseinlass und Ionisation können dementsprechend spätere Bereiche des Gaspulses betrachtet werden.

Bei einer Laserwellenlänge von 266 nm wurden verschiedene Vordrücke des Trägergases Argon versetzt mit Toluol, mehrere Ventilhübe und unterschiedliche Öffnungsdauern des Ventils untersucht. Die Suche nach den optimalen Einstellungen des Ventils stellt einen iterativen Prozess dar, da sich die Parameter gegenseitig beeinflussen. Es gilt bei den diversen Kombinationsmöglichkeiten stets zu beachten, dass der Gasballast für die Pumpen an der Expansionskammer nicht zu groß wird. Exemplarisch ist in Abbildung

16 die Signalintensität in Abhängigkeit von der Delayzeit bei einem Argon-Vordruck von 1 bar, einem Hub von 350 V und einer Ventilöffnung von 160 μs dargestellt.

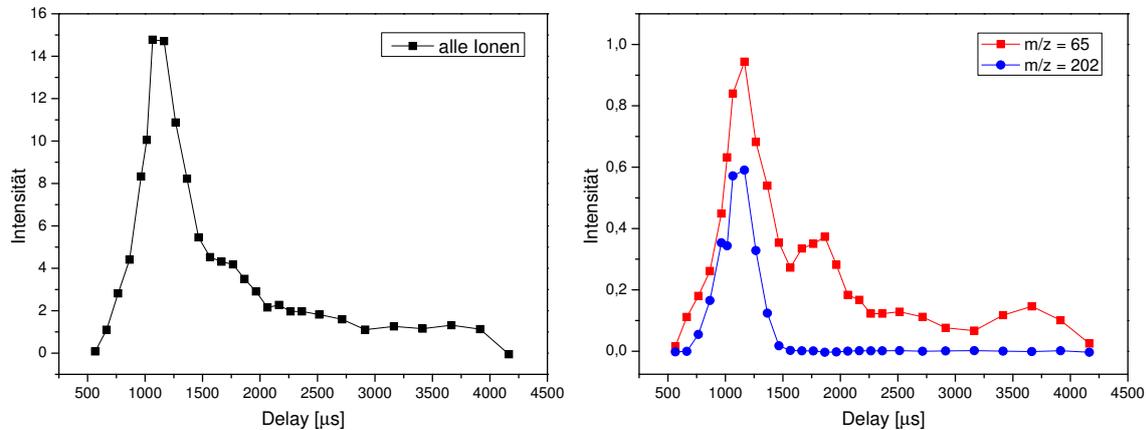


Abbildung 16: Ionenzahl in Abhängigkeit vom Delay zwischen Ventilöffnung und Laserionisation: Integral über alle Massen im Massenspektrum (links) und über Fragment mit Masse 65 und molekulare Cluster mit Masse 202 (rechts)

Im Vergleich zwischen dem Intensitätsverlauf aller Ionen (linker Graph), d.h. hier wurde über das gesamte Massenspektrum integriert, zu den Fragmenten (rechter Graph) sind nur marginale Unterschiede zu erkennen. Nach dem Öffnen des Ventils erfolgt ein kontinuierlicher Anstieg der Ionenzahl bis zum Erreichen des Maximums. Danach sinkt die Intensität über einen längeren Zeitraum kontinuierlich ab, wobei drei weniger intensive Zwischenmaxima bei 1750 μs , 2500 μs und 3700 μs beobachtet werden können. Diese Zwischenmaxima werden durch Druckstöße hervorgerufen, die aufgrund eines Rückpralleffektes beim Schließen des Ventils entstehen. Insgesamt zeigt sich also eine deutliche zeitliche Ausbreitung des Gaspulses im Vergleich zur elektrischen Öffnungszeit des Ventils von 160 μs . Die elektrische Öffnungszeit entspricht dabei der Pulslänge des am Ventil anliegenden Triggerpulses, der das Öffnen und Schließen des Ventils initiiert.

Der Verlauf der molekularen Cluster unterscheidet sich dagegen deutlich von dem der Fragmente. Cluster mit einem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von 202 entsprechen einer Verbindung aus zwei Toluolmolekülen mit einem Wassermolekül. Die deutlich erkennbare Bildung von molekularen Clustern, wenn auch im Verhältnis zur Gesamtionenzahl in eher geringem Anteil, lässt bereits auf eine gewisse Kühlungseffizienz des Überschallstrahls schließen, da molekulare Cluster nur in sehr gut gekühlten Bereichen eines Überschallstrahls gebildet werden. Eine weitere Bedingung für die Bildung von Clustern ist das Vorhandensein einer gewissen Teilchendichte, da für die Bildung von Clustern Dreier- bzw. Zweierstöße nötig sind. Bei Delays größer als 1500 μs werden immer noch Molekülonen aber keine molekulare Cluster mehr beobachtet. In diesen späten Bereichen des Überschallstrahls ist sowohl die Teilchendichte zu gering als auch die erreichte Rotationstemperatur zu hoch, um eine Clusterbildung zu ermöglichen. Zu

berücksichtigen ist auch, dass die beobachteten Intensitäten von Clustern und Molekülen oder Fragmenten auch durch unterschiedlich große Absorptionskoeffizienten beeinflusst werden können. Die Lage der Absorptionsbanden von Molekül und Clustern sind üblicherweise leicht gegeneinander verschoben. Die Übereinstimmung in der Lage des Intensitätsmaximum von Clustern und Fragmenten in Abbildung 16 zeigt außerdem, dass eine Signaloptimierung auf Intensität im Massenspektrum zugleich einer Optimierung der Anzahl an molekularen Clustern entsprechen sollte.

Im Allgemeinen wird eine relativ starke zeitliche Verbreiterung des Gaspulses im Vergleich zur elektrischen Öffnungszeit des Ventils beobachtet. Außerdem zeigte sich, dass ein höherer Vordruck, ein mittlerer bis hoher Hub und dafür eher kurze Ventilöffnungszeiten am erfolgversprechendsten für die Entstehung eines sehr guten Überschallstrahls sind. Bei kurzen starken Pulsen kommt zudem das bessere Verhältnis zwischen eingespeister Gasmenge und Ionisationsvolumen zum Tragen. Auch die Kühlwirkung des Überschallstrahls sollte bei einer höheren Trägergasdichte, d.h. bei höheren Vordrücken und damit mehr Stößen innerhalb der Expansion, besser sein. Bei einer Erhöhung des Vordrucks muss eine Verringerung der Delayzeiten zwischen Ventilöffnung und Laserionisation berücksichtigt werden.

4.2 Variation der Ionisationsposition

Nachdem bekannt ist, wie sich der Gaspuls in Translationsrichtung der Moleküle ausbreitet, stellt sich unmittelbar die Frage wie die Verteilung senkrecht dazu und damit in Richtung der Beschleunigungsachse im Massenspektrometer aussieht. Die Moleküle mit den größten Geschwindigkeitskomponenten senkrecht zur Ausbreitungsrichtung gelangen aufgrund des Skimmers gar nicht erst in die Kammer des Flugzeitmassenspektrometers. Aber auch die Teilchen, die den Skimmer passieren, driften mit zunehmender Flugzeit aufgrund der kegelförmigen Expansion des Gasstrahls am Ventilausgang von der idealen Flugbahn weiter nach außen.

Um die räumliche Verteilung nach dem Skimmer zu überprüfen, wird die fokussierende Linse vor dem Eintrittsfenster des Massenspektrometers mit einem Verschiebetisch parallel zur Achse des Massenspektrometers und senkrecht zum Laserstrahl verschoben und die Signalintensität der Toluolionen im Massenspektrometer registriert. Da ein zur Linsenachse parallel einfallender Laserstrahl immer auf die Linsenachse fokussiert wird, entspricht die Größe der Verschiebung der Linse genau der Größe der Verschiebung des Ionisationsortes in der Ionenoptik des Massenspektrometers.

Abbildung 17 zeigt die räumliche Verteilung der Moleküle im Überschallstrahl bei identischen Ventilparametern wie Abbildung 16, das heißt bei 1 bar, 350 V und 160 μ s. Als zeitliche Verzögerung zwischen Ventilöffnung und Laserionisation wurde der Delay mit

der größten Signalintensität, d.h. circa 1, 17 ms, gewählt. Die mit 0 mm gekennzeichnete Ionisationsposition in der Grafik entspricht dabei einem Durchgang des Laserstrahls zentral unter dem Skimmer und annähernd mittig im ersten Beschleunigungsfeld der Ionenoptik des Massenspektrometers. Ein negatives Vorzeichen entspricht der Verschiebung der Linse in Richtung Repeller, ein positives Vorzeichen dementsprechend in Richtung erster Abzugsblende.

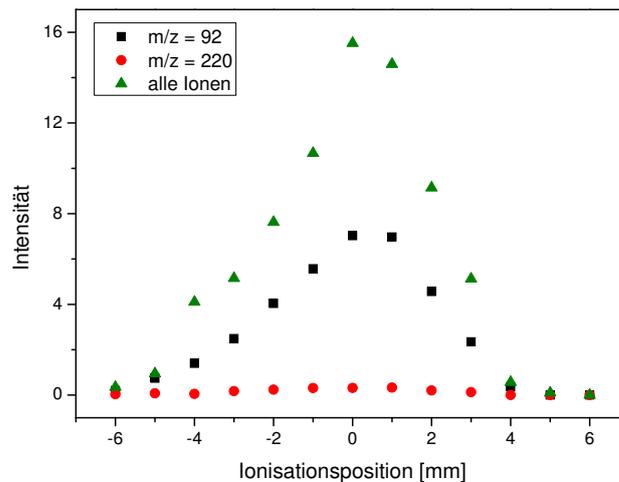


Abbildung 17: räumliche Verteilung der Moleküle im Überschallstrahl nach dem Skimmer orthogonal zur Überschallexpansion

Dargestellt ist die Signalintensität aller Ionen, der Molekülionen und wiederum ein Clusterkation bestehend aus zwei Toluolmolekülen und zwei Wassermolekülen. In diesem Fall ist ein Intensitätsverlauf repräsentativ für alle Ionen. Die erhaltene Verteilung ist annähernd symmetrisch um die Mittelposition. Zusätzlich zeigt sich, dass die Intensität rasch mit Verlassen der zentralen Ionisationsposition abnimmt.

Diese räumliche Verteilung der Moleküle erschwert bzw. ermöglicht keine sinnvolle Anwendung der twinpeak-Methode in diesem experimentellen Aufbau. Das Prinzip der twinpeak-Methode ist die Erzeugung von zwei zeitlich geringfügig gegeneinander verschobenen Massenspektren durch einen räumlich leicht versetzten Ionisationsort entlang der Achse des Massenspektrometers. Durch die Verwendung des Überschallstrahls sind die erreichbaren Ionenzahlen bereits limitiert und im Vergleich zu einem Effusivstrahl verhältnismäßig klein (siehe Kapitel 2.1.4). Ein zusätzlicher Verzicht auf Ionen durch Ionisation in Randbereichen des Überschallstrahls mit sehr geringerer Gasdichte ist daher nicht sinnvoll, da sich dies zusätzlich negativ auf die Ionenstatistik auswirkt. Daher wurde auf die Anwendung der twinpeak-Methode bei Zirkulardichroismus-Messungen in dem vorliegenden experimentellen Aufbau verzichtet.

4.3 Bestimmung der Rotationstemperatur

Wie bereits erwähnt, können Moleküle durch Verwendung eines Überschallstrahls in ihren Schwingungsfreiheitsgraden und vor allem in ihren Rotationsfreiheitsgraden sehr effektiv gekühlt werden (vgl. Kapitel 2.1). Anzumerken ist jedoch, dass bei der Kühlung von Molekülen im Überschallstrahl kein thermisches Gleichgewicht zwischen den unterschiedlichen Freiheitsgrade von Rotation, Vibration und Translation herrscht. Dadurch können sich die vorliegenden Temperaturen von Rotation, Vibration und Translation durchaus unterscheiden. Vor allem die Vibrationstemperatur ist stark von den Schwingungsfrequenzen und damit auch von der Molekülstruktur abhängig.

Beschränkt man sich auf die Bestimmung der Rotationstemperatur, so besteht die Möglichkeit diese anhand der Rotationsfeinstruktur einzelner Banden im UV-Absorptionsspektrum zu bestimmen. Da die Rotationsfeinstruktur stark von der Besetzung der Rotationsniveaus abhängig ist, kann anhand der Intensität einzelner Rotationslinien auf die Temperatur und damit auf die Kühlungseffizienz des Überschallstrahls geschlossen werden. In diesem Fall wird die Rotationsfeinstruktur der vibronischen 6_0^1 -Bande des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs von Benzol betrachtet.

Eine Auflösung einzelner Rotationslinien im UV-Spektrum, wie in [Rie89] erreicht, ist jedoch nur mit dopplerfreier Spektroskopie möglich. Anstelle einzelner Linien können aber auch die Einhüllenden der Rotationszweige betrachtet werden. Theoretische Berechnungen haben gezeigt, dass sowohl der Abstand von Q- und R-Zweig bei niedrigen Temperaturen als auch die Intensitätsverhältnisse von P-, Q- und R-Zweig stark temperaturabhängig sind [Cal66, Zim95, Haf01]. Durch Vergleich der experimentell gemessenen Bandenstruktur im REMPI-Spektrum mit den theoretisch berechneten Rotationsenvelopen bei verschiedenen Rotationstemperaturen ist somit eine Abschätzung der erzielten Rotationstemperatur T_{rot} möglich.

Abbildung 18 zeigt einige gemessene Rotationsenvelopen von Benzol bei verschiedenen experimentellen Parametern. Parameter, die die Kühlwirkung des Jets beeinflussen, sind der Vordruck von Argon und der Delay zwischen Ventilöffnung und Laserionisation. Die beiden oberen Absorptionsspektren in Abbildung 18 wurden bei einem Vordruck von 1,5 bar und einem Delay von 1200 μs (links) bzw. 840 μs (rechts) aufgenommen. Die beiden unteren Rotationsenvelopen wurden bei 3 bar und 280 μs (links) bzw. 340 μs (rechts) gemessen.

Je nach verwendeten Messbedingungen ist ein deutlicher Unterschied in den Rotationsenvelopen erkennbar. Die im Vergleich mit der Theorie ermittelten Rotationstemperaturen sind in den einzelnen Diagrammen mit angegeben. Es können demnach mit diesem apparativen Aufbau Molekülrotationen sehr effektiv gekühlt werden und Temperaturen von bis zu 5 K erreicht werden. Die bei der minimal erreichbaren Rotati-

onstemperatur zusätzlich auftretende Bande bei 259,17 nm wird durch einen schwach gebundenen Benzol-Argon-Komplex hervorgerufen. Die Rotverschiebung der 6_0^1 -Bande dieses Komplexes gegenüber dem Benzol-Monomer beträgt nur etwa 21 cm^{-1} bzw. 0,14 nm [Web90]. Dies stimmt exakt mit den experimentellen Wellenlängen in Abbildung 18 überein. Bei der REMPI-Anregung zerfällt dieser molekulare Benzol-Argon-Komplex in ein neutrales Argon-Atom und ein Benzol-Kation. Daher wird das Signal des Benzol-Argon-Clusters ebenfalls im Massenspektrum bei der Molekülmasse von Benzol gemessen und erscheint somit im UV-Spektrum des selben Massensignals. Die Entstehung dieses Clusters ist bereits unabhängig von der aus der Rotationsstruktur bestimmten Temperatur ein eindeutiges Anzeichen, dass hier ein sehr gut gekühlter Überschallstrahl vorliegt.

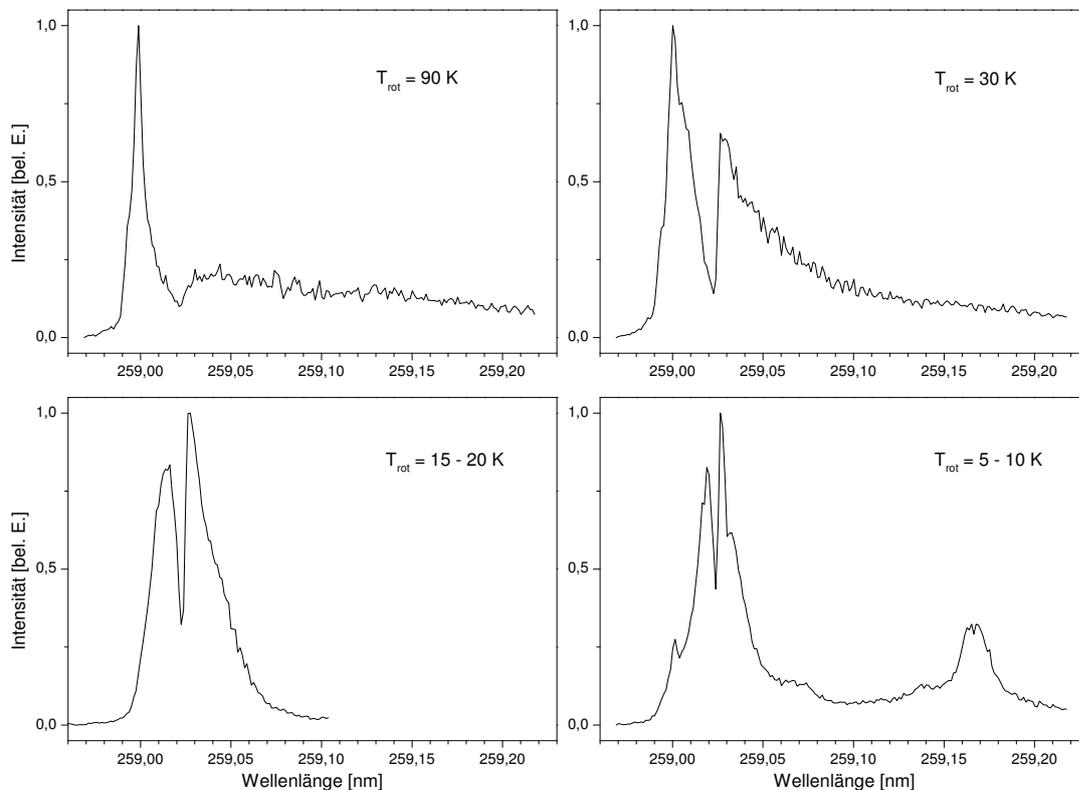


Abbildung 18: Rotationsenvelopen der vibronischen 6_0^1 -Bande von Benzol und daraus bestimmte Rotationstemperaturen; Messparameter siehe Text

Generell wird beobachtet, dass die Rotationstemperatur mit zunehmendem Vordruck von Argon abnimmt. Zudem müssen bei höherem Vordruck kürzere Delays zwischen Öffnen des Ventils und der Laserionisation verwendet werden, um Signale im Massenspektrometer zu erhalten. Des Weiteren zeigt sich deutlich, dass die beobachtete Temperatur vom Delay zwischen Öffnen des Ventils und Laserionisation abhängt und bei den weiteren Experimenten zu berücksichtigen ist.

5 Spektroskopie von Cyclopentanon und Derivaten im Überschallstrahl

Hinsichtlich der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie ist vor allem das R-(+)-3-Methylcyclopentanon aufgrund seiner großen Anisotropiefaktoren im Wellenlängenbereich des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von besonderem Interesse. Da jedoch sowohl die Lage als auch die Art der Schwingungsbanden im Überschallspektrum von 3-Methylcyclopentanon nicht bekannt war, war die Aufnahme eines Wellenlängenspektrums unerlässlich. Die Zuordnung der Absorptionsbanden erfolgte durch den Vergleich mit Spektren von ähnlichen Substanzen, deren Bandenzuordnung bekannt ist. Dafür kommen beispielsweise Cyclopentanon oder d₄-Cyclopentanon in Frage. Von diesen beiden wurden Fluoreszenzspektren im Überschallstrahl von Zhang *et al.* gemessen und durch quantenmechanische Berechnungen eine Zuordnung der Schwingungsbanden durchgeführt [Zha93]. Zudem kann die Funktionsweise der gesamten Apparatur durch den Vergleich von Wellenlängenspektren des Cyclopentanons und d₄-Cyclopentanons mit diesen Literaturspektren überprüft werden.

Ein weiterer Vorteil dieser Verbindungen ist, dass sie in der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie von R-(+)-3-Methylcyclopentanon sehr gut als Referenzsubstanzen geeignet sind. Eine andere, ebenso dafür in Frage kommende Substanz, deren Überschallstrahl-Spektrum aber ebenfalls noch nicht bekannt war, ist das d₄-3-Methylcyclopentanon. In den Spektren von 3-Methylcyclopentanon und d₄-3-Methylcyclopentanon sollten zudem ähnliche Trends, beispielsweise in der Änderung der Schwingungsfrequenzen und in der Bandenintensität, erkennbar sein wie bei Cyclopentanon und d₄-Cyclopentanon.

Von allen vier Verbindungen (Cyclopentanon, d₄-Cyclopentanon, R-(+)-3-Methylcyclopentanon und d₄-3-Methylcyclopentanon; vgl. Abbildung 14) wurden daher Wellenlängenspektren im Überschallstrahl sowohl mit Einfarb- als auch mit Zweifarbionisation gemessen.

5.1 Cyclopentanon

Abbildung 19 zeigt ein Massenspektrum von im Überschall gekühltem Cyclopentanon erzeugt über den (1+1+1)-Ionisationsweg bei der Wellenlänge des rein elektronischen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs bei 30276 cm⁻¹ laut Zuordnung von Zhang *et al.* [Zha93]. Neben dem Molekülionensignal bei Masse 84 ist eine deutliche Fragmentierung sichtbar. Das Molekülion entsteht durch konsekutive Absorption von drei Photonen während zwischenzeitlich das π^* -Orbital und ein Rydbergorbital besetzt wird (vgl. Abbildung 5). Die Entstehung der Fragmente kann auf unterschiedlichsten Wegen ge-

schehen. Beispielsweise können intakte Molekülonen durch die Absorption weiterer Photonen fragmentieren. Zusätzlich kann das Keton aus dem $n\pi^*$ -Zwischenzustand während der Multiphotonenanregung dissoziieren, sogenannte Norrish-Typ I Reaktion [Nor37, Dia01, Søl02]. Dabei erfolgt ein homolytischer Bindungsbruch in α -Position zur Carbonylgruppe. Im Falle der cyclischen Ketone führt dies zu einer Ringöffnung. Werden diese Diradikale durch die Absorption weiterer Photonen ionisiert, so entsteht ein Massesignal auf der Masse des Molekülonen. Diese Ionen können ebenso wie das Molekülon durch erneute Absorption fragmentieren [Boe90]. Die weiterführende Absorption von Ionen wird gerade in der Multiphotonenionisation, bei der mit hohen Leistungsdichten gearbeitet wird, begünstigt. Auffällig ist bei Masse 56 zu längeren Flugzeiten hin ein exponentieller Abfall des Massepeaks. Dies deutet auf einen metastabilen Zerfall innerhalb der Beschleunigungsstrecke des Massenspektrometers hin [Küh83].

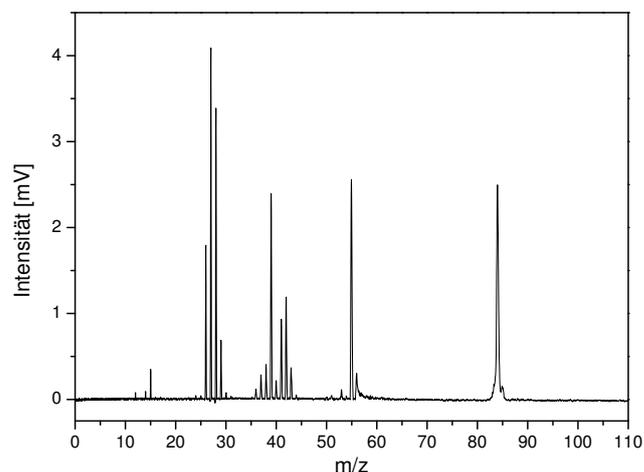


Abbildung 19: Massenspektrum von Cyclopentanon im Überschallstrahl beim 0-0-Übergang

Wird die integrierte Signalintensität des Molekülonensignals im Massenspektrum in Abhängigkeit von der Ionisationswellenlänge gemessen, dann ergibt sich das in Abbildung 20 dargestellte Wellenlängenspektrum von im Überschallstrahl gekühltem Cyclopentanon. Alle angegebenen Wellenlängen bzw. Wellenzahlen sind vakuumkorrigiert und weisen eine Genauigkeit von $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ auf. Für die Vakuumkorrektur wurde im ersten Schritt eine Frequenzkalibrierung des Farbstofflasers mit einem Wellenlängenmessgerät der Firma Coherent, Modell WaveMaster, durchgeführt. Anschließend wurden die Wellenlängen mit Hilfe der korrigierten Fassung der aktualisierten Edlén-Gleichung vakuumkorrigiert [Bir93, Bir94].

Das so erhaltene Spektrum in Abbildung 20 zeigt auf den ersten Blick eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Literaturspektrum von Zhang *et al.* [Zha93]. Allerdings zeigt sich bei genauerer Betrachtung eine Diskrepanz von bis zu fünf Wellenzahlen in der Lage der Schwingungsbanden, so dass die durchgeführte Wellenlängenkorrektur auf ihre Richtigkeit hin überprüft wurde.

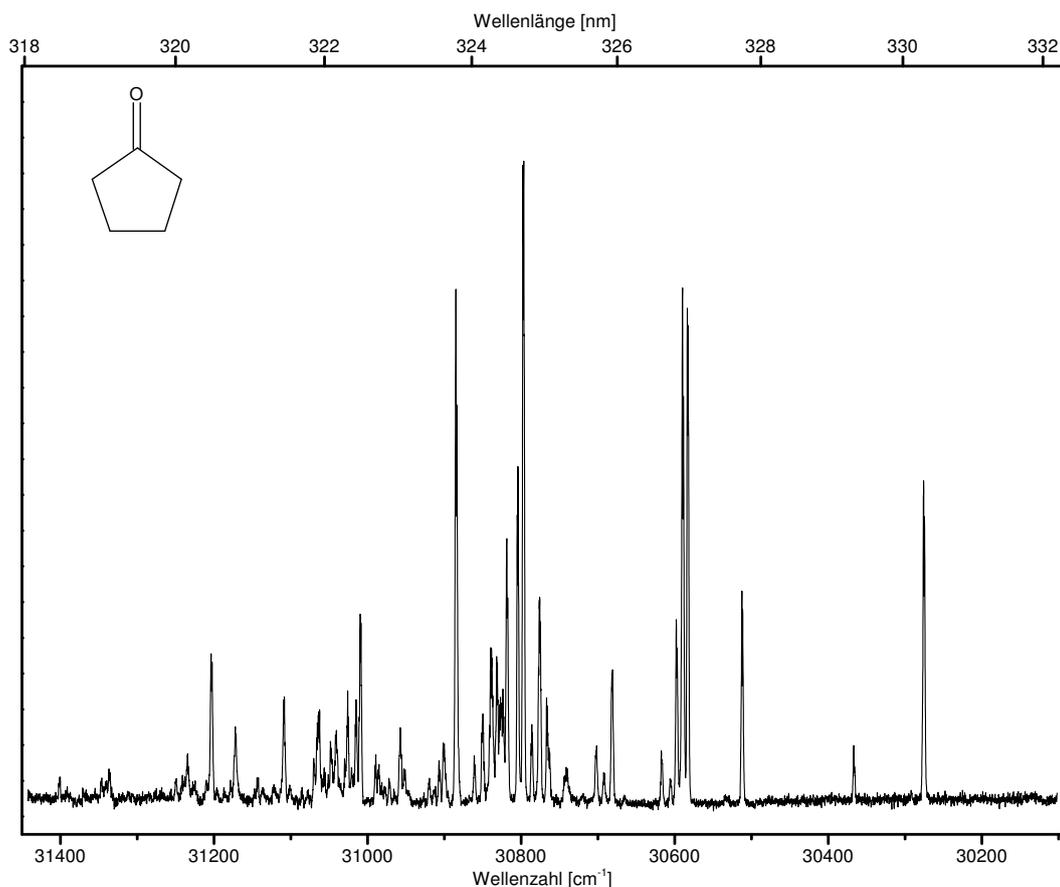


Abbildung 20: Wellenlängenspektrum des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von Cyclopentanon mit $(1+1+1)$ -Ionisation im Bereich $31450 - 30100 \text{ cm}^{-1}$

Eine gängige Methode zur Frequenzkalibrierung für den sichtbaren und nahen-Infrarotbereich, die auch hier zum Einsatz kam, ist die Verwendung des $B - X$ -Übergangs im Iodmolekül [Sal05]. Die Absorptionslinien des Iodmoleküls in diesem Wellenlängenbereich sind im sogenannten Iodatlas von Gerstenkorn und Luc tabelliert [Ger78]. Anstelle der Absorption wurde die Fluoreszenz der Iodmoleküle gemessen. Dafür wurde der Laserstrahl durch eine unter Vakuum stehende Gasmesszelle, deren Atmosphäre mit Ioddampf gesättigt ist, gelenkt und die Fluoreszenzintensität auf Höhe der Zellenmitte senkrecht zum transmittierenden Laserstrahl mit einem Photomultiplier gemessen. Abbildung 21 zeigt einen Ausschnitt des gemessenen Fluoreszenzspektrums in rot und das gefaltete Linienspektrum des Iodatlas in schwarz. Um einen besseren Vergleich zwischen dem theoretischen Linienspektrum des Iods mit dem experimentellen Iodspektrum zu erhalten, wurde das Iodatlas-Spektrum mit einer Bandbreite von $0,1 \text{ cm}^{-1}$ gefaltet.

Es ist eine exzellente Übereinstimmung in der Bandenlage zwischen beiden Iodspektren zu erkennen. Die Intensitätsunterschiede können durch die unterschiedlichen Spektroskopiemethoden (Absorption und Fluoreszenz) erklärt werden und sind hinsichtlich der Frequenzkalibrierung nicht relevant. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die hier angegebenen, vakuumkorrigierten Wellenzahlen korrekt sind.

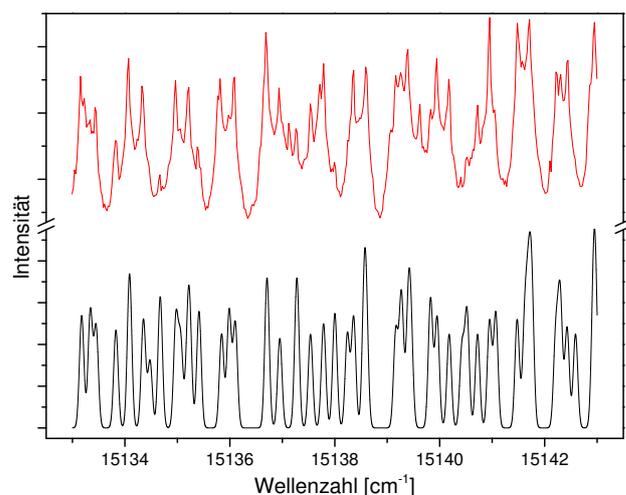


Abbildung 21: Ausschnitt des gemessenen Iodspektrums (rot) im Vergleich zum gefalteten Linienspektrum von Iod (schwarz)

Cyclopentanon gehört zur Klasse der symmetrisch substituierten Ketone. Durch die verdrillte Struktur des Rings ist die Molekülgeometrie allerdings nicht planar. Die Achse der Verdrillung verläuft durch die Carbonylgruppe. In der energieärmsten Konformation des ersten elektronisch angeregten Zustandes S_1 ist zusätzlich die Carbonylgruppe aus der Ebene der beiden benachbarten Kohlenstoffatome ausgelenkt. Daraus resultieren Symmetrien C_2 bzw. C_1 für den elektronischen Grundzustand S_0 bzw. für den ersten elektronisch angeregten Zustand S_1 . In erster Näherung führt jedoch eine Einordnung in die Punktgruppe C_{2v} und die Verwendung der damit verbundenen Auswahlregeln der Absorption zu zufriedenstellenden Ergebnissen, um das Wellenlängenspektrum von Cyclopentanon zu erklären [HL70a, HL70b, Zha93]. Die Substanzklasse der Ketone in Kombination mit dieser Punktgruppe wurde hinsichtlich der Absorptionseigenschaften der niederenergetischsten Übergänge in Kapitel 2.4 diskutiert. Durch die erniedrigte Symmetrie im Cyclopentanon ist der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang nicht strikt verboten, jedoch deutlich schwächer als ein elektrisch Dipol erlaubter Übergang. In Kombination mit geeigneten Schwingungen kann der Übergang zusätzlich deutlich an Intensität gewinnen. Als induzierende Moden kommen Schwingungen mit der Symmetrie a_2 , b_1 und b_2 in Betracht (vgl. Kapitel 2.4).

Abbildung 22 zeigt die wichtigsten der insgesamt 36 Normalschwingungen des Cyclopentanons, während in Tabelle 2 die Symmetrien und Schwingungsfrequenzen dieser Moden angegeben sind. Die Schwingungen aus Abbildung 22 können in Schwingungen des Carbonylchromophors (CO-stretch ν_3 , CO out-of-plane wagging ν_{25} und CO in-plane wagging ν_{36}) und in Moden des Ringsystems (ring angle bending ν_{11} , ring twisting ν_{18} und ring bending ν_{26}) unterteilt werden. Die Frequenzen der verschiedenen Schwingungen ändern sich dabei unterschiedlich stark zwischen Grundzustand S_0 und angeregtem Zustand S_1 (vgl. Tabelle 2) [Zha93]. Die aus der Molekülebene ragenden Gerüstschwingungen ring twisting ν_{18} und ring bending ν_{26} erfahren nur eine gerin-

ge Änderung, da die Potentialenergiehyperflächen dieser Moden in beiden Zuständen sehr ähnlich sind. Aus der Abnahme des π -Bindungscharakters im angeregten Zustand resultiert eine große Änderung der Frequenzen von CO-stretch ν_3 und CO *in-plane* wagging ν_{36} . Zusätzlich nimmt die Frequenz von ring angle bending ν_{11} ab, da die Kraftkonstante dieser Schwingung am Carbonyl-Kohlenstoffatom kleiner wird. Auch die CO *out-of-plane* wagging-Mode ν_{25} besitzt eine viel geringere Schwingungsfrequenz im angeregten Zustand.

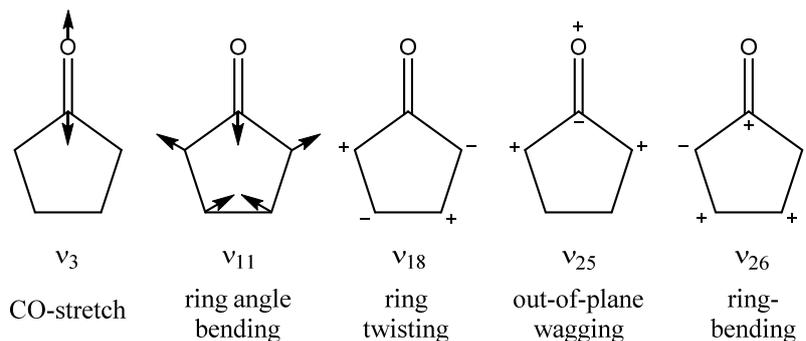


Abbildung 22: verschiedene Schwingungsmoden von Cyclopentanon nach [Zha93]

Tabelle 2: Symmetrien und Frequenzen in cm^{-1} der wichtigsten Schwingungen des d_0 - und d_4 -Cyclopentanons im Grundzustand und ersten angeregten Zustand [HL70a, Zha93]

Mode	Symmetrie	CP		d_4 -CP		
		S_0	S_1	S_0	S_1	
ν_3	CO-stretch	a_1	1770	1230	1769	1231
ν_{11}	ring angle bending	a_1	705	532	624	461
ν_{18}	ring twisting	a_2	238	238	220	223
ν_{25}	CO out-of-plane wagging	b_1	446	309	375	282
ν_{26}	ring bending	b_1	95	91	89	83
ν_{36}	CO in-plane wagging	b_2	467	342	438	316

Die induzierende Mode bei zyklischen Ketonen ist die CO-*out-of-plane*-Schwingung, so dass im Spektrum von dieser Mode induzierte Progression mit nicht zu vernachlässigender Intensität zu erwarten sind [Zha93]. Das Absorptionsspektrum des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von Carbonylen wird jedoch von der symmetrischen CO-Streckschwingung dominiert [HL70b, Nob84]. Die Anregung eines Elektrons in das π^* -Orbital führt zu einer Schwächung der Carbonylbindung und damit zu einer Änderung der Molekülgeometrie. Dies resultiert in großen Franck-Condon-Faktoren der Carbonyl-Streckschwingung und damit hohen Intensitäten im Spektrum [HL70a, Nob84]. Da diese Schwingung a_1 -Symmetrie besitzt, kann sie nur in Kombination mit Moden beobachtet werden, die zu einem elektrisch Dipol erlaubten Übergang führen. Der Frequenzbereich, in dem diese Mode und deren Progressionen auftreten, ist jedoch nicht mehr im Spektrum in Abbildung 20 erfasst.

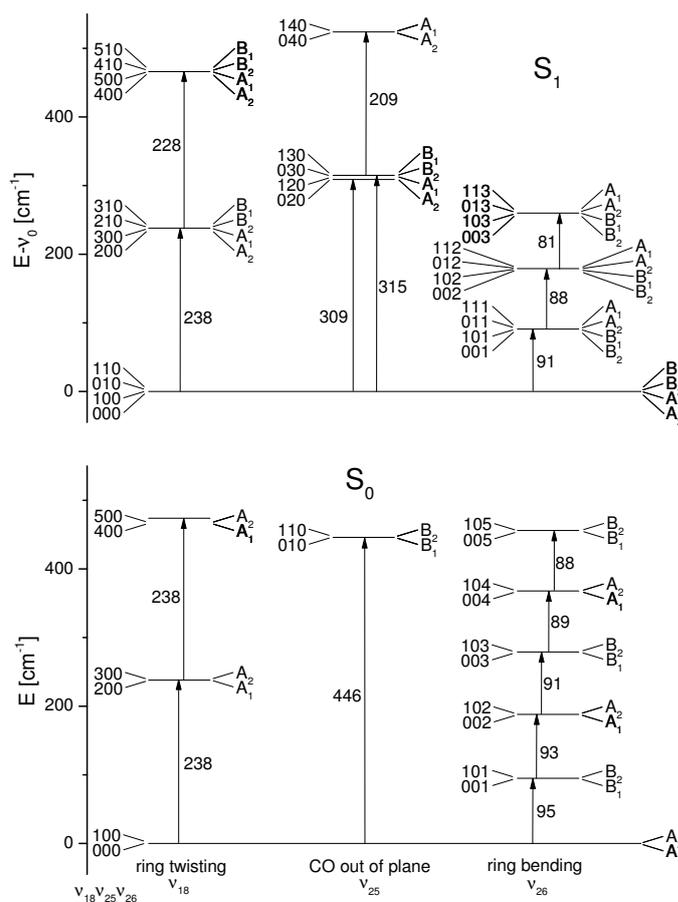


Abbildung 23: Schwingungsniveaus und Symmetrierassen der niederfrequenten Schwingungen von Cyclopentanon im Grundzustand S₀ (unten) und im ersten elektronisch angeregten Zustand S₁ (oben) nach [Zha93]

In Abbildung 23 ist das Termschema der Schwingungsniveaus mit Symmetrierassen der niederfrequentesten Schwingungen ν_{25} , ν_{18} und ν_{26} des Cyclopentanons im Grundzustand S₀ (unten) und im ersten elektronisch angeregten Zustand S₁ (oben) nach [Zha93] gezeigt. Die verdrehte Ringstruktur des Cyclopentanons sowohl im Grundzustand als auch im ersten angeregten Zustand hat zur Folge, dass die *ring twist*-Schwingung ν_{18} jeweils zweifach nahezu entartet ist. Die Aufspaltung beträgt weniger als $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Übergänge in geradzahle Niveaus dieser Schwingung sind elektrisch Dipol verboten, während Übergänge in ungerade Niveaus erlaubt sind. Im ersten angeregten Zustand besitzt zusätzlich die Potentialfunktion der *CO-out-of-plane*-Schwingung ν_{25} ein doppeltes Minimum. Somit ist das nullte und erste Niveau der Schwingung nahezu entartet, während die Aufspaltung zwischen $\nu_{25} = 2$ und $\nu_{25} = 3$ nur 6 cm^{-1} beträgt. Aufgrund der Symmetrie der Schwingung verhält es sich hier genau andersherum: Übergänge in ungerade Niveaus sind erlaubt, während geradzahle Niveaus verboten sind. Somit führt die Kombination aus ungeraden Niveaus der *ring twist*-Schwingung mit geraden Niveaus der *CO-out-of-plane*-Schwingung wiederum zu erlaubten Übergängen, beispielsweise $18_0^1 25_0^2$ in Abbildung 24 oder $18_0^1 25_0^4$ in Abbildung 25. Da die Aufspal-

tung der *ring twist*-Schwingung vernachlässigbar ist, entspricht der Abstand zwischen Niveaus der Kombinationsmoden des Typs $18_0^1 25_0^n$ dem Abstand der reinen *CO-out-of-plane*-Schwingungen. Aufgrund dieser Entartungen entspricht die Anzahl angeregter Schwingungsquanten (laut C_{2v} -Näherung) nicht der Nummerierung der Schwingungsniveaus.

Abbildungen 24 - 26 zeigen das Wellenlängenspektrum von Cyclopentanon in drei Abschnitte aufgeteilt mit Nomenklatur der Schwingungsbanden in Anlehnung an die von Zhang *et al.* verwendeten Schwingungsniveaus aus Abbildung 23. Die einzelnen Teilspektren sind auf den intensivsten Peak des gesamten Wellenlängensbereichs normiert. Dieser ist im Falle des Cyclopentanons der Schwingung $18_0^1 25_0^4$ bei 30798 cm^{-1} zuzuordnen. Der elektronische Bandenursprung des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs im Cyclopentanon liegt bei 30276 cm^{-1} (vgl. Abbildung 24) und stimmt mit dem Literaturwert exakt überein. Diese Frequenz kann aufgrund der Potentialfunktion der *CO-out-of-plane*-Schwingung mit doppeltem Minimum zugleich als Übergang 25_0^1 angesehen werden. Im Spektrum dominierend ist die Progression der *CO-out-of-plane*-Schwingung und die Progression der Kombinationsmoden aus einer *ring-twist*-Schwingung mit einer geraden Anzahl an Niveaus der *CO-out-of-plane*-Schwingung. Der energetische Unterschied zwischen $18_0^1 25_0^n$ und 25_0^{n+1} beträgt dabei für niedrige Schwingungsniveaus nur einige Wellenzahlen, beispielsweise 7 cm^{-1} für $n = 2$. Dies ergibt den für Cycloketone charakteristischen und relativ auffälligen Doppelpeak im Wellenlängenspektrum im Bereich von 30586 cm^{-1} (vgl. Abbildung 24).

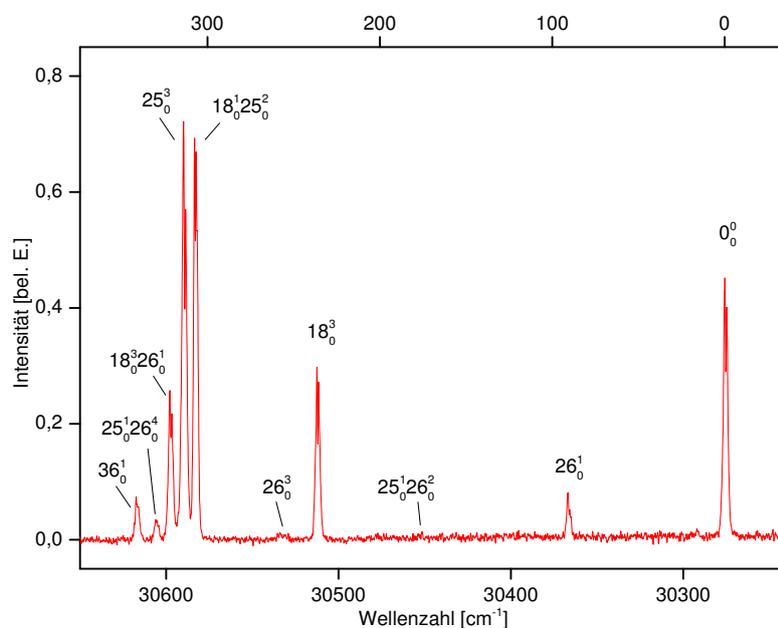


Abbildung 24: Wellenlängenspektrum des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von Cyclopentanon mit $(1+1+1)$ -Ionisation im Bereich $30650 - 30240 \text{ cm}^{-1}$

Aufgrund der unterschiedlichen Symmetrien der Schwingungen von ν_{25} und ν_{18} resultieren charakteristische Rotationsstrukturen im Wellenlängenspektrum. Übergänge zu

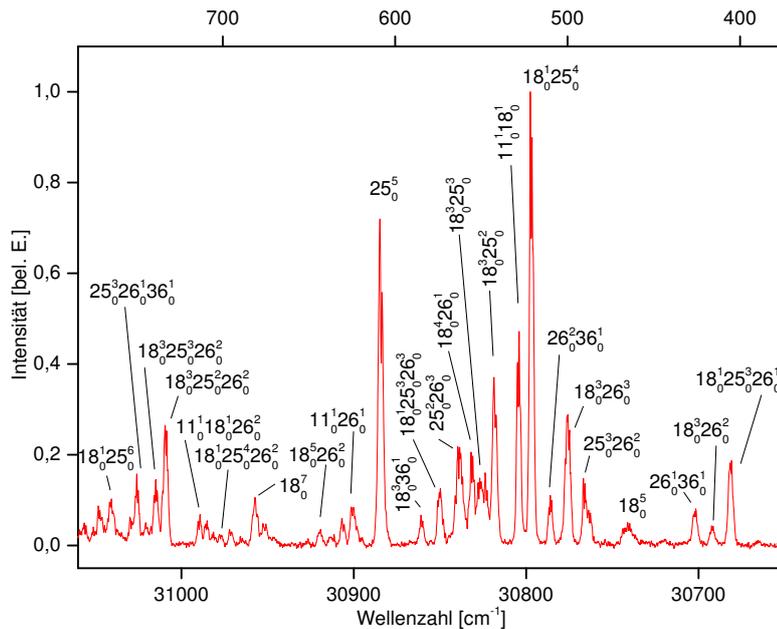


Abbildung 25: Wellenlängenspektrum des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von Cyclopentanon mit $(1+1+1)$ -Ionisation im Bereich $31060 - 30650 \text{ cm}^{-1}$

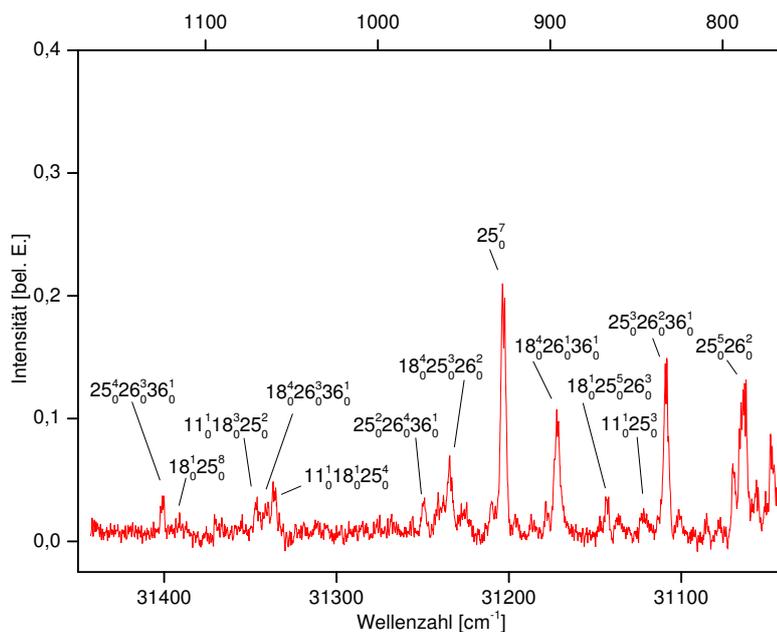


Abbildung 26: Wellenlängenspektrum des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von Cyclopentanon mit $(1+1+1)$ -Ionisation im Bereich $31450 - 31040 \text{ cm}^{-1}$

ungeradzahigen Niveaus von ν_{25} besitzen eine b_1 -Symmetrie des Schwingungsanteils. In Kombination mit dem elektronischen Teil, der die Symmetrie a_2 besitzt, ergeben sich Übergänge der Symmetrie b_2 mit Typ B Banden. Übergänge zu ungeradzahigen Niveaus von ν_{18} sind von a_2 -Symmetrie, so dass in Verbindung mit geradzahigen ν_{25} -Niveaus insgesamt eine a_1 -Symmetrie des Übergangs und somit Typ A Banden resultieren. Alle Übergänge zu geradzahigen Schwingungsniveaus, unabhängig von der Art der Schwingung, sind jeweils a_1 .

Abbildung 27 zeigt die beiden Bandentypen. Auf der linken Seite in der oberen Hälfte die von Zhang *et al.* theoretisch berechneten Bandenkonturen. Die Berechnungen sind für Rotationstemperaturen von circa 17 K bei einer Schwingungstemperatur von etwa 50 K dargestellt und entsprechen den von Zhang *et al.* experimentell erreichten Temperaturen. Diese experimentellen Bandenkonturen von $18_0^1 25_0^4$ und 25_0^5 sind in der linken unteren Hälfte von Abbildung 27 zu sehen. Beide Rotationsstrukturen sind einander ähnlich, unterscheiden sich aber bei genauerer Betrachtung doch deutlich voneinander.

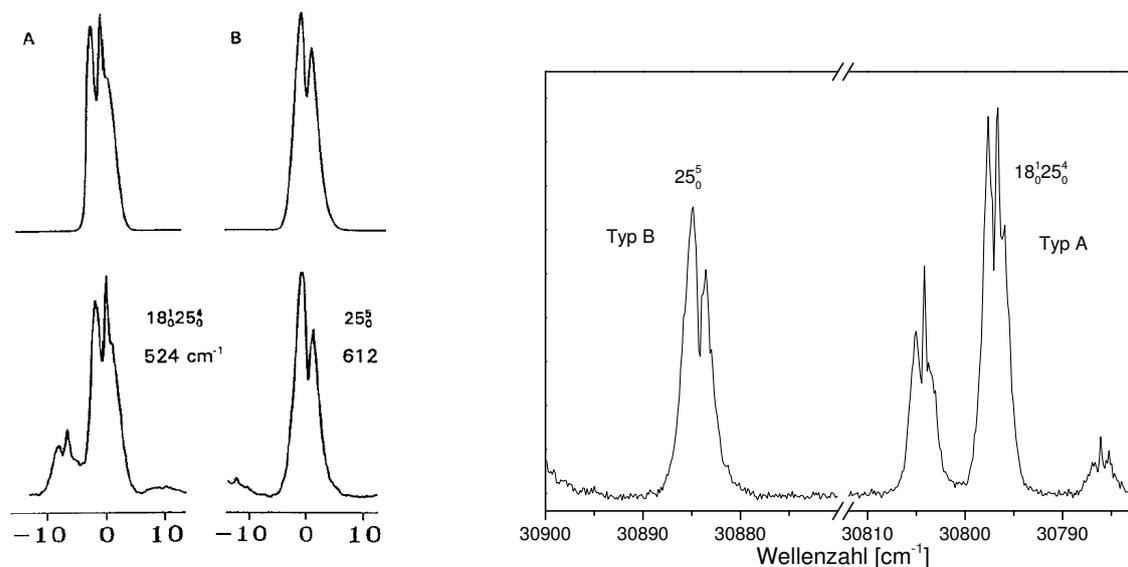


Abbildung 27: Theoretische (oben links) und beobachtete (unten links) Rotationsstruktur in [Zha93] für Banden des Typs A und B im Cyclopentanon; in dieser Arbeit erhaltene Rotationsstrukturen (rechts)

Im Wellenlängenspektrum von Cyclopentanon (Abbildung 20) sind diese beiden Rotationskonturen eindeutig wiederzuerkennen und bilden somit neben der theoretischen Berechnung der Schwingungsfrequenzen ein verlässliches Hilfsmittel bei der Zuordnung der Banden zu den entsprechenden Schwingungen. Abbildung 27 (rechts) zeigt die vergrößerten Ausschnitte dieses Wellenlängenspektrums. Dabei ist eindeutig erkennbar, dass der Übergang $18_0^1 25_0^4$ dem Bandentyp A entspricht, wohingegen 25_0^5 Typ B ist. Der 0-0-Übergang zeigt ebenfalls eine Bandenstruktur des Typs B. Dies belegt die Entartung der ersten zwei Niveaus ($n = 0$ und $n = 1$) der ν_{25} -Mode und deren induzierende Wirkung für den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang.

Anhand des Abstandes der Rotationszweige innerhalb eines Bandentyps kann, analog wie bei Benzol (vgl. Kapitel 4.3), auf die Rotationstemperatur der gekühlten Moleküle zurückgeschlossen werden. Der in dieser Arbeit erhaltene Abstand bei der Bande 25_0^5 (Bandentyp B) beträgt $1,3 \text{ cm}^{-1}$ und bei der Bande von $18_0^1 25_0^4$ (Bandentyp A) $1,0 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. Abbildung 27 rechts). Die von Zhang *et al.* erhaltenen Abstände sind: in etwa $2,2 \text{ cm}^{-1}$ bei 25_0^5 und $1,25 \text{ cm}^{-1}$ bei $18_0^1 25_0^4$. Die hier erreichten Abstände sind also eindeutig geringer. Folglich ist die in der Überschallexpansion erreichte Temperatur

kleiner.

Erfolgt die Ionisation nach dem (1+1')-Schema, so sind dafür der Anregungslaser, der durchstimmbar ist und den ersten Anregungsschritt vollzieht, und ein zweiter Laser mit der Wellenlänge 213 nm nötig. Der Ionisationslaser alleine führt zu keinem Signal des Molekülions im Massenspektrum. Ein Molekül, das sich im $n \rightarrow \pi^*$ -Zwischenzustand befindet, kann jedoch direkt ionisiert werden. Voraussetzung für eine Zweifarbionisation ist, dass der Zwischenzustand langlebiger ist als die Pulsdauer der Laser. Die bei der Zweifarbionisation in das Molekül eingebrachte Überschussenergie über dem Ionisationspotential ist im Vergleich zur Einfarbionisation viel geringer. Das Ionisationspotential von Cyclopentanon liegt im Bereich von 9,25 [Wei71] bis 9,28 eV [Wan08]. Der Ionisationslaser mit 213 nm entspricht in etwa 5,82 eV, während der Anregungslaser zwischen 3,76 – 3,90 eV (332 – 318 nm) liefert. So beträgt die Überschussenergie in der Zweifarbionisation am 0-0-Übergang circa 0,3 eV. Im Gegensatz dazu ist die Überschussenergie bei (1+1+1)-REMPI mehr als sechs mal so groß. Sowohl diese geringere Überschussenergie als auch die geringeren Photonendichten des Anregungslasers, die in der Zweifarbionisation erforderlich sind, resultieren in einer höheren Signalintensität des Molekülions bei gleichzeitiger Abnahme der Fragmentierung. Dies belegen die beiden Massenspektren in Abbildung 28 eindeutig.

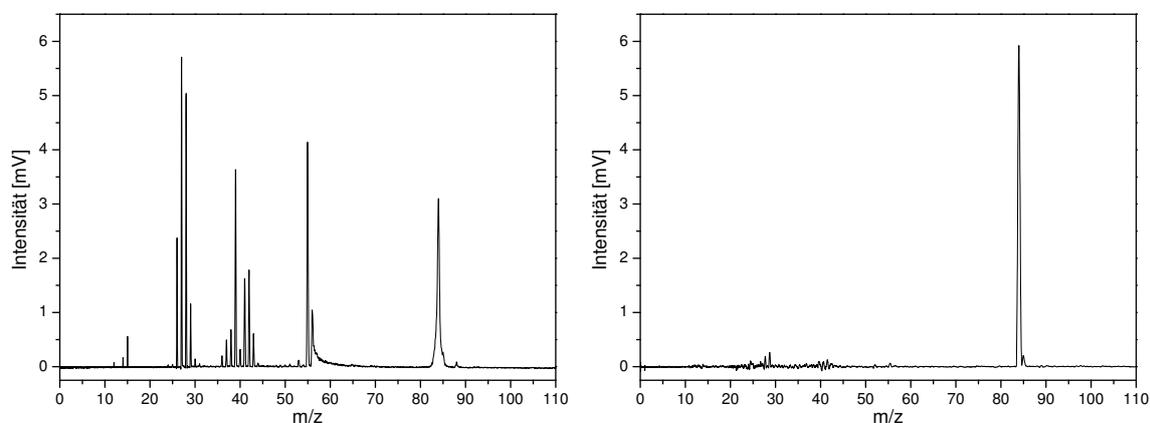


Abbildung 28: Massenspektrum von Cyclopentanon über den Ionisationsweg (1+1+1) bei 323,78 nm (links) und (1+1') bei 323,78 nm und 213 nm

Wird nur die Einfarbionisation betrachtet, so tritt eine Abhängigkeit des Fragmentanteils von der verwendeten Wellenlänge auf. Bei kleineren Wellenlängen werden im Zwischenzustand bei der (1+1+1)-Ionisation mehr Schwingungsquanten angeregt. Dies führt zu einer stärkeren Fragmentierung, da ein α -Bindungsbruch mit zunehmender Zahl der angeregten Schwingungsquanten wahrscheinlicher ist. Dies ist auch im Vergleich des in Abbildung 28 links dargestellten Massenspektrums und Abbildung 19 ersichtlich. Der Anteil der Fragmente bei der Ionisation am 0-0-Übergang (bei 330,21 nm) ist geringer als bei der Ionisation bei 323,78 nm. Ein ähnliches Verhalten konnte im Effusivstrahl an 3-Methylcyclopentanon beobachtet werden [BvG06].

Abbildung 29 zeigt das mit Zweifarbionisation aufgenommene Wellenlängenspektrum von Cyclopentanon im Wellenlängenbereich von 318 – 332 nm in rot. Für einen besseren Vergleich von Einfarb- und Zweifarbspektrum ist das Einfarbspektrum ebenfalls, jedoch invertiert, in schwarz dargestellt. Die detaillierten Ausschnitte des Wellenlängenspektrums mit Zweifarbionisation mit Schwingungszuordnung sind im Anhang in den Abbildungen 89 - 91 auf Seite 152ff angeführt. Für dieses Zweifarbspektrum (und auch alle weiteren Zweifarbspektren) wurde die Laserenergie des Anregungslasers so gewählt, dass bei der intensivsten Absorptionsbande des Einfarbspektrums (d. h. bei Cyclopentanon bei 30798 cm^{-1}) nur noch ansatzweise ein Massesignal des Moleküls zu erkennen ist.

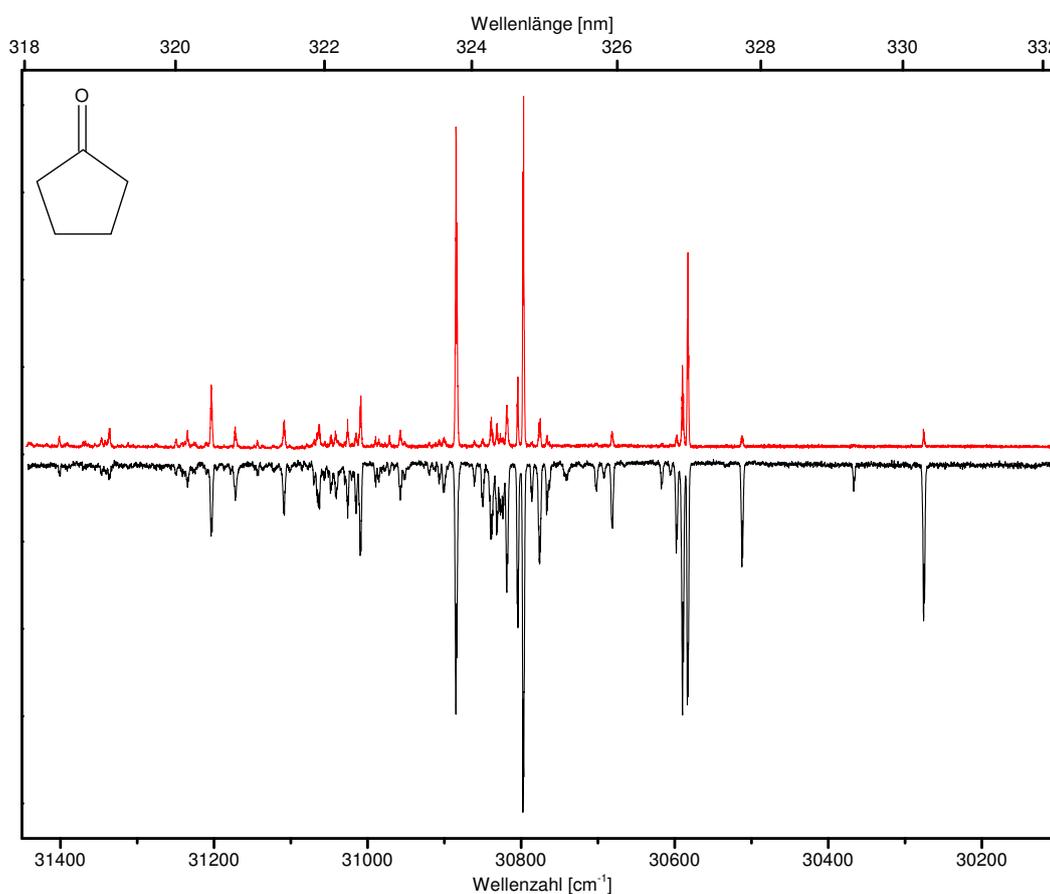


Abbildung 29: Wellenlängenspektren des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von Cyclopentanon mit $(1+1')$ -Ionisation (rot) und $(1+1+1)$ -Ionisation (schwarz) im Bereich $31450 - 30100\text{ cm}^{-1}$

Die Lage der Absorptionsbanden im Zweifarbspektrum ist selbstverständlich unverändert im Vergleich zum Einfarbspektrum, da die Photonenenergie des Anregungslasers die entscheidende Größe für eine stattfindende Absorption ist und der erste Anregungsschritt weiterhin der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang ist. So liegt der 0-0-Übergang erneut bei 30276 cm^{-1} , ist jedoch im Verhältnis zu den restlichen Peaks des Zweifarbspektrums relativ schwach. Auch bei anderen Signalen fällt eine teils sehr deutlich Ab-

nahme der Signalstärke auf, z. B. bei 18_0^3 und 25_0^3 . Die dominierenden Peaks sind weiterhin die Progression der CO-*out-of-plane*-Schwingungsniveaus und der Kombination aus einem *ring-twist*-Schwingungsniveau mit einer geraden Anzahl an CO-*out-of-plane*-Schwingungsniveaus. Dabei ist der Intensitätsunterschied von diesen Signalen zum restlichen Spektrum viel stärker ausgeprägt wie im Falle der Einfarbionisation. Eine Ursache für die unterschiedlichen Intensitäten kann die geringere Überschussenergie in der Zweifarbionisation sein. Durch die geringere Überschussenergie können nur niedrigere Schwingungsquantenzahlen im Ion erreicht werden, d. h. die Franck-Condon-Faktoren in Ein- und Zweifarbionisation sind unterschiedlich, so dass daraus eine Änderung der Signalintensität resultiert.

Beim Vergleich von Einfarb- und Zweifarbspektrum ist auffällig, dass keine neue Banden im Zweifarbspektrum erscheinen. Einzig einige im Einfarbspektrum auftretende Banden mit sehr geringer Intensität, treten im Zweifarbspektrum nicht auf. Beispiele dafür sind 26_0^3 und 18_0^5 .

Aufgrund der unterschiedlichen Ionisationsschemata von Einfarb- und Zweifarbionisation sind andere Auswahlregeln hinsichtlich der elektrisch Dipol erlaubten Übergänge zu erwarten. Beide Ionisationsprozesse enthalten den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang, der somit zu keiner Unterscheidung in den beiden Ionisationsprozessen hinsichtlich ihrer Intensität führen kann. Im Falle der Einfarbionisation muss jedoch zusätzlich der $\pi^* \rightarrow 3d$ -Übergang berücksichtigt werden. Erst wenn dieser ebenfalls erlaubt ist, erscheint im Spektrum ein Absorptionssignal. Ebenso wie der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang nach seiner Symmetrie klassifiziert werden kann, kann auch der $\pi^* \rightarrow 3d$ -Übergang analysiert werden.

Für einen elektrisch Dipol erlaubten $\pi^* \rightarrow 3d$ -Übergang muss also gelten:

$$\Gamma_i \otimes \Gamma_r \otimes \Gamma_j = \Gamma_{\pi^*} \otimes \Gamma_r \otimes \Gamma_{3d} = \Gamma_1 = a_1 \quad (56)$$

Werden die möglichen Schwingungen in beiden Zuständen berücksichtigt ergibt sich daraus:

$$\Gamma(\Psi_{\pi^*})\Gamma(\Phi_{\pi^*,k}) \otimes \Gamma_r \otimes \Gamma(\Psi_{3d}) \otimes \Gamma(\Phi_{3d,l}) = \Gamma_1 = a_1 \quad (57)$$

Die Symmetrie des π^* -Orbitals ist b_2 (vgl. Kapitel 2.4.1), so dass:

$$b_2 \otimes \Gamma(\Phi_{\pi^*,k}) \otimes \Gamma_r \otimes \Gamma(\Psi_{3d}) \otimes (\Phi_{3d,l}) = \Gamma_1 = a_1 \quad (58)$$

Je nach dem welches $3d$ -Rydbergorbital, d. h. dessen Orientierung im Raum, am Übergang beteiligt ist, ergeben sich andere Symmetrierassen für $\Gamma(\Psi_{3d})$. Die Symmetrien der d -Orbitale sind in der Charaktertafel (Tabelle 1 in Kapitel 2.4.1) mit aufgeführt. Durch die zusätzliche Kombination mit den Schwingungen des Cyclopentanons stehen so etliche Möglichkeiten zur Verfügung um Gleichung 58 zu erfüllen.

Im Gegensatz dazu entfällt diese Auswahlregel bei Verwendung der Zweifarbionisation. Dadurch können aus der Zweifarbionisation Informationen über den π^* -Zustand ohne

Beeinflussung durch weitere Übergänge erhalten werden. Dass bei der Zweifarbionisation kaum weniger Signale im Wellenlängenspektrum auftreten als bei der Einfarbionisation, obwohl in letzterem Fall eine Auswahlregel mehr erfüllt werden muss, legt die Vermutung nahe, dass die $3d$ -Rydbergorbitale einen sehr diffusen Zwischenzustand darstellen. Ansonsten müsste das Einfarbspektrum aufgrund der vermehrten Auswahlregeln des zusätzlichen Übergangs eine einfachere Struktur, d. h. eine geringere Anzahl an Absorptionsbanden, besitzen.

5.2 d_4 -Cyclopentanon

Ähnlich wie bei Cyclopentanon erfolgt auch bei d_4 -Cyclopentanon eine deutliche Fragmentierung während der $(1+1+1)$ -REMPI. Abbildung 30 zeigt ein Massenspektrum am schwingungslosen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang (30266 cm^{-1}) laut Zuordnung von Zhang *et al.* [Zha93]. Dabei entspricht Masse 88 dem Molekülion. Neben dem C-13-Isotopenpeak bei Masse 89, ist bei Masse 87 ebenfalls ein Signal im Massenspektrum erkennbar. Dieses stammt von d_3 -Cyclopentanon, das bei der Synthese durch unvollständige Deuterierung von Cyclopentanon entstanden ist. Aufgrund der Massenselektivität durch Verwendung des Massenspektrometers stört dieses unvollständig deuterierte Produkt die Messungen nicht weiter. Das Fragmentierungsmuster von d_4 -Cyclopentanon ist im Vergleich zum Cyclopentanon (siehe Abbildung 19) um einige Massen reicher. Dies wird durch die Deuteriumatome und deren um Masse eins höheres Molekulargewicht als das der Wasserstoffatome verursacht. Der metastabile Zerfall, durch den Masse 60 entsteht, ist nur schwer erkennbar.

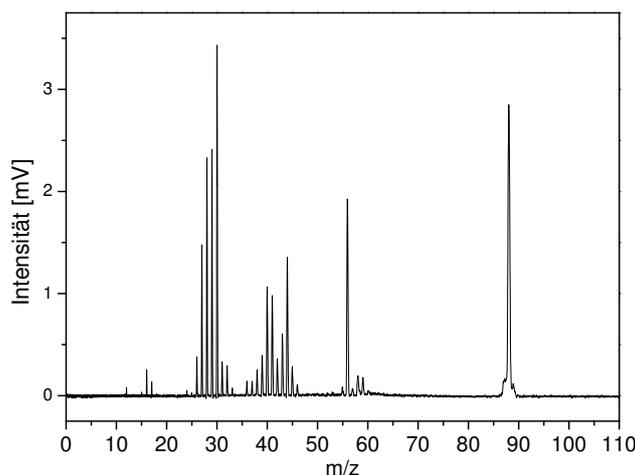


Abbildung 30: Massenspektrum von d_4 -Cyclopentanon im Überschallstrahl beim 0-0-Übergang

Im Wellenlängenspektrum einer deuterierten Verbindung sind generell Änderungen in der Lage der Absorptionsbanden gegenüber dem Spektrum der nicht deuterierten Substanz zu erwarten. Die Substitution eines Wasserstoffatoms durch ein Deuteriumatom

resultiert in einer Abnahme der Schwingungsfrequenzen aufgrund der größeren reduzierten Masse. Da es sich bei den angeregten elektronischen Zuständen in mehratomigen Molekülen üblicherweise um Zustände mit geringerer Bindungsordnung als der des Grundzustandes handelt, ist dessen Potentialtopftiefe geringer [Nob84]. Daher erfahren die Schwingungsenergien im Grundzustand eine stärkere Absenkung als im angeregten Zustand. Der rein elektronische 0 – 0-Übergang enthält nur Beiträge der Schwingungs-Nullpunktenergien. Dies führt im Normalfall zu einer durch die Deuterierung hervorgerufenen Blauverschiebung dieses Übergangs. Erfolgt dagegen eine Anregung vom Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustandes eines Moleküls in vibronisch angeregte Zustände eines elektronisch angeregten Zustandes, so erfolgt im Regelfall eine Rotverschiebung der entsprechenden Bande.

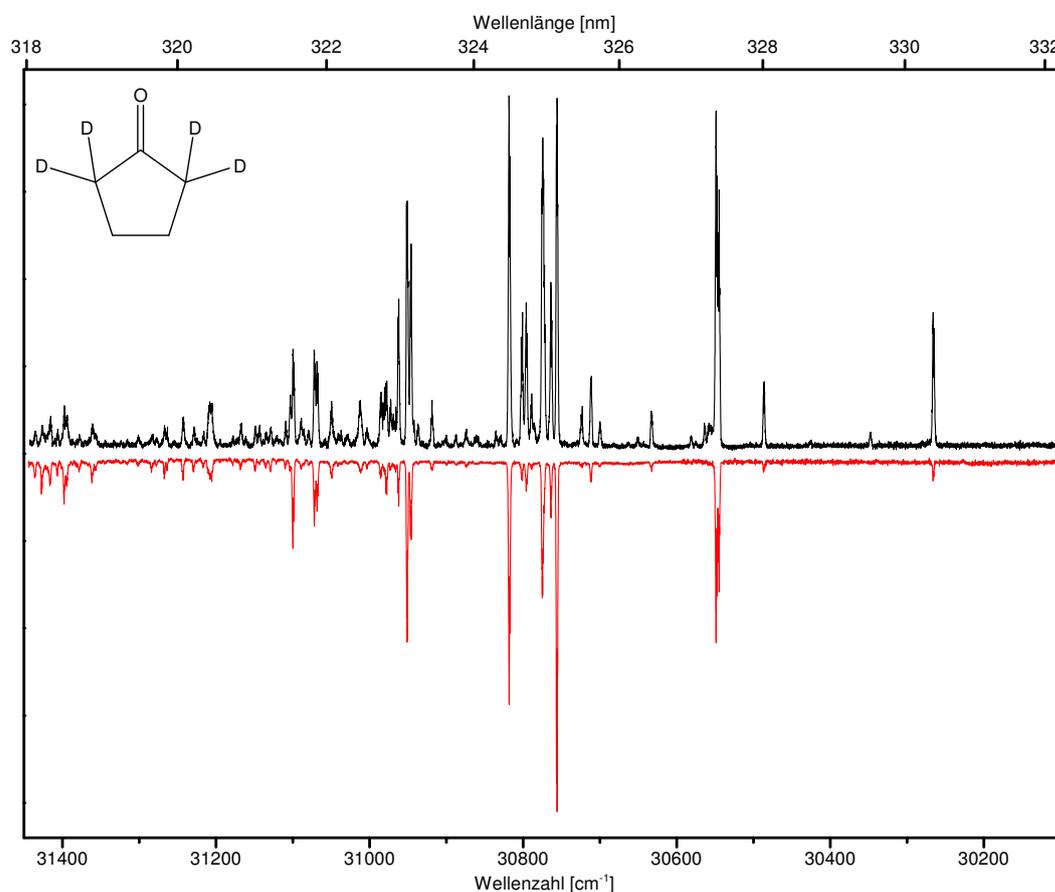


Abbildung 31: Wellenlängenspektrum des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von d_4 -Cyclopentanon mit $(1+1+1)$ -Ionisation (schwarz) und $(1+1')$ -Ionisation (rot) im Bereich $31450 - 30100 \text{ cm}^{-1}$

Die Substitution der Wasserstoffatome im Cyclopentanon führt zu keiner Änderung der molekularen Symmetrie des Moleküls, da es symmetrisch substituiert wird. Daher gelten für d_4 -Cyclopentanon die gleichen Auswahlregeln des elektrischen Übergangsdipolmoments wie beim nicht deuterierten Cyclopentanon. Dementsprechend sind identische Signale im Wellenlängenspektrum zu erwarten. Aufgrund der Deuterierung beträgt die

Aufspaltung zwischen den Schwingungsniveaus $n = 2$ und $n = 3$ der CO-*out-of-plane*-Schwingung ν_{25} nur 4 cm^{-1} [Zha93].

Abbildung 31 zeigt das mit (1+1+1)-REMPI erhaltene Wellenlängenspektrum von d_4 -Cyclopentanon im Bereich 318 – 332 nm in schwarz und das (1+1')-Spektrum in rot. In den Abbildungen 32 - 34 sind die verschiedenen Ausschnitte des Einfarbspektrums mit Schwingungszuordnung in Anlehnung an Zhang *et al.* dargestellt. Analoge Abbildungen für das Zweifarbspektrum sind im Anhang in den Abbildungen 92 - 94 auf Seite 153f zu finden.

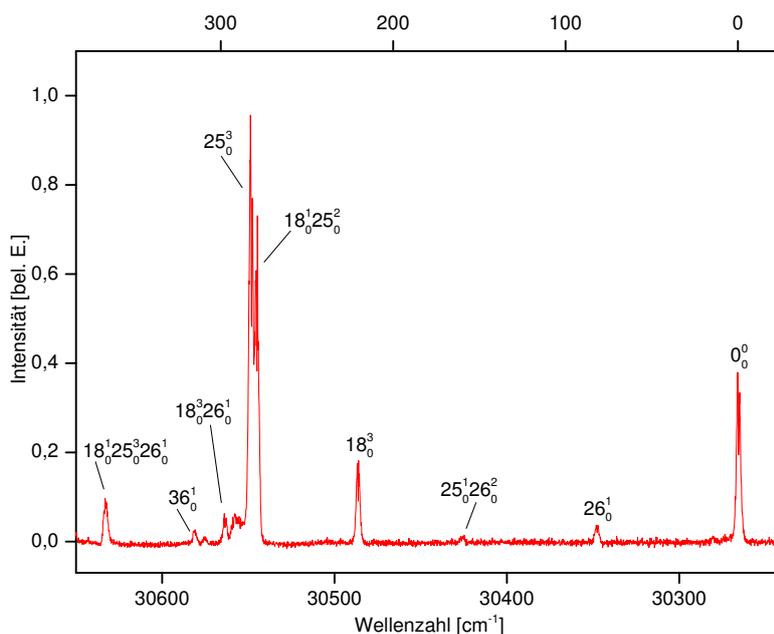


Abbildung 32: Wellenlängenspektrum des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von d_4 -Cyclopentanon mit (1+1+1)-Ionisation im Bereich $30650 - 30240 \text{ cm}^{-1}$

Der elektronische $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang liegt bei 30266 cm^{-1} und damit in Übereinstimmung mit dem von Zhang *et al.* erhaltenen Wert von 30265 cm^{-1} [Zha93]. Dies entspricht einer Rotverschiebung um 10 cm^{-1} im Vergleich zu Cyclopentanon. Wie bereits erwähnt, wird bei 0-0-Übergängen normalerweise eine Blauverschiebung erwartet. Für eine Rotverschiebung muss die durch Deuterierung hervorgerufene Absenkung des Nullpunktschwingungsniveaus im angeregten Zustand größer sein als im Grundzustand.

Diese Rotverschiebung bei Cyclopentanon ist kein Einzelfall. Auch andere Ketone, beispielsweise Acetaldehyd und Aceton, zeigen eine Rotverschiebung des elektronischen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs. Im Falle des Acetaldehyds beträgt die Verschiebung bei Deuterierung der Methylgruppe 15 cm^{-1} und bei Deuterierung der Aldehydgruppe 12 cm^{-1} [Nob84]. Verursacht wird diese Rotverschiebung durch eine Änderung in der Nullpunktsenergien der Torsionsschwingung. Im Aceton führt eine Deuteriumaustausch aller Wasserstoffatome im Molekül zu einer Rotverschiebung von 4 cm^{-1} [Bab83].

Nicht nur der rein elektronische Übergang des d_4 -Cyclopentanons sondern auch al-

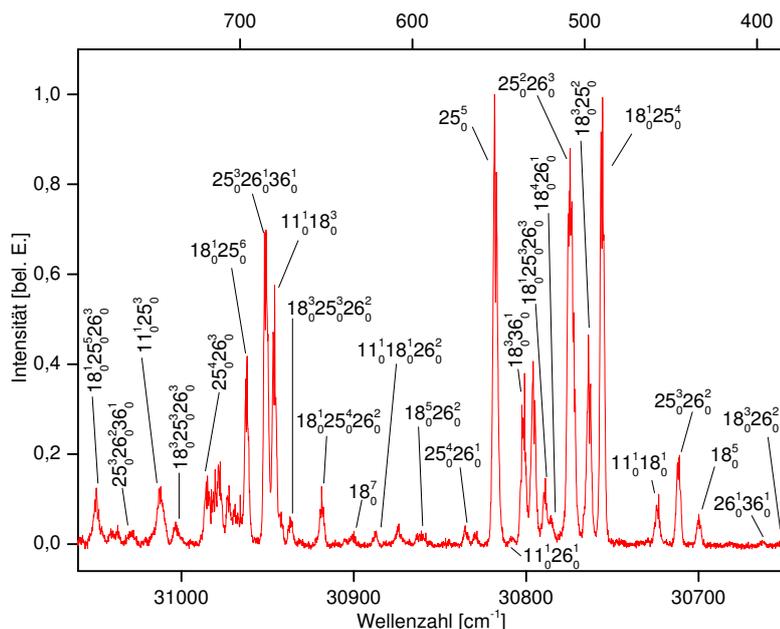


Abbildung 33: Wellenlängenspektrum des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von d_4 -Cyclopentanon mit (1+1+1)-Ionisation im Bereich $31060 - 30650 \text{ cm}^{-1}$

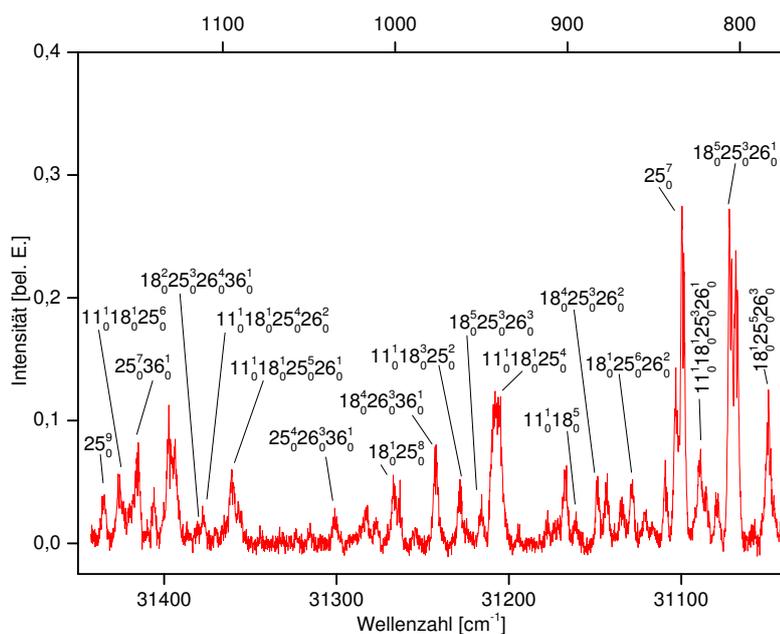


Abbildung 34: Wellenlängenspektrum des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von d_4 -Cyclopentanon mit (1+1+1)-Ionisation im Bereich $31450 - 31040 \text{ cm}^{-1}$

le anderen Schwingungsfrequenzen, an denen die Deuteriumatome beteiligt sind, sind im Wellenlängenspektrum rotverschoben gegenüber der nicht deuterierten Verbindung (vgl. auch Tabelle 2). Dabei werden jedoch verschiedene Moden unterschiedlich stark durch die Deuterierung beeinflusst. Tabelle 3 zeigt die Übergangsfrequenzen einiger Schwingungen im d_4 -Cyclopentanon. Zusätzlich sind die Frequenzen der entsprechenden Schwingungen im Cyclopentanon und die durch die Deuterierung hervorgerufene Verschiebung mit angegeben.

Abgesehen von der Verschiebung der Übergangsfrequenzen, die durch die Deuterierung verursacht wird, sind die Wellenlängenspektren von Cyclopentanon und d_4 -Cyclopentanon sehr ähnlich. Sowohl Einfarb- als auch Zweifarbspektrum werden von den Progressionen $18_0^1 25_0^n$ und 25_0^{n+1} mit n als gerader Zahl dominiert. Wiederum zeigt sich ein auffälliger Doppelpeak von $18_0^1 25_0^2$ und 25_0^3 . Im Falle des d_4 -Cyclopentanons liegt dieser im Bereich von 30547 cm^{-1} . Beim Wechsel von der Einfarb- zur Zweifarbionisation findet eine zusätzliche Überhöhung dieser dominierenden Progressionsbanden gegenüber den restlichen Signalen im Wellenlängenspektrum statt. Zusätzlich treten im Zweifarbspektrum einige Absorptionsbanden, die bei der Einfarbionisation zu beobachten sind, nicht auf.

Tabelle 3: Einige Übergangsfrequenzen in cm^{-1} von Cyclopentanon und d_4 -Cyclopentanon

Schwingungsniveau	CP	d_4 -CP	Differenz
0_0^0	(30276)	(30266)	(10)
18_0^3	236	220	16
$18_0^1 25_0^2$	307	279	28
25_0^3	315	283	32
$18_0^3 26_0^1$	322	298	24
$18_0^1 25_0^3 26_0^1$	406	367	39
18_0^5	466	434	32
$25_0^3 26_0^2$	491	445	46
$11_0^1 18_0^1$	529	457	72
$18_0^1 25_0^4$	521	490	31
$18_0^3 25_0^2$	543	498	45
$25_0^2 26_0^3$	563	508	55
25_0^5	609	552	57
18_0^7	682	634	48
$25_0^3 26_0^1 36_0^1$	750	685	65
$18_0^1 25_0^6$	765	696	69
$25_0^3 26_0^2 36_0^1$	834	763	71
$11_0^1 25_0^3$	846	746	100
25_0^7	928	833	95
$18_0^1 25_0^8$	1115	1001	114
25_0^9	-	1169	-

5.3 3-Methylcyclopentanon

Eine etwas deutlichere Änderung im Wellenlängenspektrum im Vergleich zu den vorherigen Spektren ist bei der Substanz 3-Methylcyclopentanon zu erwarten. Ähnlich wie bei der Deuterierung ändert sich bei der Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine Methylgruppe die reduzierte Masse einer Schwingung und damit auch die Übergangsfrequenzen im Vergleich zum Cyclopentanon. Dabei werden die Normalschwingungen durch diese Substitution unterschiedlich stark beeinflusst. Für den elektronischen Grundzustand des 3-Methylcyclopentanons liegen quantenmechanische Berechnungen der Schwingungsfrequenzen vor [Boe13]. Demnach betragen die Schwingungsfrequenzen für *CO-stretch* (ν_3) 1800 cm^{-1} , für *ring twisting* (ν_{18}) 165 cm^{-1} , für *CO out-of-plane wagging* (ν_{25}) 457 cm^{-1} und für *ring bending* (ν_{26}) 85 cm^{-1} . Im Vergleich zu den Schwingungsfrequenzen des Grundzustandes von Cyclopentanon (Tabelle 2) erfahren, wie erwartet, vor allem jene Schwingungen, an denen das Kohlenstoffatom mit Methylsubstituent beteiligt ist, eine Änderung (vgl. Abbildung 22). Für die Schwingungen des elektronisch angeregten Zustandes wird, erneut in Anlehnung an Cyclopentanon, erwartet, dass vor allem die Frequenzen von ν_3 und ν_{25} abnehmen, während die Frequenzen von ν_{18} und ν_{26} nahezu unverändert bleiben (vgl. Tabelle 2).

Außerdem wird durch die Substitution des Wasserstoffatoms gegen die Methylgruppe zusätzlich eine Asymmetrie in der Molekülgeometrie eingeführt. Die Ringstruktur ist wie im Falle des Cyclopentanons verdrillt [Li84]. Dadurch hat der elektronische Grundzustand von 3-Methylcyclopentanon die Symmetrie C_1 , d. h. das Molekül besitzt außer der Symmetrioperation der Identität kein weiteres Symmetrieelement. Der $n\pi^*$ -Zwischenzustand besitzt ebenfalls die Symmetrie C_1 . Somit entfernt sich die Molekülsymmetrie durch die zusätzlich vorhandene Methylgruppe noch weiter von der Punktgruppe C_{2v} als Cyclopentanon. Da sich aber bereits beim Cyclopentanon, das im Grundzustand die Symmetrie C_2 besitzt, zeigte, dass die Einordnung in die Punktgruppe C_{2v} vertretbar ist, orientiert sich im Folgenden sowohl die Nomenklatur der Schwingungsniveaus als auch die Diskussion des Wellenlängenspektrums von 3-Methylcyclopentanon (wie auch später von d_4 -3-Methylcyclopentanon) an eben jener Punktgruppe und damit am Cyclopentanon. Aufgrund der Orientierung an der C_{2v} -Punktgruppe müssen die sich daraus ergebenden strikten Auswahlregeln als mehr oder minder stark aufgeweicht betrachtet werden. Sie spiegeln sich dann nur mehr in den Intensitätsverhältnissen wider. Um mit der Schwingungszuordnung des Cyclopentanons konsistent zu sein wird für 3-Methylcyclopentanon die Nummerierung von Schwingungsniveaus übernommen wie sie für Cyclopentanon eingeführt wurde (vgl. Abbildung 23) [Zha93].

Abbildung 35 zeigt ein Massenspektrum von 3-Methylcyclopentanon im Überschallstrahl mit (1+1+1)-Ionisation bei einer Energie von 30648 cm^{-1} . Das Signal bei Mas-

se 98 wird durch das Molekülion verursacht. Die Fragmentierung erfolgt auf identischen Wegen wie die des Cyclopentanons. Durch die zusätzliche Methylgruppe im 3-Methylcyclopentanon ist die Masse der Fragmente, die die Methylgruppe noch nicht verloren haben, um Masse 14 größer als im Cyclopentanon. Dies sind Fragmentmassen über Masse 60. Beispielsweise liegt der metastabile Zerfall im Cyclopentanon bei Masse 56 (siehe Abbildung 19), während im 3-Methylcyclopentanon durch den metastabilen Zerfall Masse 70 gebildet wird.

Zusätzlich ist im Massenspektrum in Abbildung 35 bei Masse 102 ein geringer Anteil des Molekülions von d_4 -3-Methylcyclopentanon, das sich ebenfalls in der Überschall-expansion befindet und bei dieser Wellenlänge auch zu einem sehr geringen Anteil ionisiert wird, zu erkennen.

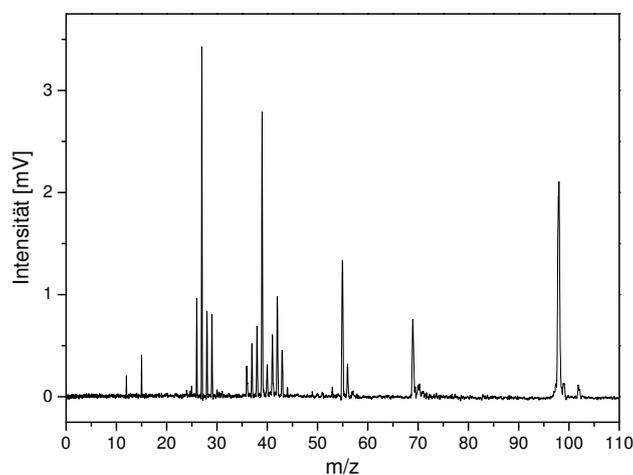


Abbildung 35: Massenspektrum von 3-Methylcyclopentanon im Überschallstrahl bei 30648 cm^{-1}

Wird der Ionenstrom von Masse 98 im Massenspektrum in Abhängigkeit von der Ionisationswellenlänge gemessen, so resultiert daraus das in Abbildung 36 in rot dargestellte massenselektierte Wellenlängenspektrum von 3-Methylcyclopentanon. Zusätzlich ist das mit identischem Ionisationsschema erhaltene Spektrum von Cyclopentanon aus Abbildung 20 in schwarz gezeigt. Für einen besseren Vergleich der beiden Spektren ist die Abszisse des Cyclopentanons gegenüber der Abszisse des 3-Methylcyclopentanons um $+58\text{ cm}^{-1}$ verschoben.

Für eine Zuordnung der Schwingungsbanden des Wellenlängenspektrums zu den Normalschwingungen des Moleküls können folgende Kriterien berücksichtigt werden: der Vergleich des Wellenlängenspektrums mit dem des Cyclopentanons, die Rotationsstruktur der Absorptionsbanden innerhalb des Spektrums, die Änderung der Intensitätsverhältnisse im Wellenlängenspektrum beim Übergang von Einfarb- zu Zweifarbionisation sowie die Lage der Banden. Die letzten drei Kriterien leisten dabei im Vergleich zu Cyclopentanon eine zusätzliche Unterstützung.

Bei Vergleich der Wellenlängenspektren von 3-Methylcyclopentanon und Cyclopentanon unter Berücksichtigung der Verschiebung der Abszissen um $+58 \text{ cm}^{-1}$ gegeneinander ergeben sich überraschend ähnliche Schwingungsfrequenzen und Intensitätsverhältnisse (siehe Abbildung 36). Im Spektrum des 3-Methylcyclopentanons sind zusätzlich noch etliche weitere Banden zu beobachten, die auf die größere Asymmetrie der Molekülstruktur und den daraus resultierenden Auswahlregeln für elektrisch Dipol erlaubte Übergänge zurückgeführt werden können. Ein derart ähnliches Spektrum lässt vermuten, dass sich die Potentialenergiehyperflächen der angeregten Zustände von Cyclopentanon und 3-Methylcyclopentanon nur unmerklich unterscheiden. Daher wird im Folgenden eine Zuordnung der Schwingungsbanden von 3-Methylcyclopentanon basierend auf dieser großen Ähnlichkeit der beiden Wellenlängenspektren durchgeführt.

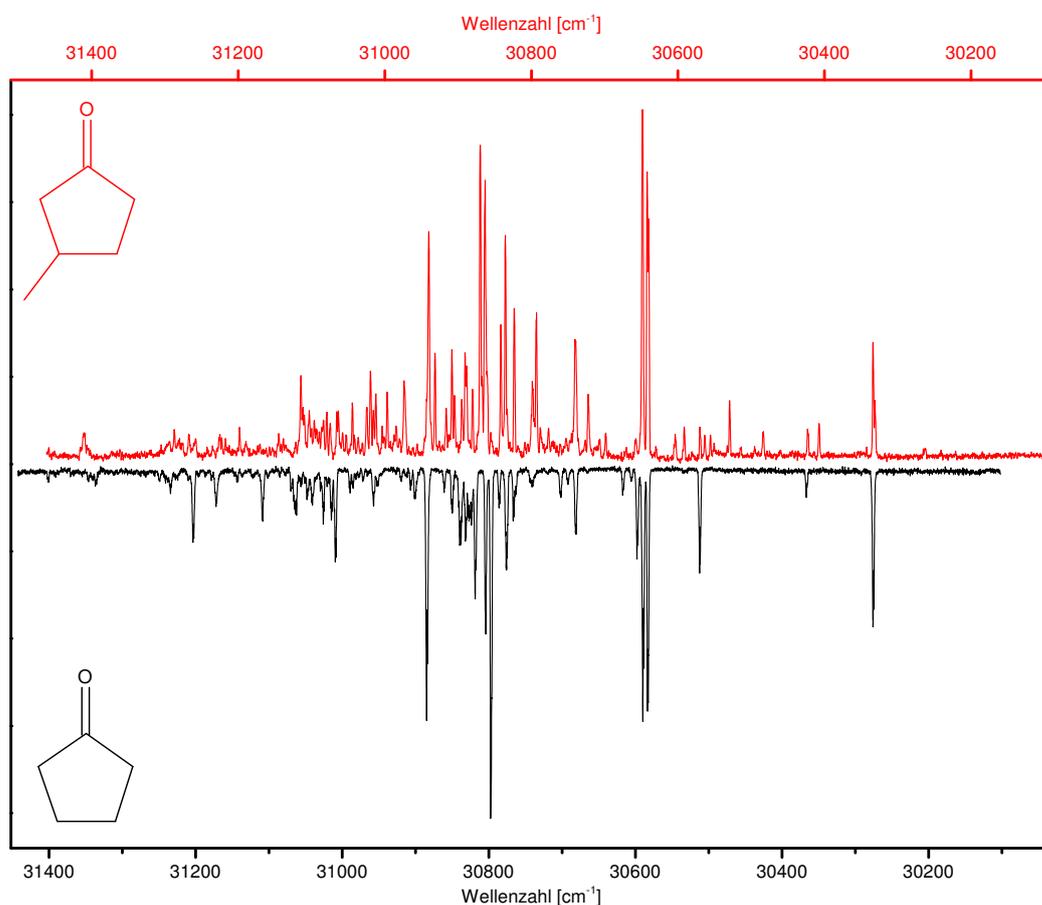


Abbildung 36: Wellenlängenspektren des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von 3-Methylcyclopentanon (rot) im Bereich $31460 - 30100 \text{ cm}^{-1}$ und Cyclopentanon (schwarz) mit $(1+1+1)$ -Ionisation; die beiden Abszissen sind um 58 cm^{-1} gegeneinander verschoben

Dementsprechend wird die Absorptionsbande bei 30334 cm^{-1} als $0-0$ -Übergang von 3-Methylcyclopentanon angesehen. Dies entspricht einer Blauverschiebung von 58 cm^{-1} im Vergleich zum $0-0$ -Übergang von Cyclopentanon bei 30276 cm^{-1} . Allerdings weisen die beiden $0-0$ -Übergänge von Cyclopentanon und 3-Methylcyclopentanon eine unterschiedliche Substruktur auf (Abbildung 37). Cyclopentanon (links) zeigt eine Rotati-

onsfeinstruktur aus P- und R-Zweig [Zha93]. Bei 3-Methylcyclopentanon (rechts) sind zwar ebenfalls zwei Unterstrukturen sichtbar, allerdings unterscheiden sich beide in ihren Intensitäten. Der Abstand zwischen den beiden Maxima bei Cyclopentanon beträgt weniger als 1 cm^{-1} und ist damit vergleichbar mit Rotationsstrukturen von Banden gleicher Symmetrie dieses Moleküls (vgl. Kapitel 5.1). Im Falle des 3-Methylcyclopentanons ist der Abstand etwas geringer als 3 cm^{-1} .

Ein Faktor, der die Bandenkontur beeinflussen kann ist die in der Überschallexpansion erreichte Rotationstemperatur der Moleküle. Eine schlechtere Kühlung und damit höhere Rotationstemperaturen des 3-Methylcyclopentanons in der Überschallexpansion im Vergleich zum Cyclopentanon führen zu einem größeren Abstand von P- und R-Zweig in der Rotationsstruktur und zu unterschiedlichen Intensitäten der Rotationsübergänge. Gegen eine Rotationsenvelope als Ursache für den Doppelpeak spricht jedoch, dass die beiden einzelnen Signale sowohl zu größeren als auch zu kleineren Wellenzahlen hin keine langsam abfallenden Flanken aufweisen, wie es für Rotationsenvelopen bei Zunahme der Temperatur typisch ist. Des Weiteren werden bei anderen Absorptionsbanden durchaus die bei Cyclopentanon erreichten Halbwertsbreiten und Abstände von P- und R-Zweig beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass die Signalform bei 3-Methylcyclopentanon eher zwei einzelnen Banden entspricht, die selbst jeweils P- und R-Rotationszweig aufweisen und nur durch einige Wellenzahlen voneinander getrennt sind. Basierend darauf, liegt der Schluss nahe, dass eines dieser beiden Signale eine heiße Bande ist.

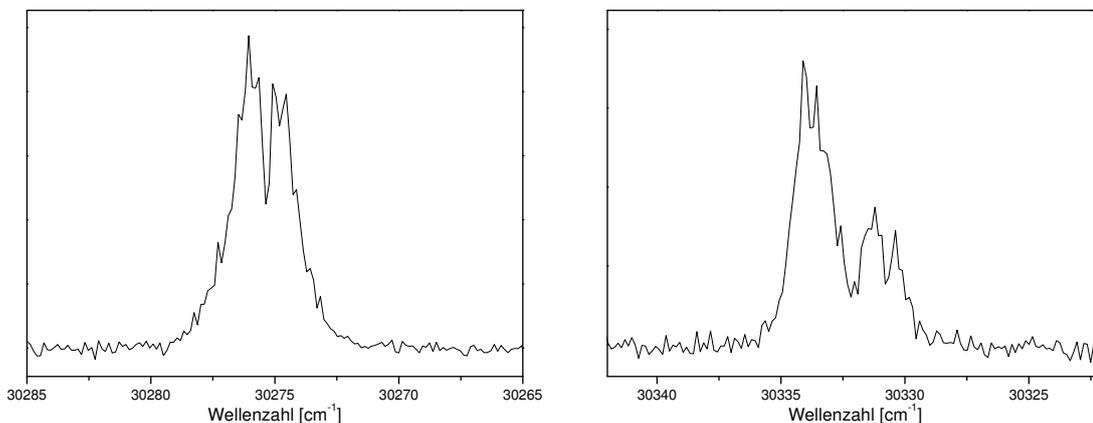


Abbildung 37: 0-0-Übergang von Cyclopentanon (links) und 3-Methylcyclopentanon (rechts) mit (1+1+1)-Ionisation

Als induzierende Moden des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs kommen bei zyklischen Ketonen ν_{18} und ν_{25} in Frage. Dabei zeigt sich letztere im elektronischen Grundzustand relativ unbeeinflusst von der Methylsubstitution, wie die zu Beginn des Kapitels angegebenen Schwingungsfrequenzen zeigen. Dagegen ist der Einfluss der Methylsubstitution auf die Übergangsfrequenzen bei ν_{18} deutlich. Im Cyclopentanon sind erstes und zweites Niveau dieser Schwingung mit einem Energieunterschied von weniger als $0,1 \text{ cm}^{-1}$

entartet. Diese Entartung ist im 3-Methylcyclopentanon aufgehoben, wobei sich der Energieunterschied zwischen beiden Niveaus in der Größenordnung von nur einigen Wellenzahlen bewegt. Bei einem derartig geringen Energieunterschied ist die Besetzung des ersten Niveaus auch bei den im Überschall erreichten Molekültemperaturen möglich.

Daher wird vermutet, dass die beiden Substrukturen des 3-Methylcyclopentanons in Abbildung 37 rechts den Übergängen 18_0^1 und 18_1^0 entsprechen. 18_1^0 stellt dabei die um weniger als 3 cm^{-1} rotverschobene Bande dar. Bei Cyclopentanon wurde der Übergang 25_0^1 aufgrund seines kaum vorhandenen energetischen Unterschiedes zum rein elektronischen Übergang als 0-0-Übergang bezeichnet. In Anlehnung daran wird im Folgenden 18_0^1 ebenfalls als 0-0-Übergang gehandhabt.

Ein derartiger Doppelpeak, der aus zwei Signalen mit einem Abstand von jeweils $2 - 3\text{ cm}^{-1}$ besteht, lässt sich auch bei etlichen weiteren Absorptionsbanden im Wellenlängenspektrum des 3-Methylcyclopentanons beobachten, beispielsweise bei 30642 cm^{-1} , 30863 cm^{-1} und 30869 cm^{-1} (Abbildung 38 rechts). Dabei ist, wie beim 0-0-Übergang, jeweils das bei größeren Wellenzahlen liegende Signal intensiver ausgeprägt, während das Signal bei kleineren Wellenzahlen unterschiedlich intensiv auftritt. Im Gegensatz zu den eben genannten Signalen ist bei der Bande bei 30648 cm^{-1} keine derartige Aufspaltung erkennbar. Zum Vergleich sind im linken Wellenlängenspektrum in Abbildung 38 die entsprechenden Banden des Cyclopentanons gezeigt, die die in Kapitel 5.1 diskutierten Rotationsstrukturen und kein Anzeichen von Doppelpeaks aufweisen.

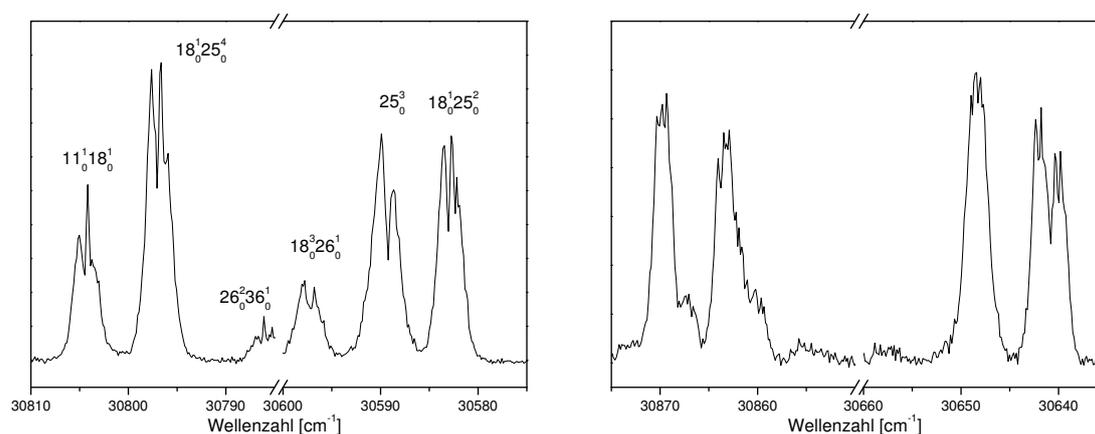


Abbildung 38: Vergleichbare Ausschnitte der Wellenlängenspektren von Cyclopentanon (links) und 3-Methylcyclopentanon (rechts) mit (1+1+1)-Ionisation

Wird diese Aufspaltung durch die im 3-Methylcyclopentanon aufgehobene Entartung der ν_{18} -Schwingung hervorgerufen, so ist diese Schwingung an allen Banden beteiligt, die ein derartiges Verhalten zeigen. Dementsprechend gehen die jeweils um $2 - 3\text{ cm}^{-1}$ rotverschobenen Signale vom ersten Niveau der ν_{18} -Schwingung des Grundzustandes aus.

Eine aus all den bis hierhin vorgestellten Kriterien und Parametern resultierende schlüssige, jedoch nicht zwangsläufig korrekte, Zuordnung der intensivsten Schwingungsbanden des 3-Methylcyclopentanons ist in den Ausschnitten des Wellenlängenspektrums in den Abbildungen 39-41 angegeben. Dabei sind vor allem Banden mit Beteiligung der beiden Schwingungen ν_{18} oder ν_{25} , die zugleich das Erscheinungsbild des Wellenlängenspektrums stark prägen, zugeordnet. Diese Schwingungen sind durch ihre Intensität und bei Beteiligung von ν_{18} durch den markanten Doppelpeak besonders auffallend.

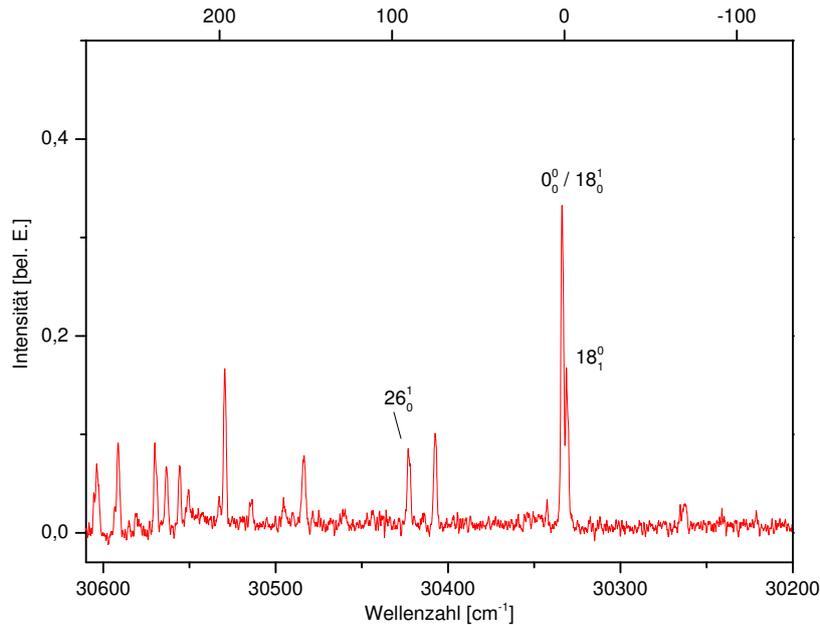


Abbildung 39: Wellenlängenspektrum des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von 3-Methylcyclopentanon mit (1+1+1)-Ionisation im Bereich $30610 - 30200 \text{ cm}^{-1}$

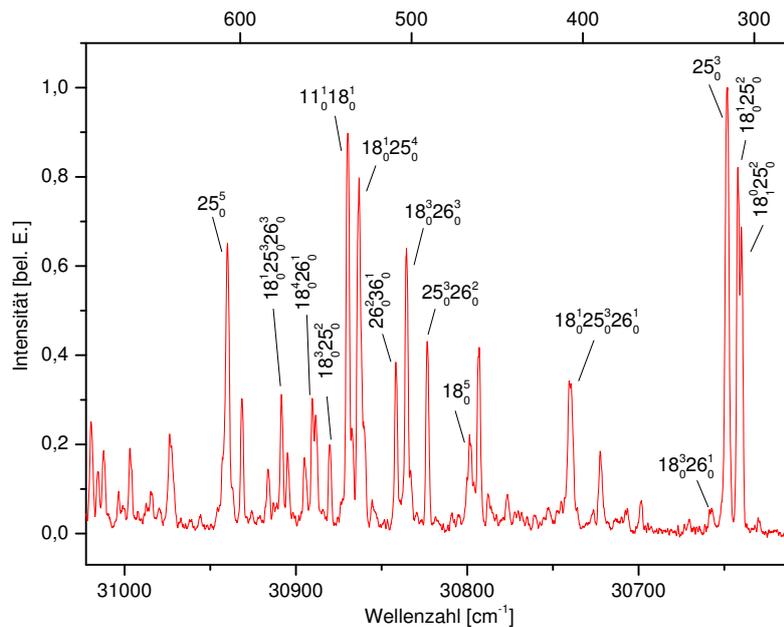


Abbildung 40: Wellenlängenspektrum des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von 3-Methylcyclopentanon mit (1+1+1)-Ionisation im Bereich $31023 - 30610 \text{ cm}^{-1}$

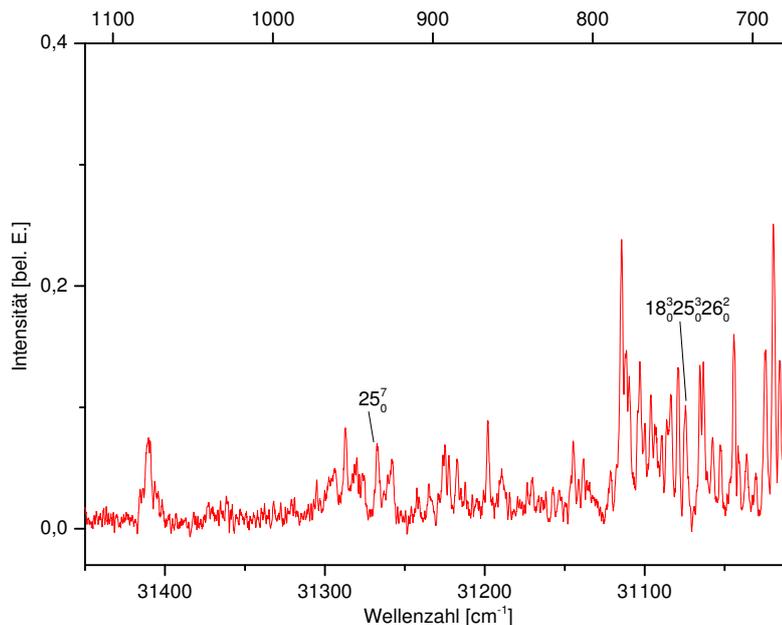


Abbildung 41: Wellenlängenspektrum des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von 3-Methylcyclopentanon mit (1+1+1)-Ionisation im Bereich $31450 - 31008 \text{ cm}^{-1}$

Im Wellenlängenspektrum des 3-Methylcyclopentanons ist ein um 70 cm^{-1} gegenüber dem elektronischen Übergang rotverschobenes und sehr kleines Signal bei 30263 cm^{-1} vorhanden (vgl. Abbildung 39). Dieses Signal könnte eine heiße Bande sein, d. h. die Absorption erfolgt aus einer im Grundzustand angeregten Schwingung. Generell sind jedoch in Überschallstrahlen kaum Schwingungen im Grundzustand angeregt. Vor allem niederfrequente Schwingungen werden im Überschallstrahl sehr effektiv gekühlt. Wie sich in Experimenten zur Bestimmung der Rotationstemperatur von Benzol gezeigt hat, findet im hier verwendeten Überschallstrahl eine sehr gute Kühlung statt mit Rotationstemperaturen im niedrigen zweistelligen oder gar einstelligen Kelvin-Bereich. Dennoch kann nicht gänzlich ausgeschlossen werden, dass es sich um eine heiße Bande handelt, da von 3-Methylcyclopentanon keine Vergleichsspektren oder theoretische Berechnungen vorliegen, die eine Temperaturbestimmung ermöglichen. Die Kühlungseffizienz von 3-Methylcyclopentanon könnte sich von den übrigen Substanzen aufgrund einer unterschiedlichen molekularen Struktur durchaus unterscheiden.

Alternativ zu einer heißen Banden könnte das Signal auch einem (2+1)-REMPI-Signal des $n \rightarrow 3d$ -Übergangs entsprechen. Der schwingungslose 0-0-Übergang liegt im Cyclopentanon bei einer Wellenzahl von 60362 cm^{-1} . Bei Verwendung eines (2+1)-Ionisationsschemas beträgt die benötigte Photonenenergie somit 30181 cm^{-1} [Kos92, Kos99]. Dieser Übergang ist damit um 95 cm^{-1} rotverschoben gegenüber dem elektronischen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang. Die Größe der im 3-Methylcyclopentanon beobachteten Rotverschiebung des Signals liegt in einer ähnlichen Größenordnung, so dass durchaus ein (2+1)-REMPI-Prozess als Ursache des Signals in Frage kommen kann. Der große Intensitätsunterschied zwischen $n \rightarrow 3d$ -Übergang und $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang hängt dabei

von den unterschiedlichen Übergangswahrscheinlichkeiten ab. Da es sich um einen Einrespektive Zweiphotonenprozess handelt, hängt das Signalverhältnis auch von der Laserintensität ab. Bei der Zweiphotonenionisation muss das Molekül gleichzeitig zwei Photonen absorbieren, um den Zwischenzustand zu erreichen. Deshalb ist die Wahrscheinlichkeit für eine resonante Einphotonenabsorption nach π^* bei geringer Laserintensität, wie sie in diesem Experiment verwendet wird, viel größer.

Eine weitere Möglichkeit ist, dass dieses Signal von einem Konformer des 3-Methylcyclopentanons hervorgerufen wird, das mit (1+1+1)-REMPI ionisiert wird. Die zwei nahezu ausschließlich auftretenden Konformere unterscheiden sich in der räumlichen Stellung der Methylgruppe zur Ringstruktur (siehe auch Kapitel 5.5) [Pot95, AB07]. Diese kann sich in äquatorialer und axialer Position befinden, wobei erstere Position energetisch begünstigt ist. In einer Überschallexpansion ist die energiereichere Form nur in einem sehr geringen Anteil vorhanden. In (2+1)-REMPI-Experimenten des $n \rightarrow 3s$ -Übergangs von 3-Methylcyclopentanon und anderen zyklischen Ketonen, beispielsweise 3-Methylcyclohexanon oder 3-Methyltetrahydropyran, kann das energetisch ungünstigere Konformer jedoch durchaus beobachtet werden, wenn auch im Vergleich zum äquatorialen Konformer in sehr kleinen Intensitäten [Cor90, Dri91, Nes96, Kim00]. Im Falle des 3-Methylcyclopentanons beträgt die Rotverschiebung 147 cm^{-1} (0-0-Übergangsfrequenz äquatorial 50308 cm^{-1} , axial 50161 cm^{-1}) [Kim00]. Sollte es sich tatsächlich um den 0-0-Übergang des axialen Konformers handeln, so können bei größeren Wellenzahlen auch Schwingungsbanden dieses Konformers, wenn auch in sehr geringer Intensität, erwartet werden.

Letztendlich kann die genaue Ursache für die rotverschobene Bande bei 30263 cm^{-1} nicht geklärt werden. Abhilfe können theoretische Berechnungen von den Schwingungszuständen im elektronischen Grundzustand, von den angeregten Zuständen sowie von den Übergangsfrequenzen der unterschiedlichen Konformere von 3-Methylcyclopentanon schaffen. Auch experimentell kann ein Beitrag dazu geleistet werden. Dabei wird jeweils die Signalintensität jener rotverschobenen Bande und die Intensität des rein elektronischen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs betrachtet. Durch Änderung des Argon-Vordrucks der Überschallexpansion können die in der Expansion erreichten Molekültemperaturen beeinflusst werden. Dabei nimmt die Intensität von heißen Banden mit Abnahme des Vordrucks zu. Bleibt das Intensitätsverhältnis beider beobachteten Banden bei unterschiedlichen Vordrücken konstant, so handelt es sich also nicht um eine heiße Bande. Ändert sich das Verhältnis beider Signalintensitäten bei unverändertem Vordruck bezüglich der Laserintensität nicht, so kann es sich bei der rotverschobenen Bande nicht um ein (2+1)-Signal des $n \rightarrow 3d$ -Übergangs handeln. Alternativ kann entschieden werden, ob es sich um ein (2+1)-REMPI-Signal handelt, indem die Signalintensität des rotverschobenen Peaks gegen die Laserintensität doppelt logarithmisch aufgetragen wird. Bei einem (2+1)-REMPI-Prozess muss sich eine Gerade mit der Steigung zwei ergeben.

Bei Verwendung der Zweifarbionisation anstatt der Einfarbionisation ergibt sich das in Abbildung 42 in rot dargestellte Wellenlängenspektrum von 3-Methylcyclopentanon. In schwarz ist das aus Abbildung 36 bekannte Spektrum mit (1+1+1)-Ionisation gezeigt. Im Anhang in den Abbildungen 95-97 (Seite 155f) sind die einzelnen Teilbereiche des Zweifarbspektrums mit den teilweise aus dem Einfarbspektrum bereits bekannten Zuordnungen der Schwingungsbanden dargestellt.

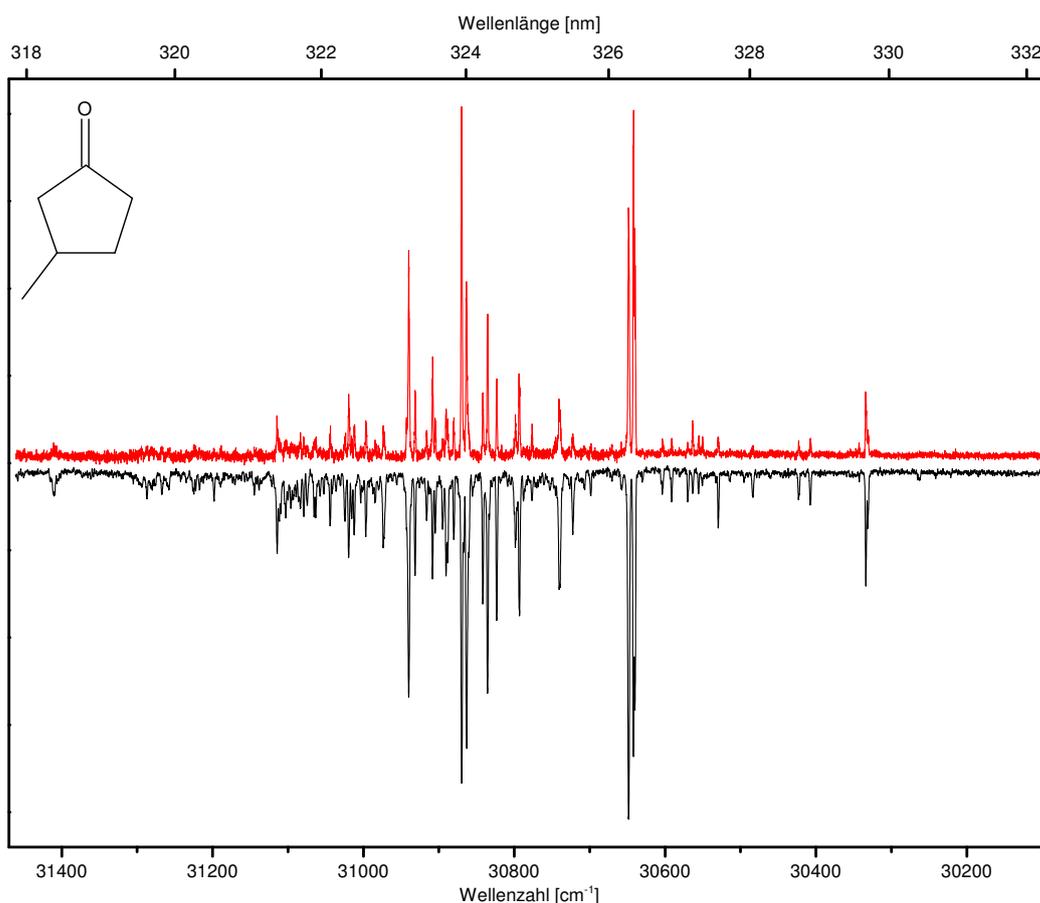


Abbildung 42: Wellenlängenspektrum des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von 3-Methylcyclopentanon mit (1+1')-Ionisation (rot) und mit (1+1+1)-Ionisation (schwarz) im Bereich 31460 – 30100 cm⁻¹

Im Großen und Ganzen ergibt sich bei Vergleich von Einfarb- und Zweifarbspektrum ein sehr ähnliches Bild wie bei Cyclopentanon und d₄-Cyclopentanon. Die Signale mit bereits hohen Übergangswahrscheinlichkeiten im Einfarbspektrum, das sind vor allem diejenigen an denen die induzierende ν_{25} -Mode beteiligt ist, werden intensiver, während andere Banden nicht mehr im Spektrum zu beobachten sind. Ebenso sind im Zweifarbspektrum keine Signale vorhanden, die nicht bereits aus dem Einfarbspektrum bekannt sind. Im Vergleich zu bereits gezeigten Zweifarbspektren von Cyclopentanon und d₄-Cyclopentanon ist jedoch die Ausprägung der Signalunterschiede nicht ganz so stark vorhanden. Dies könnte durch die bei der Ionisation verwendeten Laserpulsenergien verursacht worden sein. Am Signal-zu-Rausch-Verhältnis des Spektrums ist auch er-

kennbar, dass die bei der Ionisation erhaltenen Ionenzahlen durchweg geringer waren als bei den übrigen Zweifarb-Wellenlängenspektren (vgl. Abbildung 42 mit Abbildungen 29 und 31).

Die Doppelpeaks bei Beteiligung der ν_{18} -Schwingung sind auch im Zweifarbspektrum vorhanden. Auch hier zeigen sich die bereits im Einfarbspektrum beobachteten Intensitätsunterschiede der jeweils um $2 - 3 \text{ cm}^{-1}$ rotverschobenen Bande.

Das zum 0-0-Übergang rotverschobene Signal bei 30263 cm^{-1} ist im Zweifarbspektrum dagegen nicht mehr vorhanden. Wie jedoch bereits bei Cyclopentanon und d_4 -Cyclopentanon gesehen, erscheinen etliche wenig intensive Signale des Einfarbspektrums gar nicht im Zweifarbspektrum. Daher können daraus keine Rückschlüsse auf die Art des Signals (d. h. heiße Bande, $n \rightarrow 3d$ -Übergang oder Konformer) gezogen werden.

5.4 d_4 -3-Methylcyclopentanon

Bei d_4 -3-Methylcyclopentanon sind im Vergleich zu 3-Methylcyclopentanon die der Carbonylgruppe benachbarten Wasserstoffatome durch Deuteriumatome substituiert (vgl. Abbildung 14). An der Symmetrie des Moleküls ändert sich durch die Substitution nichts, da 3-Methylcyclopentanon bereits asymmetrisch ist. Somit besitzt sowohl der elektronische Grundzustand als auch der erste elektronisch angeregte Zustand C_1 -Symmetrie. Analog wie bei 3-Methylcyclopentanon wird trotzdem die Nomenklatur der Punktgruppe C_{2v} beibehalten.

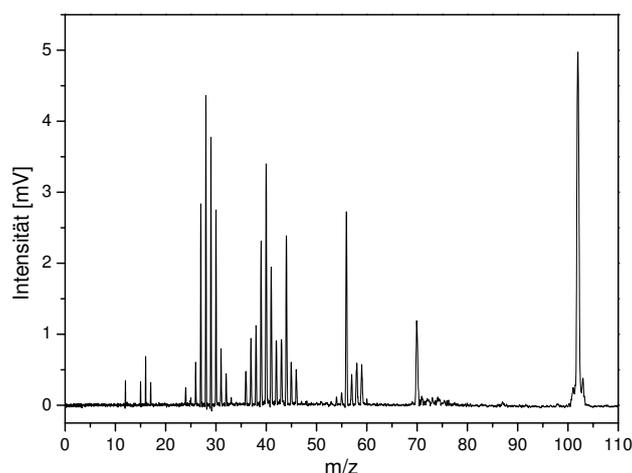


Abbildung 43: Massenspektrum von d_4 -3-Methylcyclopentanon im Überschallstrahl bei 30608 cm^{-1}

Die molekulare Masse von d_4 -3-Methylcyclopentanon beträgt 102. Im Massenspektrum in Abbildung 43 mit $(1+1+1)$ -Ionisation bei 30608 cm^{-1} entspricht das Signal

bei $m/z = 102$ somit dem Molekülion. Aufgrund der Deuterierung ist das Fragmentierungsmuster reicher an Massesignalen als im Fall des 3-Methylcyclopentanons (vgl. Abbildung 35). Ähnlich wie bei d_4 -Cyclopentanon ist neben dem Isotopensignal bei Masse 103 ein geringer Anteil von d_3 -3-Methylcyclopentanon, das durch unvollständige Deuterierung von 3-Methylcyclopentanon entstanden ist, bei Masse 101 im Massenspektrum vorhanden.

Nachdem in den Wellenlängenspektren von Cyclopentanon und 3-Methylcyclopentanon, abgesehen von der Blauverschiebung, eine relativ große strukturelle Ähnlichkeit gegeben ist, stellt sich die Frage, ob es sich bei d_4 -Cyclopentanon und d_4 -3-Methylcyclopentanon ähnlich verhält. Abbildung 44 zeigt das Einfarbionisations-Wellenlängenspektrum von d_4 -3-Methylcyclopentanon in rot und das von d_4 -Cyclopentanon in schwarz. Um einen anschaulicheren Vergleich zu ermöglichen ist das gesamte Spektrum von d_4 -Cyclopentanon um 57 cm^{-1} gegenüber dem Spektrum von d_4 -3-Methylcyclopentanon verschoben.

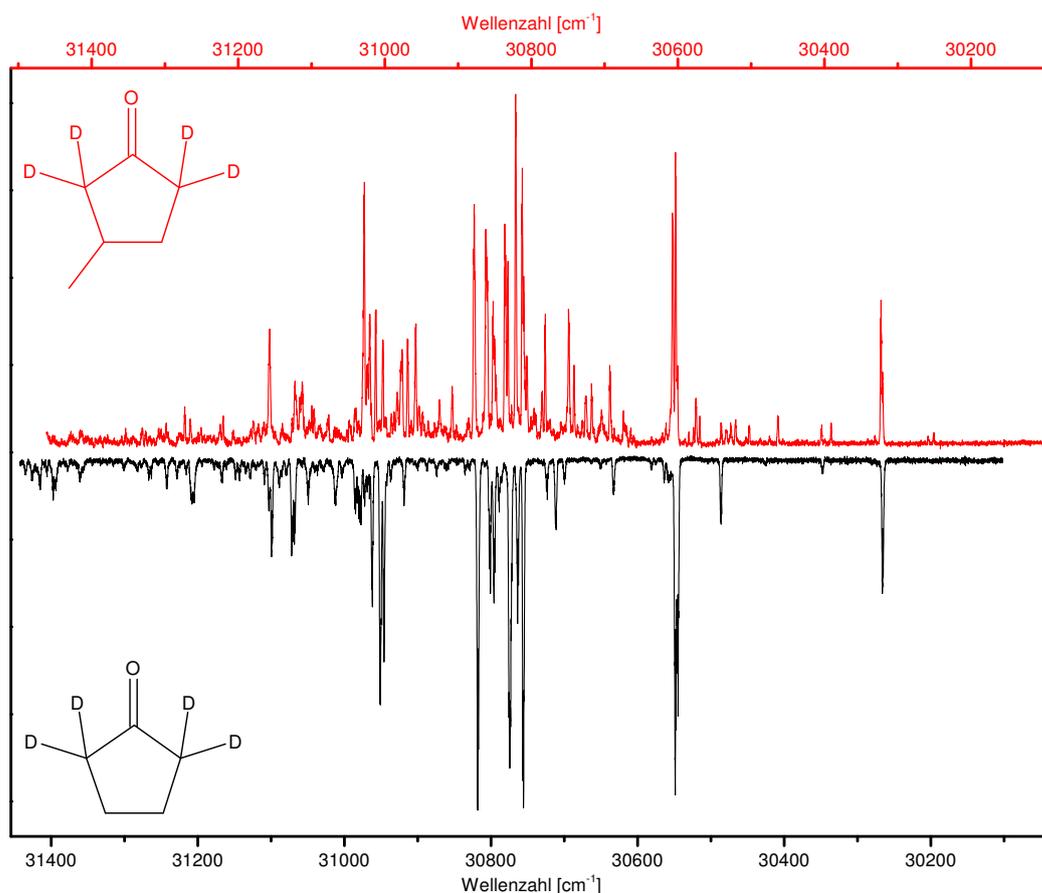


Abbildung 44: Wellenlängenspektren des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von d_4 -3-Methylcyclopentanon (rot) im Bereich $31460 - 30100\text{ cm}^{-1}$ und d_4 -Cyclopentanon (schwarz) mit $(1+1+1)$ -Ionisation; die beiden Abszissen sind um 57 cm^{-1} gegeneinander verschoben

Erneut zeigt sich eindeutig, dass die Wellenlängenspektren beider Verbindungen hinsichtlich der Bandenintensitäten und der Übergangsfrequenzen eine bemerkenswerte Ähnlichkeit aufweisen. Erst ab einer Wellenzahl von etwas mehr als 31000 cm^{-1} ist ein geringer Unterschied in den Übergangsfrequenzen zu beobachten. Für eine Zuordnung der Absorptionsbanden zu den einzelnen Schwingungen wurde analog zu den bei 3-Methylcyclopentanon erwähnten Kriterien vorgegangen. Für das d_4 -3-Methylcyclopentanon existieren allerdings im Gegensatz zu 3-Methylcyclopentanon keinerlei quantenmechanische Rechnungen. Allerdings ist davon auszugehen, dass sich die Auswirkungen der Deuterierung, beispielsweise auf die Schwingungsfrequenzen, in einer ähnlichen Größenordnung wie bei Cyclopentanon und d_4 -Cyclopentanon bewegen (vgl. Tabelle 2).

In den vergrößerten Ausschnitten des (1+1+1)-Wellenlängenspektrums von d_4 -3-Methylcyclopentanon sind die so ermittelten Zuordnungen der Schwingungsbanden gekennzeichnet (Abbildungen 45-47). In Tabelle 4 sind die Übergangsfrequenzen und Differenzen einiger Übergänge angegeben, die sowohl im 3-Methylcyclopentanon als auch im d_4 -3-Methylcyclopentanon zugeordnet werden konnten.

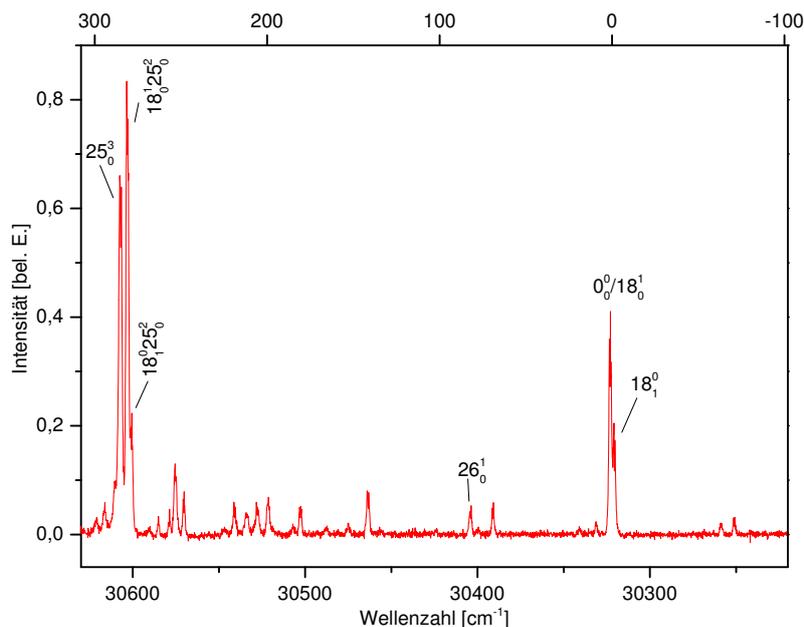


Abbildung 45: Wellenlängenspektrum des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von d_4 -3-Methylcyclopentanon mit (1+1+1)-Ionisation im Bereich $30630 - 30220\text{ cm}^{-1}$

Als 0-0-Übergang wird die Absorptionsbande bei 30323 cm^{-1} angesehen. Dies entspricht einer Rotverschiebung von 11 cm^{-1} gegenüber 3-Methylcyclopentanon. Die Größe dieser Verschiebung ist nahezu identisch mit der Verschiebung von Cyclopentanon und d_4 -Cyclopentanon. Diese beträgt 10 cm^{-1} . Die Verschiebung von 3-Methylcyclopentanon gegenüber Cyclopentanon beträgt 57 cm^{-1} .

Im Wellenlängenspektrum lässt sich am 0-0-Übergang, wie im Falle des 3-Methylcyclopentanons (Abbildung 37), ebenso ein Doppelpack beobachten. Der Abstand der beiden

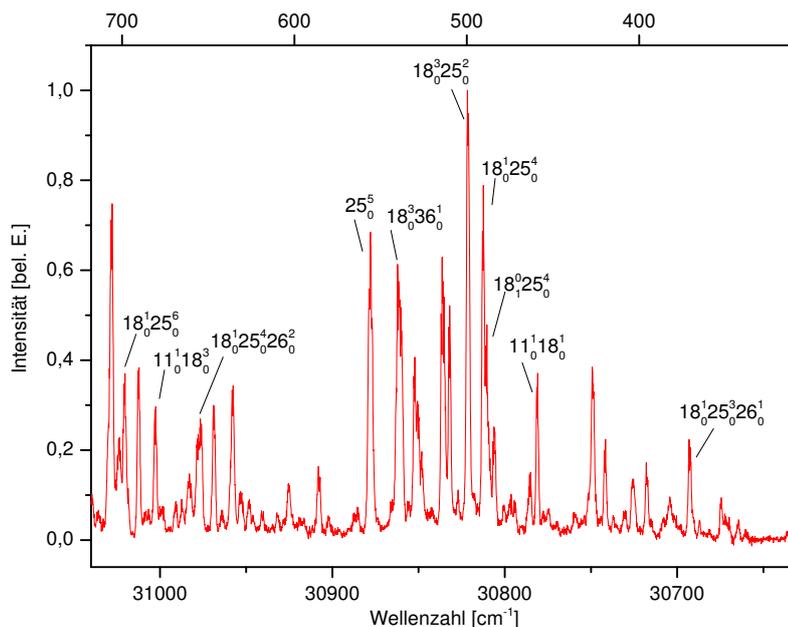


Abbildung 46: Wellenlängenspektrum des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von d_4 -3-Methylcyclopentanon mit (1+1+1)-Ionisation im Bereich $31040 - 30630 \text{ cm}^{-1}$

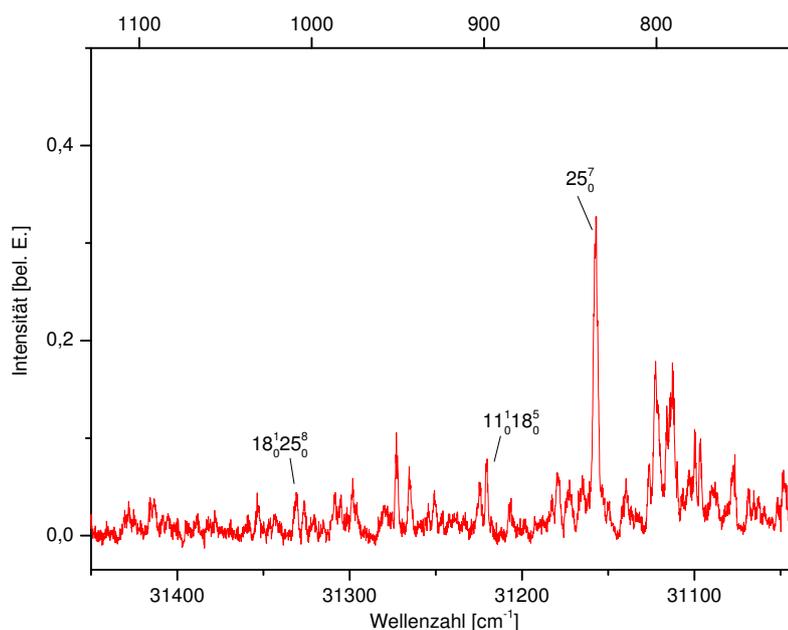


Abbildung 47: Wellenlängenspektrum des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von d_4 -3-Methylcyclopentanon mit (1+1+1)-Ionisation im Bereich $31450 - 31040 \text{ cm}^{-1}$

Substrukturen ist etwas geringer als 3 cm^{-1} , wobei ebenso keine langsam abfallenden Flanken des Signals zu erkennen sind, die auf eine erhöhte Temperatur als Ursache für eine mögliche Verbreiterung der Bande hindeuten würden. Im Gegensatz dazu beträgt der Abstand der beiden Rotationszweige des 0-0-Übergangs im d_4 -Cyclopentanon nur etwa 1 cm^{-1} .

Auch bei höheren Wellenzahlen sind in Analogie zum 3-Methylcyclopentanon bei einigen Absorptionsbanden Doppelpeaks zu beobachten. Diese besitzen Abstände zueinander

der von $2 - 3 \text{ cm}^{-1}$, wobei jeweils das bei kleineren Wellenzahlen liegende Signal eine geringere Intensität aufweist. Analog zu 3-Methylcyclopentanon wird davon ausgegangen, dass die jeweils bei kleineren Wellenzahlen liegenden Banden der Doppelpeaks durch Beteiligung des 18_1^0 -Schwingungsniveaus zustande kommen.

Tabelle 4: Einige Übergangsfrequenzen in cm^{-1} von 3-Methylcyclopentanon und d_4 -3-Methylcyclopentanon

Schwingungsniveau	3-MCP	d_4 -3-MCP	Differenz
18_1^0	-3	-3	0
0_0^0	(30334)	(30323)	(11)
26_0^1	89	81	8
$18_1^0 25_0^2$	306	278	28
$18_0^1 25_0^2$	308	281	27
25_0^3	314	285	29
$18_0^1 25_0^3 26_0^1$	406	370	36
$18_0^1 25_0^4$	529	489	40
$11_0^1 18_0^1$	535	458	77
$18_0^3 25_0^2$	546	499	47
25_0^5	606	555	51
$18_0^1 25_0^6$	-	697	69
25_0^7	933	834	99

Im Wellenlängenspektrum des d_4 -3-Methylcyclopentanons (Abbildung 44 bzw. 45) sind zwei zum 0-0-Übergang rotverschobene Banden bei 30251 cm^{-1} und 30259 cm^{-1} (Rotverschiebung um 64 cm^{-1} bzw. 72 cm^{-1}) zu erkennen. Eine eindeutige Zuordnung kann auch hier nicht getroffen werden. Wiederum kommen ein anderes Konformer, heiße Banden oder der $n \rightarrow 3d$ -Übergang in Frage. Da hier allerdings zwei Banden mit einem Abstand von nur 8 cm^{-1} vorhanden sind, deutet dies verstärkt auf heiße Banden oder den $n \rightarrow 3d$ -Übergang hin. Im Falle eines $n \rightarrow 3d$ -Übergangs als Ursache entsprechen die zwei Banden zwei unterschiedlich im Raum orientierten $3d$ -Orbitalen.

Bei $(1+1')$ -Ionisation ergeben sich keine neuen Erkenntnisse oder unerwarteten Änderungen im Wellenlängenspektrum im Vergleich zu Einfarbionisation. Stattdessen entsprechen die Gemeinsamkeiten und Unterschiede der beiden Wellenlängenspektren von $(1+1+1)$ - und $(1+1')$ -Ionisation von d_4 -3-Methylcyclopentanon den bereits mehrfach diskutierten Beobachtungen. Im Anhang in den Abbildungen 98-100 (Seite 156f) sind die vergrößerten Ausschnitte des Zweifarb-Wellenlängenspektrum von d_4 -3-Methylcyclopentanon mit der durchgeführten Zuordnung der Schwingungsbanden abgebildet.

In Abbildung 48 ist ein Vergleich der Wellenlängenspektren mit $(1+1')$ -Ionisation zwischen 3-Methylcyclopentanon (schwarz) und d_4 -3-Methylcyclopentanon (rot) dargestellt. Diese Abbildung zeigt den Unterschied in den Absolutwerten der Übergangsfre-

quenzen, der durch die Deuterierung hervorgerufen wird. Dabei zeigt sich, dass mit zunehmender Energie die Übergangsfrequenzen zwischen deuterierter und nicht deuterierter Verbindung immer weiter auseinander laufen. Dieser Unterschied repräsentiert die unterschiedlichen Schwingungsfrequenzen der beiden angeregten Zustände von 3-Methylcyclopentanon und d_4 -3-Methylcyclopentanon. Die Schwingungsfrequenzen der deuterierten Verbindung sind dabei durchgehend geringer. Dies stimmt auch mit den Frequenzen von Cyclopentanon und d_4 -Cyclopentanon überein (vgl. Tabelle 2).

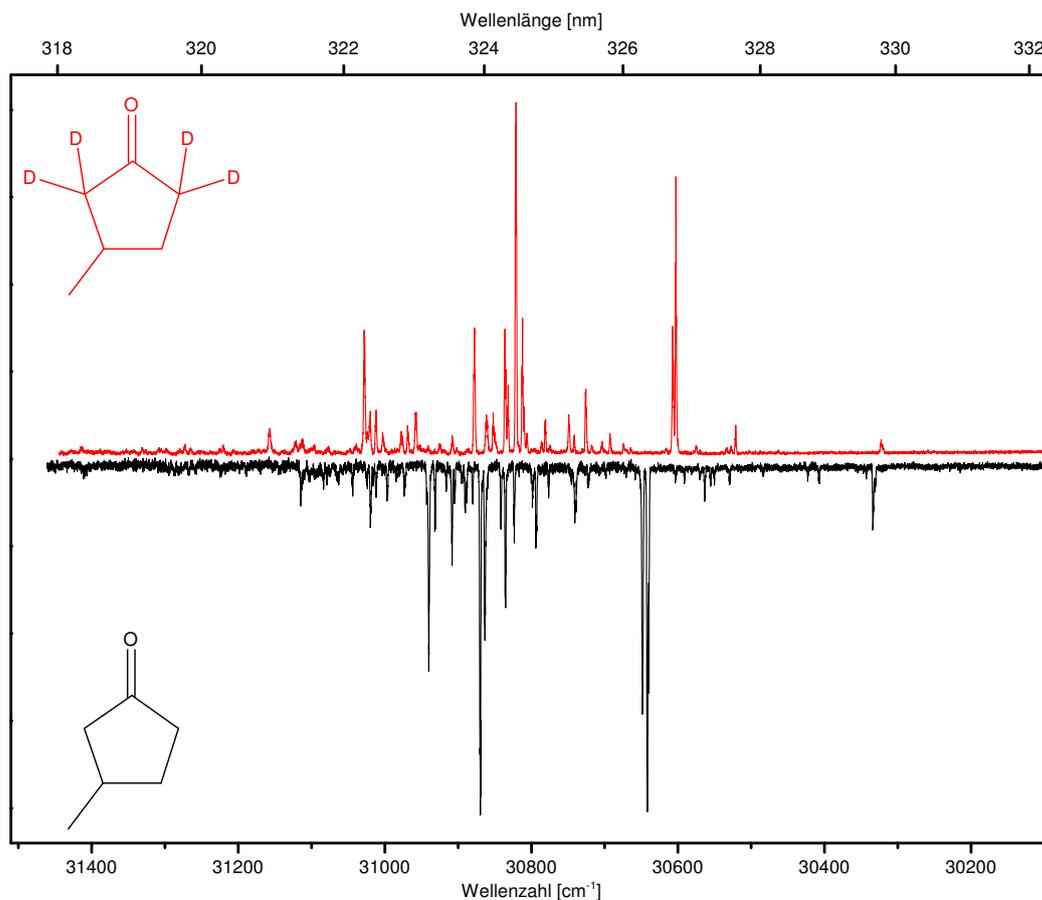


Abbildung 48: Wellenlängenspektrum des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von d_4 -3-Methylcyclopentanon (rot) und 3-Methylcyclopentanon (schwarz) mit $(1+1')$ -Ionisation im Bereich $31460 - 30100 \text{ cm}^{-1}$

Bei Vergleich der im Überschallstrahl gemessenen Wellenlängenspektren der vier Verbindungen Cyclopentanon, d_4 -Cyclopentanon, 3-Methylcyclopentanon und d_4 -3-Methylcyclopentanon lassen sich etliche Gemeinsamkeiten feststellen. Dies gilt sowohl für die Einfarb- als auch für die Zweifarbionisation. In Analogie zu Cyclopentanon und d_4 -Cyclopentanon (10 cm^{-1}) ist der 0-0-Übergang der deuterierten Verbindung des 3-Methylcyclopentanons um 11 cm^{-1} rotverschoben im Vergleich zur nicht deuterierten Verbindung. Im Allgemeinen wäre eine Blauverschiebung zu erwarten, allerdings zeigen auch etliche andere Ketone eine Rotverschiebung, beispielsweise Aceton oder Acetaldehyd [Bab83, Nob84]. Die methylsubstituierten Verbindungen sind jeweils blauverschoben.

ben gegenüber Cyclopentanon und d_4 -Cyclopentanon (58 cm^{-1} bzw. 57 cm^{-1}). Die einzelnen Schwingungsbanden von Cyclopentanon und 3-Methylcyclopentanon bzw. d_4 -Cyclopentanon und d_4 -3-Methylcyclopentanon weisen sehr ähnliche Übergangsfrequenzen auf. Dagegen sind die Übergangsfrequenzen der deuterierten Verbindungen im Vergleich zu denen der nicht deuterierten Ketonen durchweg geringer.

Bei Zweifarbbionisation ändern sich bei allen vier Verbindungen die Intensitätsverhältnisse der Absorptionsbanden innerhalb eines Spektrums. Vor allem Schwingungsbanden mit Beteiligung von ν_{25} sind intensiver ausgeprägt, während zahlreiche andere Signale, die im Einfarbspektrum nur eine geringe Intensität aufweisen, im Zweifarbspektrum aber nicht auszumachen sind. In keinem Zweifarbspektrum werden Signale beobachtet, die im entsprechenden Einfarbspektrum nicht vorhanden sind.

5.5 Gaseinlass und spektrale Auflösung

Wie bereits erwähnt geht eine Kühlung der inneren Freiheitsgrade der Analytmoleküle im Überschallstrahl mit einer deutlichen Erhöhung der spektralen Auflösung in Absorptionsspektren einher (vgl. Kapitel 2.1.4). In Abbildung 49 sind diese Auswirkungen in (1+1+1)-REMPI-Wellenlängenspektren des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs in direktem Vergleich für die beiden unterschiedlichen Gaseinlasssysteme dargestellt: im oberen Graphen der Abbildung für Cyclopentanon und im unteren Teil für 3-Methylcyclopentanon, wobei das Überschallspektrum jeweils in schwarz und das Spektrum im Effusivstrahl in rot gezeigt ist. Als Ursache für dieses stark unterschiedliche Aussehen beider Spektren in Abhängigkeit vom Gaseinlasssystem können die im Folgenden dargelegten Gründe angeführt werden.

Bei Raumtemperatur und damit im Effusivstrahl sind vor allem niederfrequente Schwingungen, wie beispielsweise ν_{18} , ν_{25} oder ν_{26} , stark angeregt. Diese führen zu etlichen heißen Banden im Absorptionsspektrum, die im Überschallspektrum nicht zu erwarten sind, da insbesondere niederfrequente Schwingungen im Überschall sehr effektiv gekühlt werden. Sowohl bei Cyclopentanon als auch bei 3-Methylcyclopentanon ist bei Wellenzahlen unter 30200 cm^{-1} im Effusivstrahl eine Absorptionsbande zu erkennen. Bei eben diesen Wellenlängenbereichen erscheinen im Überschallstrahl-Spektrum keine Signale. Daher können diese Banden mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit heißen Banden zugeschrieben werden.

Alle auftretenden Schwingungsübergänge, egal ob im Überschallstrahl oder im Effusivstrahl, sind rotationsverbreitert. Die Breite der Rotationsverteilung hängt stark von der vorliegenden Temperatur ab. Mit zunehmender Temperatur werden zusätzlich energetisch höher gelegene Rotationszustände besetzt, so dass der Abstand zwischen P- und R-Rotationszweig zunimmt. Außerdem ändern sich die Intensitätsverhältnisse zwischen

diesen beiden Zweigen (vgl. Kapitel 4.3). Die Folge ist, dass Vibrationsbanden im Effusivstrahl eine sehr breite Rotationsstruktur besitzen. Dies führt zu einer Überlagerung der vibronischen Banden im Effusivspektrum. Im Überschallstrahl-Spektrum sind die einzelnen Schwingungsbanden dagegen deutlich voneinander getrennt. Die Rotationsverbreiterung in Abhängigkeit von der Temperatur führt dazu, dass das Intensitätsmaximum einer einzelnen Bande zwischen Effusiv- und Überschallstrahl nicht übereinstimmt, z. B. 18_0^3 bei einer Übergangsfrequenz von 236 cm^{-1} (30510 cm^{-1}) im Cyclopentanon oder 25_0^3 bei 314 cm^{-1} (30648 cm^{-1}) im 3-Methylcyclopentanon. Teilweise können Intensitätsmaxima im Effusivstrahl auch nicht mehr einzelnen Schwingungen zugeordnet werden. Dies ist beispielsweise der Fall bei Schwingungsfrequenzen von etwa 30510 cm^{-1} im Cyclopentanon oder 30870 cm^{-1} im 3-Methylcyclopentanon.

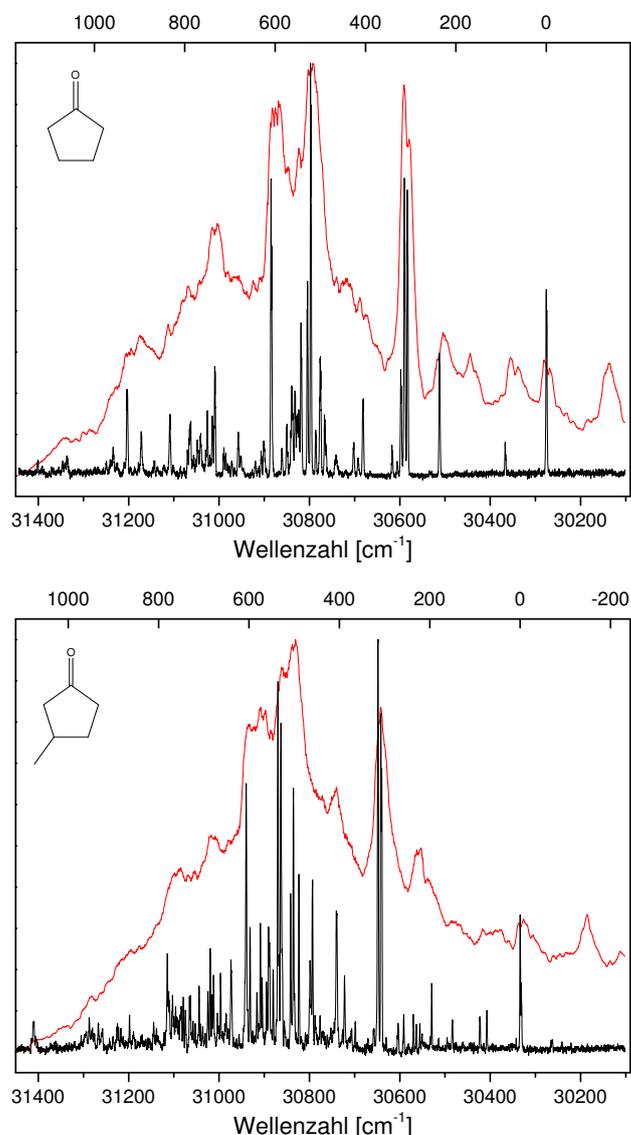


Abbildung 49: Vergleich der Wellenlängenspektren im Effusivstrahl (rot) und im Überschallstrahl (schwarz) mit $(1+1+1)$ -Ionisation: Cyclopentanon (oben) und 3-Methylcyclopentanon (unten)

Neben dem Effekt der heißen Banden und den breiteren Rotationsenvelopen muss beim 3-Methylcyclopentanon zusätzlich noch das Vorliegen von verschiedenen Konformeren berücksichtigt werden. Da sich die Konformere in ihrer Energie unterscheiden, finden die einzelnen Schwingungsübergänge selbstverständlich auch bei anderen Übergangsfrequenzen statt [He04]. Dementsprechend erscheinen im Wellenlängenspektrum zusätzliche Banden, wenn Konformere vorhanden sind.

Von 3-Methylcyclopentanon existieren fünf verschiedene Konformere [Li84], wobei bei Raumtemperatur vor allem zwei davon vorliegen: eine verdrehte Struktur des Ring-systems mit der Methylgruppe in axialer oder äquatorialer Position [Pot95, AB07]. Abbildung 50 zeigt diese beiden Konformere. Dabei ist die äquatoriale Stellung der Methylgruppe mit einer Enthalpiedifferenz von nicht ganz 5 kJ/mol (circa 400 cm^{-1}) energetisch begünstigt [Kim00]. Bei Raumtemperatur beträgt das Konformerenverhältnis von axial zu äquatorial 13 : 87 [Pol87, He04].

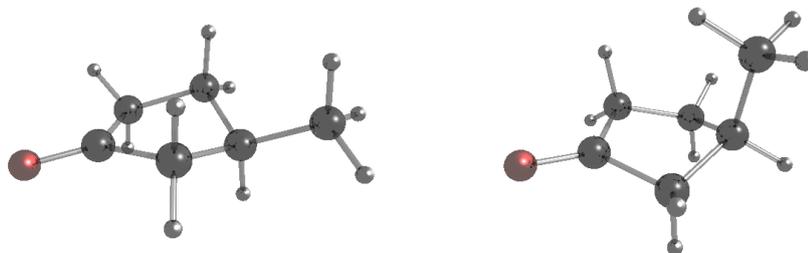


Abbildung 50: äquatoriales (links) und axiales (rechts) Konformer von 3-Methylcyclopentanon

Das Verhältnis von Konformeren in einer Überschallexpansion hängt von der Energiebarriere zwischen diesen Konformeren ab. Ist diese Barriere niedrig genug, so ist die Konversionsrate größer als die Kühlungsrate durch intermolekulare Stöße und dementsprechend wird das höherenergetische Konformer in der Überschallexpansion depopuliert. Empirische Daten von Ruoff *et al.* zeigen, dass üblicherweise die Population von Konformeren in einer Überschallexpansion eingefroren wird, wenn die Energiebarriere größer als circa $4,8\text{ kJ/mol}$ bzw. 400 cm^{-1} ist [Ruo90]. Anzumerken ist, dass das Trägergas der Expansion ebenfalls einen Einfluss auf die Konversionsrate besitzt, da die Relaxation durch einen Zweierstoß zwischen Konformer und einem Trägergasteilchen stattfindet. Vor allem schwere Trägergase wie Argon und Krypton führen zu einer effizienteren Konversion.

Die Konversion vom axialen in das äquatoriale Konformer im 3-Methylcyclopentanon erfolgt durch Veränderung des Diederwinkels $C_1C_2C_3C_4$ (vgl. Abbildung 50) [Kim00]. Die dabei vorliegende Energiebarriere beträgt laut quantenmechanischen Rechnungen circa $5,9\text{ kJ/mol}$ [Kim00]. Gemäß der empirischen Größe von Ruoff *et al.* sollte also keine Konversion in der Überschallexpansion stattfinden.

Compton *et al.* konnten am $n \rightarrow 3s$ -Übergang von 3-Methylcyclopentanon mit (2+1)-REMPI einen geringen Anteil des axialen Konformers im Überschallstrahl mit Helium

als Trägergas beobachten [Li06]. Kim *et al.* haben in einer Argonexpansion von 3-Methylcyclopentanon die Peakflächen von axialen und äquatorialen Konformeren bei einer (2+1)-REMPI des $n \rightarrow 3s$ -Übergangs bei verschiedenen Temperaturen untersucht [Kim00]. Der daraus resultierende van't Hoff-Plot zeigt im Temperaturbereich von 323 – 433 K einen linearen Verlauf. Dies spricht dafür, dass im Überschallstrahl, wie von Ruoff *et al.* gefordert, keine Konversion der Konformere stattfindet. Dementsprechend spiegelt das Besetzungsverhältnis in der Überschallexpansion die Zustände im Reservoir der Düse wider [Kim00].

Bereits bei Raumtemperatur ist jedoch der Anteil des axialen Konformers im Vergleich zum äquatorialen Konformer sehr klein [Pot95, Kim00, Li06]. Folglich sind in im Überschallstrahl gemessenen Wellenlängenspektren nur wenige Signale des axialen Konformers vorhanden und diese zusätzlich von geringer Intensität. Daher setzt sich das Spektrum abgesehen von einigen Ausnahmen fast ausschließlich aus Banden des äquatorialen Konformes zusammen. Zusätzlich ist in der REMPI-Spektroskopie im Überschallstrahl bei geeigneter Wahl der Wellenlänge durchaus eine Separation der beiden Konformere möglich, da die Banden spektral sehr gut aufgelöst sind (vgl. Kapitel 5.3). Im Gegensatz dazu stellt das Spektrum des Effusivstrahls eine Überlagerung der Spektren aller vorhandenen Konformere dar, wobei einzelne Banden aufgrund der Rotationsverbreiterung keinem speziellen Konformer zugeordnet werden können.

Im Gegensatz zum 3-Methylcyclopentanon spielen im Falle des Cyclopentanons weitere Konformere keine Rolle. Hier ist die verdrillte Konformation des Rings, die mit der des 3-Methylcyclopentanons vergleichbar ist, am stabilsten und liegt bereits bei Raumtemperatur nahezu ausschließlich vor [Kim69, Li84, Pot95]. Der Enthalpieunterschied zwischen der verdrillten und der envelope-Form beträgt mehr als 1350 cm^{-1} bzw. $16,2 \text{ kJ/mol}$ [Cho94].

6 Enantiosensitive Lasermassenspektrometrie im Überschallstrahl

Die Verwendung eines Überschallstrahls ist von besonderem Interesse in der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie. Alle bisher mit dieser Methode durchgeführten CD-Messungen am $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang des 3-Methylcyclopentanons wurden im Effusivstrahl durchgeführt. Die dabei erhaltenen Anisotropiefaktoren stellen jedoch einen gemittelten Wert dar, der aus der Überlagerung der einzelnen Schwingungsbanden bei Raumtemperatur resultiert. Im Gegensatz dazu ist es bei Verwendung eines Überschallstrahls aufgrund der damit verbundenen sehr guten spektralen Auflösung möglich, den Anisotropiefaktor einer spezifischen Bande eines einzelnen Konformers zu bestimmen. Die dabei erhaltenen Ergebnisse können sowohl in der Analytik eingesetzt werden als auch zum grundsätzlichen Verständnis des Zirkulardichroismus beitragen.

6.1 Voraussetzungen

Durch die Verwendung des effusiven Gaseinlasses kann der prinzipielle Nachweis erbracht werden, dass die Apparatur zur Bestimmung von Anisotropiefaktoren mittels enantiosensitiver Lasermassenspektrometrie geeignet ist. Eine grundlegende Voraussetzung für die enantiosensitive Lasermassenspektrometrie ist eine gute Qualität der Zirkularpolarisation. Des Weiteren ist bei Messungen im Überschallstrahl die Stabilität des verwendeten Gaseinlasssystems zur Erzeugung des Überschallstrahls von enormer Wichtigkeit.

6.1.1 Qualität der Zirkularpolarisation

Um die Qualität der Zirkularpolarisation zu bestimmen, wird die Intensität der Laserstrahlung nach Durchtreten eines Strahlteilerwürfels, der in diesem Fall als Polarisator eingesetzt wird, gemessen. Der Strahlteilerwürfel wird schrittweise gedreht und die jeweils transmittierte Energie mit einem Leistungsmesskopf gemessen. Bei linearer Polarisation der Strahlung ergibt sich eine sinusoidale Abhängigkeit der Intensität. Im Gegensatz dazu ist der transmittierte Anteil bei einer zirkularen Polarisation unabhängig vom Drehwinkel des Polarisators und beträgt die Hälfte der insgesamt eingestrahlenen Leistung.

Abbildung 51 zeigt eine Überprüfung der Zirkularpolarisation der verwendeten Laserstrahlung. Dabei entspricht der angegebene Drehwinkel des Polarisators dem Winkel zwischen dessen Durchlassrichtung und der Linearpolarisation der Laserstrahlung. In schwarz ist der Verlauf der Intensitäten bei einer Ausrichtung des Verzögerungsplätt-

chens zur Erzeugung linear polarisierter Strahlung dargestellt. Dabei ist die schnelle Achse des Verzögerungsplättchens senkrecht oder parallel zur Polarisation des Laserstrahls ausgerichtet. In diesem Fall hat das Verzögerungsplättchen keinen Einfluss auf die einfallende Linearpolarisation. Die scheinbar gemessene Intensität von 0 bei einem Drehwinkel nahe 90° wird durch den verwendeten Leistungsmesskopf verursacht. Die einfallende Laserintensität ist so gering, dass diese nicht mehr gemessen werden kann. Ein Winkel von 45° zwischen der Polarisation des Laserstrahls und schneller Achse, also die Position zur Erzeugung der zirkular polarisierten Strahlung, führt zum roten Intensitätsverlauf. Der Verlauf der zirkularen Polarisation besitzt neben statistischen Schwankungen der Laserleistung ebenfalls eine leichte Abhängigkeit vom Drehwinkel des Analysators. Aus Größe der leichten Modulation der transmittierten Intensität, das heisst aus der Abweichung vom idealen Signal ohne Modulation, ergibt sich eine Qualität der Zirkularpolarisation in der Größenordnung von 93%.

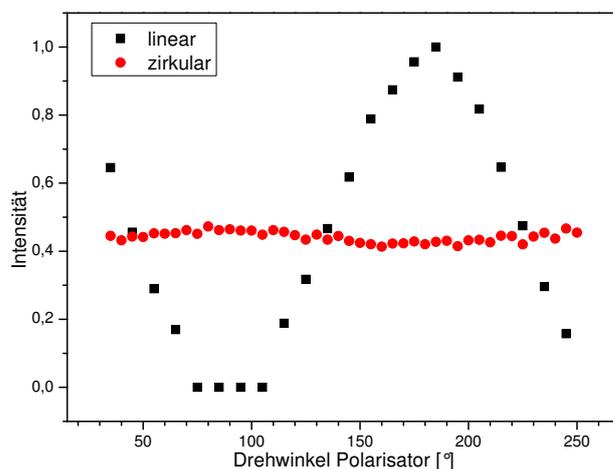


Abbildung 51: Bestimmung der Qualität der Zirkularpolarisation

Im Rahmen der Messungen wurde die Qualität der verwendeten Laserstrahlung von Zeit zu Zeit überprüft. Eine schlechte Qualität der Zirkularpolarisation, im Sinne dass die zur Ionisation verwendete Strahlung nicht hundertprozentig zirkular sondern elliptisch polarisiert ist, führt in der Zirkulardichroismus-Spektroskopie zu einem zu kleinen Absolutwert des Anisotropiefaktors.

6.1.2 proof-of-principle

In einem ersten Schritt der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie sollte der prinzipielle Beweis erbracht werden, dass mit der vorhandenen Apparatur Anisotropiefaktoren gemessen werden können. Dafür wurde der chirale Analyt R-(+)-3-Methylcyclopentanon verwendet, da dessen Zirkulardichroismus des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs im Effusivstrahl bereits hinreichend bekannt ist und diese Anisotropiefaktoren somit als Vergleichswerte herangezogen werden können.

In einer Messreihe zur Bestimmung des Anisotropiefaktors werden mehrere einzelne Messungen durchgeführt. Dabei setzt sich eine Messung wiederum aus einzelnen Messpunkten zusammen. Für einen Messpunkt werden pro zirkularer Polarisation 200 Laserpulse mit dem Oszilloskop online gemittelt. Anhand der Ionenzahlen der beiden zirkularen Polarisationen ergibt sich der Anisotropiefaktor des Messpunktes (gemäß Gleichung 52, Kapitel 2.6). Durch Wiederholen dieses Prozederes für insgesamt 25 - 40 Messpunkte ergibt sich aus deren Mittelung der Anisotropiefaktor einer Messung. Insgesamt tragen so bis zu 8000 Einzelmessungen zu einem Anisotropiefaktor bei.

Wird die Referenzmethode eingesetzt, dann wird bei jeder zirkularen Polarisation zusätzlich die Intensität des achiralen Massesignals im Massenspektrum gemessen. Der korrigierte Anisotropiefaktor des chiralen Analyten ergibt sich aus den Ionenzahlen von Analyt und Referenz laut Gleichung 55 in Kapitel 2.6.

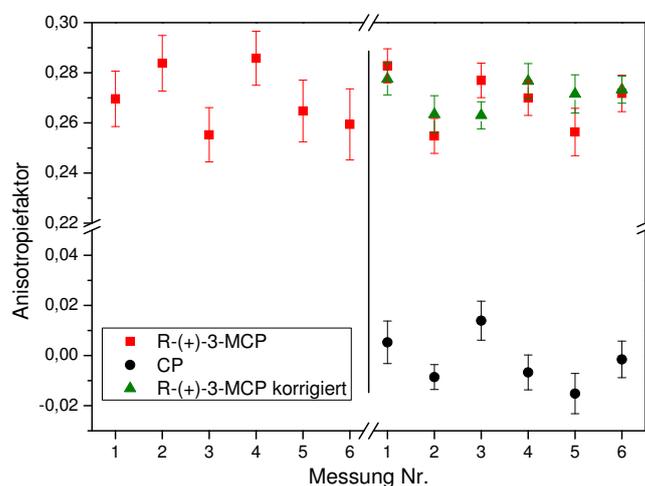


Abbildung 52: Anisotropiefaktor von R-(+)-3-Methylcyclopentanon im Effusivstrahl bei 324 nm mit (1+1+1)-REMPI; Details siehe Text

Abbildung 52 zeigt die Bestimmung des Anisotropiefaktors von R-(+)-3-Methylcyclopentanon (R-(+)-3-MCP) bei einer Wellenlänge von 324 nm mit Einfarbionisation im Effusivstrahl. In der linken Hälfte sind Messungen gezeigt ohne Einsatz der Referenzmethode, während auf der rechten Seite des Graphen Cyclopentanon (CP) als Referenz zum Einsatz kam. Die in rot gezeigten Messwerte stellen die Messwerte für R-(+)-3-Methylcyclopentanon dar. Durch Korrektur dieser Messwerte mit den pseudo-Anisotropiefaktoren des achiralen Cyclopentanon in schwarz ergeben sich die korrigierten Anisotropiefaktoren in grün. Bereits rein optisch ist deutlich erkennbar, dass durch den Einsatz der Referenzverbindung Schwankungen in den Messwerten kompensiert werden und dementsprechend die Streuung um den Mittelwert abnimmt. Dies wird auch explizit durch die Fehler bzw. Standardabweichungen der Anisotropiefaktoren bestätigt. Der Anisotropiefaktor bei der direkten Messung ohne Anwendung der Referenzmethode (linke Seite) beträgt $27,0 \pm 0,5 \%$ mit einer Standardabweichung von 1,3 %. Bei Verwendung des Cyclopentanons als achirale Referenz (rechts) ergibt sich der

Anisotropiefaktor zu $27,1 \pm 0,3 \%$ mit einer Standardabweichung von $0,6 \%$. Diese Werte stimmen bestens mit dem Literaturwert von $27,2 \pm 0,2 \%$ überein [Bor07, Log09a].

6.1.3 Stabilität der Überschallexpansion

In der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie ist es von enormer Wichtigkeit, dass das gesamte Experiment nur minimalen Schwankungen unterworfen ist, da kleinste Intensitätsunterschiede in den Ionenzahlen gemessen werden müssen (vgl. Kapitel 2.6.1). Es kommt erschwerend hinzu, dass aufgrund der Geometrie des Überschallstrahls die twinpeak-Methode in der hier verwendeten Apparatur nicht zum Einsatz kommen kann (vgl. Kapitel 4.2). Dementsprechend können keine Ionen simultan mit links und rechts zirkular polarisierter Laserstrahlung mit ein und demselben Laserpuls erzeugt werden. Stattdessen müssen die für die Bestimmung des Anisotropiefaktors nötigen Ionenzahlen der beiden zirkularen Polarisierungen nacheinander gemessen werden. Daher ist es umso wichtiger, dass sich experimentelle Schwankungen in einem sehr kleinen Rahmen bewegen, um verlässliche Messungen zu ermöglichen und somit korrekte Ergebnisse zu erhalten. Neben den Fluktuationen in der Laserleistung ist die Überschallexpansion die größte Schwachstelle im vorliegenden Aufbau. So können Drifts in der Probenzufuhr oder Probleme beim getriggerten Öffnen des Überschallventils zu Änderungen in den Ionenzahlen führen, die nicht auf der Ionisation mit gegensätzlich zirkular polarisierter Strahlung basieren und daher zu falschen Anisotropiefaktoren führen.

Um die Stabilität der Überschallexpansion einschätzen zu können wurde in ersten Zirkulardichroismus-Messungen (CD-Messungen) der Anisotropiefaktor eines racemischen Gemisches von 3-Methylcyclopentanon mit (1+1+1)-REMPI bei 30869 cm^{-1} bestimmt. Die Verwendung eines Racemats ist hinsichtlich des Anisotropiefaktors gleichbedeutend mit einer achiralen Verbindung und besitzt einen g -Wert von Null. Da bereits belegt wurde, dass bei Verwendung des effusiven Gaseinlasses korrekte Anisotropiefaktoren erhalten werden, ist die Funktionsweise des optischen Aufbaus sowie der Nachweis der Ionen fehlerlos. Ergeben sich also bei der Ionisation einer achiralen Verbindung im Überschallstrahl Anisotropiefaktoren mit einer größeren Abweichungen von Null als im Effusivstrahl, so ist das auf die Verwendung des Überschallstrahls zurückzuführen.

Abbildung 53 zeigt eine Messreihe bestehend aus wiederholten Messungen mit zugehörigem Fehler der jeweiligen Messung zur Bestimmung des Anisotropiefaktors. Die erhaltenen Anisotropiefaktoren der einzelnen Messungen besitzen dabei eine relativ große Streuung mit bis zu $\pm 3 \%$ um Null. Der daraus resultierende Mittelwert des Anisotropiefaktors der gesamten Messreihe beträgt $0,1 \%$ mit einem Standardfehler von $0,2 \%$ und einer Standardabweichung von $1,5 \%$. Dieses Ergebnis zeigt, dass keine systematischen Fehler vorliegen. Rein statistische Fehler können durch eine genügend große Ionenstatistik, d. h. mehrmaliges wiederholtes Messen, kompensiert werden. Selbstver-

ständig können durch den Verzicht auf die twinpeak-Methode keine vergleichbaren Genauigkeiten der Messwerte wie im Effusivstrahl erreicht werden. Zusammenfassend lässt sich jedoch sagen, dass in diesem experimentellen Aufbau des Überschallstrahls verlässliche Messungen von Anisotropiefaktoren möglich sind. Es muss dabei jedoch auf eine genügend hohe Ionenstatistik Wert gelegt werden.

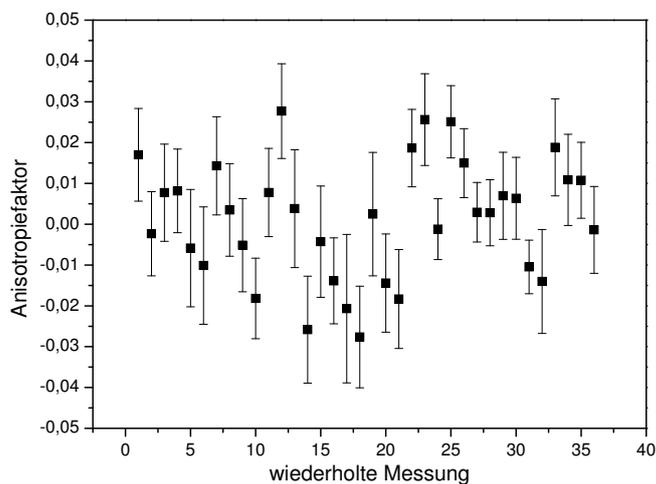


Abbildung 53: Anisotropiefaktor von racemischem 3-Methylcyclopentanon bei 30869 cm^{-1}

6.2 Herausforderung Referenzmethode

In der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie ist der Einsatz der Referenzmethode wünschenswert, um systematische Fehler bei den CD-Messungen zu kompensieren (vgl. Kapitel 2.6.3) [Log09a]. Das Prinzip der Referenzmethode beruht darauf, dass ein chiraler Analyt und eine achirale Referenz mit dem gleichen Laserpuls ionisiert und simultan im Massenspektrum nachgewiesen werden.

In Kapitel 5 sind neben dem Wellenlängenspektrum des 3-Methylcyclopentanons die Wellenlängenspektren von möglichen Referenzverbindungen (Cyclopentanon, d_4 -Cyclopentanon und d_4 -3-Methylcyclopentanon) gezeigt. Aufgrund der geringen Teilchendichten in Überschallstrahlen kommen für CD-Messungen nur die intensivsten vibronischen Banden des 3-Methylcyclopentanons in Frage, d. h. der 0-0-Übergang bei 30334 cm^{-1} , die beiden Signale jeweils bei knapp unter 30650 cm^{-1} und 30870 cm^{-1} sowie das Signal bei 30940 cm^{-1} . Allerdings zeigt sich anhand der aufgenommenen Wellenlängenspektren, dass die zur Auswahl stehenden Referenzverbindungen bei eben diesen Wellenzahlen keinen Überlapp mit Banden von 3-Methylcyclopentanon zeigen und somit nicht als Referenz eingesetzt werden können. Damit wird der eigentlich größte Vorteil des Überschallstrahls, das ist die sehr gute Separation einzelner Schwingungsbanden durch die hohe spektrale Auflösung, bei der Referenzmethode zum größten Problem.

Eine Möglichkeit dennoch eine Referenzverbindung einsetzen zu können besteht in der

Kombination des Überschallstrahls mit dem effusiven Gaseinlass. Da die Absorptionsbanden im Effusivstrahl bei Raumtemperatur sehr breit sind, findet in jedem Fall ein Überlapp mit den schmalbandigen, vibronischen Banden des 3-Methylcyclopentanons aus dem Überschallstrahl statt. Der Überlapp von Cyclopentanon als Referenzsubstanz mit 3-Methylcyclopentanon geht aus den Graphen in Abbildung 49 hervor. Damit ist es prinzipiell möglich im Überschallstrahl gekühlte Analytmoleküle und Moleküle der Referenzsubstanz aus dem Effusivstrahl mit dem gleichen Laserpuls zu ionisieren.

6.3 Kombination Überschallstrahl mit effusivem Gaseinlass

Sind beide Gaseinlasssysteme simultan in Betrieb so sind sowohl Ionen des Cyclopentanons aus dem effusiven Gaseinlass als auch Ionen des 3-Methylcyclopentanons aus dem Überschallstrahl im Massenspektrum detektierbar. Abbildung 54 zeigt auf der linken Seite ein Massenspektrum von R-(+)-3-Methylcyclopentanon im Überschallstrahl bei 30863 cm^{-1} . Im rechten Massenspektrum ist zusätzlich der Effusivstrahl von Cyclopentanon in Betrieb. Im Überschallstrahl ist das intensivste Signal das des Molekülions des R-(+)-3-Methylcyclopentanons. Bei gleichzeitiger Verwendung des Effusivstrahls nimmt der Anteil der Molekülionen im Verhältnis zur Gesamtionenzahl ab. Bei alleiniger Verwendung des Überschallstrahls ist das Verhältnis der Molekülionenzahl zur Gesamtionenzahl um ein Viertel größer. Aufgrund der geringeren inneren Energie der Moleküle im Überschallstrahl wird in diesem eine Fragmentierung der Molekülionen teilweise unterdrückt. Zudem sind die Halbwertsbreiten der Molekülionensignale aus Effusiv- und Überschallstrahl stark unterschiedlich.

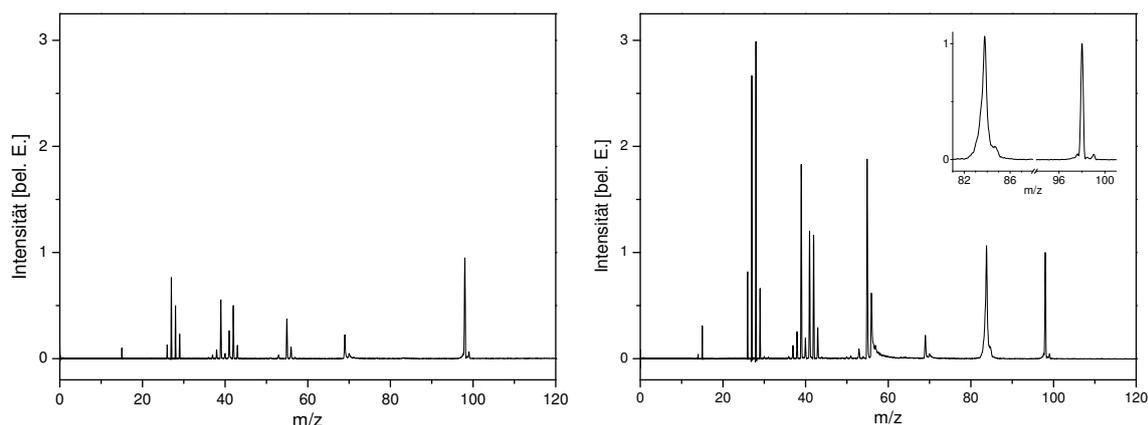


Abbildung 54: Massenspektren von 3-Methylcyclopentanon im Überschallstrahl (links) und mit simultanem effusivem Gaseinlass von Cyclopentanon (rechts) bei 30863 cm^{-1}

Zusätzlich ist erkennbar, dass eine exzellente Trennung der beiden Molekülionen möglich ist, so dass keine Probleme bei CD-Messungen durch Interferenzen der beiden Massen zu erwarten sind. Im Überschallstrahl ist außerdem der ^{13}C -Isotopenpeak des Mole-

külionensignals aufgelöst, so dass der Zirkulardichroismus des ^{12}C -Molekülions von R-(+)-3-Methylcyclopentanon selektiv bestimmt werden kann.

Bei gleichzeitiger Verwendung der beiden Gaseinlasssysteme stellt sich sofort die Frage, ob und falls ja in welchem Ausmaß der Überschallstrahl durch den simultanen effusiven Gaseinlass beeinflusst wird. In der Ionenquelle des Massenspektrometers resultiert bei gleichzeitigem Betrieb beider Gaseinlasssysteme ein räumlicher Überlapp zwischen effusivem Gaseinlass und Überschallstrahl (vgl. Abbildung 12). Dort treffen die bei Raumtemperatur befindlichen Referenzmoleküle auf die gekühlten Analytmoleküle und führen untereinander Stöße aus. Ähnlich wie bei einem Zweierstoß zur Stabilisierung neu gebildeter und daher hoch angeregter molekularer Cluster, kann es dabei zu einem Energietransfer zwischen den beiden Stoßpartnern kommen. Ist dies der Fall, dann erhöht sich die innere Energie der gekühlten Moleküle. Da sich die innere Energie der Teilchen direkt in den Halbwertsbreiten bzw. Rotationsstrukturen der Banden im Wellenlängenspektrum zeigt, kann ein Vergleich der Rotationsstrukturen mit und ohne gleichzeitigen Betrieb des effusiven Gaseinlasses zur Charakterisierung verwendet werden.

Um einen Vergleich gewährleisten zu können, müssen diese Messungen bei gleicher Delayzeit zwischen Ventilöffnung und Laserionisation durchgeführt werden. Denn bereits eine Änderung dieses Delays bringt eine Verbreiterung der Halbwertsbreiten im Wellenlängenspektrum mit sich. Abbildung 55 zeigt $(1+1+1)$ -Wellenlängenspektren des Doppelpeaks von 3-Methylcyclopentanon bei 30870 cm^{-1} bei verschiedenen Delayzeiten. Um einen besseren Vergleich zu ermöglichen, sind alle Spektren auf die Absorptionsbande bei 30870 cm^{-1} normiert. Aufgrund der Normierung sind nur die Halbwertsbreiten der Signale bei dieser Wellenzahl repräsentativ. Bei der ebenfalls dargestellten Absorptionsbande bei 30864 cm^{-1} sind die unterschiedlichen Intensitäten bei den verschiedenen Delays zusätzlich zu berücksichtigen, wenn die Halbwertsbreiten der Signale miteinander verglichen werden sollen. Wie sich zeigt, wird die beste Kühlung der Moleküle bei einem Delay von $492\text{ }\mu\text{s}$ erreicht. Bei diesem Delay wird zugleich die maximale Signalintensität des Molekülionensignals im Massenspektrum erhalten. Sowohl zu größeren als auch zu kürzeren Wartezeiten hin, nehmen die Halbwertsbreiten und damit auch die Temperatur der Moleküle zu. Bereits eine Änderung der Delayzeit um $10\text{ }\mu\text{s}$ macht sich teilweise deutlich in den Halbwertsbreiten bemerkbar, beispielsweise bei Erhöhung des Delays von $452\text{ }\mu\text{s}$ auf $462\text{ }\mu\text{s}$.

Die beiden Graphen in Abbildung 56 zeigen nun die Auswirkung, wenn zusätzlich der effusive Gaseinlass mit Cyclopentanon in Betrieb ist: links bei einem Delay von $462\text{ }\mu\text{s}$ und rechts am Kühlungsoptimum von $492\text{ }\mu\text{s}$. Wiederum sind die dargestellten Wellenlängenspektren auf die Absorptionsbande bei 30870 cm^{-1} normiert. Bei beiden Delays ist eine geringe Zunahme der Halbwertsbreiten und somit eine Zunahme der Molekültemperatur zu verzeichnen. Somit findet wie vermutet ein Energieübertrag von

den bei Raumtemperatur befindlichen Molekülen des Effusivstrahls an die gekühlten Moleküle aus dem Überschallstrahl statt. Die Größe dieses Transfers hält sich jedoch im Rahmen und ist zugunsten der dafür möglichen Anwendung der Referenzmethode vertretbar.

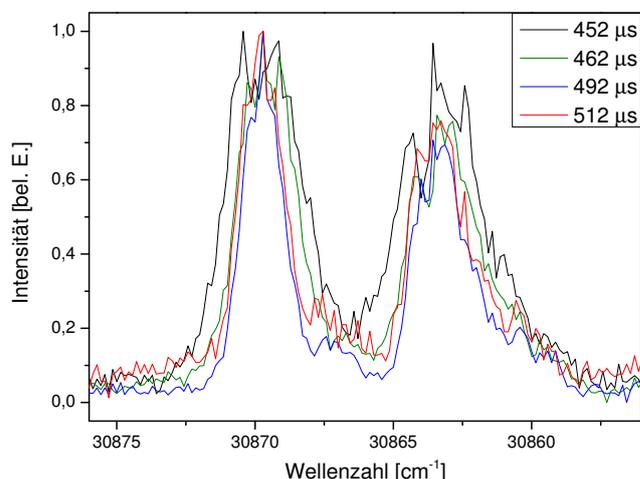


Abbildung 55: Vibronische Banden von 3-Methylcyclopentanon im Überschallstrahl in Abhängigkeit vom Delay zwischen Ventilöffnung und Laserionisation mit (1+1+1)-REMPI

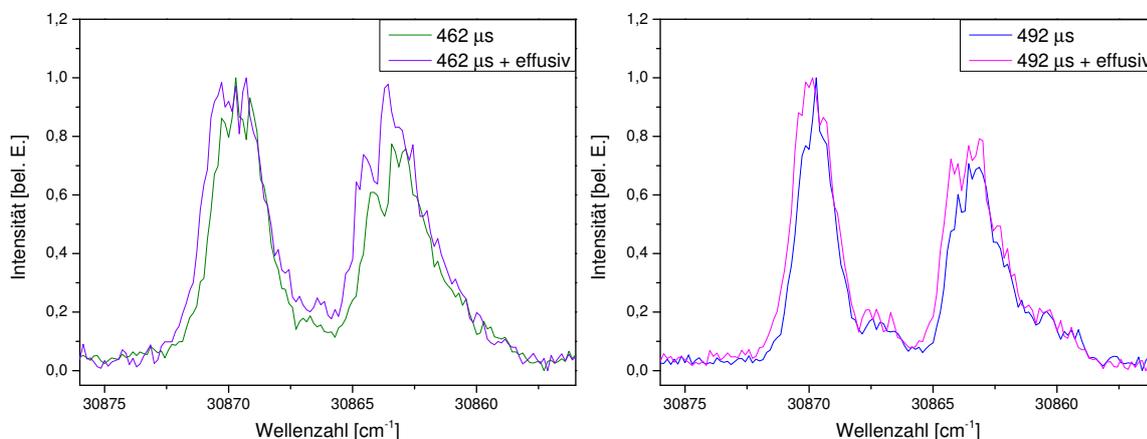


Abbildung 56: Einfluss des effusiven Gaseinlasses auf vibronische Banden von 3-Methylcyclopentanon im Überschallstrahl bei einem Delay von 462 μs (links) und von 492 μs (rechts)

6.4 Referenzmessungen

In der ursprünglichen Form der Referenzmethode stammen Analyt und Referenz aus der gleichen Probenzufuhr. Hier ergibt sich eine sehr gute Korrektur der systematischen Abweichungen (vgl. Kapitel 2.6). Bei der Kombination der unterschiedlichen Einlasssysteme sind die beiden Substanzen jedoch nicht identischen Schwankungen und Drifts

unterworfen. Daher stellt sich die Frage inwiefern eine Korrektur der im Überschallstrahl ermittelten Anisotropiefaktoren des chiralen Analyten mit den Anisotropiefaktoren der achiralen Referenz aus dem Effusivstrahl sinnvoll ist. Dieser Fragestellung wird im Folgenden nachgegangen.

Dafür wurden CD-Messungen mit dem Analyten R-(+)-3-Methylcyclopentanon und der Referenz Cyclopentanon durchgeführt, einerseits mit beiden Substanzen im Effusivstrahl und andererseits mit dem Analyten im Überschallstrahl während die Referenz weiterhin effusiv zugeführt wurde. Die Graphen in Abbildung 57 zeigen die Anisotropiefaktoren einzelner Messpunkte, d. h. den Wert aus 200 Laserpulsen links und 200 Laserpulsen rechts zirkular polarisiert, während einer Messung. Abbildung 58 zeigt eine gesamte Messreihe bestehend aus mehreren Messungen, wobei sich jede Messung aus 35 Messpunkten zusammensetzt. In beiden Abbildungen sind jeweils auf der linken Seite die Werte für Analyt und Referenz im Effusivstrahl gezeigt, während rechts die Kombination Analyt im Überschallstrahl und Referenz aus dem Effusivstrahl dargestellt ist. Die jeweiligen korrigierten Anisotropiefaktoren des R-(+)-3-Methylcyclopentanons (grün) ergeben sich durch Subtraktion der Anisotropiefaktoren der achiralen Referenz Cyclopentanon (schwarz) von den Primärdaten des R-(+)-3-Methylcyclopentanons (rot). In Tabelle 5 sind Mittelwert (\bar{g}), Standardabweichung (σ) und Standardfehler (σ_n) dieser Messdaten gelistet.

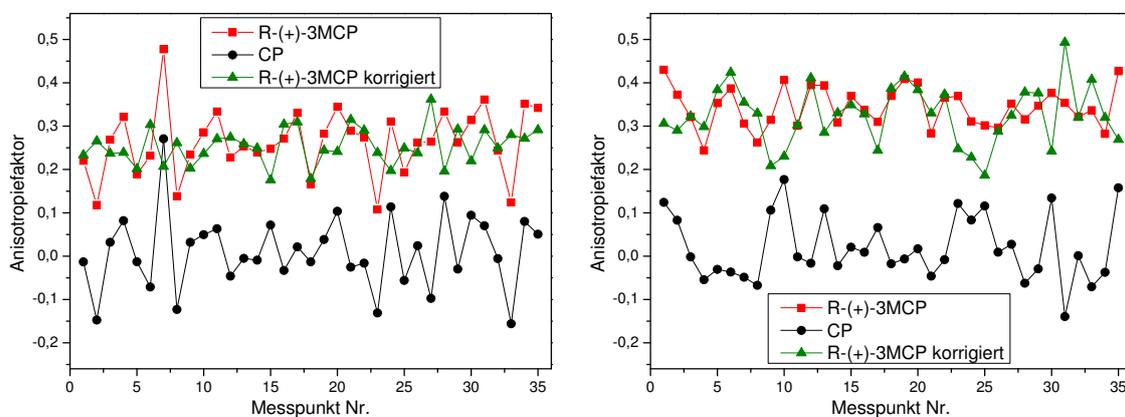


Abbildung 57: Simultane Messung der Anisotropiefaktoren von R-(+)-3-Methylcyclopentanon und Cyclopentanon und daraus erhaltene korrigierte Anisotropiefaktoren innerhalb einer Messung: links beides im effusivem Gaseinlass, rechts R-(+)-3-Methylcyclopentanon im Überschallstrahl und Cyclopentanon im Effusivstrahl

Wird nur ein Einlasssystem verwendet (linke Graphen), so zeigt sich sowohl bei den einzelnen Messpunkten als auch bei den verschiedenen Messungen ein guter simultaner Verlauf der Anisotropiefaktoren von R-(+)-3-Methylcyclopentanon und Cyclopentanon. Auch starke Abweichungen vom Mittelwert, beispielsweise Messpunkte Nummer 7, 8, 22 oder 33 in Abbildung 57 oder Messungen Nummer 4, 7, 11 oder 12 in Abbildung 58, werden sehr gut korrigiert. Durch die identische Probenzufuhr und die Ionisation mit dem gleichen Laserpuls unterliegen Analyt und Referenz den gleichen experi-

mentellen Schwankungen, so dass sich nahezu identische Standardabweichungen und Standardfehler für Analyt und Referenz ergeben. Insgesamt resultiert durch die Korrektur der Primärdaten des Analyten mit der achiralen Referenz eine Verbesserung der Standardabweichung und des Standardfehlers sowohl innerhalb einer Messung als auch innerhalb einer Messreihe (vgl. auch Tabelle 5).

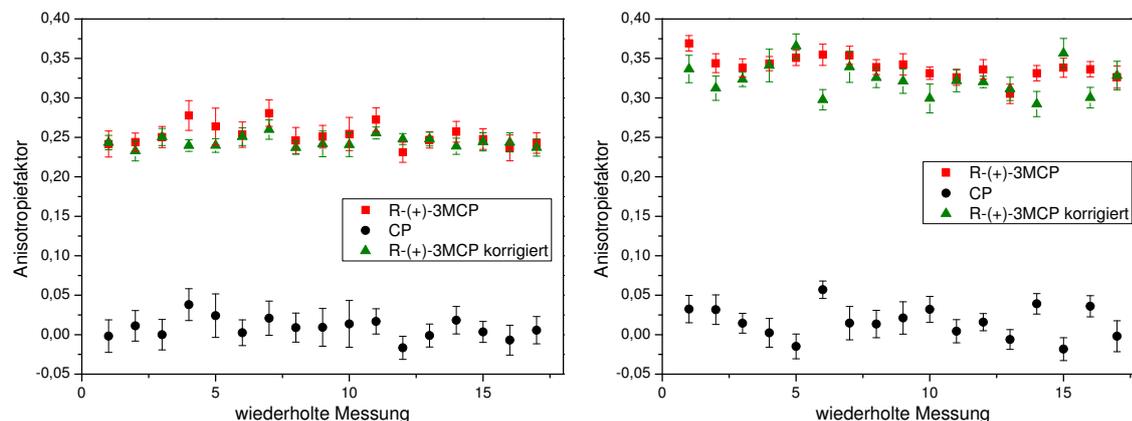


Abbildung 58: Simultane Messung der Anisotropiefaktoren von R-(+)-3-Methylcyclopentanon und Cyclopentanon und daraus erhaltene korrigierte Anisotropiefaktoren innerhalb eine Messreihe: links beides im effusivem Gaseinlass, rechts R-(+)-3-Methylcyclopentanon im Überschallstrahl und Cyclopentanon im Effusivstrahl

Tabelle 5: Angabe von Mittelwert (\bar{g}), Standardabweichung (σ) und Standardfehler (σ_n) der Messdaten in Abbildung 57 und Abbildung 58

	effusiv - effusiv			Überschallstrahl - effusiv		
	\bar{g} [%]	σ [%]	σ_n [%]	\bar{g} [%]	σ [%]	σ_n [%]
Abbildung 57						
R-(+)-3-MCP	26,3	7,8	1,3	34,4	4,7	0,8
CP	1,0	8,7	1,5	1,9	7,6	1,3
R-(+)-3-MCP korrigiert	25,4	4,2	0,7	32,5	6,9	1,2
Abbildung 58						
R-(+)-3-MCP	25,3	1,4	0,3	33,9	1,4	0,3
CP	0,9	1,3	0,3	1,6	2,0	0,5
R-(+)-3-MCP korrigiert	24,4	0,7	0,2	32,3	2,0	0,5

Bei der Kombination der beiden Gaseinlasssysteme (rechte Graphen) stellt sich das Bild gegensätzlich dar. Die Anisotropiefaktoren der Primärdaten von R-(+)-3-Methylcyclopentanon und Cyclopentanon besitzen keinen simultanen Verlauf, sowohl innerhalb einer Messung als auch innerhalb einer Messreihe. Anzumerken ist, dass die statistischen Schwankungen der Referenz im rechten Graphen etwas größer sind als bei der Verwendung nur eines Einlasssystems auf der linken Seite (vgl. Abbildung 58). Dies kann dadurch erklärt werden, dass beide Messreihen an unterschiedlichen Tagen durchgeführt

wurden und die Güte des Effusivstrahls von Tag zu Tag etwas variiert. In der herkömmlichen Methode der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie im Effusivstrahl stellen derartige Schwankungen kein Problem dar. Diese werden durch twinpeak- und Referenzmethode bestens korrigiert. Allerdings zeigen eben diese Schwankungen der Referenz zugleich die Schwachstelle der Verwendung von zwei verschiedenen Einlasssystemen. Bei den Anisotropiefaktoren im Überschallstrahl sind derartige Schwankungen nicht zu beobachten. Da die Ionisation beider Substanzen mit dem gleichen Laserpuls erfolgt, müssen diese Schwankungen durch die unterschiedlichen Probenzufuhren verursacht werden. Im Speziellen sind davon beispielsweise Messpunkte Nummer 6, 17, 25 oder 31 in Abbildung 57 und Messung Nummer 5, 6, 14 oder 17 in Abbildung 58 betroffen. Dies zeigt deutlich, dass die beiden Gaseinlasssysteme nicht zur direkten Korrektur miteinander eingesetzt werden können. Wird dies dennoch vollzogen, so ergeben sich in den korrigierten Werten größere Schwankungen und dem entsprechend größere Standardabweichungen und Standardfehler als in den Primärdaten des chiralen Analyten (vgl. Tabelle 5).

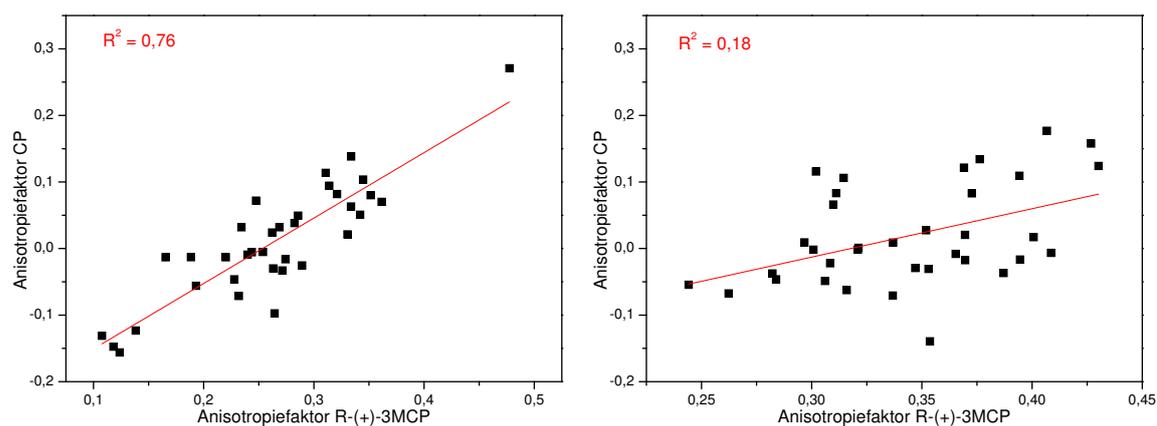


Abbildung 59: Korrelation der Anisotropiefaktoren von R-(+)-3-Methylcyclopentanon und Cyclopentanon innerhalb der Messung in Abbildung 57: links beides im effusivem Gaseinlass, rechts R-(+)-3-Methylcyclopentanon im Überschallstrahl und Cyclopentanon im Effusivstrahl

Durch den Vergleich dieser beiden Kombinationen der Gaseinlasssysteme für Analyt und Referenz zeigt sich also, dass ein nicht zu vernachlässigender Anteil der experimentellen Schwankungen der Anisotropiefaktoren durch die Probenzufuhr verursacht wird. Die Korrelation der Anisotropiefaktoren von Analyt und Referenz aus Abbildung 57 verdeutlicht dies noch einmal (Abbildung 59). Für eine perfekte Korrektur von Analyt und Referenz besitzt das Bestimmtheitsmaß der linearen Regressionsgerade dieser Korrelation den Wert eins. Während bei der effusiv-effusiv-Kombination ein respektables Bestimmtheitsmaß von 0,76 (linker Graph in Abbildung 59) erreicht wird, ist es im Falle der Überschallstrahl-effusiv-Kombination um mehr als einen Faktor vier schlechter und beträgt nur 0,18 (rechter Graph in Abbildung 59). Somit ist ein Einsatz der Referenzmethode im herkömmlichen Sinn nicht sinnvoll, falls Analyt und Referenz aus

unterschiedlichen Probenzufuhren stammen. Allerdings können durchaus systematische Abweichungen, die nicht auf die Probenzufuhr zurückzuführen sind, erkannt werden.

Daher wurde in allen CD-Messungen von R-(+)-3-Methylcyclopentanon die Referenzmethode nur indirekt eingesetzt, wobei Cyclopentanon als achirales Molekül verwendet wurde. Beide Gaseinlasssysteme wurden zwar parallel betrieben, wobei jedoch keine direkte Korrektur der Anisotropiefaktoren von Analyt und Referenz vorgenommen wurde. Der Anisotropiefaktor des achiralen Cyclopentanons aus dem Effusivstrahl diene dabei nur als eine Art Kontrollwert, um systematische Fehler ausschließen zu können, die nicht durch die Probenzufuhr hervorgerufen werden. Festgelegtes Kriterium war bei allen CD-Messungen einen Absolutwert der Anisotropiefaktoren des Cyclopentanons kleiner als 1 % zu erreichen.

6.5 CDLAMS im Überschallstrahl

Zirkulardichroismus ist zwar in erster Linie ein rein elektronischer Effekt, nichtsdestotrotz wird er durch Schwingungen beeinflusst. Dies zeigt sich beispielsweise daran, dass die Anisotropiefaktoren, die bei unterschiedlichen Wellenlängen von ein und demselben elektronischen Übergang gemessen werden, unterschiedliche Werte aufweisen [Log09a]. Da im Überschallstrahl die Messung auf selektiven Schwingungsbanden möglich ist, kann so der Einfluss der Schwingungen auf den Zirkulardichroismus näher untersucht werden. Die schmalen Absorptionsbanden sind auch in der Hinsicht ein Vorteil gegenüber dem Effusivstrahl, da das Spektrum bei Raumtemperatur zusätzlich aus einer Überlagerung der Absorptionsbanden der Konformere des R-(+)-3-Methylcyclopentanons besteht (vgl. Kapitel 5.5). Daher stellen die im Effusivstrahl erhaltenen Anisotropiewerte unumgänglich einen gemittelten Wert von verschiedenen Konformeren und unterschiedlichen vibronischen Absorptionsbanden dar.

Die unterschiedlichen Konformere haben vor allem im Fall des R-(+)-3-Methylcyclopentanons einen erheblichen Einfluss auf den Anisotropiefaktor. Wie sich bei konventionellen CD-Messungen am $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zeigt [AB07], besitzen die beiden bei Raumtemperatur hauptsächlich vorkommenden Konformere des R-(+)-3-Methylcyclopentanons unterschiedliche Vorzeichen der Anisotropiefaktoren, während sich der Absolutwert der beiden Anisotropiefaktoren in einer ähnlichen Größenordnung befindet. Beispielsweise beträgt der CD-Wert, gemessen bei der Wellenlänge des maximal beobachtbaren Zirkulardichroismus des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs in Acetonitril als Lösungsmittel, für das äquatoriale Konformer circa 29 %, während der des axialen Konformers nahezu -40 % ist. Die Anwesenheit des axialen Konformers führt daher zu einer Abnahme des messbaren CD-Effekts. Da das Verhältnis von axialem und äquatorialem Konformer auch temperaturabhängig ist, besitzt der messbare Zirkulardichroismus ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit. Bei Temperaturerhöhung nimmt der Anteil des axialen Kon-

formers zu. Da sich das messbare CD-Signal aus den Molenbrüchen der Konformere berechnet, nimmt dieses ab.

In der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie ergibt sich durch die Verwendung der Multiphotonenionisation zur Erzeugung der Ionen eine zusätzlich zu berücksichtigende Größe. Bei Messungen des Zirkulardichroismus des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs im Wellenlängenbereich um 324 nm erfolgt die Ionisation des Analyten R-(+)-3-Methylcyclopentanon mit (1+1+1)-REMPI. Das bedeutet, dass die Ionisation eigentlich aus drei einzelnen Absorptionsschritten besteht, wobei jeder einzelne Schritt einen Beitrag zum Zirkulardichroismus leisten kann. Dabei sind sowohl die Größe als auch das Vorzeichen des Zirkulardichroismus der verschiedenen Schritte unabhängig voneinander. Der mit CDLAMS insgesamt messbare Anisotropiefaktor ergibt sich dabei durch Summation der Beiträge jedes einzelnen Schrittes [Bor07, Log09a].

In Zweifarbexperimenten mit 324 nm und 213 nm ((1+1')-REMPI), wobei der Anregungslaser linear und der Ionisationslaser zirkular polarisiert war, konnte für den Ionisationsschritt im Rahmen der Messgenauigkeit ein Anisotropiefaktor von Null beobachtet werden [Log12b]. Daher tragen nur die ersten beiden Absorptionsschritte ($n \rightarrow \pi^*$ - und $\pi^* \rightarrow 3d$ -Übergang) bei der (1+1+1)-Ionisation zum kumulativen Anisotropiewert bei.

Für R-(+)-3-Methylcyclopentanon beträgt der Anisotropiefaktor bei (1+1+1)-Ionisation im Effusivstrahl bei einer Wellenlänge von 324 nm circa 27 %, wobei der erste Absorptionsschritt, i. e. der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang, einen Anisotropiefaktor von etwa 20 % besitzt [Log09a]. Der zuletzt genannte Wert entspricht auch dem bei dieser Wellenlänge in der konventionellen CD-Spektroskopie messbaren Anisotropiefaktor. Dementsprechend stammen vom zweiten Absorptionsschritt bei (1+1+1)-REMPI, i. e. dem $\pi^* \rightarrow 3d$ -Übergang, die verbleibenden 7 %.

Eine weitere Konsequenz der Verwendung von REMPI ist, dass sich die Anisotropiefaktoren gemessen über die Fragmentationen des R-(+)-3-Methylcyclopentanons vom Anisotropiefaktor gemessen über das Molekülion unterscheiden [Bor07, Log12a]. Dabei sind die über die Fragmente erhaltenen Anisotropiewerte geringer als die über das Molekülion erhaltenen. Durch Multiphotonenionisation entstandene Molekülionen können durch die Absorption weiterer Photonen fragmentieren. Dabei kann jeder Absorptionsschritt einen Beitrag zum Anisotropiefaktor leisten. Zusätzlich kann das Molekülion vor der Weiterabsorption isomerisieren, beispielsweise zu Konformeren oder es kann eine Ringöffnung erfolgen. Die mit der Isomerisierung verbundene Änderung der Geometrie kann mit einer Änderung bis hin zu einem totalen Verlust der Chiralität einhergehen. Aus diesen Isomeren können ebenso durch die Absorption weiterer Photonen Fragmente entstehen. Dabei wird der Anisotropiefaktor der Fragmentationen durch diese zusätzlichen Absorptionen im Isomer ebenfalls beeinflusst. Durch diese beiden möglichen Prozesse im Molekülion, die zur Bildung von Fragmenten führen und gleichzeitig einen

Beitrag zum Zirkulardichroismus leisten können, resultieren letztendlich unterschiedliche Anisotropiefaktoren gemessen über Fragmentionen und über das Molekülion.

Nicht nur bei Fragmenten sondern auch bei dem m/z -Verhältnis des Molekülions kann unter Umständen ein ähnlicher Effekt, der zu einer Änderung des Anisotropiefaktors führt, vorliegen. Bei den zyklischen Ketonen kann aus dem $n\pi^*$ -Zwischenzustand eine Ringöffnung erfolgen (Norrish Typ I-Spaltung), die bei Absorption weiterer Photonen und dadurch hervorgerufener Ionisation zu Signalen bei gleichem m/z -Verhältnis wie die Molekülionen führen. Durch die Ringöffnung und die damit verbundene Änderung der Molekülgeometrie können die aus dem Diradikal entstandenen Ionen einen anderen Anisotropiefaktor aufweisen. Mit CDLAMS ist jedoch keine Unterscheidung der Anisotropiefaktoren der unterschiedlichen Spezies möglich, da beide Ionen bei identischem m/z -Verhältnis im Massenspektrum detektiert werden.

Bei der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie gilt es auch die zur Ionisation verwendete Laserpulsenergie zu beachten. Wird die Pulsenergie, genauer gesagt die Leistungsdichte am Ionisationsort, zu hoch gewählt, so kann einer (oder auch mehrere) der bei der Multiphotonenionisation beteiligten Absorptionsschritte gesättigt werden [Bor07]. Befindet sich ein elektronischer Übergang in der Sättigung so heißt das, dass bei der zirkularen Polarisation mit dem kleinerem Absorptionskoeffizienten bereits so viele Moleküle angeregt werden, dass bei der anderen zirkularen Polarisation mit dem größerem Absorptionskoeffizienten nicht noch mehr Moleküle angeregt werden können. Eine Sättigung hat also zur Folge, dass die im Massenspektrum für die beiden zirkularen Polarisationen gemessenen Ionenzahlen nicht die jeweiligen Absorptionskoeffizienten widerspiegeln. Als Konsequenz daraus sind die gemessenen Anisotropiefaktoren in ihren Absolutwerten zu klein. Die Laserintensität kann auch so hoch gewählt werden, dass gar kein Zirkulardichroismus mehr gemessen werden kann [Log09a].

Daher müssen Messungen des Zirkulardichroismus mit REMPI stets auf ihre Leistungsabhängigkeit hin überprüft werden. Dies gilt vor allem dann, wenn der chirale Analyt oder die Anregungswellenlänge gewechselt wird. Die Variation der Leistungsdichte kann durch Veränderung der Fokussierung oder der Laserpulsenergie erfolgen. Bei den im Folgenden gezeigten Messreihen wurden die leistungsabhängigen Messungen durch Variation der Laserenergie unter Beibehalt der Linsenposition durchgeführt. Wünschenswert ist bei CD-Messungen eine möglichst hohe Ionenzahl und ein großes Signal-zu-Rausch-Verhältnis, um eine niedrige Nachweisgrenze zu erreichen. Dementsprechend ist die optimale Laserleistung dann gewählt, wenn die elektronischen Übergänge der Multiphotonenionisation gerade noch nicht gesättigt sind bzw. die Sättigung in der gleichen Größenordnung wie die Messgenauigkeit liegt.

Im Rahmen der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie im Überschallstrahl wurden in dieser Arbeit Anisotropiefaktoren von R-(+)-3-Methylcyclopentanon mit Ein-

farbionisation und von d_4 -R-(+)-3-Methylcyclopentanon mit Zweifarbionisation bestimmt. Die dafür verwendeten experimentellen Aufbauten wurden bereits in Abbildung 12 (Kapitel 3.4.1) bzw. Abbildung 13 (Kapitel 3.4.2) vorgestellt.

6.5.1 R-(+)-3-Methylcyclopentanon mit Einfarbionisation

Aufgrund der geringen Ionenzahlen bei Verwendung des Überschallstrahls kommen nur die intensivsten Signale des Wellenlängenspektrums für CD-Messungen in Frage. Diese Wellenzahlen, bei denen mit (1+1+1)-REMPI CD-Messungen an R-(+)-3-Methylcyclopentanon durchgeführt wurden, sind: 30642 cm^{-1} , 30648 cm^{-1} , 30870 cm^{-1} und 30863 cm^{-1} (vgl. Abbildung 44 oder 38). Gemäß der in Kapitel 5.3 durchgeführten Zuordnung der Schwingungsbanden entsprechen diese den Schwingungen $18_0^1 25_0^2$, 25_0^3 , $18_0^1 25_0^4$ und $11_0^1 18_0^1$.

Abbildung 60 zeigt drei Massenspektren von R-(+)-3-Methylcyclopentanon im Überschallstrahl und Cyclopentanon im Effusivstrahl bei 30642 cm^{-1} mit (1+1+1)-Ionisation. Dabei repräsentieren die drei Massenspektren die Ionisation mit unterschiedlichen Polarisierungen der Laserstrahlung. Bei dem blauen Massenspektrum befindet sich das Verzögerungsplättchen in linearer Position, bei dem roten Massenspektrum in links zirkularer Position und bei dem grünen Massenspektrum in rechts zirkularer Position.

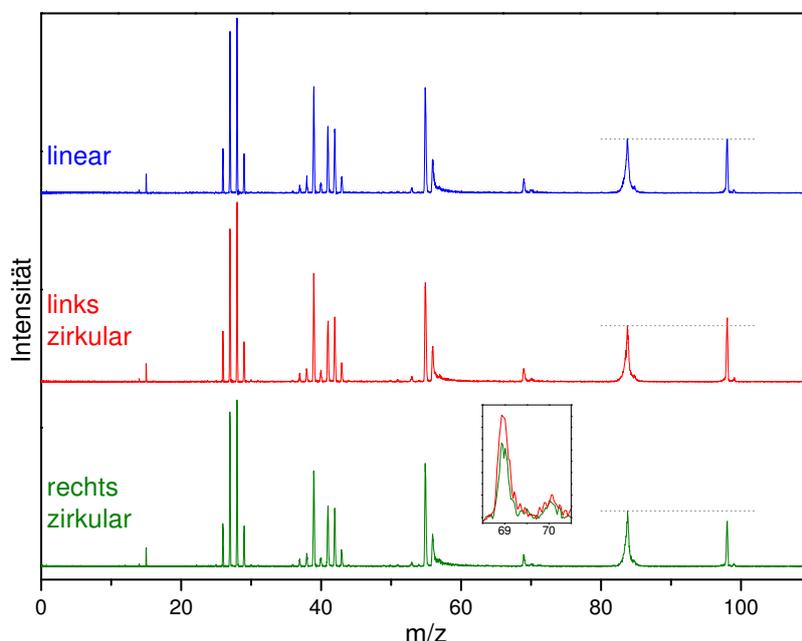


Abbildung 60: Massenspektrum von R-(+)-3-Methylcyclopentanon und Cyclopentanon bei Ionisation mit unterschiedlicher Polarisation der Laserstrahlung: linear (blau), links zirkular (rot) und rechts zirkular (grün)

Da die im Überschall gemessenen Anisotropiefaktoren teilweise sehr groß sind, sind die Unterschiede in den Ionenzahlen der unterschiedlichen Zirkularpolarisationen be-

reits in den Massenspektren zu erkennen. Dafür kann in erster Näherung die Signalhöhe der Molekülionensignale betrachtet werden, auch wenn die Gesamtzahl der Ionen durch die Integration des gesamten Massensignals erhalten wird. Die Molekülionensignale des achiralen Cyclopentanons ($m/z = 84$) sind wie erwartet in allen drei Massenspektren gleich intensiv. Wird die Signalhöhe des R-(+)-3-Methylcyclopentanons ($m/z = 98$) bei linearer Polarisation als Referenzpunkt genommen, so nimmt die Signalhöhe bei Ionisation mit links zirkular polarisierter Strahlung zu, während sie im Falle von rechts zirkular polarisierter Strahlung abnimmt. Daraus kann direkt abgeleitet werden, dass der Anisotropiefaktor des R-(+)-3-Methylcyclopentanons ein positives Vorzeichen besitzt, da mit links zirkular polarisierter Strahlung mehr Ionen als mit rechts zirkular polarisierter Strahlung erzeugt werden.

Weniger deutlich erkennbar, aber dennoch vorhanden, ist eine ebenfalls von der Polarisation abhängige Intensität der m/z -Verhältnisse von 69 und 70 (siehe Vergrößerungsausschnitt von $m/z = 69-70$ in Abbildung 60). Aufgrund der geringen Signalintensitäten ist jedoch die Bestimmung des Zirkulardichroismus dieser Fragmente nicht möglich. Bei allen anderen m/z -Verhältnissen von Fragmenten ist eine derartige Intensitätsbetrachtung sowie die Bestimmung der Anisotropiefaktoren nicht sinnvoll, da hier Fragmente von R-(+)-3-Methylcyclopentanon und Cyclopentanon überlagern.

Abbildung 61 zeigt die Messungen der Messreihe bei 30642 cm^{-1} zur Bestimmung des Anisotropiefaktors von R-(+)-3-Methylcyclopentanon im Überschallstrahl. Die Messwerte des chiralen R-(+)-3-Methylcyclopentanons mit zugehörigem Standardfehler sind in rot und die des achiralen Cyclopentanons mit Standardfehler im Effusivstrahl in schwarz dargestellt. Die Leistungsabhängigkeit der Anisotropiefaktoren wurde durch Variation der Laserpulsenergie im Größenbereich $220 - 370 \mu\text{J}$ überprüft. Dabei wurde der Laserstrahl mit einer Linse der Brennweite $9,5 \text{ cm}$ in die Ionenoptik des Massenspektrometers fokussiert. Der Abstand der Linse zum Ionisationsort betrug $10,5 \text{ cm}$.

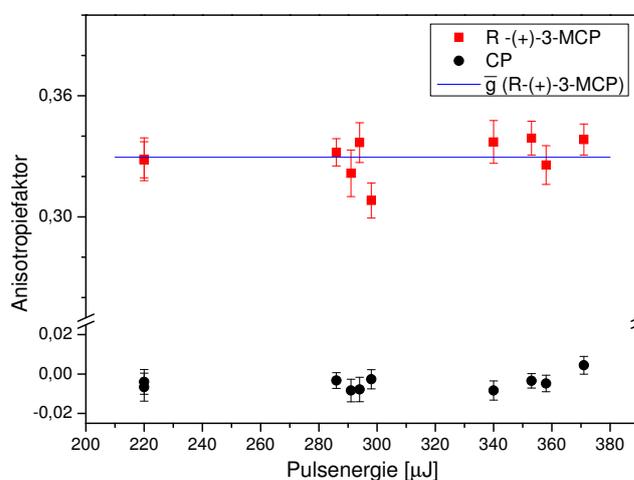


Abbildung 61: Anisotropie von R-(+)-3-Methylcyclopentanon im Überschallstrahl mit (1+1+1)-Ionisation bei 30642 cm^{-1} in Abhängigkeit von der Pulsenergie

Die Anisotropiefaktoren von R-(+)-3-Methylcyclopentanon im untersuchten Energiebereich bewegen sich zwischen 30,8 und 33,9 %. Im Rahmen der Messgenauigkeit zeigt sich keine Abhängigkeit des Anisotropiefaktors von R-(+)-3-Methylcyclopentanon von der Laserpulsenergie. Der aus allen Messungen gemittelte Anisotropiefaktor beträgt $33,0 \pm 0,3$ % mit einer Standardabweichung von 1,0 %. Dieser ist in Abbildung 61 in blau eingezeichnet.

Die Anisotropiewerte von Cyclopentanon aus dem Effusivstrahl liegen alle im Bereich von ± 1 %. Der hier erhaltene Anisotropiefaktor ist $-0,5 \pm 0,1$ % mit einer Standardabweichung von 0,4 %. Auch wenn in Kapitel 6.4 schon explizit diskutiert wurde, dass eine Korrektur der beiden verschiedenen Gaseinlasssysteme mit der Referenzmethode nicht sinnvoll ist, sei an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen. Vor allem im Bereich um 290 μJ ist dies an den unterschiedlich verlaufenden Schwankungen von Effusiv- und Überschallstrahl erkennbar.

Messungen des Anisotropiefaktors von R-(+)-3-Methylcyclopentanon bei 30648 cm^{-1} sind in Abbildung 62 dargestellt. Wiederum wurde die simultane Ionisation und Detektion von Cyclopentanon zur indirekten Kontrolle von systematischen Fehlern, die nicht auf die Probenzufuhr zurückzuführen sind, eingesetzt. Die Laserpulsenergie wurde im Bereich von 220 bis 370 μJ variiert.

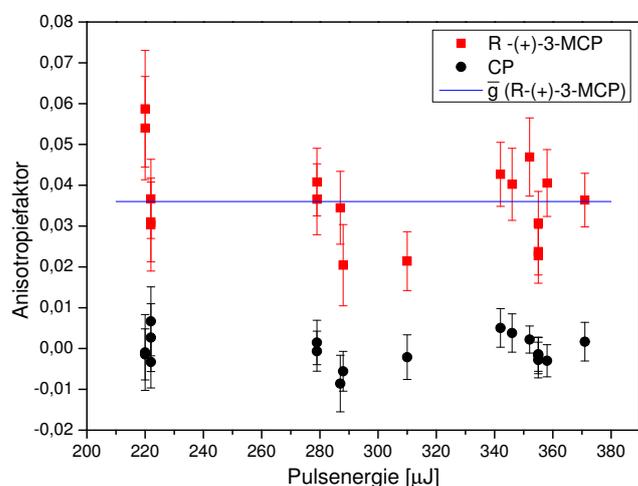


Abbildung 62: Anisotropie von R-(+)-3-Methylcyclopentanon im Überschallstrahl mit (1+1+1)-Ionisation bei 30648 cm^{-1} in Abhängigkeit von der Pulsenergie

Bei den einzelnen Messungen zeigen sich relativ große Punkt-zu-Punkt-Fluktuationen, die bei Abnahme der Laserpulsenergie zunehmen. Diese Fluktuationen sind auf die geringen Signalintensitäten der Molekülionen im Massenspektrum zurückzuführen. Von vornherein ist die Sensitivität im Überschallstrahl aufgrund der geringen Teilchenzahl kleiner als im Effusivstrahl (vgl. Kapitel 2.1.4). Bei CD-Messungen kommt nun hinzu, dass eventuelle Sättigungseffekte ausgeschlossen werden müssen, so dass mit geringen Laserpulsenergien gearbeitet werden muss. Dies führt zu einer weiteren Abnahme der

Ionenzahl. Dabei nimmt die Ionenzahl im Vergleich zur Laserpulsenergie überproportional stark ab, da diese in der (1+1+1)-Multiphotonenionisation proportional zur dritten Potenz der Laserintensität ist. In der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie sind allerdings geringe Ionenzahlen und damit ein höheres Signal-zu-Rausch-Verhältnis problematisch, da hier geringste Änderungen in den Ionenzahlen detektiert werden müssen (vgl. Kapitel 2.6). Eine Verringerung der Laserpulsenergie unter 220 μJ führt bei der Ionisation mit 30648 cm^{-1} zu so schwachen Signalen im Massenspektrum, dass keine sinnvolle Bestimmung des Anisotropiefaktors mehr möglich war.

Die Anisotropiefaktoren von R-(+)-3-Methylcyclopentanon im untersuchten Energiebereich bei 30648 cm^{-1} variieren zwischen 2,0 und 5,9 % (vgl. Abbildung 62). Dabei ist die Streuung der einzelnen Messungen des R-(+)-3-Methylcyclopentanons zu groß, als dass ein signifikanter Unterschied der Anisotropiefaktoren in Abhängigkeit von der Laserpulsenergie im untersuchten Energiebereich ermittelt werden kann. Der aus allen dargestellten Messungen berechnete Mittelwert des Anisotropiefaktors ergibt sich zu $3,6 \pm 0,3\%$ mit einer Standardabweichung von 1,1 %. Dieser Mittelwert ist in Abbildung 62 als blaue Linie dargestellt. Bei Cyclopentanon beträgt der Anisotropiefaktor $-0,1 \pm 0,1\%$ mit einer Standardabweichung von 0,4 %.

Die dritte Absorptionsbande, bei der CD-Messungen durchgeführt wurden, liegt bei einer Energie von 30863 cm^{-1} . Abbildung 63 zeigt diese Messungen an R-(+)-3-Methylcyclopentanon im Überschallstrahl (rot) und Cyclopentanon im Effusivstrahl (schwarz) bei Laserpulsenergien zwischen 160 und 310 μJ . Auch hier waren geringere Laserpulsenergien aufgrund der Intensität der Molekülionensignale im Massenspektrum für CD-Messungen nicht anwendbar.

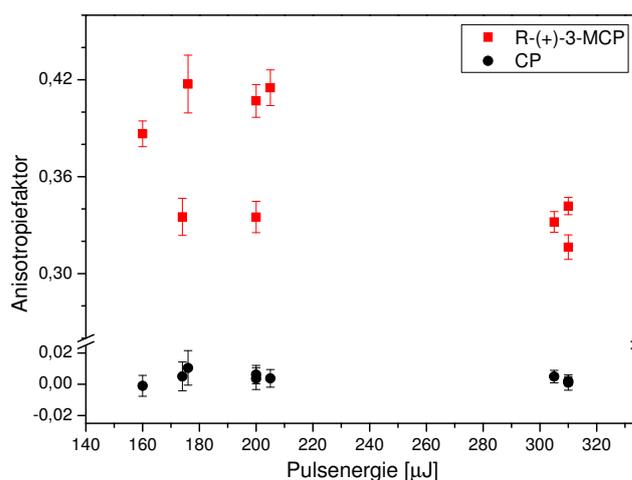


Abbildung 63: Anisotropie von R-(+)-3-Methylcyclopentanon im Überschallstrahl mit (1+1+1)-Ionisation bei 30863 cm^{-1} in Abhängigkeit von der Pulsenergie

Bei Verringerung der Energien von über 310 μJ auf unter 210 μJ kann eine Zunahme der Anisotropie beobachtet werden. Das spricht dafür, dass die CD-Messungen bei ersteren

Energien noch im Bereich der Sättigung liegen. Bei Energien unterhalb von 200 μJ kann eine Sättigung der elektronischen Übergänge nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Die Messwerte zeigen hier aufgrund der geringen Signalintensität im Massenspektrum bereits eine enorme Streuung. Der Anisotropiefaktor des Übergangs bei 30863 cm^{-1} wird aus den Messungen mit Energien kleiner als 210 μJ zu $38,3 \pm 1,6\%$ mit einer Standardabweichung von 3,8 % ermittelt. Der tatsächliche Anisotropiefaktor bei dieser Wellenzahl kann aufgrund der möglichen Sättigung aber noch größer sein als der hier gemessene Wert. Die Anisotropie des Cyclopentanons für die simultan durchgeführten Messungen ist $0,5 \pm 0,2\%$ mit einer Standardabweichung von 0,4 %.

Bei der Absorptionsbande mit der höchsten Übergangsfrequenz (30870 cm^{-1}) der vier untersuchten Banden, sind die Anisotropiefaktoren in Abbildung 64 gezeigt. Dabei wurde die Pulsenergie zwischen 420 und 550 μJ verändert. Wiederum zeigt mit Abnahme der Laserpulsenergie eine Zunahme der Schwankungen zwischen einzelnen Messungen. Bei den verwendeten Pulsenergien stellt 420 μJ eine untere Grenze dar, um noch einigermaßen verlässliche Messungen durchführen zu können. Die hier minimal verwendbaren Energien unterscheiden sich zu den vorherigen Messreihen, da in diesem Fall ein um 1 cm größerer Abstand der Linse zum Ionisationsort in der Ionenoptik des Massenspektrometers gewählt wurde.

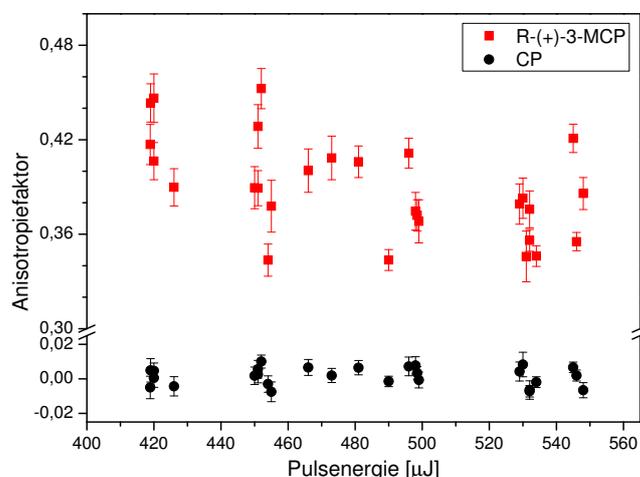


Abbildung 64: Anisotropie von R-(+)-3-Methylcyclopentanon im Überschallstrahl mit (1+1+1)-Ionisation bei 30870 cm^{-1} in Abhängigkeit von der Pulsenergie

In den Messungen ist bei Abnahme der Pulsenergie ein Trend zu größeren Anisotropiefaktoren erkennbar. Das heißt die CD-Messungen finden bei Vorhandensein von Sättigung statt. Aufgrund der Streuung der Messwerte kann dabei nicht ausgeschlossen werden, dass die Messungen bei 420 μJ schon in einem Bereich der Laserpulsenergie stattfinden, in dem die an der Multiphotonenionisation beteiligten elektronischen Übergänge nicht mehr gesättigt sind. Daher kann auch bei dieser Absorptionsbande bei 30870 cm^{-1} nur eine untere Grenze des Anisotropiefaktors angegeben werden. Aus den Messungen im Energiebereich von 420 μJ ergibt sich der Anisotropiefaktor zu

42,1 ± 1,1 % mit einer Standardabweichung von 2,4 %. Der entsprechend Wert des Cyclopentanons beträgt 0,1 ± 0,2 % mit einer Standardabweichung von 0,5 %.

Tabelle 6 gibt einen Überblick über die Anisotropiefaktoren der Einfarb-CD-Messungen an R-(+)-3-Methylcyclopentanon im Überschallstrahl. Dabei sind Mittelwert (\bar{g}), Standardabweichung (σ) und Standardfehler (σ_n) der jeweiligen Messreihe bei den unterschiedlichen Energien (30642, 30648, 30863 und 30870 cm⁻¹) angegeben. Zusätzlich sind auch die simultan gemessenen Anisotropiewerte des achiralen Cyclopentanons aus dem Effusivstrahl angegeben. Aufgrund der hier erhaltenen Anisotropiewerte kleiner als ein Prozent können größere systematische Fehler, die nicht auf die Probenzufuhr zurückgeführt werden können, ausgeschlossen werden. Außerdem enthält die Tabelle ebenfalls die Benennung der Schwingungsbanden, die in Kapitel 5.3 zugeordnet wurden.

Tabelle 6: Anisotropiefaktoren von R-(+)-3-Methylcyclopentanon im Überschallstrahl und Cyclopentanon im Effusivstrahl unter Angabe von Mittelwert (\bar{g}), Standardabweichung (σ) und Standardfehler (σ_n)

Energie [cm ⁻¹]	Schwingungsniveau	R-(+)-3-MCP			CP		
		\bar{g} [%]	σ [%]	σ_n [%]	\bar{g} [%]	σ [%]	σ_n [%]
30642	18 ₀ ¹ 25 ₀ ²	33,0	0,3	1,0	-0,5	0,1	0,4
30648	25 ₀ ³	3,6	0,3	1,1	-0,1	0,1	0,4
30863	18 ₀ ¹ 25 ₀ ⁴	≥ 38,3	1,6	3,8	0,5	0,2	0,4
30870	11 ₀ ¹ 18 ₀ ¹	≥ 42,1	1,1	2,4	0,1	0,2	0,5

Die Anisotropiewerte lassen sich in zwei Gruppen einteilen: jene, bei denen der Anisotropiefaktor unabhängig von der verwendeten Laserpulsenergie ist, und jene, die sich bei der Laserpulsenergien noch in der Sättigung befinden. Zur ersten Gruppe gehören die Absorptionsbanden bei 3642 cm⁻¹ und 30648 cm⁻¹, zu Letzteren zählen 30863 cm⁻¹ und 30870 cm⁻¹. Aufgrund des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses waren jedoch bei Letzteren keine CD-Messungen bei geringeren Laserenergien und damit ein Verlassen des Sättigungsbereiches möglich. Bei den in der Sättigung befindlichen Anisotropiefaktoren kann der tatsächliche Wert noch größer sein als die hier angegebenen Werte.

Die Absorptionsbanden bei 30642 cm⁻¹, 30863 cm⁻¹ und 30870 cm⁻¹ zeigen außergewöhnlich große Anisotropiefaktoren von 33 %, über 38 % und mehr als 42 %. Diese Werte übersteigen sowohl die in der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie im Effusivstrahl gemessenen Werte als auch alle anderen bekannten Werte des Zirkulardichroismus. Anisotropiefaktoren gemessen im Effusivstrahl stellen einen gemittelten Wert aller spektral überlappenden Vibrationsbanden dar (vgl. Kapitel 5.5). Im Gegensatz dazu erlaubt das Wellenlängenspektrum des Überschallstrahls die CD-Messung auf einzelnen Vibrationsbanden. Dies könnte eine mögliche Ursache sein, dass die im Überschallstrahl gemessenen Anisotropiewerte größer sind. So weisen die Absorptionsbanden

bei 30642 cm^{-1} und 30648 cm^{-1} , die nur um 6 cm^{-1} voneinander getrennt sind, stark unterschiedliche Anisotropiewerte auf. Der Wert der zuletzt genannten Bande beträgt mit 3,6 % nur knapp ein Zehntel der zuerst genannten Bande.

Werden die gemessenen Anisotropiefaktoren mit den Zuordnungen der Schwingungsbanden verglichen, so zeigt sich, dass die Schwingungen mit Beteiligung der *ring twist*-Mode ν_{18} überaus große Anisotropiefaktoren aufweisen. Im Gegensatz dazu resultiert bei der reinen CO *out of plane* ν_{25} -Schwingungsbande ein Anisotropiefaktor, der um fast einen Faktor zehn geringer ist.

Es zeigt sich also, dass die im Überschallstrahl gemessenen Anisotropiefaktoren eine starke Abhängigkeit von der Schwingungsanregung zeigen. Dies ist erstaunlich, da der Zirkulardichroismus in erster Linie ein rein elektronischer Effekt ist. Durch die starke Abhängigkeit der Anisotropiefaktoren von der Art der Schwingungen zeigt die CD-Spektroskopie im Überschallstrahl eine neue Möglichkeit der Zuordnung von vibronischen Banden auf.

Eine mögliche Erklärung für die stark unterschiedlichen Werte der Anisotropiefaktoren ist das sich aus der Anregung unterschiedlicher Schwingungen ergebende Zusammenspiel von elektrischem und magnetischem Übergangsdipolmoment.

Die Schwingung ν_{18} beschreibt eine Rotationsbewegung der der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatome des Rings um die CO-Bindungsachse (vgl. Abbildung 22). Dies hat eine Verwindung des π - und π^* -Orbitals der Carbonylbindung zur Folge. Die Kombination des dadurch entstehenden großen magnetischen Übergangsdipolmoments mit dem geringen elektrischen Übergangsdipolmoment des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs resultiert in den außergewöhnlich großen Anisotropiefaktoren (vgl. Kapitel 2.5.1). Im Gegensatz dazu wird bei der ν_{25} -Schwingung kein derart großes magnetisches Übergangsdipolmoment hervorgerufen. Daher kann auf der Absorptionsbande der reinen ν_{25} -Schwingung nur ein um den Faktor zehn geringerer Anisotropiefaktor beobachtet werden.

Wird durch die Beteiligung der Schwingungen die räumliche Lage von elektrischem und magnetischem Übergangsdipolmoment zueinander neu ausgerichtet, so hat das ebenfalls einen Einfluss auf die Größe des Anisotropiefaktors (vgl. Gleichung 45). Vor allem eine parallele (oder antiparallele) Ausrichtung zueinander resultiert in großen Anisotropiefaktoren.

Hinsichtlich der relativen Lage der beiden Übergangsdipolmomente zueinander könnten theoretische Berechnungen Abhilfe schaffen. Es existieren bereits theoretische Berechnungen zum schwingungsaufgelösten Zirkulardichroismus des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von 3-Methylcyclopentanon [Lin08b, Lin08a], allerdings nicht auf einzeln aufgelösten vibronischen Banden. Nichtsdestotrotz zeigen diese Berechnungen bereits einen starken

Einfluss der vibronischen Banden auf den Zirkulardichroismus. So kann die Beteiligung von Schwingungen durchaus zu einer Umkehr des Vorzeichens des CD-Werts innerhalb eines elektronischen Übergangs führen.

Die Sättigung bei den in Tabelle 6 zuletzt genannten Absorptionsbanden kann sowohl vom ersten Absorptionsschritt in der (1+1+1)-Ionisation, i. e. dem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang, als auch vom zweiten Absorptionsschritt, i. e. dem $\pi^* \rightarrow 3d$ -Übergang, hervorgerufen werden. Anhand der vorliegenden Messungen kann allerdings nicht geklärt werden, welcher der beiden Schritte für die Sättigung verantwortlich ist. Eine Untersuchung ist mit der Zweifarbionisation möglich. Dafür wird die Laserleistung des Anregungslasers wie in der (1+1+1)-REMPI beibehalten und der Ionisationsschritt mit einem zweiten Laser vollzogen. Kann weiterhin eine Sättigung beobachtet werden, so heißt dies, dass der erste Absorptionsschritt gesättigt ist. Ist im Gegensatz dazu keine Sättigung mehr vorhanden, so wurde die Sättigung in den Messungen mit (1+1+1)-Ionisation durch den Übergang zwischen den beiden elektronischen Zwischenzuständen verursacht. Bei Messung des Anisotropiefaktors mit Zweifarbionisation in einem Bereich ohne Sättigung, das heißt bei geringen Laserpulsenergien des Anregungslasers, kann dagegen der Anisotropiefaktor des ersten Absorptionsschrittes bestimmt werden.

6.5.2 d_4 -R-(+)-3-Methylcyclopentanon mit Zweifarbionisation

Für Zweifarbmessungen wurde auf das vierfach deuterierte R-(+)-3-Methylcyclopentanon zurückgegriffen, da hier bei gleicher Laserenergie höhere Signalintensitäten und damit ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis im Massenspektrum erreicht werden konnten. Die CD-Messungen wurden auf der intensivsten Bande des Einfarb-Wellenlängenspektrums bei 30822 cm^{-1} durchgeführt. Abbildung 65 zeigt die Anisotropiefaktoren des d_4 -R-(+)-3-Methylcyclopentanons samt Standardfehler in rot und die des Cyclopentanons in schwarz.

Über den gesamten Pulsenergiebereich zwischen 60 und 830 μJ zeigt sich eine starke Abhängigkeit des Anisotropiefaktors von der Leistungsdichte, obwohl die minimale Pulsenergie des Anregungslasers mit einem Wert von 60 μJ schon sehr gering gewählt wurde. Dies ist ein eindeutiges Zeichen einer vorliegenden Sättigung des ersten Absorptionsschrittes in der (1+1')-Multiphotonenionisation. Innerhalb der Messreihe erfolgt eine Zunahme des Anisotropiefaktors von knapp über 21 % auf über 34 %. Der Anisotropiefaktor der achiralen Referenz über alle Messungen betrachtet ergibt sich zu $0,2 \pm 0,2 \%$ mit einer Standardabweichung von 0,6 %.

Die Unterschiede in der Größe der Standardfehler von Analyt und Referenz in den einzelnen Messungen in Abbildung 65 können auf eine unterschiedliche Ionenzahl im Massenspektrum zurückgeführt werden. Die Zahl der Molekülionen von d_4 -R-(+)-3-

Methylcyclopentanon war dabei in etwa doppelt so groß wie die des Cyclopentanons. Auch im Vergleich zu den Standardfehlern des 3-Methylcyclopentanons in der Einfarbionisation zeigen sich deutliche Unterschiede. Diese werden einerseits ebenfalls durch unterschiedlichen Ionenzahlen hervorgerufen. Bei der Einfarbionisation werden im Allgemeinen geringere Ionenzahlen erreicht als in der Zweifarbionisation (vgl. Abbildung 28). Zusätzlich wurde bei den Zweifarb-CD-Messungen mit einer höheren Laserfrequenz gearbeitet. Dadurch verringert sich die Messzeit, wodurch längerzeitige Drifts und Schwankungen keine so große Rolle mehr spielen. Außerdem weisen die mit 30 Hz betriebenen Nd:YAG-Laser durch das Diodenpumpen eine höhere Energiestabilität auf als der mit 20 Hz Blitzlampen gepumpte Pumplaser des Scanmate-Farbstofflasers (vgl. Kapitel 3.1.1).

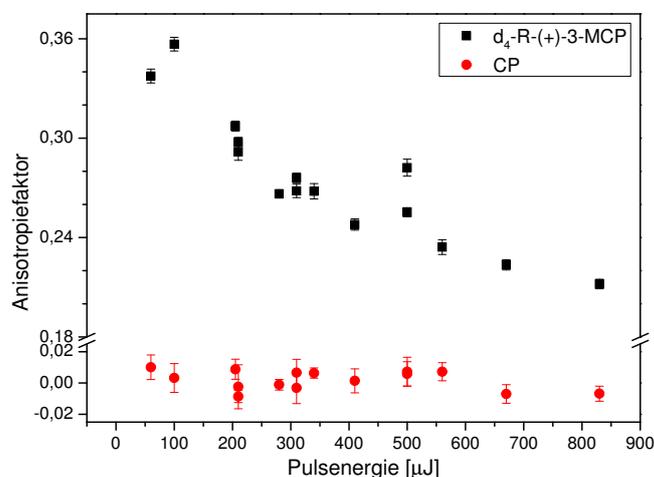


Abbildung 65: Anisotropie von $d_4\text{-R-(+)-3-Methylcyclopentanon}$ im Überschallstrahl mit $(1+1')$ -Ionisation bei 30822 cm^{-1} in Abhängigkeit von der Pulsenergie

Gemäß der in Kapitel 5.4 durchgeführten Bandenzuordnung entspricht die Absorptionsbande des $d_4\text{-R-(+)-3-Methylcyclopentanons}$ bei 30822 cm^{-1} der Schwingung $25_0^3 18_0^2$. Die relativ großen Anisotropiefaktoren stehen also wiederum im Einklang mit der Beteiligung der ν_{18} -Schwingung. Identische Beobachtungen wurden bereits bei der Einfarbionisation von 3-Methylcyclopentanon gemacht.

Da in der Zweifarbionisation nur der Anisotropiefaktor des ersten Absorptionsschrittes gemessen wird, ist davon auszugehen, dass hauptsächlich dieser erste Schritt für die großen Anisotropiefaktoren verantwortlich ist. Dementsprechend sollte auch der Großteil des kumulativen Anisotropiefaktor in der Einfarbionisation durch den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang verursacht werden.

7 Erzeugung molekularer Cluster im Überschallstrahl

Der Überschallstrahl wurde nicht nur zur enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie sondern auch zur Erzeugung molekularer van-der-Waals-Cluster verwendet. Systeme, die für Zirkulardichroismus-Messungen in Frage kommen, sind u. a. Cluster bestehend aus mehreren chiralen Molekülen, aus chiralen und achiralen Molekülen oder aus chiralen Molekülen adsorbiert auf Metallatomen oder Metallclustern. Für die Spektroskopie an Clustern ist es jedoch nötig diese in ausreichender Menge im Überschallstrahl zu erzeugen. Die Erzeugung von molekularen Clustern wurde an Toluol intensiv erprobt.

Im Hinblick auf chirale Systeme wurde schließlich zu S-(-)-1-Phenylethanol übergegangen. Im Gegensatz zu R-(+)-3-Methylcyclopentanon sollte S-(-)-1-Phenylethanol zu einer größeren Clusterbildung neigen. Im R-(+)-3-Methylcyclopentanon steht nur die Carbonylgruppe für eine Wechselwirkung mit anderen Substanzen zur Verfügung. Im Gegensatz dazu kann im S-(-)-1-Phenylethanol sowohl der Phenylring als auch die Hydroxygruppe eine Bindung eingehen. Zudem sind auch bereits Anisotropiefaktoren von S-(-)-1-Phenylethanol aus der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie im Effusivstrahl bekannt, so dass es für erste CD-Messungen eine ebenso interessante Verbindung ist. Massenselektive Laserspektroskopie wurde an S-(-)-1-Phenylethanol-Wasser-Clustern erprobt. Dieses eignet sich als Modellsystem, da bereits Wellenlängenspektren dieser Cluster bekannt sind und zu Vergleichszwecken herangezogen werden können.

7.1 Molekulare Cluster von Toluol

Mit Toluol konnten molekulare Cluster bestehend aus Toluol, aus Toluol und Argon sowie aus Toluol und Wasser erzeugt werden. Alle Cluster wurden nur massenspektrometrisch nachgewiesen aber nicht weiter spektroskopisch untersucht. Die Ionisation der Cluster erfolgte durch Absorption von zwei Photonen der Wellenlänge 266 nm ((1+1)-REMPI) [Car08].

7.1.1 Toluol-Toluol-Cluster

Abbildung 66 zeigt ein Massenspektrum der molekularen Toluol-Toluol-Cluster. Neben dem Molekülion $C_7H_8^+$ bei Masse 92, dem C^{13} -Isotopensignal bei Masse 93 und einigen Fragmenten, u.a. auch das Tropyliumkation $C_7H_7^+$ bei Masse 91, sind die Toluol-Cluster-Ionen bei den Vielfachen von Masse 92 zu erkennen. Dabei können Cluster aus bis zu neun Toluol-Molekülen nachgewiesen werden ($Tol_{n=2-9}^+$). Das Toluol-Dimer wird am häufigsten gebildet, wobei die Intensität der gebildeten Cluster mit größerer Anzahl an gebundenen Toluol-Molekülen kontinuierlich abnimmt. Im Abstand von

Masse 18 zu diesen Clustern sind jeweils in geringer Intensität Toluol-Wasser-Cluster zu erkennen, die mit dem in der Apparatur vorhandenen Wasser gebildet werden.

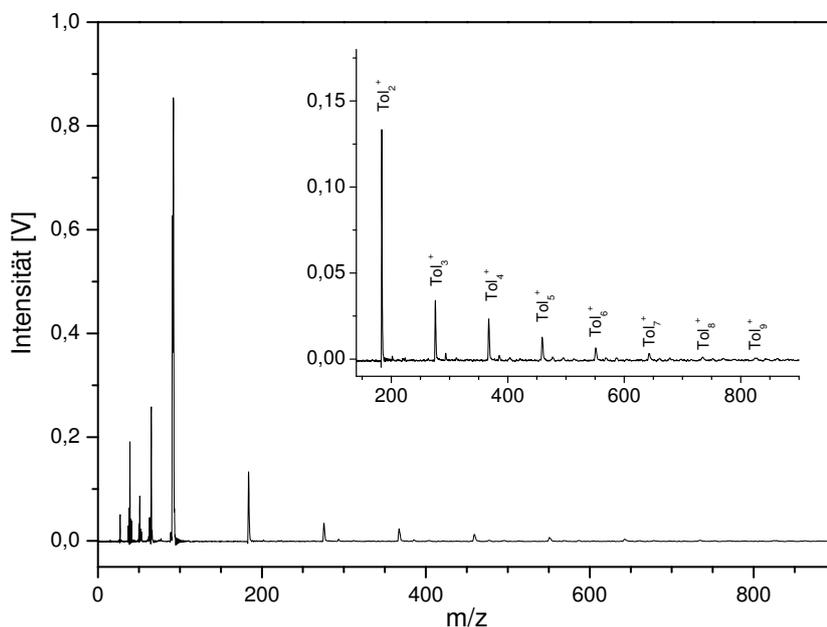


Abbildung 66: Massenspektrum von $\text{Tol}_n = 2-9^+$ -Clustern bei 266 nm

Der in molekularen Clustern bestehend aus aromatischen Systemen hauptsächlich vorliegende Bindungstyp sind π - π -Wechselwirkungen [DP10]. Zusätzliche Substituenten, wie in Falle des Toluols die Methylgruppe, sorgen für einen sterischen Effekt. Die Methylgruppe im Speziellen kann außerdem als Donor von Wasserstoffbindungen fungieren und daher ebenfalls zu einer Stabilisierung des molekularen Clusters beitragen.

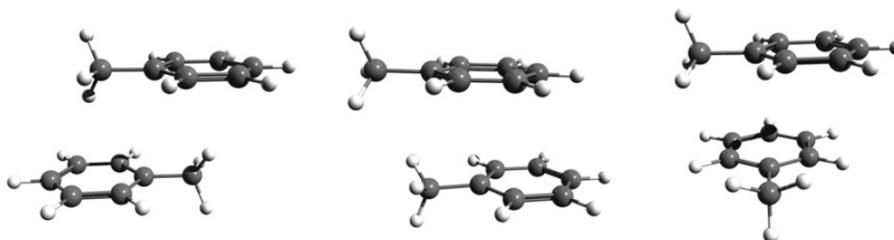


Abbildung 67: Konfigurationen der Toluol-Dimere: anti-parallel (links), parallel (Mitte) und gekreuzt (rechts) [DP10]

Aus quantenmechanischen Rechnungen ergeben sich drei mögliche Konfigurationen von Toluol-Dimeren (Abbildung 67), die sich in der Lage der Phenylringe zueinander unterscheiden [DP10]. Dabei ist das Dimer in der antiparallelen Anordnung (links) stabiler als das der parallelen Konfiguration (Mitte) und dieses ist wiederum stabiler als die gekreuzte Anordnung (rechts). In allen drei Konfigurationen sind die einzelnen Moleküle der Dimere durch π -stacking aneinander gebunden. Experimentell konnten diese drei Anordnungen jedoch bisher nicht voneinander unterschieden werden, da sie nur sehr wenig in ihren Ionisationspotentialen differieren.

Bei höheren Toluol- n -Meren ($n \geq 3$) sind die total geordneten und durch π -stacking gebundenen Cluster energetisch am günstigsten [Mus05, DP10]. Diese Konfigurationen werden jedoch in der Überschallexpansion nicht gebildet. Stattdessen bildet ein Dimer aus Abbildung 67 die Grundeinheit. Die Formation der n -Mere aus diesen Dimeren geschieht über eine schrittweise Anlagerung weiterer Toluol-Moleküle in beliebiger Orientierung an das Dimer. In einer Überschallexpansion werden diese n -Mere in ihrer Entstehungsgeometrie gekühlt, bevor eine Umlagerung in die energetisch günstigste Konfiguration erfolgen kann. Dadurch ergibt sich eine ungeordnete und rein zufällige Struktur der n -Mere. Die vorhandene Grundeinheit des Dimers konnte mit REMPI-Spektroskopie im Überschallstrahl nachgewiesen werden [Mus05, DP10].

7.1.2 Toluol-Wasser-Cluster

Durch eine zusätzliche Zugabe von Wasser neben Toluol in das Trägergas der Überschallexpansion kann der Anteil der Toluol-Wasser-Cluster, die bereits im Massenspektrum in Abbildung 66 ansatzweise zu erkennen sind, erhöht werden. Abbildung 68 zeigt ein so erhaltenes Massenspektrum bei einer Ionisationswellenlänge von 266 nm.

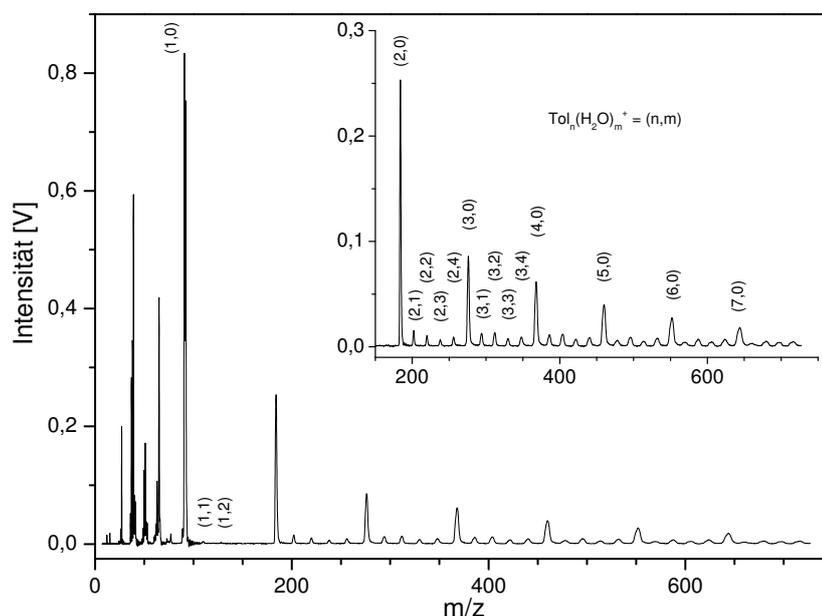


Abbildung 68: Massenspektrum von $\text{To}_{n=2-7}(\text{H}_2\text{O})_{m=1-4}^+$ -Clustern bei 266 nm

Die Intensitäten der Toluol-Cluster mit Wasser zeigen die aus der Literatur [Fol98] bekannte alternierende Intensität mit gerader und ungerader Anzahl an Wassermolekülen, d. h. die Intensität von $\text{To}_{n=2-7}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ und $\text{To}_{n=2-7}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ ist größer als von $\text{To}_{n=2-7}(\text{H}_2\text{O})_1^+$ und $\text{To}_{n=2-7}(\text{H}_2\text{O})_3^+$. Einzig das Signal des $\text{To}_{n=2}(\text{H}_2\text{O})^+$ -Clusters entspricht nicht diesen Trend.

Bei der Ionisation unterliegen die Toluol-Wasser-Cluster einer intensiven Fragmentie-

rung [Li92]. Der dominierende Dissoziationsweg ist der Verlust eines Wassermoleküls. 50 % der Signalintensität der so entstehenden $\text{ToI}_n(\text{H}_2\text{O})_{m-1}^+$ -Cluster werden durch diese Dissoziation verursacht. Daher spiegelt das Massenspektrum nicht direkt die Verteilung der neutralen Cluster im Überschallstrahl wider. Ein zusätzlich möglicher Dissoziationsweg für Clusterionen mit mehr als drei Wassermolekülen ist eine Fragmentierung in ein Benzylradikal und ein hydratisiertes Proton [Li92].

Die Absorptionsbanden der $\text{ToI}_2(\text{H}_2\text{O})_{m=0-4}^+$ -Cluster zeigen in der Nähe des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs von Toluol ($37476,54 \text{ cm}^{-1}$ [Sel83]) scharfe Banden überlagert von einem breiten Absorptionskontinuum [Fol98]. Es ist davon auszugehen, dass dies auch für die Toluol-Wasser-Cluster mit einer anderen Zahl an Toluolmolekülen gilt. Durch die breite Absorptionsbande können daher alle Cluster mit der Wellenlänge von 266 nm ionisiert werden und erscheinen somit im Massenspektrum.

Bei der geometrischen Struktur der Toluol-Wasser-Cluster ist davon auszugehen, dass die meisten Cluster nur in einer geometrischen Anordnung vorkommen, da nur ein spektroskopischer Ursprung in REMPI-Spektren beobachtet werden kann [Li92]. Auf molekularer Ebene gesehen sind die Wassermoleküle auf einer Seite des Phenylrings aggregiert, wobei pro Ebene maximal drei Wassermoleküle aufgenommen werden können. Bei mehr als drei Wassermolekülen bilden sich somit mehrere übereinander liegende Ebenen von Wassermolekülen aus. Die Interaktion zwischen den Wassermolekülen und den Phenylringen sind π -Wechselwirkungen, während die Wechselwirkungen der Wassermoleküle untereinander auf Wasserstoffbrückenbindungen basieren [Tar00]. Diese Wasserstoffbrückenbindungen sind viel stärker als die π -Wechselwirkungen zwischen Wasser und Toluol. Daher entspricht die Anordnung der Wassermoleküle innerhalb der Cluster mit Toluol zugleich der der Anordnung in reinen Wasser-Clustern.

Wie bereits in den Kapiteln 2.1.3 und 4.1 erwähnt, ist für die Entstehung von molekularen Clustern die Kühlung der inneren Freiheitsgrade im Überschallstrahl von entscheidender Bedeutung. Daher kann die Anzahl der im Massenspektrum sichtbaren Cluster durch eine Abstimmung des Delays zwischen Ventilöffnung und Laserionisation variiert werden. Abbildung 69 zeigt Massenspektren der Expansion von Toluol und Wasser im Trägergas Argon bei verschiedenen Delays, die dies belegen.

Bei kurzen Delayzeiten, also der Anstiegsflanke des ankommenden Gaspulses am Ionisationsort, ist die Gasdichte gering. Dementsprechend ist nur ein geringer Anteil an Monomeren des Toluols vorhanden. Mit zunehmendem Delay steigt der Anteil an Clustern bis bei einem Delay von $965 \mu\text{s}$ sowohl die maximale Intensität der Cluster als auch das Maximum der Gesamtionenzahl im Massenspektrum erreicht wird, d.h. hier liegt die größte Gasdichte des expandierten Pulses vor. Wird der Delay über dieses Maximum hinaus weiter erhöht, so nimmt der Anteil an Clustern wiederum ab und der relative Anteil an Fragmenten steigt an. Daraus lässt sich folgern, dass die zweite

Hälfte des Expansionspulses weniger stark in den inneren Freiheitsgraden gekühlt ist als die frühen Bereiche vor dem Intensitätsmaximum.

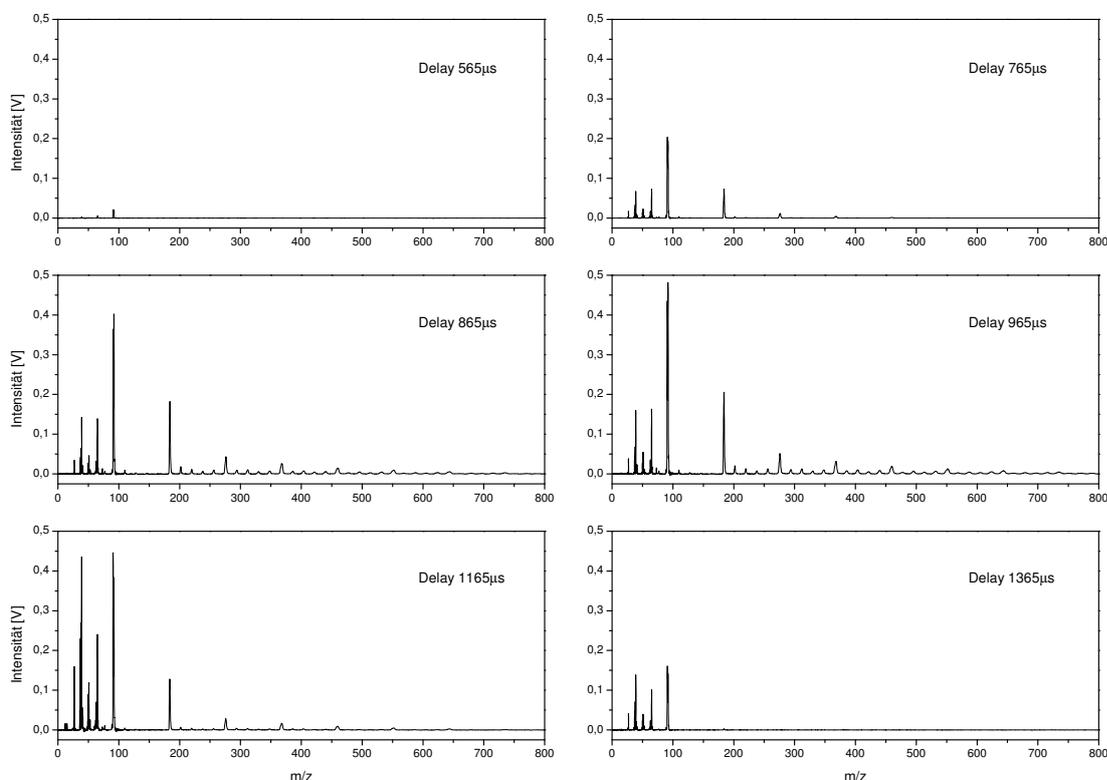


Abbildung 69: Entstehung von $\text{ToI}_{n=2-7}(\text{H}_2\text{O})_{m=1-4}^+$ -Clustern im Überschallstrahl in Abhängigkeit vom Delay zwischen Ventilöffnung und Laserionisation

7.1.3 Toluol-Argon-Cluster

Durch Veränderung der Ventilparameter (Reduzierung der Öffnungszeit und Reduzierung des anliegenden Vordrucks) kann die Entstehung von Toluol-Argon-Cluster begünstigt werden. Dabei kann beobachtet werden, dass bis zu elf Argonatome an ein einzelnes Toluol-Molekül adsorbieren ($\text{ToI}(\text{Ar})_{n=1-11}^+$ -Cluster). Zusätzlich entstehen auch $\text{ToI}_{n=1-2}(\text{H}_2\text{O})^+$ -Cluster und der ToI_2^+ -Cluster in geringem Anteil (Abbildung 70).

Zur Struktur von Toluol-Argon-Clustern gibt es in der Literatur keine Informationen. In Anlehnung an Benzol-Argon-Cluster kann die Existenz von zwei prinzipiell verschiedenen Strukturen angenommen werden, wobei durch die im Toluol zusätzlich vorhandene Methylgruppe ein zusätzlicher sterischer Effekt eingeführt wird. In Benzol-Argon-Clustern wird unterschieden, ob die Argonatome auf einer Seite des Benzolrings (*one-sided*) adsorbiert sind oder auf beide Seiten des Rings (*two-sided*) verteilt sind (Abbildung 71) [Sch93]. Bei *two-sided* Strukturen können auch einzelne Argonatome überbrückend zwischen den beiden Seiten wirken. Dadurch entsteht aus einer

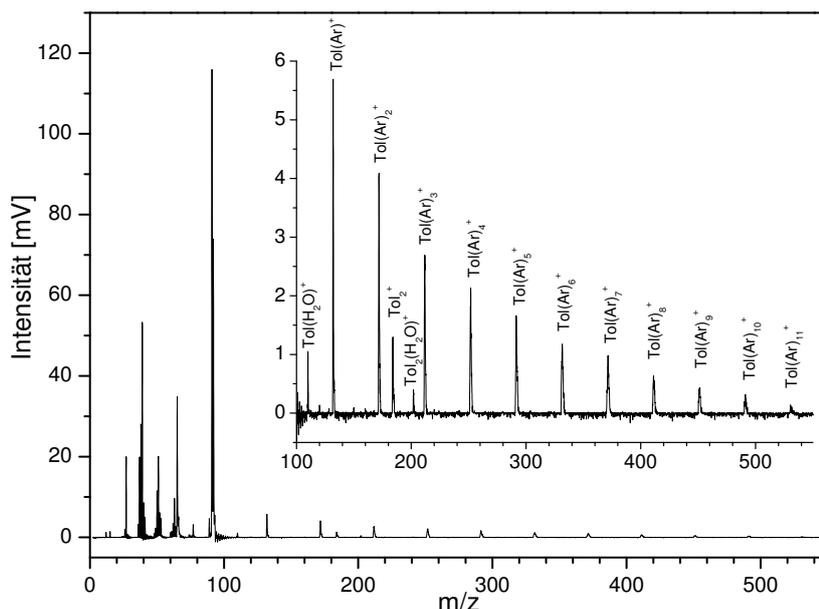


Abbildung 70: Massenspektrum von $\text{Tol}(\text{Ar})_{n=1-11}^+$ -Clustern bei 266 nm

zweidimensionalen Struktur eine dreidimensionale Anordnung der Argonatome um das Benzolmolekül. Ab einer Anzahl von acht Argonatomern existieren nur noch *two-sided*-Cluster.

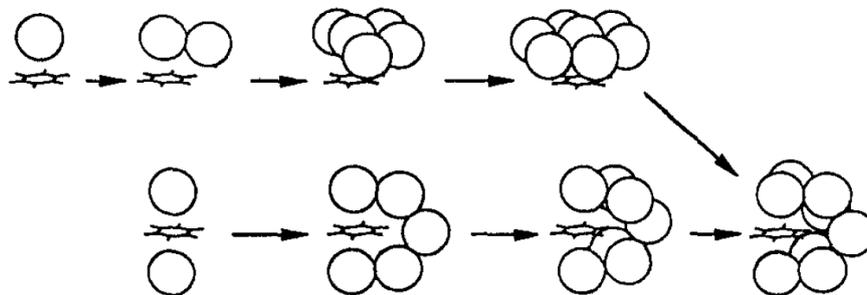


Abbildung 71: *one-sided* Struktur, *two-sided* Struktur und Übergang zur überbrückten Struktur der Benzol-Argon-Cluster [Sch93]

7.2 S-(-)-1-Phenylethanol-Wasser-Cluster

Das Massenspektrum von S-(-)-1-Phenylethanol im Überschallstrahl beim $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang zeigt neben dem Molekülion bei $m/z = 122$ einige Fragmente, die teils über metastabile Zerfälle gebildet werden (Abbildung 72). Durch eine direkte Fragmentierung des Molekülions entstehen $m/z = 77$ (C_6H_5^+), $m/z = 45$ (CH_3CHOH^+) und $m/z = 78$ (C_6H_6^+) [Bud93]. Das zuletzt genannte Fragment entsteht durch Abspaltung von CH_3CHO mit einer gleichzeitigen Übertragung eines Wasserstoffatoms auf den Ring. $m/z = 43$ (CH_3CO^+) erfordert eine vorhergehende Umlagerung des Molekülions.

Dabei werden zwei Wasserstoffatome, das der Hydroxygruppe und das des benachbarten Kohlenstoffatoms, auf das aromatische Ringsystem übertragen, so dass ein Acetylsubstituent am aromatischen Ring entsteht. Das Ion mit Masse $m/z = 79$ ($C_6H_7^+$, protoniertes Benzol) kann auf unterschiedlichen Wegen gebildet werden, beispielsweise durch den Verlust der Methylgruppe des Moleküliions gefolgt von einer Abspaltung von CO oder durch eine direkte Abspaltung des CH_3CO -Radikals durch homolytischen Bindungsbruch. In beiden Fällen werden jeweils zwei Wasserstoffatome auf das Ringsystem übertragen. Auch eine Abspaltung des Acetylrestes vom umgelagerten Moleküliion resultiert in $m/z = 79$. Erfolgt eine Abspaltung nur der Methylgruppe vom umgelagerten Moleküliion, so entsteht $m/z = 107$. Dieses Fragment mit $m/z = 107$ kann außerdem durch eine direkte Abspaltung der Methylgruppe aus dem Moleküliion entstehen. Da die Fragmente mit $m/z = 107$, $m/z = 79$ und $m/z = 43$ im Massenspektrum eine sehr ausgeprägte Signalform des metastabilen Zerfalls zeigen, kann davon ausgegangen werden, dass die Fragmentierungswege zur Entstehung dieser Ionen nahezu ausschließlich über die Umlagerung des Moleküliions verlaufen.

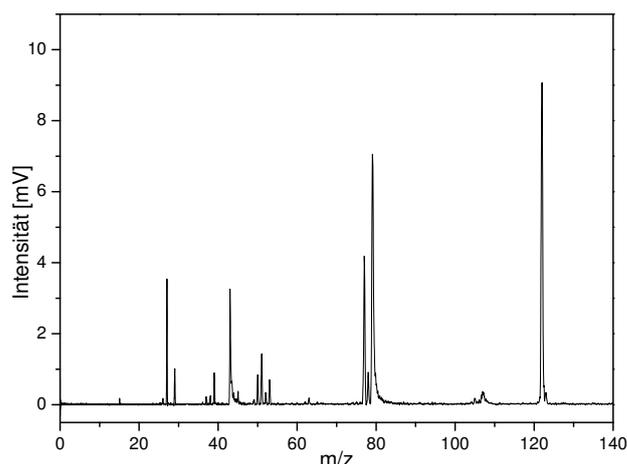


Abbildung 72: Massenspektrum bei 37612 cm^{-1} am $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs von S(-)-1-Phenylethanol im Überschallstrahl mit (1+1)-Ionisation

Das energetisch günstigste Konformer des 1-Phenylethanol besitzt eine gauche-Konformation, in der zwischen Hydroxygruppe und dem aromatischen System eine schwache Wechselwirkung vorhanden ist [LB01].

In Abbildung 73 ist das Wellenlängenspektrum des Moleküliions von S(-)-1-Phenylethanol ($m/z = 122$) im Überschallstrahl mit (1+1)-Ionisation dargestellt. Das Spektrum zeigt den Bereich des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs, wobei die angegebenen Wellenzahlen wiederum vakuumkorrigiert sind. Vorhandene Literaturspektren von R-(+)-1-Phenylethanol zeigen eine identische Struktur [GG00, Mon00, LB01].

In Anlehnung an diese Spektren stellt das Signal bei 37612 cm^{-1} den rein elektronischen Übergang dar. In der Literatur sind dagegen die Werte 37618 cm^{-1} [GG00] und

37636 cm^{-1} [Mon00] für den 0-0-Übergang zu finden. Interessanterweise ist in beiden Veröffentlichungen ein und dieselbe Referenz für die Energie dieses Übergangs angegeben. Bei dieser Diskrepanz der beiden Literaturwerte von 18 cm^{-1} kann es sich auch nicht um die Vakuumkorrektur der Wellenzahl handeln, da diese in jenem Wellenlängenbereich circa 11 cm^{-1} beträgt. Daher kann die Korrektheit dieser Frequenzen des 0-0-Übergangs in Frage gestellt werden.

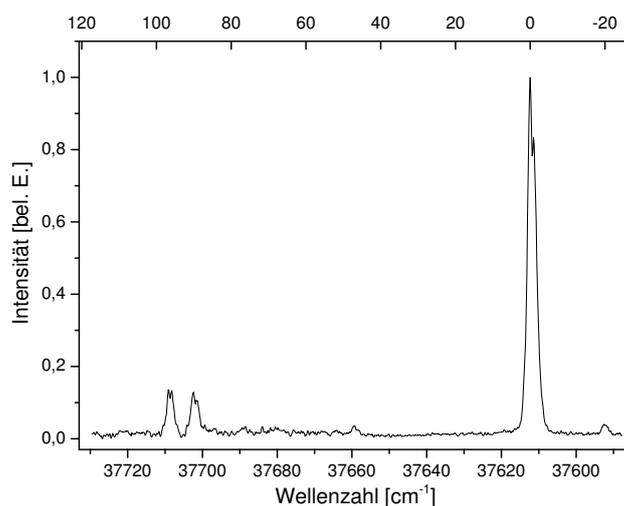


Abbildung 73: Wellenlängenspektrum des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs von S(-)-1-Phenylethanol im Überschallstrahl mit (1+1)-Ionisation

Bei einer Übergangsfrequenz von 47 cm^{-1} (37659 cm^{-1}) liegt die Torsionsschwingung des Phenylrings gegenüber dem verbleibenden Ethanolrest (Literatur: 49 cm^{-1} , [GG00]). Bei den Frequenzen 90 cm^{-1} (37702 cm^{-1}) und 97 cm^{-1} (37709 cm^{-1}) liegen zwei weitere vibronische Übergänge des 1-Phenylethanol. Zusätzlich ist eine um 20 cm^{-1} rotverschobene Bande bei 37592 cm^{-1} vorhanden. Für das Auftreten dieser Bande kann es zwei mögliche Erklärungen geben: entweder es handelt sich um eine heiße Bande des 1-Phenylethanol oder um einen Cluster bestehend aus 1-Phenylethanol und Argon, der nach der Ionisation dissoziiert und dadurch bei $m/z = 122$ beobachtbar ist. Für letztere Annahme spricht, dass die Größe der Verschiebung in einer ähnlichen Größenordnung liegt, wie für Argon-Cluster verschiedener aromatischer Verbindungen gemessen wurde. Beispielsweise beträgt die Rotverschiebung des 2-Phenylethanol-Argon-Komplexes 32 cm^{-1} [Che06], die des 1-Phenyl-2,2,2-trifluoroethanol-Argon-Clusters etwa 22 cm^{-1} [Vil09] und die des Benzol-Argon-Komplexes 21 cm^{-1} [Sch93].

Bei der zusätzlichen Zugabe von Wasser in das Trägergas der Überschallexpansion ist die Bildung von S(-)-1-Phenylethanol-Wasser-Clustern zu erwarten. Aus der Literatur ist bekannt, dass deren Absorptionsbanden in einem ähnlichen Bereich wie der 0-0-Übergang des S(-)-1-Phenylethanol liegen [GG00, Mon00, LB01]. Das Wellenlängenspektrum auf der Masse des Molekülions bei $m/z = 122$ (Abbildung 74) zeigt im Vergleich zum Wellenlängenspektrum in Abwesenheit von Wasser (Abbildung 73) einige zusätzliche Signale.

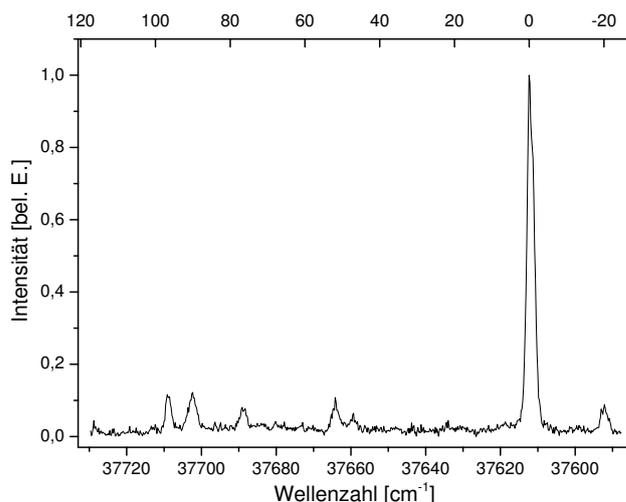


Abbildung 74: Wellenlängenspektrum des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs von S(-)-1-Phenylethanol im Überschallstrahl mit (1+1)-Ionisation in Anwesenheit von Wasser bei $m/z = 122$

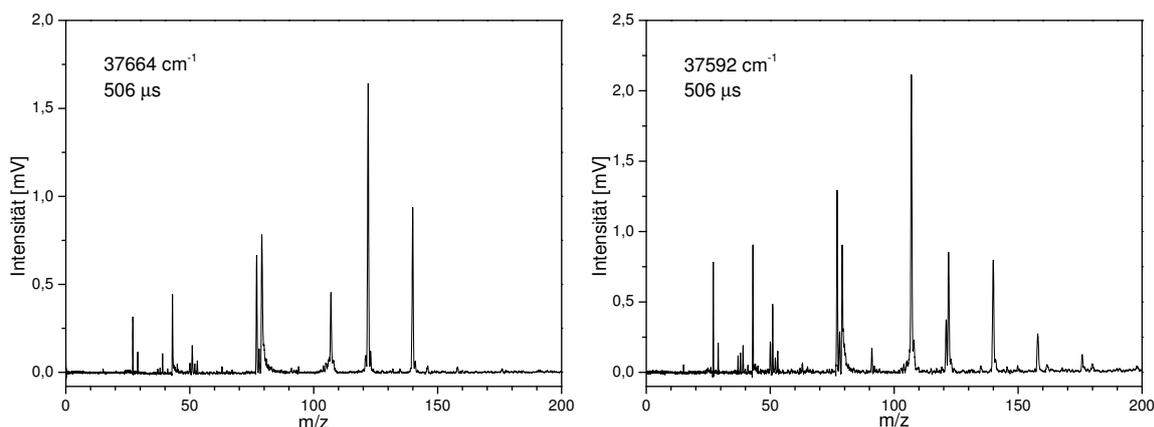


Abbildung 75: Massenspektrum von 1-Phenylethanol im Überschallstrahl bei 37664 cm^{-1} (links) und bei 37592 cm^{-1} (rechts) mit (1+1)-Ionisation bei einem Delay von $506 \mu\text{s}$ zwischen Ventilöffnung und Laserionisation

Die Bande bei 37664 cm^{-1} entspricht dabei dem $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang des Clusters bestehend aus einem Molekül S(-)-1-Phenylethanol mit einem gebundenen Wassermolekül ((PheEth)(H₂O)). Das durch Ionisation bei dieser Energie erhaltene Massenspektrum belegt dies eindeutig (Abbildung 75 links). Nach dem Molekülion ist der Ionenpeak des (PheEth)(H₂O)-Clusters bei $m/z = 140$ das zweitintensivste Signal im Massenspektrum. Nach der Ionisation des Clusters kann eine Fragmentierung des Clusterions zum 1-Phenylethanol erfolgen, wodurch die von 1-Phenylethanol bekannten Signale im Massenspektrum (Abbildung 72) entstehen. Dabei ist die Intensität von $m/z = 107$ im Vergleich zum Massenspektrum von 1-Phenylethanol an dessen 0-0-Übergang deutlich größer. Das heißt die Fragmentierung des Clusters hat einen Einfluss auf das Fragmentierungsmuster des Molekülions.

Der erste vibronische Übergang des (PheEth)(H₂O)-Clusters liegt bei einer Wellenzahl

von 37689 cm^{-1} , d. h. bei einer Schwingungsfrequenz von 25 cm^{-1} (Abbildung 74). Somit sind der 0-0-Übergang und der erste vibronische Übergang des (PheEth)(H₂O)-Clusters um 52 cm^{-1} bzw. 77 cm^{-1} blauverschoben gegenüber dem 0-0-Übergang des 1-Phenylethanol (Literaturwerte: 54 cm^{-1} bzw. 73 cm^{-1} in [GG00], 52 cm^{-1} bzw. 75 cm^{-1} in [LB01]). Diese beiden Signale sind auch schon ansatzweise im Wellenlängenspektrum ohne Wasser zu erkennen (Abbildung 73). Dabei werden die S(-)-1-Phenylethanol-Wasser-Cluster mit dem in der Apparatur vorhandenen Restwasser gebildet.

Bei vielen Clustern bestehend aus einem aromatischen System und einem Wassermolekül kann, wie im Falle des 1-Phenylethanol, eine Blauverschiebung des 0-0-Übergangs im Vergleich zum aromatischen System alleine beobachtet werden [Scu03a]. Die Hydratation führt zu einer stärkeren Absenkung des Grundzustandes als des angeregten Zustandes. In der Bindung zwischen aromatischem System und Wasser wirkt das Wassermolekül als Protonendonator für das aromatische π -System.

Abbildung 76 zeigt die aus quantenmechanischen Berechnungen erhaltenen Strukturen der beiden stabilsten Isomere des (PheEth)(H₂O)-Clusters [GG00]. Links ist das energetisch günstigere Isomer gezeigt. Dabei fungiert Wasser sowohl als Protonendonator für das aromatische System als auch als Protonenakzeptor für das Wasserstoffatom der Hydroxygruppe des 1-Phenylethanol [LB01, Scu03a]. Rechts ist das instabilere Isomer mit der Hydroxygruppe des 1-Phenylethanol als Protonenakzeptor dargestellt. Der energetische Unterschied beider Clusterstrukturen beträgt nur in etwa $4,2\text{ kJ/mol}$ [LB01]. Mit REMPI-Spektroskopie im Überschallstrahl wird nur die Existenz eines einzelnen Isomers des (PheEth)(H₂O)-Clusters beobachtet [Mon00].

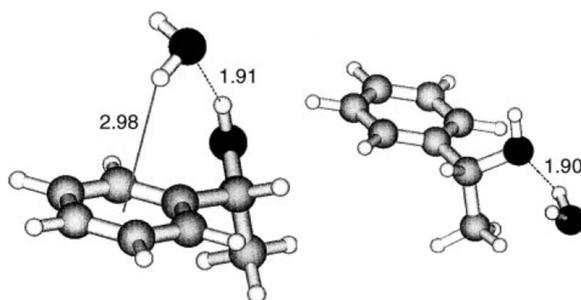


Abbildung 76: Gleichgewichtsgeometrien der beiden stabilsten Strukturen des 1-Phenylethanol-Wasser-Clusters: Wasser als Protonenakzeptor und Protonendonator (links) und als Protonendonator (rechts) [GG00]

Wie bereits gezeigt (vgl. Abbildung 74) sind in der Überschallexpansion vorhandene S(-)-1-Phenylethanol-Wasser-Cluster auf der Masse des Molekülionensignals von 1-Phenylethanol nachzuweisen. Dies wird dadurch verursacht, dass bei REMPI-Anregung die Bindung zwischen Wasser und S(-)-1-Phenylethanol brechen kann und der Cluster in das Molekülion und Wasser fragmentiert. Dadurch erscheinen sowohl nicht dissoziier-

te Clusterionen als auch Fragmente des Clusters im Massenspektrum bei Ionisationswellenlängen, die mit Absorptionsbanden des Clusters übereinstimmen (vgl. Abbildung 75 links). Dabei hängt die Stärke der Fragmentierung von der inneren Energie des bei der Ionisation entstehenden Clusterions ab [Mon00, LB01]. Da sich bei Wasser-Clustern die Potentialenergiehyperflächen von Grund- und Ionenzustand stark unterscheiden, wird bei der (1+1)-REMPI ein großer Betrag an Vibrationsenergie in das Clusterion eingebracht. Diese eingebrachte Energie verteilt sich relativ zügig auch auf die Schwingungen der Phenylethanol-Wasser-Bindung. Dies kann in einer Dissoziation des Clusters resultieren. Der Fragmentierungsanteil bei (1+1)-REMPI von (PheEth)(H₂O)-Clustern beträgt 74% [Mon00]. Der Anteil der nicht dissoziierten Cluster kann im Wellenlängenspektrum des m/z -Verhältnisses des Clusterions (bei (PheEth)(H₂O)-Clustern ist das $m/z = 140$) nachgewiesen werden.

Im Wellenlängenspektrum der Masse des Molekülions gewinnt die Absorptionsbande bei 37592 cm^{-1} mit einer Rotverschiebung von 20 cm^{-1} (Literaturwert: 19 cm^{-1} , [LB01]) an Intensität bei Anwesenheit von Wasser in der Überschallexpansion (Abbildungen 73 und 74). Diese ist in der Literatur dem 0-0-Übergang des (PheEth)(H₂O)₂-Clusters zugeordnet [LB01].

Die aus quantenmechanischen Rechnungen erhaltenen Gleichgewichtsgeometrien des (PheEth)(H₂O)₂-Clusters sind in Abbildung 77 dargestellt [LB01]. In der energetisch günstigsten Struktur des (PheEth)(H₂O)₂-Clusters ist ein Wassermolekül Protonenakzeptor der Hydroxygruppe des 1-Phenylethanol während das zweite Wassermolekül als Protonendonator zum aromatischen Ring fungiert (Abbildung 77 rechts). Im zweiten, dem energetisch ungünstigeren Isomer, bilden die Wassermoleküle unter Einbeziehung der Hydroxygruppe des 1-Phenylethanol eine zyklische Struktur aus (Abbildung 77 links). Der energetische Unterschied der beiden Isomere ist auch hier so gering, dass in der Überschallexpansion nur das energetisch günstigere Isomer vorhanden ist [LB01].

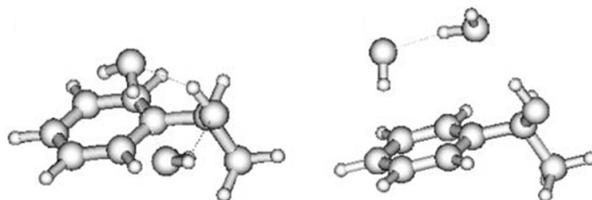


Abbildung 77: Gleichgewichtsgeometrien der beiden stabilsten Isomere des (PheEth)(H₂O)₂-Clusters: zyklische (links) und überbrückte (rechts) Struktur [LB01]

Im Massenspektrum bei der Wellenlänge des Übergangs vom (PheEth)(H₂O)₂-Cluster (37592 cm^{-1}) sind neben diesem ($m/z = 158$) deutliche Signale der höheren Wassercluster mit 1-Phenylethanol zu erkennen (Abbildung 75 rechts). Unter anderem ist der (PheEth)(H₂O)₃-Cluster bei $m/z = 176$ vorhanden. Dieses Massenspektrum lässt also durchaus die Vermutung zu, dass die Absorptionsbande bei 37592 cm^{-1} auch von höheren Clustern, beispielsweise dem (PheEth)(H₂O)₃-Cluster, stammen könnte. Auf-

grund der insgesamt jedoch geringen Signalintensität der $(\text{PheEth})(\text{H}_2\text{O})_3$ -Cluster war es nicht möglich ein Wellenlängenspektrum bei $m/z = 176$ zu erhalten. Durch dieses Spektrum könnte die Zuordnung der Absorptionsbande im Wellenlängenspektrum unterstützt oder widerlegt werden.

Im Wellenlängenspektrum in Abwesenheit von Wasser ist bei identischer Wellenzahl von 37592 cm^{-1} ebenfalls ein Signal zu erkennen (Abbildung 73). Jedoch ist in Abwesenheit von Wasser die Bildung des $(\text{PheEth})(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters, der gemäß der Literatur für die Bande verantwortlich ist, eher unwahrscheinlich. In dem bereits erwähnten Massenspektrum (Abbildung 75 rechts) ist auch der 1-Phenylethanol-Argon-Cluster ($m/z = 162$) erkennbar. Daher ist es durchaus möglich, dass eben dieses rotverschobene Signal, wie bereits angesprochen, auch durch den Argon-Cluster verursacht wird und beide Cluster zufällig nahezu identische Übergangsfrequenzen besitzen. Auch hier kann aufgrund des großen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses nicht auf ein aussagekräftiges Wellenlängenspektrum auf der Masse des 1-Phenylethanol-Argon-Clusters zurückgegriffen werden, das die Zuordnung der Absorptionsbande bestätigen könnte.

Die bisher gezeigten Wellenlängenspektren von 1-Phenylethanol mit und ohne Anwesenheit von Wasser (Abbildungen 73 und 74) und die dargestellten Massenspektren (Abbildung 75) wurden bei einem Delay zwischen Ventilöffnung und Laserionisation von $506\text{ }\mu\text{s}$ aufgenommen. Bei dem in diesem Experiment verwendeten Ventilparametern entspricht dieser Delay der Ionisation in den am stärksten gekühlten Bereichen der Überschallexpansion, d. h. bei der maximal vorliegenden Anzahl an Clustern. Wird der Delay dagegen auf $456\text{ }\mu\text{s}$ verringert, so führt das zu der im Folgenden dargelegten interessanten Beobachtung.

Abbildung 78 zeigt Massenspektren, die bei einer Wellenzahl von 37616 cm^{-1} mit $(1+1)$ -Ionisation erhalten wurden. Im linken Massenspektrum erfolgt die Ionisation im Bereich der besten Kühlung des Überschallstrahls. Dies wird auch durch die in nicht zu vernachlässigender Intensität vorhandenen Cluster $(\text{PheEth})(\text{H}_2\text{O})_{n=1-3}$ unterstützt. Dagegen ist im rechten Massenspektrum nur eine geringe Zahl an Clustern von $(\text{PheEth})(\text{H}_2\text{O})$ zu beobachten. Hier erfolgt die Ionisation $50\text{ }\mu\text{s}$ früher. In den beiden Massenspektren zeigt sich ein erstaunlicher Unterschied in der Intensität der Massensignale von $m/z = 122$ und $m/z = 123$. Links ist die Intensität von $m/z = 123$ deutlich geringer als von $m/z = 122$, während rechts die Intensität des Signals von $m/z = 123$ das Signal bei $m/z = 122$ deutlich übertrifft.

Bei einem Massepeak, der um eins größer ist als das Molekülion (hier $m/z = 123$), handelt es sich üblicherweise um den Isotopenpeak des ^{13}C -Atoms. Das natürlich vorkommende ^{13}C -Isotop tritt mit einer Häufigkeit von etwa $1,1\%$ auf. Die Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein eines ^{13}C -Isotops im Molekül ergibt sich durch das Produkt aus der Anzahl der im Molekül vorhandenen Kohlenstoffatome und dieser Häufigkeit.

Unter der Annahme, dass das Molekül und das isotopensubstituierte Molekül für die gewählte Wellenlänge den gleichen Absorptionskoeffizienten besitzen, spiegelt sich diese Wahrscheinlichkeit im Intensitätsverhältnis der Signale von Molekülion und Molekülion+1 im Massenspektrum wider. Bei der Verwendung eines Überschallstrahls ist jedoch aufgrund der schmalbandigen Absorption im Regelfall eine selektive Ionisation von Molekül und isotopensubstituiertem Molekül möglich. Daher kann selektiv eine der beiden Spezies ionisiert werden und das im Massenspektrum beobachtete Intensitätsverhältnis kann von der Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines C-13-Atoms im Molekül abweichen.

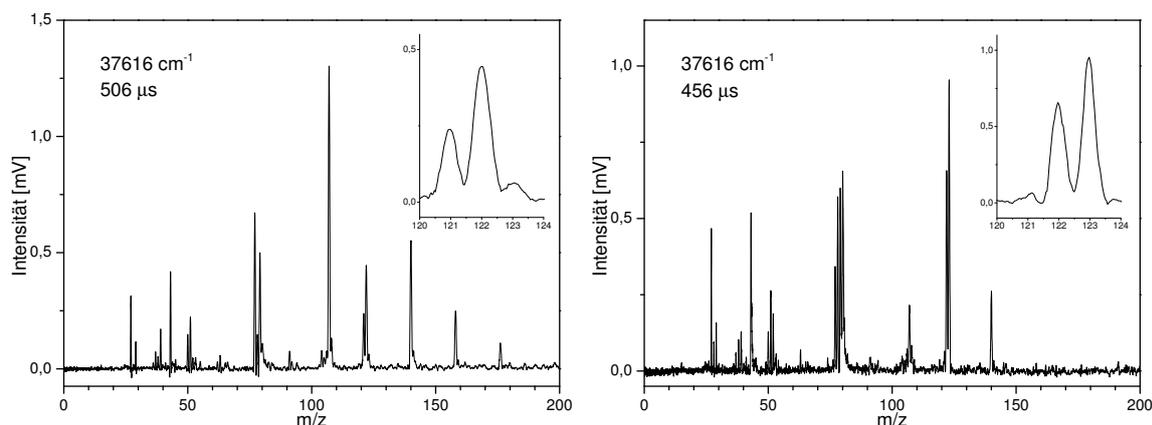


Abbildung 78: Massenspektrum von 1-Phenylethanol im Überschallstrahl in Anwesenheit von Wasser bei 37616 cm^{-1} mit (1+1)-Ionisation bei einem Delay von $506\text{ }\mu\text{s}$ (links) und von $456\text{ }\mu\text{s}$ (rechts)

Die beiden in Abbildung 78 dargestellten Massenspektren wurden bei einer Wellenzahl von 37616 cm^{-1} , das heißt bei einer um $3,4\text{ cm}^{-1}$ größeren Energie als der 0-0-Übergang des 1-Phenylethanol, aufgenommen. Im Benzol ist die Absorptionsbande von $^{13}\text{C}^{12}\text{C}_5\text{H}_6$ beispielsweise um $1,6\text{ cm}^{-1}$ blauverschoben gegenüber $^{12}\text{C}_6\text{H}_6$ [Boe81a]. Im Anilin beträgt die Blauverschiebung bei Isotopensubstitution $4,6\text{ cm}^{-1}$ [Leu81]. Damit liegt die hier beobachtete Blauverschiebung von circa 3 cm^{-1} in einem Bereich, der durchaus durch ^{13}C -substituiertes 1-Phenylethanol hervorgerufen werden kann.

Sollte es sich bei der für die Massenspektrum gewählten Wellenlänge tatsächlich um die Absorptionsbande des ^{13}C -substituierten 1-Phenylethanol handeln, so ist jedoch eine derartige Abhängigkeit der Intensitäten oder gar die Intensitätsumkehr zwischen $m/z=123$ und $m/z=122$ bei Beibehalt der Wellenlänge und Änderung des Delays zwischen Ventilöffnung und Laserionisation, wie in den beiden Massenspektren in Abbildung 78 zu sehen, nicht zu erwarten. In Überschallexpansionen zeigt jedoch die Zahl der gebildeten Cluster eine starke Abhängigkeit vom Ionisationszeitpunkt nach der Ventilöffnung. Daher liegt die Vermutung nahe, dass die Beobachtung des Massesignals auf $m/z=123$ mit den in der Expansion gebildeten Clustern in Verbindung steht.

Durch die Verringerung des Delays werden wärmere Bereiche des Überschallstrahls io-

nisiert. In wärmeren Bereichen des Überschallstrahls besitzen Cluster, sofern sie überhaupt gebildet werden, eine höhere innere Energie. Aufgrund dieser zusätzlich vorhandenen inneren Energie können Fragmentierungen hervorgerufen werden, sowohl vor als auch nach der Ionisation. So kann $m/z = 123$ beispielsweise durch Verlust einer Hydroxygruppe des (PheEth)(H₂O)-Clusters entstehen. Eine andere Möglichkeit für die Ursache der Banden bei $m/z = 123$ und $m/z = 80$ könnte sein, dass in wärmeren Bereichen des Überschallstrahls andere Konformere des Clusters gebildet werden, die zusätzlich anderen Fragmentierungsmustern unterliegen als die in den kalten Bereichen des Überschallstrahls beobachteten Cluster. Wie bereits erwähnt, existiert quantenmechanischen Rechnungen zufolge für den (PheEth)(H₂O)-Cluster eine zweite höherenergetische Struktur. Dabei liegt das Wassermolekül außerhalb des Phenylrings und ist Protonendonator für das Sauerstoffatom der Hydroxygruppe des 1-Phenylethanol (vgl. Abbildung 76 rechts) [GG00, LB01]. Eine weitere Möglichkeit ist, dass es in der Überschallexpansion zu einem Bindungsbruch des O-H-Bindung im Wassermolekül kommt und das dabei entstehende Wasserstoffatom mit dem 1-Phenylethanol einen Cluster bildet. Dieser besitzt Masse 123. Wird dieser ionisiert, so entsteht ein Signal im Wellenlängenspektrum von $m/z = 123$.

Um die Vermutung, dass die Beobachtung von $m/z = 123$ in Zusammenhang mit dem Vorliegen von Clustern steht, zu bestätigen, wurden Wellenlängenspektren verschiedener m/z -Verhältnisse ($m/z = 140, 123, 122, 107, 80$ und 79) von S-(-)-1-Phenylethanol in Anwesenheit von Wasser mit (1+1)-Ionisation bei dem Delay, bei dem das intensive Signal bei $m/z = 123$ beobachtet werden kann (i. e. $456 \mu\text{s}$), aufgenommen. Diese Spektren sind in Abbildung 79 in ihren relativen Intensitäten dargestellt. Aufgrund der geringen Signalintensität höherer 1-Phenylethanol-Wasser-Cluster, beispielsweise von (PheEth)(H₂O)_{n=2-3}, wurde auf diesen m/z -Verhältnissen von Wellenlängenspektren abgesehen.

Bei den Wellenlängenspektren von $m/z = 80$ und $m/z = 123$ gilt es zu beachten, dass Artefakte im Spektrum vorhanden sind. Das zu $m/z = 80$ benachbarte Signal mit $m/z = 79$ entsteht durch einen metastabilen Zerfall. Der Abfall des Signals zu längeren Flugzeiten hin erstreckt sich bis über $m/z = 79$ hinaus (vgl. Abbildung 72 oder 78), so dass dadurch bei allen Wellenlängen, die zur Entstehung dieses Fragments führen, ebenso ein Signal im Wellenlängenspektrum von $m/z = 80$ zu erwarten ist. So stellt beispielsweise das Signal am 0-0-Übergang bei $m/z = 80$ ein Artefakt dar. Das Signal bei $m/z = 123$ am 0-0-Übergang und bei allen anderen Absorptionsfrequenzen des 1-Phenylethanol erfordert ebenfalls gesonderte Beachtung. Durch die große Absorptionsstärke des 1-Phenylethanol und die damit verbundene hohe Ionenzahl bei $m/z = 122$, wird der Fuß des Signals im Massenspektrum relativ breit. Dies führt letztendlich dazu, dass das Signal von $m/z = 122$ mit dem Integrationsbereich von $m/z = 123$ überlappt und dementsprechend dort im Wellenlängenspektrum detektiert wird.

In den Wellenlängenspektren von $m/z = 122$ und $m/z = 79$ in Abbildung 79 sind kaum Unterschiede zu erkennen. Es treten jeweils die identischen Absorptionsbanden auf. Einzig das Signal des 0-0-Übergangs ist bei $m/z = 79$ etwas intensiver. $m/z = 107$ besitzt, abgesehen von unterschiedlichen Intensitäten, ebenfalls einen annähernd identischen Verlauf. Dadurch wird belegt, dass das Molekülion bzw. $m/z = 122$ sowohl zu $m/z = 107$ als auch zu $m/z = 79$ fragmentiert.

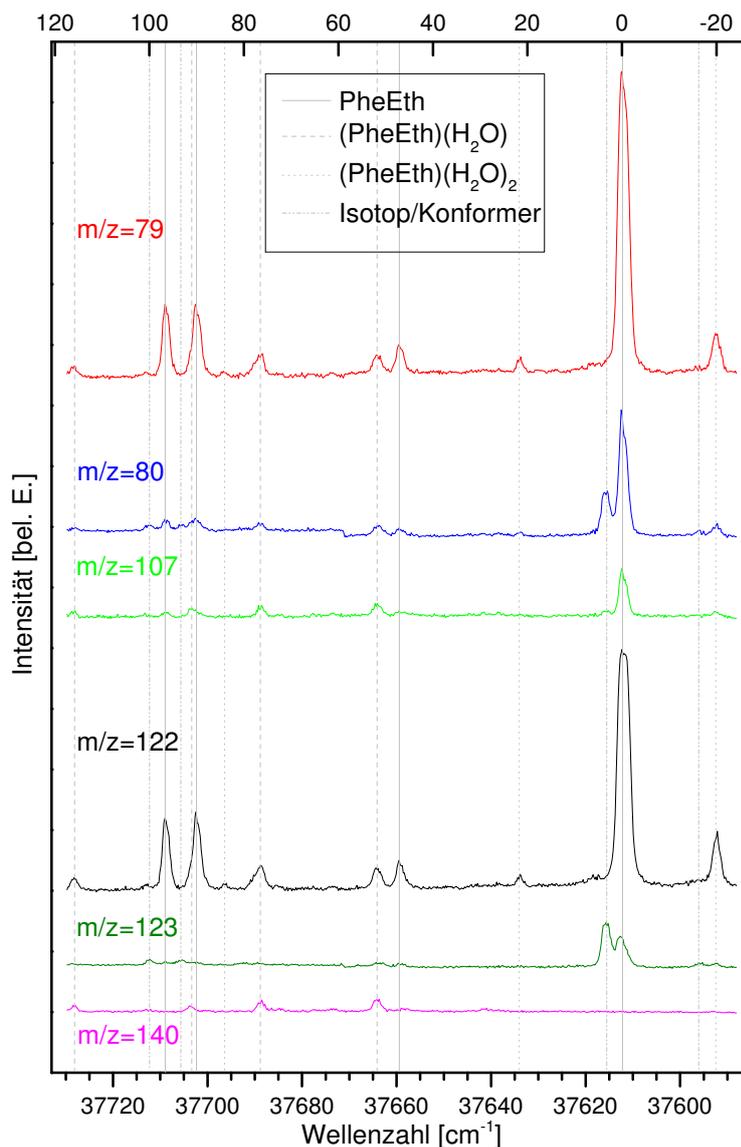


Abbildung 79: Wellenlängenspektrum von verschiedenen m/z -Verhältnissen des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs von S-(-)-1-Phenylethanol im Überschallstrahl mit (1+1)-Ionisation in Anwesenheit von Wasser bei einem Delay von 456 μs

Neben den beiden zum 0-0-Übergang des 1-Phenylethanol blauverschobenen Signalen des $(\text{PheEth})(\text{H}_2\text{O})$ -Clusters bei 37664 cm^{-1} und 37689 cm^{-1} , die in der Literatur bereits zugeordnet sind und auch bei Abbildung 74 bereits diskutiert wurden, sind eindeutig zwei weitere Absorptionsbanden bei 37704 cm^{-1} und 37728 cm^{-1} im Wellenlängenspektrum von $m/z = 140$ zu erkennen. Diese können weitere vibronische Ab-

sorptionsbanden des Clusters darstellen oder auch von Clustern mit einer größeren Wasseranzahl stammen, die bei Ionisation zum Cluster mit $m/z = 140$ fragmentieren. Gegen Letzteres spricht, dass bei der Übergangsfrequenz des $(\text{PheEth})(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters (37592 cm^{-1}) nur eine wenig intensive Bande bei $m/z = 140$ beobachtet werden kann.

Die Signale bei 37634 cm^{-1} und 37696 cm^{-1} erscheinen nur bei $m/z = 122$ und $m/z = 79$. Bei $m/z = 80$ stellen sie einen Artefakt aufgrund des metastabilen Zerfalls von $m/z = 79$ dar. In Abwesenheit von Wasser sind beide Absorptionsbanden im Wellenlängenspektrum ebenfalls nicht vorhanden (vgl. Abbildung 73). Die in der Literatur dem 0-0-Übergang des $(\text{PheEth})(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters bei 37592 cm^{-1} zeigt ein ähnliches Verhalten wie die beiden soeben angesprochenen Banden. Daher kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei den beiden Banden bei 37634 cm^{-1} und 37696 cm^{-1} vibronische Banden des $(\text{PheEth})(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters handelt.

Für alle vier Banden (37704 cm^{-1} , 37728 cm^{-1} , 37634 cm^{-1} und 37696 cm^{-1}) kann anhand einer Messung des Wellenlängenspektrums des $(\text{PheEth})(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters bei $m/z = 158$ unter optimalen Bedingungen zur Erzeugung von Clustern die Zuordnung jedoch genauer beurteilt werden.

Ohne Berücksichtigung der Artefakte bei $m/z = 80$ ist ein simultaner Verlauf der Wellenlängenspektren von $m/z = 80$ und $m/z = 123$ erkennbar. Das heißt $m/z = 80$ entsteht durch Fragmentierung von $m/z = 123$. Damit verhält sich $m/z = 123$ zu $m/z = 122$ wie $m/z = 80$ zu $m/z = 79$. Bei $m/z = 107$ können sowohl Banden, die bei $m/z = 123$ als auch bei $m/z = 122$ vorhanden sind, registriert werden. Damit entstehen sowohl aus $m/z = 123$ als auch aus $m/z = 122$ Fragmente, die $m/z = 107$ aufweisen. Die ausschließlich bei $m/z = 123, 107$ und 80 vorkommenden Signale liegen bei 37595 cm^{-1} , 37612 cm^{-1} , 37705 cm^{-1} und 37712 cm^{-1} . Das dem elektronischen 0-0-Übergang des 1-Phenylethanol nächstgelegene Signal bei 37612 cm^{-1} ist gegenüber diesem um $3,4 \text{ cm}^{-1}$ blauverschoben. Auch die Verschiebung von allen anderen Absorptionsbanden im Vergleich zum energetisch nächstgelegenen Signal bei $m/z = 122$ beträgt circa 3 cm^{-1} . Bei allen vier Banden, die ausschließlich bei $m/z = 123$ und $m/z = 80$ im Wellenlängenspektrum erscheinen, kann kein Signal im Wellenlängenspektrum von $m/z = 140$ festgestellt werden. Das heißt, dass die Banden mit ziemlicher Sicherheit nicht von $(\text{PheEth})(\text{H}_2\text{O})$ -Clustern stammen, die Masse 140 besitzen. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass sie durch Cluster mit einer größeren Anzahl an Wassermolekülen hervorgerufen werden.

Letztendlich kann also eine eindeutige Zuordnung der Banden, die ausschließlich bei $m/z = 123$ und $m/z = 80$ im Wellenlängenspektrum erscheinen, an dieser Stelle nicht getroffen werden. Unglücklicherweise existieren auch keine Wellenlängenspektren von 1-Phenylethanol in Abwesenheit von Wasser bei anderen m/z -Verhältnissen als $m/z = 122$. Diese Spektren würden vor allem die Zuordnung der Absorptionsbanden, welche auf

die Anwesenheit von Wasser zurückzuführen sind, deutlich erleichtern. Auch aus Wellenlängenspektren auf anderen m/z -Verhältnissen, als die in Abbildung 79 gezeigten, können weitere Informationen erhalten werden. Ebenfalls neue Erkenntnisse könnten Wellenlängenspektren bei weiteren Delays liefern. Für eine eindeutige Zuordnung der beobachteten Banden sind also weitere Messungen und unter Umständen auch quantenmechanische Rechnungen nötig.

Insgesamt zeigt sich jedoch, dass die massenselektive Laserspektroskopie im Überschallstrahl eine nachweisstarke und nicht zu unterschätzende Methode ist, um schwach gebundene Cluster zu untersuchen. Durch die wellenlängenabhängige Betrachtung der Intensitäten verschiedener m/z -Verhältnisse kann unter anderem die Entstehung von Clustern, sofern sie bei Ionisation nicht vollständig fragmentieren, nachgewiesen werden, deren Absorptionsbanden ermittelt werden sowie deren Fragmentierungswege nachvollzogen werden. Von großem Vorteil oder nahezu unverzichtbar ist die Kombination mit quantenmechanischen Rechnungen. Diese tragen sowohl sehr gut zur Strukturaufklärung der Cluster als auch zur Zuordnung der Schwingungsbanden bei.

Vor einem Einsatz der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie an molekularen Clustern ist es sinnvoll zuerst den Zirkulardichroismus des ungebundenen chiralen Moleküls im Überschallstrahl zu untersuchen, um den durch die van-der-Waals-Bindung hervorgerufenen Effekt auf den Anisotropiewert beurteilen zu können. Im Falle des S-(-)-1-Phenylethanol existieren bisher nur Messwerte im Effusivstrahl.

8 Photoelastischer Modulator

Anstelle der Verwendung eines Verzögerungsplättchens zur Erzeugung der zirkular polarisierten Laserstrahlung kann auch ein photoelastischer Modulator (PEM) verwendet werden. Während Verzögerungsplatten eine statische Verzögerung bewirken, findet in einem photoelastischen Modulator eine modulierte Verzögerung statt.

8.1 Prinzip

Die Funktionsweise eines photoelastischen Modulators beruht auf dem photoelastischen Effekt [Tom05]. Dabei wird in einem isotropen Material durch mechanische Dehnung oder Stauchung eine Doppelbrechung induziert, wobei die Stärke der Doppelbrechung von der Stärke der auf das Material ausgeübten Kraft abhängig ist. In einem photoelastischen Modulator wird dessen optisches Medium durch ein daran montiertes piezoelektrisches Element periodisch gedehnt und gestaucht, wodurch sich der Brechungsindex für Licht, das in Richtung der Kompressionsachse polarisiert ist, ändert. Im Gegensatz dazu erfährt das optische Element in andere Raumrichtungen keine Änderung in seiner Ausdehnung, so dass hier der Brechungsindex unverändert bleibt. Die Frequenz der Stauchung bzw. Dehnung hängt dabei von der Größe und Form des optischen Elements ab. Das am häufigsten als optisches Element in photoelastischen Modulatoren verwendete Material ist synthetischer Quarz.

Beträgt der Einfallswinkel der linear polarisierten Strahlung 45° zur Kompressionsachse des photoelastischen Modulators, so kann die linear polarisierte Welle in zwei zueinander senkrecht stehende Wellen, die in Phase sind, zerlegt werden. Dann liegt die Polarisation der einen Welle parallel zur Kompressionsachse des photoelastischen Modulators und die Polarisation der anderen Welle senkrecht dazu. Die induzierte Doppelbrechung führt dazu, dass die beiden Wellen mit senkrecht zueinander stehenden Polarisationen das optische Element mit leicht unterschiedlichen Geschwindigkeiten passieren und gegeneinander verzögert werden. Aufgrund der Dehnung und Stauchung des optischen Elements mit dessen Eigenfrequenz ergibt sich eine sinusoidale Abhängigkeit der Phasenverschiebung von der Zeit. Üblicherweise gewählte Verzögerungen zwischen den beiden Wellen mit zueinander senkrecht stehenden Polarisationen bei Verwendung eines photoelastischen Modulators sind $\lambda/2$ oder $\lambda/4$.

Um die Wirkungsweise eines photoelastischen Modulators im $\lambda/4$ -Modus zu demonstrieren, kann dieser zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren positioniert werden. Der zweite Polarisator wird im Folgenden als Analysator bezeichnet. Dabei steht die Kompressionsachse des photoelastischen Modulators im 45° -Winkel zum ersten Polarisator und damit zur einfallenden Linearpolarisation. Die Intensität der durch den Analy-

sator transmittierten Strahlung wird mit einer Photodiode gemessen. Anhand dieser Transmission kann zugeordnet werden, zu welchem Zeitpunkt der Eigenfrequenz des optischen Elements welcher Polarisationszustand durch den photoelastischen Modulator erzeugt wird.

Bei linearer Polarisation, d. h. wenn der photoelastische Modulator keinen Effekt verursacht und das optische Element nicht gedehnt oder gestaucht ist, wird keine Laserstrahlung durch den Analysator transmittiert. Im Gegensatz dazu erfolgt bei zirkularer Polarisation eine Transmission der Hälfte der linear einfallenden Polarisation. Dies entspricht zugleich der maximal möglichen Transmissionsintensität aller möglichen Polarisationszustände. Bei bekannter Orientierung der Linearpolarisation des einfallenden Lichtstrahls kann zudem zugeordnet werden, bei welchen Maxima es sich um links bzw. rechts zirkular polarisierte Strahlung handelt. Intensitäten zwischen den Maximalwerten und ungleich Null entsprechen einer elliptischen Polarisation.

Abbildung 80 zeigt die durch den Analysator transmittierte Intensität in Abhängigkeit von der Zeit bei Verwendung eines cw-Diodenlasers der Wellenlänge 635,5 nm. Bei dem verwendeten photoelastischen Modulator handelt es sich um das Modell I/FS50 der Firma Hinds Instruments. Das optische Material ist synthetischer Quarz und schwingt mit einer Frequenz von 50 kHz. Dieser photoelastische Modulator kann im Wellenlängenbereich 170 – 2000 nm eingesetzt werden.

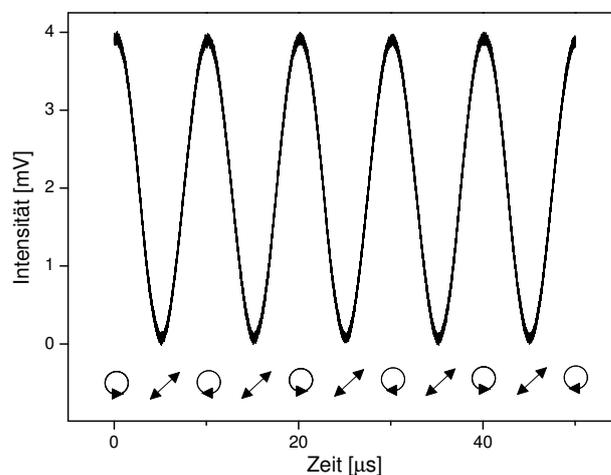


Abbildung 80: Intensitätsmodulation nach Passieren linear polarisierter Strahlung durch einen photoelastischen Modulator, der sich zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren befindet, bei Verwendung eines cw-Lasers

Die Modulation der transmittierten Intensität erfolgt mit der doppelten Frequenz des photoelastischen Modulators. Die während dieser Modulation erreichten Polarisationszustände sind in Abbildung 80 eingetragen. Dabei entsprechen alternierende Maxima der Modulation jeweils den beiden unterschiedlichen zirkularen Polarisierungen. Minima stellen die linearen Polarisationszustände dar.

Vorteilhaft bei Verwendung des photoelastischen Modulators zur Erzeugung verschiedener Polarisationszustände von Licht ist eine relativ große Toleranz im Einfallswinkel der Strahlung [Kem69]. Diese beträgt in etwa 25° , während bei Verzögerungsplättchen im Regelfall eine Toleranz im Einfallswinkel von weniger als 10° nötig ist. Des Weiteren kann durch den photoelastischen Modulator ein breiter Spektralbereich abgedeckt werden. Synthetischer Quarz kann beispielsweise von 200 – 1800 nm eingesetzt werden [Kem69]. Durch die Wahl anderer geeigneter Materialien kann dieser Bereich noch weiter in den UV- oder IR-Bereich erweitert werden. Zudem müssen für die Erzeugung der verschiedenen Polarisationszustände mit dem photoelastischen Modulator keine optischen Komponenten bewegt werden. Im Gegensatz dazu ist bei Verwendung des Verzögerungsplättchens zur Erzeugung der beiden zirkularen Polarisierungen eine Drehung um 90° nötig. Eine mechanische Bewegung kann immer zu Fehlern in Messungen führen. Der einzige Nachteil eines photoelastischen Modulators ist, dass dessen Wirkungsweise zeitabhängig ist und die Eigenfrequenz durch die Dimension des optischen Elements vorgegeben ist.

8.2 Synchronisation

Eben jene Modulation des Polarisationszustandes in einem photoelastischen Modulator muss bei der Verwendung als Zirkularpolarisator in Kombination mit gepulsten Lasern beachtet werden. Eine derartige Anwendung findet in der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie statt. Um zirkular polarisierte Laserstrahlung zu erzeugen, muss der Laserstrahl zur richtigen Zeit das optische Element des photoelastischen Modulators passieren. Daher ist eine exakte zeitliche Abstimmung zwischen der Oszillationsfrequenz des photoelastischen Modulators und der Emission der Laserstrahlung nötig.

Durch Variation des Delays zwischen dem Triggersignal der Schwingungsfrequenz des photoelastischen Modulators und dem Laserpuls in ausreichend kleinen Schritten kann eine ähnliche Kurve wie in Abbildung 80 erhalten werden. Die Delayzeiten der Maxima der transmittierten Intensitäten stellen dabei die einzustellenden Delays für die beiden zirkularen Polarisierungen dar. Durch ein in der hauseigenen Elektronikwerkstatt gebauten Synchronisator ist es möglich, den Delay zwischen der Eigenfrequenz des photoelastischen Modulators (50 kHz) und dem Laser (30 Hz) abzustimmen. Auch das während CD-Messungen nötige Verändern des Delays zwischen der Schwingungsfrequenz des photoelastischen Modulators und dem Laser, um die beiden unterschiedlichen zirkularen Polarisierung zu erzeugen, kann mit diesem Synchronisator in Kombination mit Labview bewerkstelligt werden.

Durch Variation des Delays zwischen dem Triggersignal der Eigenfrequenz des photoelastischen Modulators und dem Laser wurde die in Abbildung 81 gezeigte durch den Analysator transmittierte Intensität erhalten. Dabei wurde der Delay über ein

Zeitfenster von $20 \mu\text{s}$ variiert. Als Lichtquelle wurde ein gepulster Laser der Wellenlänge 266 nm anstelle des in Abbildung 80 gewählten cw-Lasers eingesetzt. Der restliche experimentelle Aufbau ist identisch.

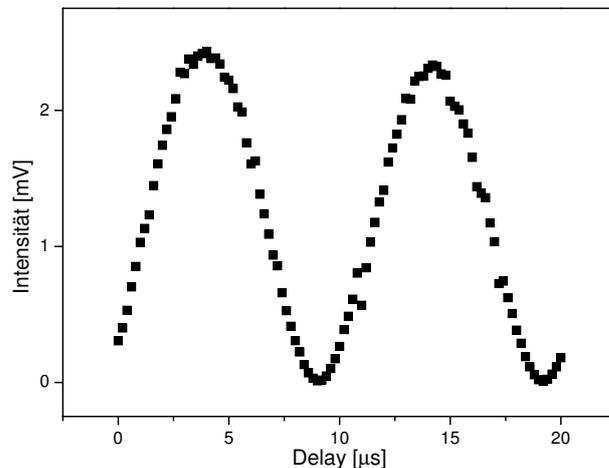


Abbildung 81: Intensitätsmodulation nach Passieren linear polarisierter Strahlung durch einen photoelastischen Modulator, der sich zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren befindet, in Abhängigkeit vom Delay zwischen der Eigenfrequenz des photoelastischen Modulators und einem gepulsten Laser

Es ist die aus Abbildung 80 bereits bekannte sinusoidale Modulation der transmittierten Intensität mit einigen Fluktuationen der Laserintensität überlagert zu erkennen. Anhand dieser Modulation in Abhängigkeit vom Delay zwischen dem Triggersignal des photoelastischen Modulators und dem Ionisationslaser lässt sich ermitteln, dass für linear polarisierte Strahlung ein Delay von $8,86 \mu\text{s}$ gewählt werden muss. Bei einem Delay von $3,86 \mu\text{s}$ wird links zirkular polarisierte Strahlung erzeugt. Der zeitliche Unterschied zwischen links und rechts zirkularer Polarisation beträgt jeweils $10 \mu\text{s}$, d. h. bei einem Delay von $13,86 \mu\text{s}$ entsteht mit Hilfe des photoelastischen Modulators rechts zirkular polarisierte Strahlung. Da damit nun bekannt ist, welche experimentellen Einstellungen für den Delay zwischen dem Triggersignal der Eigenfrequenz des photoelastischen Modulators und dem Ionisationslaser zur Erzeugung der unterschiedlichen Polarisationen mit dem photoelastischen Modulator nötig sind, kann dieser für CD-Messungen eingesetzt werden.

8.3 Verwendung als Zirkularpolarisator in CDLAMS

Erste CD-Messungen mit Verwendung des photoelastischen Modulators zur Erzeugung des zirkular polarisierten Lichtes wurden mit S(-)-1-Phenylethanol als chiralem Analyten und Phenol als achiraler Referenzsubstanz durchgeführt. Dabei wurden beide Substanzen im Effusivstrahl dem Massenspektrometer zugeführt und mit (1+1)-REMPI bei 266 nm ionisiert. Aufgrund der Probenzufuhr beider Substanzen im Effusivstrahl

konnte sowohl die Referenz- als auch die twinpeak-Methode zur Korrektur systematischer und statistischer Fehler eingesetzt werden.

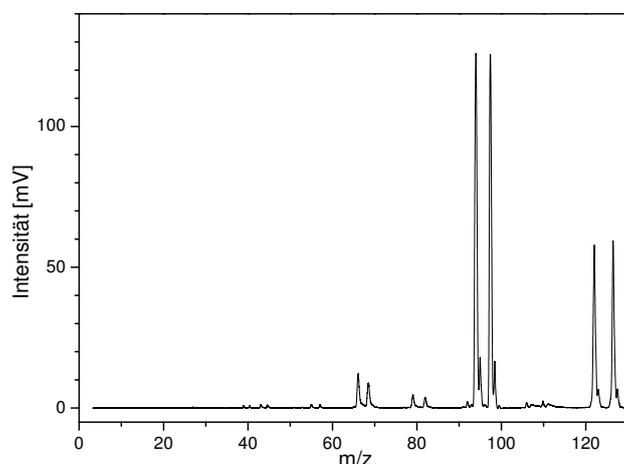


Abbildung 82: Massenspektrum von S-(-)-1-Phenylethanol und Phenol im Effusivstrahl bei (1+1)-Ionisation mit 266 nm und Einsatz der twinpeak-Methode

Wegen der Verwendung der twinpeak-Methode erscheint jeder Massepeak im Massenspektrum in doppelter Ausföhrung. Die angegebene Massenskala gilt für das jeweils linke Signal der twinpeak-Signale. Dieses Signal wird durch den nach der Reflexion zurücklaufenden Laserstrahl verursacht (vgl. Abbildung 8). Da dessen Ionisationsposition näher am Repeller liegt, erscheint das Signal bei kürzeren Flugzeiten als das des hinlaufenden Strahls. Das m/z -Verhältnis bei 122 entspricht dem Molekülion von S-(-)-1-Phenylethanol, das Signal bei $m/z = 94$ dem Molekülion von Phenol. Alle anderen Massepeaks stellen Fragmente dieser beiden Substanzen dar.

Für erste CD-Messungen zur Überprüfung des Gesamtaufbaus wurden zwei verschiedene Polarisationszustände der ionisierenden Laserstrahlung gewählt. Einerseits die lineare Polarisation und zum anderen die zirkularen Polarisationen. Durch die Verwendung der Linearpolarisation kann die Stabilität der elektronischen Synchronisation des photoelastischen Modulators mit dem Ionisationslaser überprüft werden. Treten in der Synchronisation zu große zeitliche Schwankungen auf, so erfolgt die Ionisation nicht mit linear, sondern mit elliptisch oder im schlechtesten Fall mit zirkularer Polarisation. Bei Ionisation mit nicht linearer Polarisation ergeben sich somit Anisotropiefaktoren ungleich Null. Falls eine stabile Synchronisation von photoelastischem Modulator und Ionisationslaser erfolgt, so sind CD-Messungen mit zirkularer Polarisation sinnvoll.

Abbildung 83 zeigt in der linken Hälfte die CD-Messungen an S-(-)-1-Phenylethanol (rot) mit Phenol als Referenz (schwarz) auf den Molekülionensignalen bei linearer Polarisation und in der rechten Hälfte mit zirkularer Polarisation. Die korrigierten Anisotropiefaktoren (grün) bei simultanem Einsatz von twinpeak- und Referenzmethode ergeben sich aus den Primärdaten anhand Gleichungen 54 und 55 (vgl. Kapitel 2.6). Bei diesen CD-Messungen wurden pro Messpunkt jeweils 500 Laserpulse pro Polarisation

aufgenommen, wobei 20 Messpunkte eine in Abbildung 83 dargestellte Messung ergeben. Tabelle 7 gibt die Anisotropiefaktoren mit Mittelwert (\bar{g}), Standardabweichung (σ) und Standardfehler (σ_n) an.

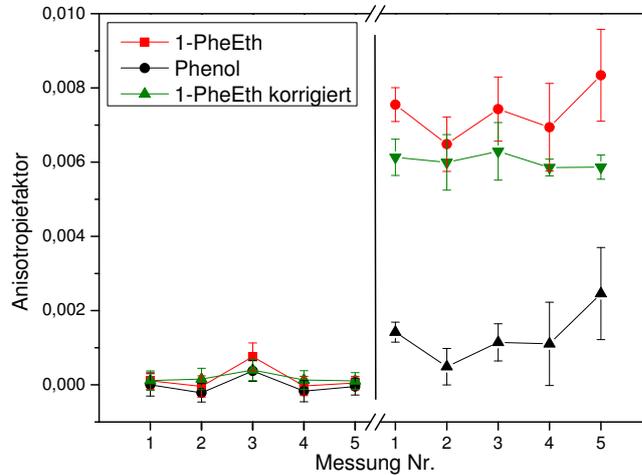


Abbildung 83: Anisotropiefaktor von S(-)-1-Phenylethanol im Effusivstrahl bei 266 nm mit (1+1)-REMPI; Details siehe Text

Tabelle 7: Anisotropiefaktoren von S(-)-1-Phenylethanol und Phenol im Effusivstrahl bei linearer Polarisation (links) und zirkularer Polarisation (rechts) unter Angabe von Mittelwert (\bar{g}), Standardabweichung (σ) und Standardfehler (σ_n)

	lineare Polarisation			zirkulare Polarisation		
	\bar{g} [%]	σ [%]	σ_n [%]	\bar{g} [%]	σ [%]	σ_n [%]
S(-)-1-Phenylethanol	0,017	0,015	0,034	0,735	0,031	0,070
Phenol	-0,001	0,010	0,023	0,132	0,032	0,072
S(-)-1-Phenylethanol korrigiert	0,018	0,006	0,012	0,603	0,008	0,018

Die bei der Ionisation mit linear polarisierter Strahlung erhaltenen Anisotropiefaktoren unterscheiden sich nur unwesentlich von Null. Daher kann von der Ionisation mit linear polarisierter Strahlung und damit von einer stabilen Synchronisation zwischen photoelastischem Modulator und Ionisationslaser ausgegangen werden.

Der bei der eigentlichen CD-Messung, d. h. bei der Messung bei Delays zwischen dem Triggersignal des photoelastischen Modulators und dem Laser zur Erzeugung des zirkularen Polarisationen, erhaltene Anisotropiefaktor für S(-)-1-Phenylethanol bei 266 nm ist $0,60 \pm 0,02$ %. Dieser Wert steht in sehr guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert von $0,63 \pm 0,03$ % [Log11].

Damit ist die erste Verwendung des photoelastischen Modulators zur Erzeugung des zirkular polarisierten Lichtes in der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie vielversprechend. Vor einem permanenten Einsatz und Verdrängen des Verzögerungsplättchens als Zirkularpolarisator ist jedoch eine ausführliche Charakterisierung nötig. So

kann beispielsweise aus den Messungen der Intensitätsmodulation (Abbildungen 80 und 81) nicht exakt angegeben werden, wie gut die Qualität der in den Maxima der Kurven erzeugten Zirkularpolarisation ist.

9 Zusammenfassung

Charakterisierung des Überschallstrahls

Da die Apparatur zur Messung von Anisotropiefaktoren im Überschallstrahl neu aufgebaut wurde, war in einem ersten Schritt die Charakterisierung des darin verwendeten Überschallstrahls nötig. Dazu wurde sowohl der zeitliche Verlauf des expandierten Gaspulses als auch dessen geometrische Struktur senkrecht zur Ausbreitungsrichtung in der Ionenoptik des Massenspektrometers untersucht. Im Vergleich zur rein elektronischen Öffnungszeit des zur Erzeugung des Überschallstrahls verwendeten Ventils konnte eine deutliche Verbreiterung in der Zeitdomäne beobachtet werden. Aufgrund der Geometrie der Überschallexpansion ist es nicht möglich, in der vorliegenden Apparatur die aus der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie im Effusivstrahl bekannte twinpeak-Methode einzusetzen. Ein Vergleich mit in der Literatur vorhandenen, temperaturabhängigen Rotationsenvelopen von Benzol wurde herangezogen, um die im vorhandenen Überschallstrahl erreichten Rotationstemperaturen zu bestimmen. Dabei konnten Rotationstemperaturen von unter 10 K ermittelt werden. Es konnte zudem eine ausreichende Puls-zu-Puls-Stabilität der Überschallexpansion nachgewiesen werden, die eine Messung des Zirkulardichroismus an im Überschallstrahl gekühlten chiralen Analyten mit enantiosensitiver Lasermassenspektrometrie ermöglicht.

Spektroskopie

Mit massenselektiver Laserspektroskopie wurden Wellenlängenspektren des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von Cyclopentanon, d_4 -Cyclopentanon, 3-Methylcyclopentanon und d_4 -3-Methylcyclopentanon im Überschallstrahl sowohl mit Einfarb- als auch mit Zweifarbionisation gemessen (Abbildung 84). Abgesehen von der Verschiebung des elektronischen 0-0-Übergangs weisen die Wellenlängenspektren aller vier Verbindungen eine erstaunlich ähnliche Struktur auf. Die Spektren eines Moleküls von Einfarb- und Zweifarbionisation unterscheiden sich nur durch eine unterschiedliche Intensität der Absorptionsbanden.

Unter Einbeziehung der in Abbildung 84 dargestellten Wellenlängenspektren und den aus der Literatur bekannten Zuordnungen der Schwingungsbanden bei den Molekülen Cyclopentanon und d_4 -Cyclopentanon wurde eine Zuordnung der Schwingungsbanden von 3-Methylcyclopentanon und d_4 -3-Methylcyclopentanon durchgeführt.

Im Vergleich zu Wellenlängenspektren im Effusivstrahl zeigt sich eine substanzielle Erhöhung der spektralen Auflösung. Vibronische Banden sind im Überschallstrahlspektrum sehr gut voneinander getrennt und erlauben eine selektive Ionisation in der Multiphotonenionisation.

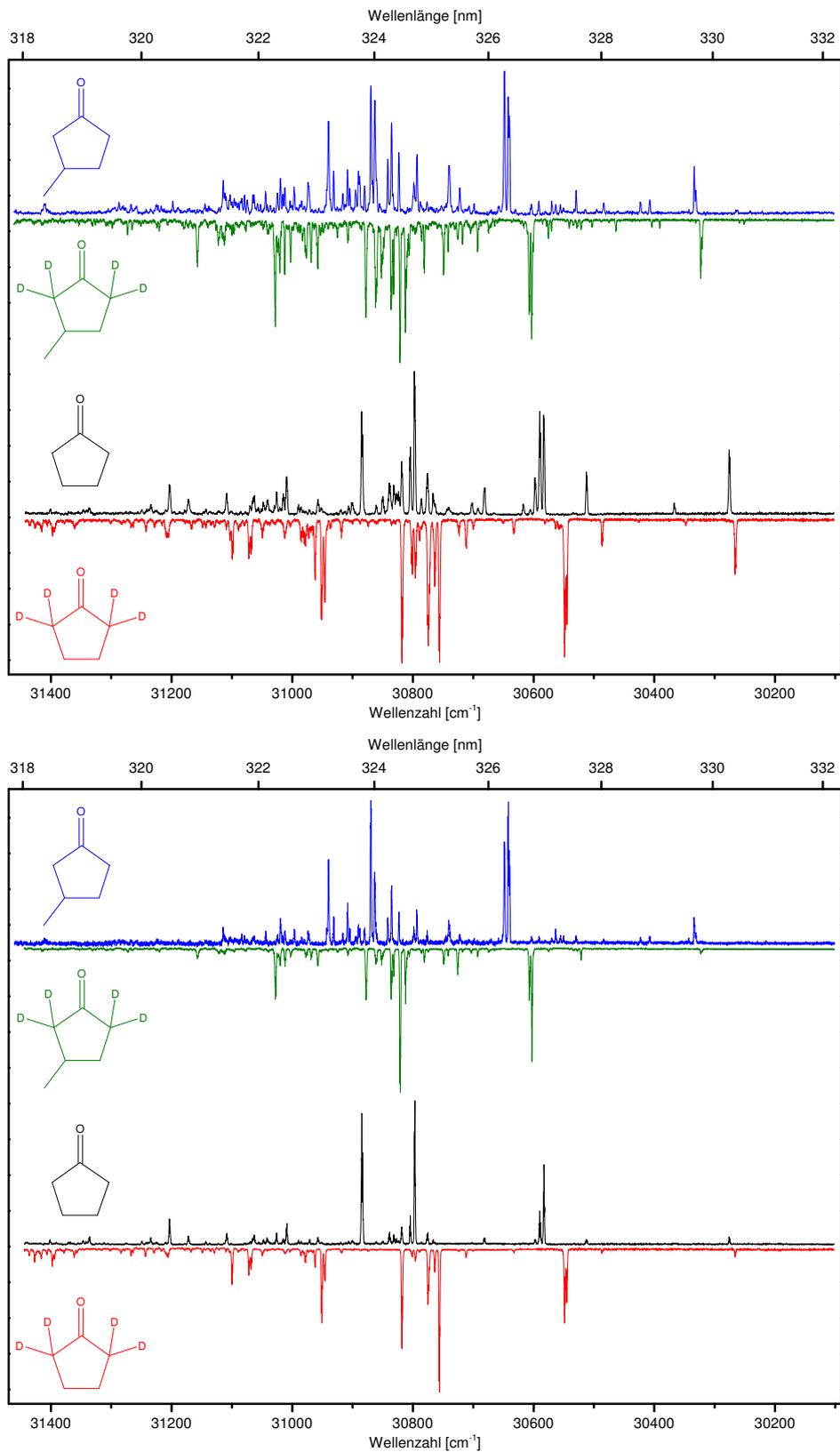


Abbildung 84: Wellenlängenspektren des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von Cyclopentanon (schwarz), d₄-Cyclopentanon (rot), 3-Methylcyclopentanon (blau) und d₄-3-Methylcyclopentanon (grün) mit (1+1)-Ionisation (oben) und (1+1')-Ionisation (unten)

CDLAMS im Überschallstrahl

Mit der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie wurde erstmals der Zirkulardichroismus am $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang von im Überschallstrahl gekühltem R-(+)-3-Methylcyclopentanon gemessen. Dabei konnten außergewöhnlich große Anisotropiefaktoren beobachtet werden (Abbildung 85). Im Gegensatz zum Effusivstrahl können im Überschallstrahl durch die hohe spektrale Auflösung vibronische Banden eines einzelnen Konformers selektiv angeregt werden. Dadurch stellt der Anisotropiefaktor keinen Mittelwert dar, wie er im Effusivstrahl durch die Überlappung verschiedener Absorptionsbanden und Konforme verursacht wird.

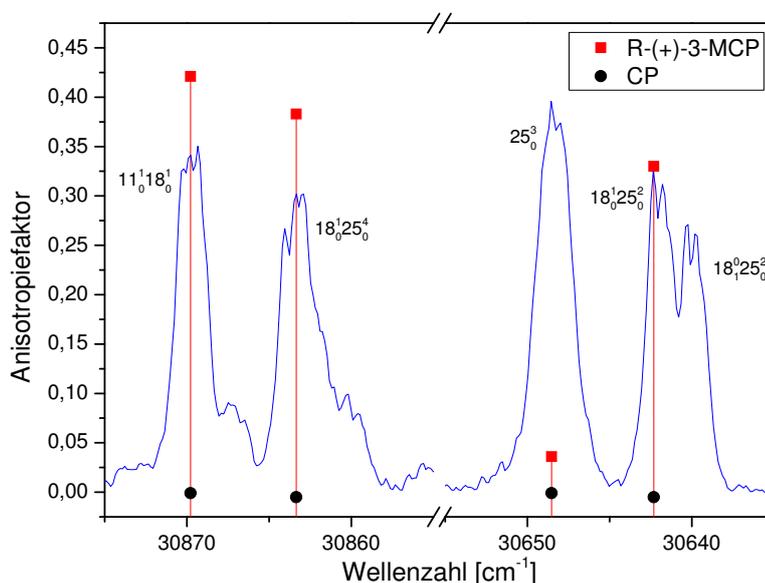


Abbildung 85: Anisotropiefaktoren von R-(+)-3-Methylcyclopentanon im Überschallstrahl (rot) und von Cyclopentanon im Effusivstrahl (schwarz) mit (1+1+1)-Ionisation. Die Anisotropiefaktoren sind mit dem Wellenlängenspektrum des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von 3-Methylcyclopentanon (blau) überlagert

Es konnte ein starker Einfluss der Anregung von Schwingungen auf den Zirkulardichroismus des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von R-(+)-3-Methylcyclopentanon beobachtet werden, obwohl der Zirkulardichroismus ein primärer elektronischer Effekt ist. Vor allem eine Anregung der *ring-twist*-Mode ν_{18} resultiert in großen Anisotropiefaktoren von bis zu 42 % (Abbildung 85). Wird diese Schwingung beim elektronischen Übergang dagegen nicht mit angeregt, so ist der Anisotropiefaktor um einen Faktor zehn geringer.

Erste CD-Messungen mit Einfarbigionisation an d_4 -R-(+)-3-Methylcyclopentanon liefern zu diesen Messungen vergleichbare Ergebnisse. Schwingungsmoden mit Beteiligung von ν_{18} ($18_0^1 25_0^2$, $18_0^1 25_0^4$ und $18_0^3 25_0^2$) zeigen ebenfalls außergewöhnlich große und zudem auch weitaus größere Anisotropiefaktoren als die reine ν_{25} -Mode (25_0^3). Auf diesen Absorptionsbanden wurden jedoch weder genügend Messungen durchgeführt noch Sättigungseffekte überprüft, um an dieser Stelle Anisotropiewerte angeben zu können.

Zweifarb-CD-Messungen auf den gleichen Absorptionsbanden von d₄-R-(+)-3-Methylcyclopentanon deuten darauf hin, dass der größte Anteil der Anisotropiefaktoren durch den ersten Absorptionsschritt der (1+1+1)-Multiphotonenionisation hervorgerufen wird. Dieser Schritt ist der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang.

Die Nachweisgrenzen der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie im Überschallstrahl werden durch zwei Faktoren limitiert. Zum Einen sind die Ionenzahlen sehr gering und damit das Signal-zu-Rausch-Verhältnis schlecht. Andererseits können aufgrund der sehr guten spektralen Auflösung im Überschallstrahl und der geometrischen Struktur der Überschallexpansion die in der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie im Effusivstrahl entwickelten Methoden zur Kompensation systematischer Fehler (Referenz- und twinpeak-Methode) nicht eingesetzt werden.

Durch die Kombination des Überschallstrahls mit dem Effusivstrahl konnte eine Methode gefunden werden, die eine Kontrolle systematischer Fehler erlaubt. Dabei wird der chirale Analyt mit dem Überschallstrahl in das Vakuumsystem eingebracht, während die achirale Referenz im Effusivstrahl zugeführt wird. Beide Substanzen können dann mit dem gleichen Laserpuls ionisiert werden und im selben Massenspektrum nachgewiesen werden. Aufgrund der unterschiedlichen Probenezufuhr kann allerdings keine direkte Korrektur der Anisotropiewerte von Analyt und Referenz vorgenommen werden.

Molekulare Cluster

Neben der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie wurde der Überschallstrahl zu Erzeugung molekularer van-der-Waals-Cluster eingesetzt und diese mit Massenspektrometrie nachgewiesen. So konnten Toluol-Toluol-, Toluol-Wasser- und Toluol-Argon-Cluster in für spektroskopische Zwecke ausreichender Anzahl hergestellt werden. Die Untersuchung von 1-Phenylethanol-Wasser-Clustern mit massenselektiver Laserspektroskopie zeigt, dass diese Methode gut geeignet ist, um schwach gebundene Cluster nachzuweisen und zu untersuchen.

Photoelastischer Modulator

Für den Einsatz eines photoelastischen Modulators zur Erzeugung der zirkular polarisierten Strahlung in der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie wurden erste Schritte unternommen. Erste CD-Messungen lieferten zufriedenstellende Ergebnisse und sind vielversprechend. So konnte der Literaturwert des Anisotropiefaktors von S-(-)-1-Phenylethanol im Effusivstrahl reproduziert werden. Vor einem permanenten Einsatz des photoelastischen Modulators anstelle eines Verzögerungsplättchens zur Erzeugung der zirkular polarisierten Strahlung für die enantiosensitive Lasermassenspektrometrie ist jedoch eine ausführlichere Charakterisierung nötig.

10 Ausblick

Nachdem am $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang von R-(+)-3-Methylcyclopentanon im Überschallstrahl außergewöhnlich große Anisotropiefaktoren beobachtet werden konnten, stellt sich die Frage, ob dies für andere chirale Substanzen ebenfalls zutrifft. Neben dem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang in Carbonylchromophoren anderer Ketone könnten auch andere funktionelle Gruppen und deren elektronische Übergänge einen derartigen Effekt zeigen. Vorteilhaft stellt sich die Verwendung eines Chromophors dar, das bereits aus dem Effusivstrahl hinreichend bekannt ist. Allerdings stellt 3-Methylcyclopentanon unter diesen mit der Größe des im Effusivstrahl gemessenen Anisotropiefaktors von 27 % eine Ausnahme dar. Alle anderen untersuchten chiralen Analyten besitzen Anisotropiefaktoren im einstelligen Prozent- oder sogar Promille-Bereich [Log11].

In der derzeit vorliegenden Apparatur mit Überschallstrahl ist die Nachweisgrenze im Vergleich zum Effusivstrahl jedoch relativ schlecht, so dass Anisotropiewerte in dieser Größenordnung nicht nachgewiesen werden können. Daher ist erst eine Verbesserung der Nachweisgrenzen nötig.

Ein Weg dies zu erreichen ist der Versuch die twinpeak-Methode doch noch zu ermöglichen, so dass systematische und statistische Fehler kompensiert werden können. Bisher ist das nicht möglich, da die Expansionsrichtung des Überschallstrahls und die Abzugsrichtung der Ionen im Massenspektrometer senkrecht zueinander liegen. Bei Verwendung eines Überschallstrahlstrahls, dessen Expansionsrichtung kollinear mit der Achse des Flugzeitmassenspektrometers ausgerichtet ist, kann die twinpeak-Methode zum Einsatz kommen.

Andererseits könnte es bei anderen Substanzen durchaus möglich sein, dass Referenzverbindungen gefunden werden, deren Absorptionsbanden im Überschallstrahl mit den Absorptionsbanden des chiralen Analyten im Überschallstrahl überlappen. Ist dies der Fall, so kann die Referenzmethode, so wie sie aus der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie im Effusivstrahl bekannt ist, eingesetzt werden.

In bisherigen Messungen wurde das geringe Signal-zu-Rausch-Verhältnis und die damit verbundenen Unsicherheiten in den im Überschallstrahl bestimmten Anisotropiefaktoren durch wiederholtes Messen kompensiert. Durch eine größere Repetitionsrate des verwendeten Lasers können noch größere Ionenzahlen in der identischen Messzeit erhalten werden. Mittlerweile sind diodengepumpte 100 Hz-Nd:YAG-Systeme erhältlich, die auch zum Pumpen von Farbstofflasern verwendet werden können. Zu beachten ist, dass das Ventil zur Erzeugung der Überschallexpansion ebenfalls mit der Repetitionsrate des Lasers betrieben werden muss. Die dabei in das Vakuumsystem eingebrachte Gaslast muss jedoch in einem noch vertretbaren Rahmen liegen.

Im vorliegenden experimentellen Aufbau ist der Dampfdruck des Analyten der bestimmende Faktor für die Konzentration des Analyten in der Überschallexpansion. Da der Dampfdruck mitunter sehr gering ist, ist eine derartige Probenzufuhr nicht optimal. In der Literatur finden sich dafür einige Alternativen, um höhere Analytkonzentrationen im Überschallstrahl zu erreichen. Beispielsweise kann in einem Bypasssystem ein übersättigter Dampf des Analyten gebildet werden, der zusammen mit dem Trägergas ins Vakuum expandiert wird [Wan92]. Auch die Verwendung von superkritischen Fluiden ist eine gängige Methode. Dabei wird der Analyt in überkritisches Kohlenstoffdioxid eingebracht und dann expandiert [Fuk86, Chr04].

Mit der derzeit verwendeten Probenzufuhr ist zudem die Untersuchung fester Substanzen ausgeschlossen. Zu der Kategorie der festen Substanzen zählen unter anderem Aminosäuren, die durch ihre große biologische Bedeutung von Interesse sind. Eine Möglichkeit die Untersuchung fester Substanzen zu verwirklichen ist die Kombination mit einer Desorptionsquelle. Dabei kann die Desorption beispielsweise thermisch verursacht werden oder durch Laserbestrahlung erfolgen. In Kombination mit dem Überschallstrahl muss die Desorption in unmittelbarer Nähe der Ventilöffnung zur Erzeugung des Überschallstrahls erfolgen, um eine Kühlung der desorbierten Moleküle im Überschall zu ermöglichen. Die Überschallexpansion an sich wird dabei nur mit reinem Trägergas durchgeführt. Auch das bereits erwähnte superkritische Fluid kann für feste Substanzen eingesetzt werden [Chr04].

Auch bei der Erzeugung des zirkular polarisierten Lichtes ist eine Verbesserung möglich. Das bisher verwendete Verzögerungsplättchen wird zwischen den beiden zirkularen Positionen mit einem Schrittmotor positioniert. Durch Verwendung eines photoelastischen Modulators kann die Qualität und Reproduzierbarkeit der Zirkularpolarisation erhöht werden. Zudem ist es bei Verwendung eines photoelastischen Modulators möglich die zirkulare Polarisation von Laserpuls zu Laserpuls zu ändern. Dadurch kann ein Einfluss von Schwankungen, deren Zeitrahmen größer ist als der Wechsel zwischen den beiden Zirkularpolarisationen, minimiert werden. Zusätzlich ist bei der Spektroskopie verschiedener elektronischer Übergänge in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen von Vorteil, dass der mit einem photoelastischen Modulator abgedeckte Wellenlängenbereich größer ist, als mit einem achromatischen Verzögerungsplättchen.

Neben den experimentellen Verbesserungsmöglichkeiten gilt es auch den Einfluss und die Auswirkung der Anregung von Schwingungen auf den elektronischen Zirkulardichroismus besser zu verstehen. Dabei stellen experimentelle Bestimmungen des Anisotropiefaktors im Überschallstrahl mit enantiosensitiver Lasermassenspektrometrie in Kombination mit theoretischen Berechnungen einen vielversprechenden Ansatz dar.

Durch die hohe spektrale Auflösung bei Verwendung eines Überschallstrahls ergibt sich auch zusätzlich die Möglichkeit den Zirkulardichroismus auf unterschiedlichen Rotati-

onszweigen der vibronischen Bande zu messen. Dadurch kann ein eventuell vorhandener Einfluss der Rotationsübergänge auf den Zirkulardichroismus ermittelt werden.

Sind die Nachweisgrenzen der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie im Überschallstrahl erst einmal verbessert, so eröffnen sich einige interessante Anwendungsgebiete in der Analytik.

Ein denkbares Einsatzgebiet ist die Bestimmung des Zirkulardichroismus von chiralen Analyten gebunden in molekularen Clustern. Derartige Cluster sind so schwach gebunden, dass deren Untersuchung nur im Überschallstrahl möglich ist. Bei derartigen Clustern stellt sich die Frage, ob bzw. wie stark eine Bindung eines chiralen Analyten an einen weiteren Bindungspartner den Zirkulardichroismus beeinflusst. Es ist bekannt, dass sich bei Bildung molekularer Komplexe die Absorptionsbanden von Molekül und Komplex unterscheiden. Deshalb kann durchaus erwartet werden, dass sich auch eine Auswirkung auf den Zirkulardichroismus ergibt. Als Bindungspartner des chiralen Analyten können unterschiedlichste Substanzen zum Einsatz kommen. So kann das Analytmolekül beispielsweise mit einem identischen Molekül, mit einem achiralen Molekül, mit einem anderen chiralen Molekül, mit einem Metallatom oder auch mit einem Metallcluster eine Bindung eingehen. Bei schwach gebundenen Clustern kann unter Umständen auch der Einsatz von Dissoziationsspektroskopie sinnvoll sein, um die Struktur des Clusters anhand der Schwingungsfrequenzen genauer zu untersuchen oder CD-Messungen durchzuführen. Auch bei den molekularen Clustern können quantenmechanische Rechnungen einen wichtigen Beitrag zur Strukturaufklärung liefern.

Auch bei Prozessen in der Nanokatalyse [Hei01, Hei07] kann die enantiosensitive Lasermassenspektrometrie zum Einsatz kommen. Dabei können chirale Reaktionsprodukte, die bei asymmetrischer Katalyse an Metallclustern oder an Oberflächen entstehen, nachgewiesen und untersucht werden.

11 Anhang

11.1 Synthese der deuterierten Ketone

Die Synthese der deuterierten Ketone von Cyclopentanon und 3-Methylcyclopentanon wurde in Anlehnung an [Ell70] und [Lip74] durch Deuteriumaustausch im basischen Milieu durchgeführt. Die alpha-Wasserstoffatome der Ketone sind durch die benachbarte Carbonylgruppe relativ stark acide und können bereits durch Zugabe einer schwachen Base deprotoniert werden.

Für die Deuteriumsaustauschreaktion wird das Keton mit Kaliumcarbonat und einem Überschuss an schweren Wasser versetzt und zum gelinden Sieden erhitzt. Neben der Aufnahme eines Massenspektrums kann der Protonenaustauschgrad auch in einem ^1H -NMR-Spektrum nachgewiesen werden. Durch Substitution von Wasserstoffatomen durch Deuterium vereinfacht sich ein ^1H -NMR-Spektrum deutlich. Die Signale der ersetzten Wasserstoffe sind bei vollständigem Austausch nicht mehr sichtbar. Somit kann - ähnlich wie beim Massenspektrum - aus den Signalgrößen auf den Deuterierungsgrad zurückgeschlossen werden.

Synthese von (2,2,5,5,- $^2\text{H}_4$)-Cyclopentanon

150 mmol Cyclopentanon wurden mit 190 mmol wasserfreiem Kaliumcarbonat und 2 mol schweren Wasser (Sigma-Aldrich, 99,9 %) vermischt und zwölf Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Abtrennen und Verwerfen der wässrigen Phase wurde die organische Phase noch zwei weitere Male mit frischem Kaliumcarbonat und schwerem Wasser versetzt und erhitzt. Die Ausbeute an d_4 -Cyclopentanon betrug 83 % der Theorie. Der Deuterierungsgrad wurde sowohl mit NMR-Spektroskopie als auch mit Massenspektrometrie zu 99 % bestimmt. Abbildung 86 zeigt ein Massenspektrum des deuterierten Ketons.

Synthese von 3-Methyl-(2,2,5,5,- $^2\text{H}_4$)-Cyclopentanon

Die Deuterierung von 5 g racemischem 3-Methylcyclopentanon (Sigma Aldrich, 99 %) zu d_4 -3-Methylcyclopentanon wurde analog zur Darstellung von d_4 -Cyclopentanon durchgeführt. Die Ausbeute war 70 % der Theorie bei einem Deuterierungsgrad von über 99 %. Abbildungen 87 und 88 zeigen jeweils ^1H -NMR-Spektren von 3-Methylcyclopentanon bzw. d_4 -3-Methylcyclopentanon, das durch Deuterierung hergestellt wurde, in deuteriertem Chloroform. Deutlich erkennbar ist das Fehlen des Dubletts von Dubletts im Bereich von 1,75 ppm bei der deuterierten Verbindung. Das NMR-Signal in diesem ppm-Bereich wird durch die alpha-Wasserstoffatome hervorgerufen. Damit konnte eine nahezu vollständige Deuterierung nachgewiesen werden. Das Signal bei 1,68 ppm, das nur im Spektrum von d_4 -3-Methylcyclopentanon sichtbar ist, wird durch einen sehr geringen Rest HOD, dieses entsteht bei einem Protonenaustausch aus schwerem Wasser,

verursacht.

Synthese von R-(+)-3-Methyl-(2,2,5,5,-²H₄)-Cyclopentanon

Für die Deuterierung von R-(+)-3-Methylcyclopentanon (Sigma Aldrich, 99 % ee) wurden 2 g entsprechend der oben angeführten Vorschrift mit einer Ausbeute von 93 % der Theorie zu R-(+)-3-Methyl-d₄-Cyclopentanon umgesetzt. Mit Massenspektrometrie wurde ein Deuterierungsgrad von über 98 % nachgewiesen.

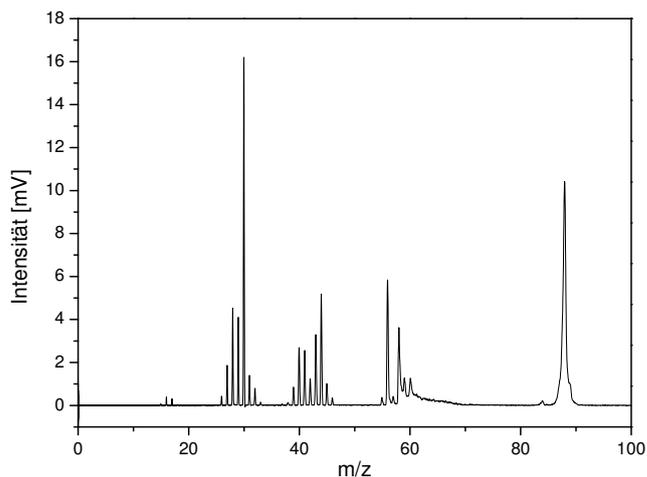


Abbildung 86: Massenspektrum von d₄-Cyclopentanon hergestellt durch Deuterierung von Cyclopentanon

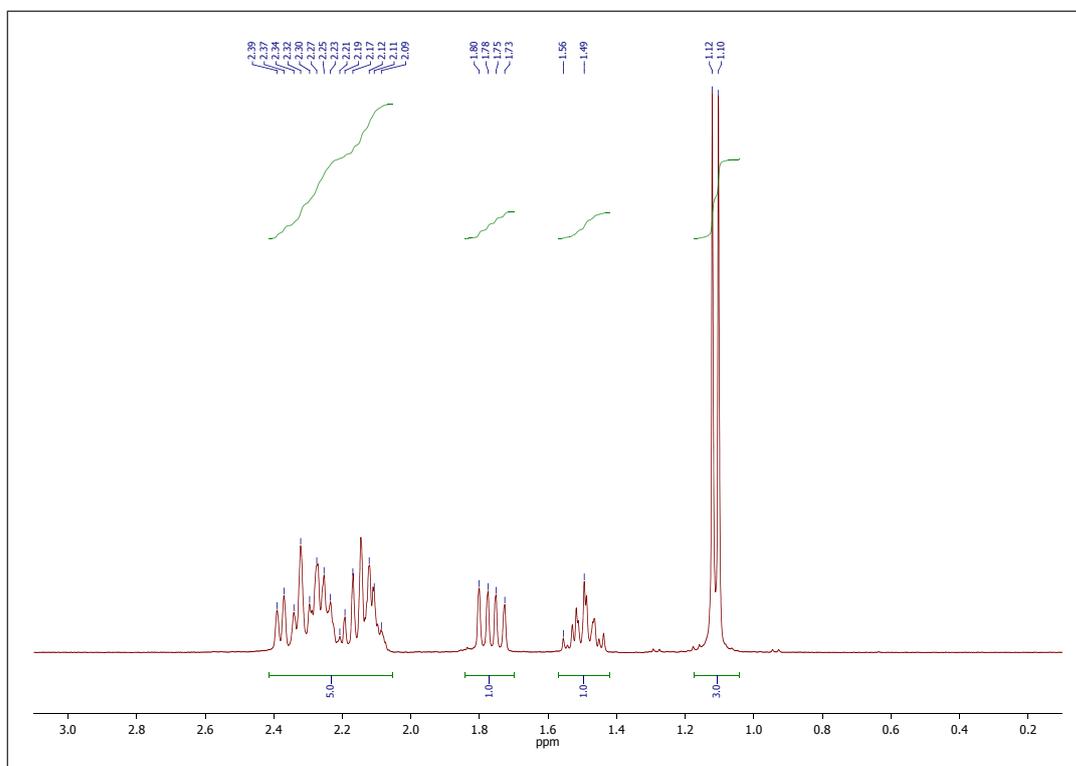


Abbildung 87: ¹H-NMR Spektrum von 3-Methylcyclopentanon

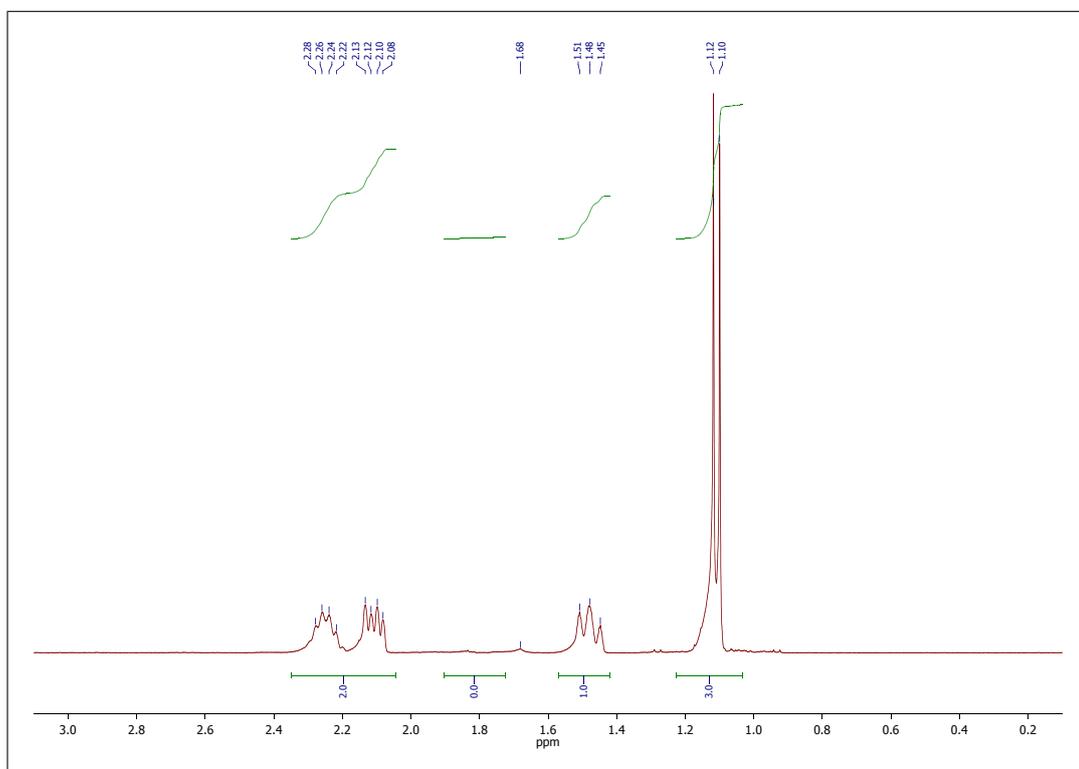


Abbildung 88: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von d_4 -3-Methylcyclopentanone hergestellt durch Deuterierung von 3-Methylcyclopentanone

11.2 Zweifarbwellenlängenspektren

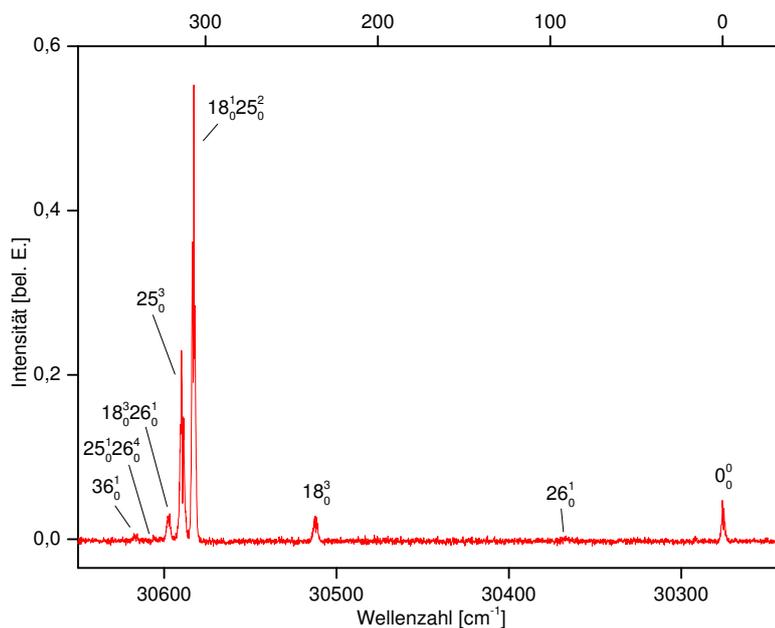


Abbildung 89: Wellenlängenspektrum des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von Cyclopentanon mit (1+1')-Ionisation im Bereich $30650 - 30240 \text{ cm}^{-1}$

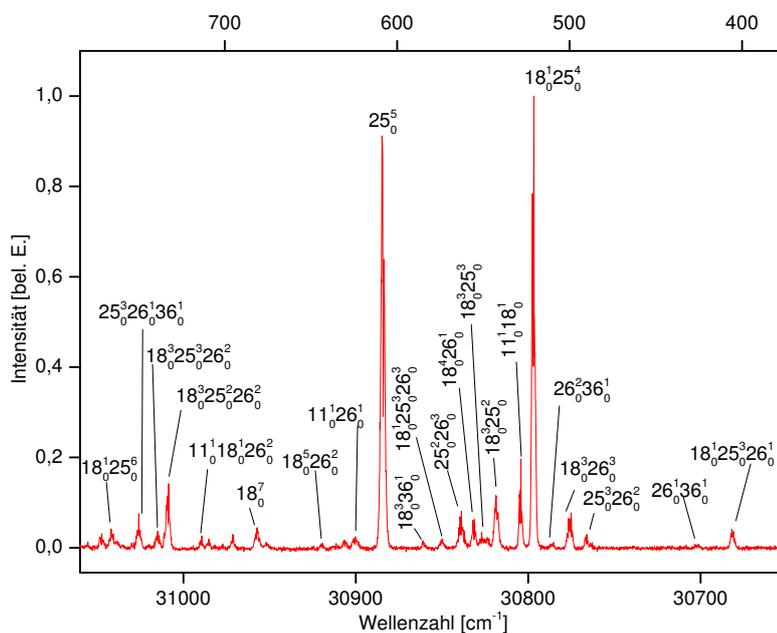


Abbildung 90: Wellenlängenspektrum des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von Cyclopentanon mit (1+1')-Ionisation im Bereich $31060 - 30650 \text{ cm}^{-1}$

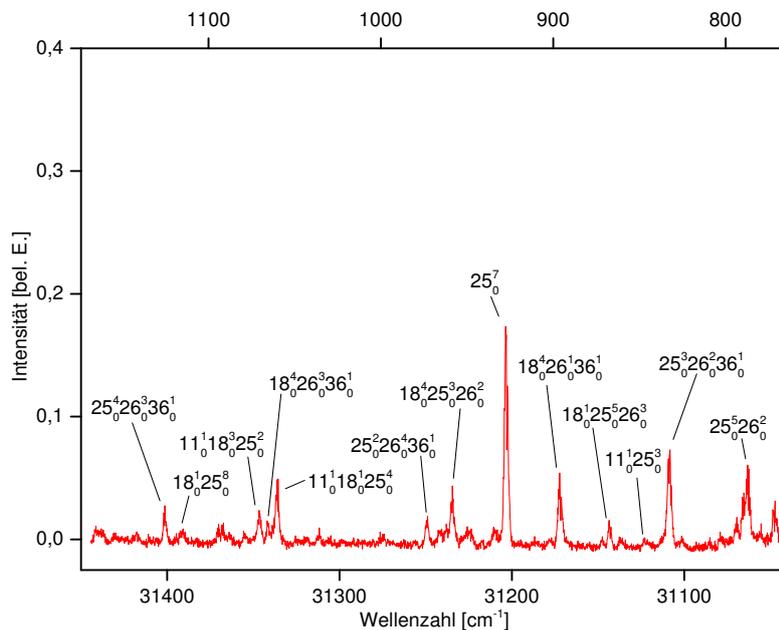


Abbildung 91: Wellenlängenspektrum des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von Cyclopentanon mit (1+1')-Ionisation im Bereich $31450 - 31040 \text{ cm}^{-1}$

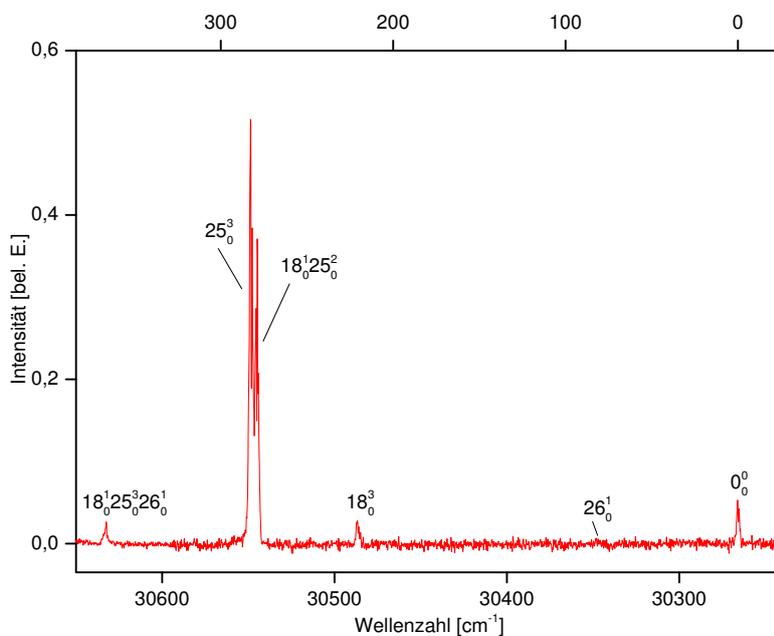


Abbildung 92: Wellenlängenspektrum des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von d_4 -Cyclopentanon mit (1+1')-Ionisation im Bereich $30650 - 30240 \text{ cm}^{-1}$

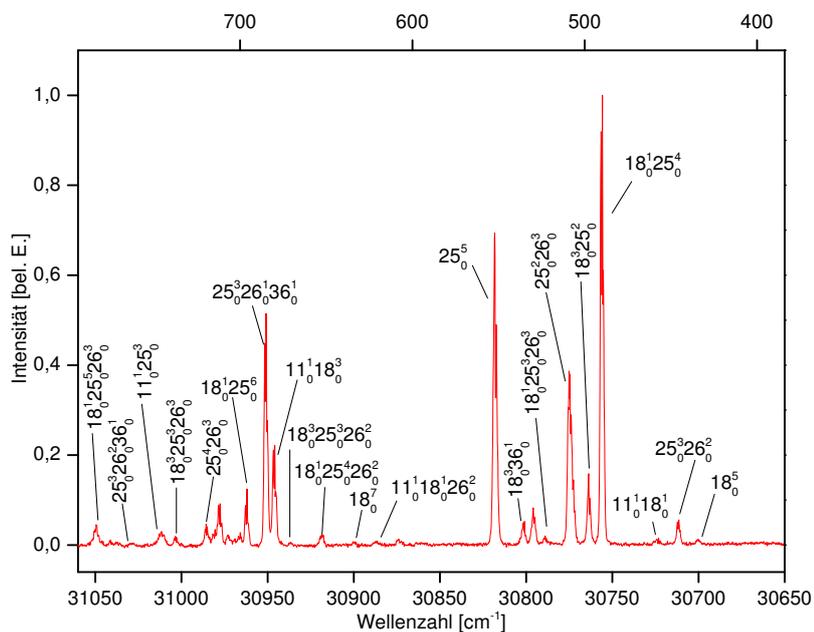


Abbildung 93: Wellenlängenspektrum des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von d_4 -Cyclopentanon mit $(1+1')$ -Ionisation im Bereich $31060 - 30650 \text{ cm}^{-1}$

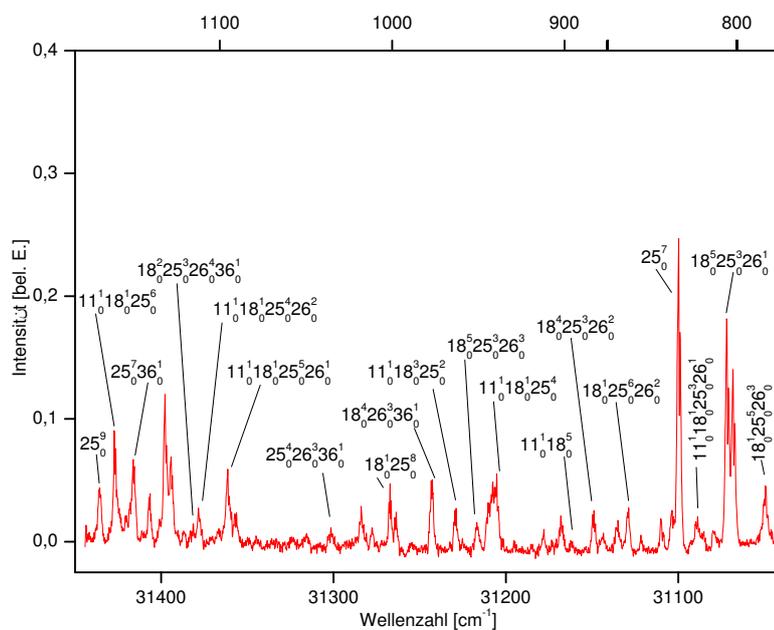


Abbildung 94: Wellenlängenspektrum des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von d_4 -Cyclopentanon mit $(1+1')$ -Ionisation im Bereich $31450 - 31040 \text{ cm}^{-1}$

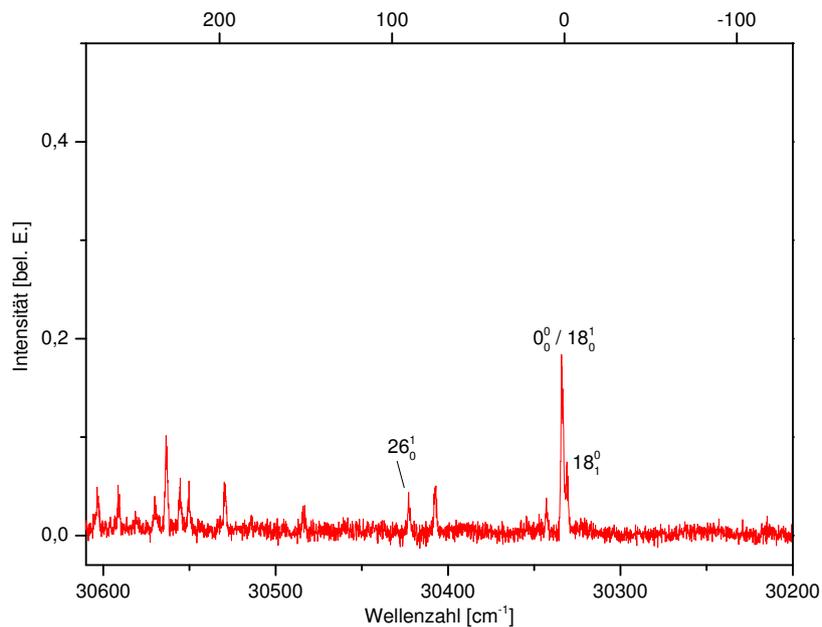


Abbildung 95: Wellenlängenspektrum des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von 3-Methylcyclopentanon mit $(1+1')$ -Ionisation im Bereich $30610 - 30200 \text{ cm}^{-1}$

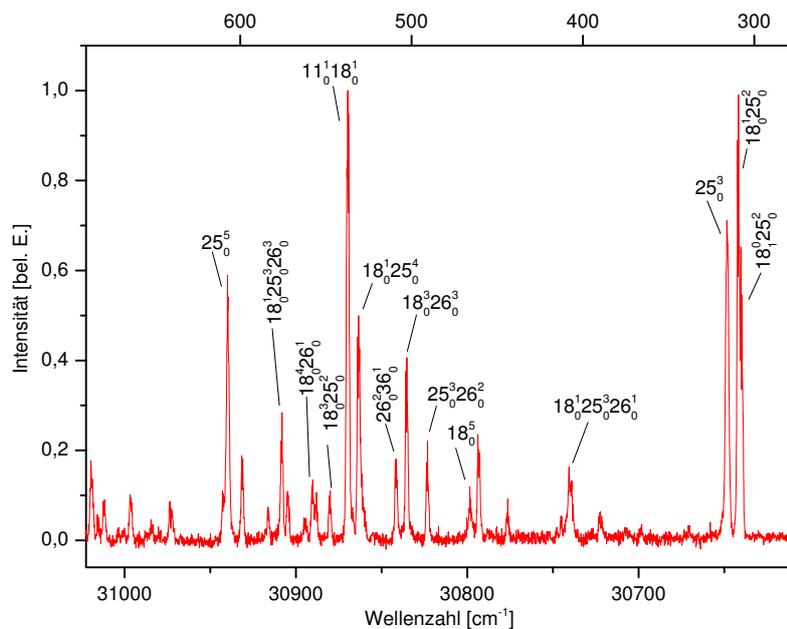


Abbildung 96: Wellenlängenspektrum des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von 3-Methylcyclopentanon mit $(1+1')$ -Ionisation im Bereich $31023 - 30610 \text{ cm}^{-1}$

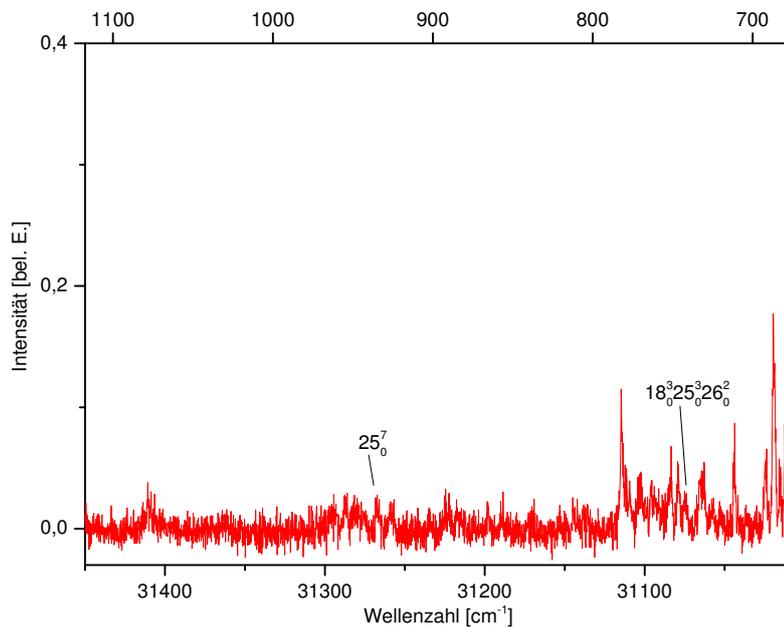


Abbildung 97: Wellenlängenspektrum des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von 3-Methylcyclopentanon mit $(1+1')$ -Ionisation im Bereich $31450 - 31008 \text{ cm}^{-1}$

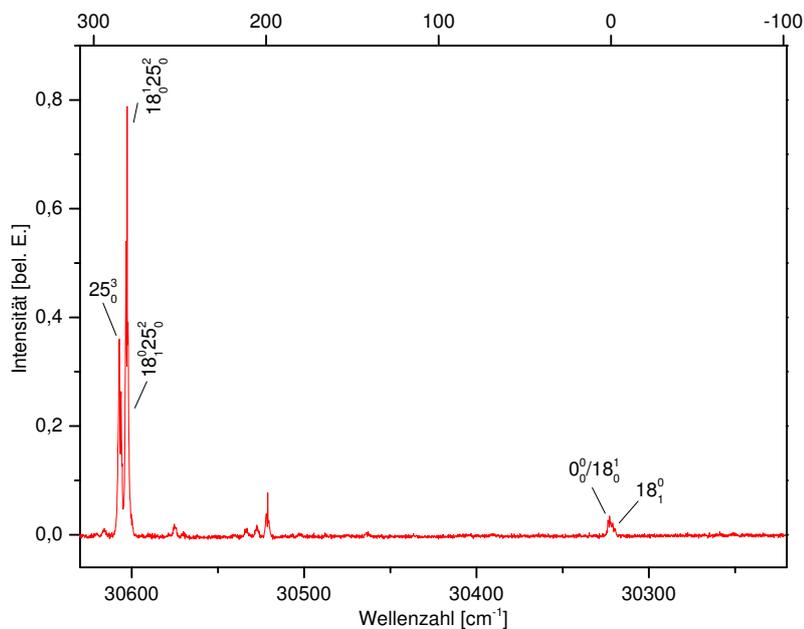


Abbildung 98: Wellenlängenspektrum des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von d_4 -3-Methylcyclopentanon mit $(1+1')$ -Ionisation im Bereich $30630 - 30220 \text{ cm}^{-1}$

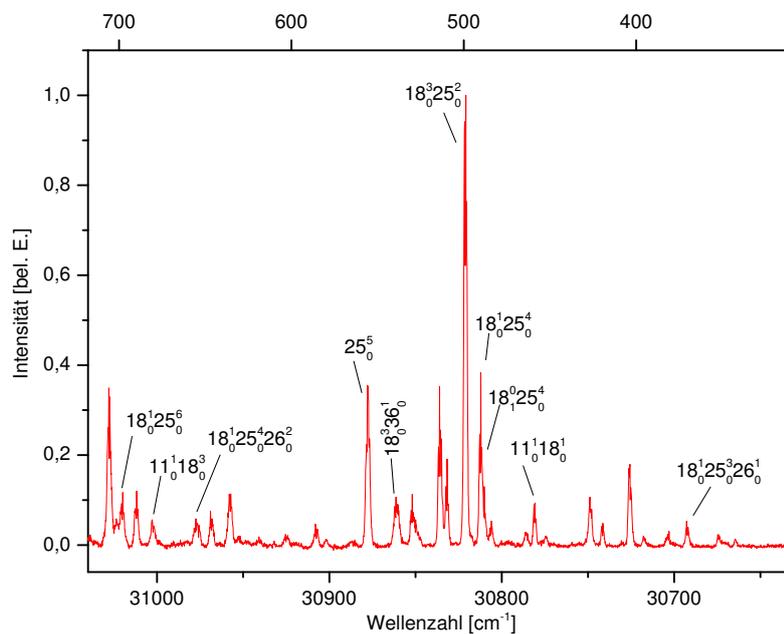


Abbildung 99: Wellenlängenspektrum des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von d_4 -3-Methylcyclopentanon mit $(1+1')$ -Ionisation im Bereich $31040 - 30630 \text{ cm}^{-1}$

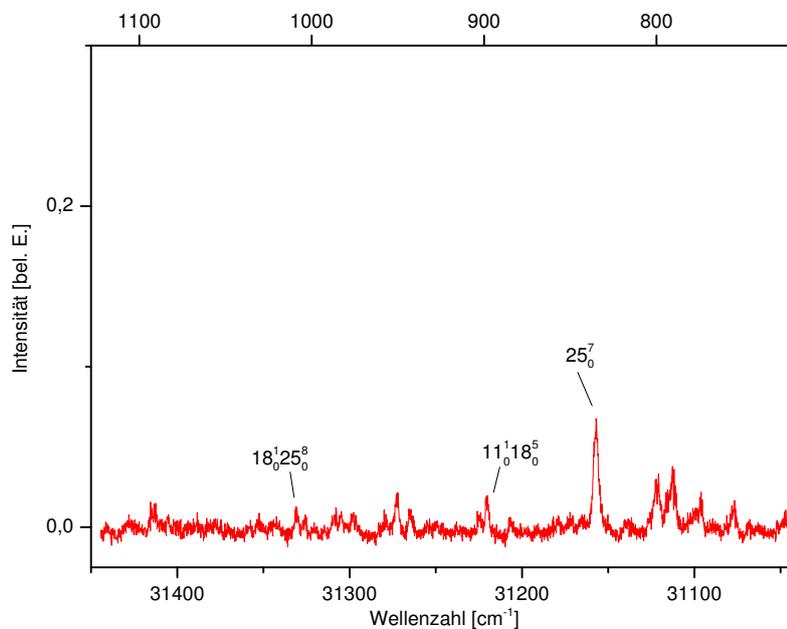


Abbildung 100: Wellenlängenspektrum des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von d_4 -3-Methylcyclopentanon mit $(1+1')$ -Ionisation im Bereich $31450 - 31040 \text{ cm}^{-1}$

12 Abkürzungsverzeichnis

3MCP	3-Methylcyclopentanon
BBO	Beta-Bariumborat
CD	Zirkulardichroismus
CDLAMS	enantiosensitive Lasermassenspektrometrie
CP	Cyclopentanon
CPL	zirkular polarisierte Lumineszenz
cw	<i>continous wave</i> , Dauerstrich
d43MCP	d ₄ -3-Methylcyclopentanon
d4CP	d ₄ -Cyclopentanon
DCM	4-(Dicyanomethyl)-2-methyl-6-(4-dimethyl-amino-styryl)-4-H-pyran
FD CD	fluoreszenzdetektierter Zirkulardichroismus
IR	infrarot
LAMS	Lasermassenspektrometrie
LIF	Laser-induzierte Fluoreszenz
MCD	magnetischer Zirkulardichroismus
MCP	Multichannelplate
MPI	Multiphotonenionisation
MS	Massenspektrometer
MVCD	magnetischer Schwingungs-Zirkulardichroismus
Nd:YAG	Neodym-dotiertes Yttrium-Aluminium-Granat
ORD	optische Rotationsdispersion
PACD	Photoakustik-Zirkulardichroismus
PECD	Photoelektronen-Zirkulardichroismus
PEM	photoelastischer Modulator
PES	Photoelektronenspektroskopie
PheEth	S-(-)-1-Phenylethanol
RCD	Rotations-Zirkulardichroismus
REMPI	resonanzverstärkte Multiphotonenionisation
ToF-MS	<i>time of flight</i> -Massenspektrometer, Flugzeitmassenspektrometer
TPCD	Zweiphotonen-Zirkulardichroismus
UV	ultraviolett
VCD	Schwingungs-Zirkulardichroismus
VUV	Vakuum-ultraviolett

13 Literaturverzeichnis

- [AB07] W. AL-BASHEER, R. M. PAGNI, R. N. COMPTON: *The Journal of Physical Chemistry A*, **111** (2007), 2293–2298
- [Att13] T. ATTIG, L. SUTIKDJA, R. KANNENGIESSER, I. KLEINER, W. STAHL: *Journal of Molecular Spectroscopy*, **284-285** (2013), 8–15
- [Bab83] M. BABA, I. HANAZAKI: *Chemical Physics Letters*, **103** (1983), 93–97
- [Bar04] L. D. BARRON: *Molecular Light Scattering and Optical Activity*, Cambridge University Press, Cambridge, 2004, 2. Auflage
- [Ber00] N. BEROVA, K. NAKANISHI, R. W. WOODY: *Circular dichroism: Principles and applications*, Wiley-VCH, New York [u.a.], 2000, 2. Auflage
- [Ber07] N. BEROVA, L. DI BARI, G. PESCIPELLI: *Chemical Society Reviews*, **36** (2007), 914
- [Bir93] K. P. BIRCH, M. J. DOWNS: *Metrologia*, **30** (1993), 155–162
- [Bir94] K. P. BIRCH, M. J. DOWNS: *Metrologia*, **31** (1994), 315–316
- [Blo89] P. M. BLOK, H. P. DEKKERS: *Chemical Physics Letters*, **161** (1989), 188–194
- [Boe78] U. BOESL, H. J. NEUSSER, E. W. SCHLAG: *Z. Naturforsch. A*, **33a** (1978), 1546–1548
- [Boe81a] U. BOESL, H. J. NEUSSER, E. W. SCHLAG: *Journal of the American Chemical Society*, **103** (1981), 5058–5060
- [Boe81b] U. BOESL, H. J. NEUSSER, E. W. SCHLAG: *Chemical Physics*, **55** (1981), 193–204
- [Boe90] U. BOESL, R. WEINKAUF, K. WALTER, C. WEICKHARDT, E. W. SCHLAG: *The Journal of Physical Chemistry*, **94** (1990), 8567–8573
- [Boe91] U. BOESL: *The Journal of Physical Chemistry*, **95** (1991), 2949–2962
- [Boe92] U. BOESL, R. WEINKAUF, E. SCHLAG: *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, **112** (1992), 121–166
- [Boe94] U. BOESL, R. ZIMMERMANN, C. WEICKHARDT, D. LENOIR, K. SCHRAMM, A. KETTRUP, E. W. SCHLAG: *Chemosphere*, **29** (1994), 1429–1440
- [Boe00] U. BOESL: *Journal of Mass Spectrometry*, **35** (2000), 289–304
- [Boe13] U. BOESL, A. BORNSCHLEGL, C. LOGÉ, K. TITZE: *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **405** (2013), 6913–6924
- [Bor07] A. BORNSCHLEGL, C. LOGÉ, U. BOESL: *Chemical Physics Letters*, **447** (2007), 187–191
- [Bre09] H. G. BREUNIG, G. URBASCH, P. HORSCH, J. CORDES, U. KOERT, K.-M. WEITZEL: *ChemPhysChem*, **10** (2009), 1199–1202

- [Buc66] A. D. BUCKINGHAM, P. J. STEPHENS: Annual Review of Physical Chemistry, **17** (1966), 399–432
- [Bud93] H. BUDZIKIEWICZ, G. DRABNER, C. HAMMES: Organic Mass Spectrometry, **28** (1993), 1326–1328
- [BvG06] U. BOESL VON GRAFENSTEIN, A. BORNSCHLEGL: ChemPhysChem, **7** (2006), 2085–2087
- [Cal66] J. H. CALLOMON, T. M. DUNN, I. M. MILLS: Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, **259** (1966), 499–532
- [Cal71] D. CALDWELL, J. M. THORNE, H. EYRING: Annual Review of Physical Chemistry, **22** (1971), 259–278
- [Car08] Á. CARRERA, M. MOBBILI, G. MORIENA, E. MARCECA: Chemical Physics Letters, **467** (2008), 14–17
- [Che06] S. CHERVENKOV, R. KARAMINKOV, J. E. BRAUN, H. J. NEUSSER, S. S. PANJA, T. CHAKRABORTY: The Journal of Chemical Physics, **124** (2006), 234302
- [Cho94] J. CHOO, J. LAANE: The Journal of Chemical Physics, **101** (1994), 2772–2778
- [Chr04] W. CHRISTEN, S. GEGGIER, S. GRIGORENKO, K. RADEMANN: Review of Scientific Instruments, **75** (2004), 5048–5049
- [Cin07] P. CINTAS: Angewandte Chemie, **119** (2007), 4090–4099
- [Cor90] T. J. CORNISH, T. BAER: The Journal of Physical Chemistry, **94** (1990), 2852–2857
- [Cra64] P. CRABBÉ: Tetrahedron, **20** (1964), 1211–1241
- [Dek76] H. P. J. M. DEKKERS, L. E. CLOSS: Journal of the American Chemical Society, **98** (1976), 2210–2219
- [Dem07] W. DEMTRÖDER: *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken*, Springer, Berlin [u.a.], 2007, 5. Auflage
- [Dev87] T. DEVINE, T. KEIDERLING: Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, **43** (1987), 627–629
- [Dia01] E. W.-G. DIAU, C. KÖTTING, A. H. ZEWAIL: ChemPhysChem, **2** (2001), 273–293
- [Die80] T. G. DIETZ, M. A. DUNCAN, M. G. LIVERMAN, R. E. SMALLEY: The Journal of Chemical Physics, **73** (1980), 4816–4821
- [Dix81] T. A. DIXON: The Journal of Chemical Physics, **74** (1981), 6539–6543
- [DP10] T. M. DI PALMA, A. BENDE, A. BORGHESE: Chemical Physics Letters, **495** (2010), 17–23

- [Dri91] J. DRISCOLL: *Journal of Molecular Structure*, **249** (1991), 95–107
- [Dun96] F. B. DUNNING, R. G. HULET: *Atomic, molecular, and optical physics: Atoms and molecules, Experimental methods in the physical sciences*, Band 29, Academic Press, San Diego, 1996
- [Ell70] P. D. ELLIS, G. E. MACIEL: *Journal of the American Chemical Society*, **92** (1970), 5829–5833
- [Eyr68] H. EYRING, H.-C. LIU, D. CALDWELL: *Chemical Reviews*, **68** (1968), 525–540
- [Fei68] S. FEINLEIB, F. A. BOVEY: *Chemical Communications* (1968), 978–979
- [Fol98] M. FOLTIN, G. J. STUEBER, E. R. BERNSTEIN: *The Journal of Chemical Physics*, **109** (1998), 4342–4360
- [Fou78] D. FOURNIER, A. C. BOCCARA, J. BADOZ: *Applied Physics Letters*, **32** (1978), 640–642
- [Fri73] J. FRICKE: *Physik in unserer Zeit*, **4** (1973), 21–27
- [Fuk86] H. FUKUOKA, T. IMASAKA, N. ISHIBASHI: *Analytical Chemistry*, **58** (1986), 375–379
- [Gad10] S. C. GAD: *Pharmaceutical sciences encyclopedia: Drug discovery, development, and manufacturing*, John Wiley & Sons, [New York], 2010
- [Gar03] G. A. GARCIA, L. NAHON, M. LEBECH, J.-C. HOVER, D. DOWEK, I. POWIS: *The Journal of Chemical Physics*, **119** (2003), 8781–8784
- [Ger78] S. GERSTENKORN, P. LUC: *Atlas du spectre d'absorption de la molécule d'iode, 14800-20000 cm⁻¹*, Centre national de la recherche scientifique, Paris, 1978
- [GG00] A. GIARDINI GUIDONI, S. PICCIRILLO, D. SCUDERI, M. SATTÀ, T. M. DI PALMA, M. SPERANZA: *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2** (2000), 4139–4142
- [Güb06] G. GÜBITZ, M. G. SCHMID: *Molecular Biotechnology*, **32** (2006), 159–180
- [Haf01] K. HAFNER, R. ZIMMERMANN, E. R. ROHWER, R. DORFNER, A. KETTRUP: *Analytical Chemistry*, **73** (2001), 4171–4180
- [Har99] G. HARMS, M. SONNLEITNER, G. SCHÜTZ, H. GRUBER, T. SCHMIDT: *Biophysical Journal*, **77** (1999), 2864–2870
- [Has06] R. HASSEY, E. J. SWAIN, N. I. HAMMER, D. VENKATARAMAN, M. D. BARNES: *Science*, **314** (2006), 1437–1439
- [Hay83] J. M. HAYES, G. J. SMALL: *Analytical Chemistry*, **55** (1983), 565A–574A
- [Hay87] J. M. HAYES: *Chemical Reviews*, **87** (1987), 745–760
- [He04] J. HE, A. G. PETROVIC, P. L. POLAVARAPU: *The Journal of Physical Chemistry B*, **108** (2004), 20451–20457

- [Hec09] E. HECHT: *Optik*, Oldenbourg, München, 2009, 5. Auflage
- [Hei01] U. HEIZ, W.-D. SCHNEIDER: *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **26** (2001), 251–290
- [Hei07] U. HEIZ, U. LANDMAN: *Nanocatalysis*, Nanoscience and technology, Springer, Berlin and New York, 2007, 2. Auflage
- [Hem81] R. J. HEMLEY, D. G. LEOPOLD, V. VAIDA, J. L. ROEBBER: *The Journal of Physical Chemistry*, **85** (1981), 134–135
- [HL70a] H. HOWARD-LOCK, G. KING: *Journal of Molecular Spectroscopy*, **35** (1970), 393–412
- [HL70b] H. HOWARD-LOCK, G. KING: *Journal of Molecular Spectroscopy*, **36** (1970), 53–76
- [Hol98] J. M. HOLLAS: *High resolution spectroscopy*, Wiley, Chichester and Weinheim [u.a.], 1998, 2. Auflage
- [Hor11a] P. HORSCH, G. URBASCH, K.-M. WEITZEL: *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **225** (2011), 587–594
- [Hor11b] P. HORSCH, G. URBASCH, K.-M. WEITZEL, D. KRÖNER: *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13** (2011), 2378–2386
- [Hor12] P. HORSCH, G. URBASCH, K.-M. WEITZEL: *Chirality* (2012), 684–690
- [Ito88] M. ITO, T. EBATA, N. MIKAMI: *Annual Review of Physical Chemistry*, **39** (1988), 123–147
- [Kan83] I. KANT: *Prolegomena zu einer jeden künftigen Metaphysik die als Wissenschaft wird auftreten können*, Johann Friedrich Hartknoch, Riga, 1783
- [Kan51] A. KANTROWITZ, J. GREY: *Review of Scientific Instruments*, **22** (1951), 328–332
- [Kei81] T. A. KEIDERLING: *The Journal of Chemical Physics*, **75** (1981), 3639–3641
- [Kem69] J. C. KEMP: *Journal of the Optical Society of America*, **59** (1969), 950–953
- [Kim69] H. KIM: *The Journal of Chemical Physics*, **51** (1969), 1815–1819
- [Kim00] D. KIM, T. BAER: *Chemical Physics*, **256** (2000), 251–258
- [Kin77] J. L. KINSEY: *Annual Review of Physical Chemistry*, **28** (1977), 349–372
- [Kos92] C. B. G. KOSMIDIS, A. BOLOVONIS, P. TSEKERIS, P. BRINT: *Journal of Molecular Structure*, **266** (1992), 133–140
- [Kos99] C. KOSMIDIS, J. G. PHILIS, P. TZALLAS: *Physical Chemistry Chemical Physics*, **1** (1999), 2945–2948
- [Kuh30] W. KUHN: *Transactions of the Faraday Society*, **26** (1930), 293–308
- [Küh83] H. KÜHLEWIND, H. NEUSSER, E. SCHLAG: *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, **51** (1983), 255–265

- [Lat99] A. LATINI, D. TOJA, A. GIARDINI-GUIDONI, A. PALLESCHI, S. PICCIRILLO, M. SPERANZA: *Chirality*, **11** (1999), 376–380
- [LB01] K. LE BARBU, F. LAHMANI, M. MONS, M. BROQUIER, A. ZEHACKER: *Physical Chemistry Chemical Physics*, **3** (2001), 4684–4688
- [Leu81] S. LEUTWYLER, U. EVEN: *Chemical Physics Letters*, **81** (1981), 578–581
- [Lev81] D. H. LEVY: *Science*, **214** (1981), 263–269
- [Li84] Y.-S. LI: *Journal of Molecular Spectroscopy*, **104** (1984), 302–307
- [Li92] S. LI, E. R. BERNSTEIN: *Journal of Chemical Physics*, **1992** (1992), 792–803
- [Li06] R. LI, R. SULLIVAN, W. AL-BASHEER, R. M. PAGNI, R. N. COMPTON: *The Journal of Chemical Physics*, **125** (2006), 144304
- [Lin08a] N. LIN, Y. LUO, F. SANTORO, X. ZHAO, A. RIZZO: *Chemical Physics Letters*, **464** (2008), 144–149
- [Lin08b] N. LIN, F. SANTORO, X. ZHAO, A. RIZZO, V. BARONE: *The Journal of Physical Chemistry A*, **112** (2008), 12401–12411
- [Lip74] R. L. LIPNICK: *Journal of Molecular Structure*, **21** (1974), 411–421
- [Lis04] T. LISCHKE, N. BÖWERING, B. SCHMIDTKE, N. MÜLLER, T. KHALIL, U. HEINZMANN: *Physical Review A*, **70** (2004), 022507
- [Log09a] C. LOGÉ, A. BORNSCHLEGL, U. BOESL: *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **395** (2009), 1631–1639
- [Log09b] C. LOGÉ, A. BORNSCHLEGL, U. BOESL: *International Journal of Mass Spectrometry*, **281** (2009), 134–139
- [Log11] C. LOGÉ, U. BOESL: *ChemPhysChem*, **12** (2011), 1940–1947
- [Log12a] C. LOGÉ, U. BOESL: *ChemPhysChem*, **13** (2012), 4218–4223
- [Log12b] C. LOGÉ, U. BOESL: *Physical Chemistry Chemical Physics* (2012), 11981–11989
- [Lui81] G. LUIJKS, S. STOLTE, J. REUSS: *Chemical Physics*, **62** (1981), 217–229
- [Lux12] C. LUX, M. WOLLENHAUPT, T. BOLZE, Q. LIANG, J. KÖHLER, C. SARPE, T. BAUMERT: *Angewandte Chemie International Edition*, **51** (2012), 5001–5005
- [Mon00] M. MONS, F. PIUZZI, I. DIMICOLI, A. ZEHACKER, F. LAHMANI: *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2** (2000), 5065–5070
- [Mus05] A. MUSGRAVE, T. G. WRIGHT: *The Journal of Chemical Physics*, **122** (2005), 074312
- [Naf76] L. A. NAFIE, T. A. KEIDERLING, P. J. STEPHENS: *Journal of the American Chemical Society*, **98** (1976), 2715–2723
- [Nes96] D. R. NESSELRODT, T. BAER: *Journal of Molecular Structure*, **377** (1996),

- 201–218
- [Nob84] M. NOBLE, E. K. C. LEE: *The Journal of Chemical Physics*, **81** (1984), 1632–1642
- [Nor37] R. G. W. NORRISH, C. H. BAMFORD: *Nature*, **140** (1937), 195–196
- [Oka94] Y. OKAMOTO, Y. KAIDA: *Journal of Chromatography A*, **666** (1994), 403–419
- [Pat13] D. PATTERSON, M. SCHNELL, J. M. DOYLE: *Nature*, **497** (2013), 475–477
- [Pir89] W. H. PIRKLE, T. C. POCHAPSKY: *Chemical Reviews*, **89** (1989), 347–362
- [Pol81] J. E. POLLARD: *Review of Scientific Instruments*, **52** (1981), 1837–1846
- [Pol87] P. L. POLAVARAPU: *The Journal of Chemical Physics*, **86** (1987), 1136–1139
- [Pot95] A. R. POTTS, D. R. NESSELRODT, T. BAER, J. W. DRISCOLL, J. P. BAYS: *The Journal of Physical Chemistry*, **99** (1995), 12090–12098
- [Pul97] F. PULM, J. SCHRAMM, J. HORMES, S. GRIMME, S. D. PEYERIMHOFF: *Chemical Physics*, **224** (1997), 143–155
- [Pur89] N. PURDIE, K. A. SWALLOWS: *Analytical Chemistry*, **61** (1989), 77A–89A
- [Rie89] E. RIEDLE, T. KNITTEL, T. WEBER, H. J. NEUSSER: *The Journal of Chemical Physics*, **91** (1989), 4555
- [Rüg12] A. J. RÜGER, J. KRAMER, S. SEIFERMANN, M. BUSCH, T. MULLER, S. BRÄSE: *Chemie in unserer Zeit*, **46** (2012), 294–301
- [Ruo90] R. S. RUOFF, T. D. KLOTS, T. EMILSSON, H. S. GUTOWSKY: *The Journal of Chemical Physics*, **93** (1990), 3142–3150
- [Sal98] W. SALZMAN: *Journal of Molecular Spectroscopy*, **192** (1998), 61–68
- [Sal05] H. SALAMI, A. J. ROSS: *Journal of Molecular Spectroscopy*, **233** (2005), 157–159
- [Sax79] J. D. SAXE, T. R. FAULKNER, F. S. RICHARDSON: *Journal of Applied Physics*, **50** (1979), 8204–8214
- [Sch91] E. W. SCHLAG, H. L. SELZLE: *Laser Chemistry*, **11** (1991), 225–230
- [Sch93] M. SCHMIDT, J. LE CALVÉ, M. MONS: *The Journal of Chemical Physics*, **98** (1993), 6102–6120
- [Sch94] V. SCHURIG: *Journal of Chromatography A*, **666** (1994), 111–129
- [Sch02] V. SCHURIG: *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **21** (2002), 647–661
- [Sco88] G. SCOLES, D. BASSI, U. BUCK, D. C. LAINE: *Atomic and molecular beam methods: Volume I*, Oxford Univ. Pr, New York u.a, 1988
- [Scu03a] D. SCUDERI, A. PALADINI, M. SATTA, D. CATONE, A. FILIPPI, S. PICCIRILLO, A. LAGANÀ, M. SPERANZA, A. GUIDONI: *International Journal of Mass Spectrometry*, **223–224** (2003), 159–168

- [Scu03b] D. SCUDERI, A. PALADINI, M. SATTA, D. CATONE, F. RONDINO, M. TACCONI, A. FILIPPI, S. PICCIRILLO, A. GIARDINI GUIDONI, M. SPERANZA: *Physical Chemistry Chemical Physics*, **5** (2003), 4570–4575
- [Scu11] D. SCUDERI, K. LE BARBU-DEBUS, A. ZEHACKER: *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13** (2011), 17916–17929
- [Sel83] C. SELISKAR, M. HEAVEN, M. LEUGERS: *Journal of Molecular Spectroscopy*, **97** (1983), 186–193
- [Seu04] N. SEURRE, J. SEPIO, K. LE BARBU-DEBUS, F. LAHMANI, A. ZEHACKER-RENTIEN: *Physical Chemistry Chemical Physics*, **6** (2004), 2867–2877
- [Shu14] V. A. SHUBERT, D. SCHMITZ, D. PATTERSON, J. M. DOYLE, M. SCHNELL: *Angewandte Chemie International Edition*, **53** (2014), 1152–1155
- [Sil76] I. SILVERA, F. TOMMASINI: *Physical Review Letters*, **37** (1976), 136–140
- [Sma74] R. E. SMALLEY: *The Journal of Chemical Physics*, **61** (1974), 4363–4364
- [Sma77] R. E. SMALLEY, L. WHARTON, D. H. LEVY: *Accounts of Chemical Research*, **10** (1977), 139–145
- [Sna68] G. SNATZKE: *Angewandte Chemie*, **80** (1968), 15–26
- [Sø102] T. I. SØLLING, E. W.-G. DIAU, C. KÖTTING, S. D. FEYTER, A. H. ZE-WAIL: *ChemPhysChem*, **3** (2002), 79–97
- [Ste72] I. Z. STEINBERG: *Review of Scientific Instruments*, **43** (1972), 409–413
- [Ste85] P. J. STEPHENS, M. A. LOWE: *Annual Review of Physical Chemistry*, **36** (1985), 213–241
- [Szi11] A. SZILÁGYI: *EMANIM - Animations of electromagnetic waves* (2011), URL <http://www.enzim.hu/szia/emanim/emanim.htm>
- [Tan93] T. N. TANADA, J. VELAZQUEZ, N. HEMMI, T. A. COOL: *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, **97** (1993), 1516–1526
- [Tar00] P. TARAKESHWAR, K. S. KIM, B. BRUTSCHY: *The Journal of Chemical Physics*, **112** (2000), 1769–1781
- [Tin76] I. TINOCO, D. H. TURNER: *Journal of the American Chemical Society*, **98** (1976), 6453–6456
- [Tin77] I. TINOCO, B. EHRENBERG, I. Z. STEINBERG: *The Journal of Chemical Physics*, **66** (1977), 916–920
- [Tom05] H. G. TOMPKINS, E. A. IRENE: *Handbook of ellipsometry*, William Andrew Pub. and Springer, Norwich and NY and Heidelberg and Germany, 2005
- [Tur74] D. H. TURNER, I. TINOCO, M. MAESTRE: *Journal of the American Chemical Society*, **96** (1974), 4340–4342
- [Tur13] S. TURCHINI, D. CATONE, N. ZEMA, G. CONTINI, T. PROSPERI, P. DE-

- CLEVA, M. STENER, F. RONDINO, S. PICCIRILLO, K. C. PRINCE, M. SPERANZA: *ChemPhysChem*, **14** (2013), 1723–1732
- [Vai80] V. VAIDA, G. MCCLELLAND: *Chemical Physics Letters*, **71** (1980), 436–439
- [Vil09] C. VILLANI, M. SPERANZA, F. RONDINO, M. SATTÀ, A. PALADINI, A. GIARDINI, D. CATONE, S. PICCIRILLO: *Chirality*, **21** (2009), 119–144
- [Wal91] K. WALTER, K. SCHERM, U. BOESL: *The Journal of Physical Chemistry*, **95** (1991), 1188–1194
- [Wan92] A. P. L. WANG, L. LI: *Analytical Chemistry*, **64** (1992), 769–775
- [Wan08] Q. WANG, D. WU, M. JIN, F. LIU, F. HU, X. CHENG, H. LIU, Z. HU, D. DING, H. MINEO, Y. A. DYAKOV, A. M. MEBEL, S. D. CHAO, S. H. LIN: *The Journal of Chemical Physics*, **129** (2008), 204302
- [Web90] T. WEBER, A. V. BARGEN, E. RIEDLE, H. J. NEUSSER: *The Journal of Chemical Physics*, **92** (1990), 90–96
- [Weg74] P. WEGENER: *Molecular Beams and Low Density Gasdynamics*, Gasdynamics Series, Marcel Dekker Incorporated, 1974
- [Wei71] L. WEILER, D. CHADWICK, D. C. FROST: *Journal of the American Chemical Society*, **93** (1971), 4320–4321
- [Wei94] C. WEICKHARDT, U. BOESL, E. W. SCHLAG: *Analytical Chemistry*, **66** (1994), 1062–1069
- [Wil55] W. C. WILEY, I. H. MCLAREN: *Review of Scientific Instruments*, **26** (1955), 1150–1157
- [Zha93] J. ZHANG, W.-Y. CHIANG, J. LAANE: *The Journal of Chemical Physics*, **98** (1993), 6129
- [Zim95] R. ZIMMERMANN, C. LERMER, K. SCHRAMM, A. KETTRUP, U. BOESL: *European Journal of Mass Spectrometry*, **1** (1995), 341–351

14 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die durch ihre fachliche oder persönliche Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt:

- Prof. Dr. Ulrich Heiz für die Ermöglichung dieser Doktorarbeit am Lehrstuhl für Physikalische Chemie.
- Prof. Dr. Ulrich Boesl für die gute Betreuung und fachliche Unterstützung, die interessante Aufgabenstellung und die zahlreichen Diskussionen.
- allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern des gesamten Lehrstuhls und insbesondere der Arbeitsgruppe Boesl - allen voran Dr. Christoph Logé, Dr. Stefan Sellmeier und Eduardo Alonso Gil - für ihre Unterstützung mit Rat und Tat, für den konstruktiven Meinungsaustausch und die angenehme und lockere Atmosphäre.
- allen Forschungspraktikanten, Bacheloranden, Masteranden und wissenschaftlichen Hilfskräften für ihre tatkräftige Unterstützung im Labor.
- der Mechanik-Werkstatt des Chemie Departments für die Hilfe und die schnelle Anfertigung von mechanischen Bauteilen.
- der Elektronik-Werkstatt der Fakultät für Chemie für die Unterstützung bei elektronischen Problemen und die zuverlässige Realisierung elektronischer Komponenten.
- sowie meiner Familie.