
Correlated Rotational Alignment Spectroscopy

Verknüpfung von Molekülstrukturinformationen mit den
Observablen der Femtosekundenspektroskopie

Im Fachbereich Physik
der Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation

von

Christian Schröter

Berlin 2012



Freie Universität



Berlin

Ausdruck: 12. Dezember 2012

Erstgutachter: PD. Dr. Thomas Schultz

Zweitgutachter: Prof. Dr. Ludger Wöste

Tag der Disputation: 10. Dezember 2012

Die vorgestellte Arbeit entstand am Max-Born-Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie in Berlin-Adlershof.

Eine finanzielle Förderung erfolgte durch den Sonderforschungsbereich 450 „Analyse und Steuerung ultraschneller photoinduzierter Reaktionen“.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	5
Abstract	7
I Einleitung	11
II Experimentelle Grundlagen	19
1 Molekülphysik	21
1.1 Isomerie	23
1.2 Quantentheorie der chemischen Bindung	24
1.3 Molekülsymmetrien	32
2 Gasphasenspektroskopie	35
2.1 Raman-Spektroskopie	36
2.2 Rotationspektroskopie	37
2.2.1 Starrer linearer Rotator	38
2.2.2 Zentrifugalaufweitung im linearen Rotator	40
2.2.3 Symmetrischer Kreisel	42
2.2.4 Sphärischer Rotator	45
2.2.5 Asymmetrischer Rotator	45
2.3 Nichtlineare Raman-Spektroskopie	48
2.4 Alignment	50
2.4.1 Theoretische Beschreibung von nichtadiabatischen Alignment	56
2.4.2 Quantenmechanische Behandlung	60
2.4.3 Grad der Ausrichtung	64
2.5 Molekularstrahlen	66
2.6 Photoionisation	67
2.7 Zeitaufgelöste Femtosekundenspektroskopie	69
2.7.1 Die Photochemie von Cytosin	72
2.7.2 Fragmentation von Molekülen und Clustern	74
2.8 Koinzidenzspektroskopie	75
2.9 Flugzeitmassenspektrometer	77
2.10 Flugzeitelektronenspektrometer	78

III	Messmethodik und Ergebnisse	81
3	CRASY	83
3.1	Methodik	87
3.1.1	Messwahrscheinlichkeiten	89
3.1.2	Einordnung in das spektroskopische Umfeld	92
3.2	Aufbau des Experimentes	94
3.3	CRASY von Kohlenstoffdisulfid CS ₂	98
3.3.1	Die Schwefelkohlenstoff Isotopologe	99
3.3.2	Fragmentationkanäle des Schwefelkohlenstoffs	113
3.3.3	Elektronen-CRASY	120
3.3.4	Statistik und Auflösung	122
3.4	CRASY von Butadien C ₄ H ₆	125
IV	Zusammenfassung und Ausblick	143
	Lebenslauf	171

Kurzfassung

In dieser Arbeit wird eine neue Methode der Kurzzeitspektroskopie vorgestellt, welche die Messung korrelierter Eigenschaften von Molekülen in der Gasphase erlaubt. Die korrelierte Rotationsausrichtungsspektroskopie (engl.: correlated rotational alignment spectroscopy - kurz: CRASY) kombiniert hochaufgelöste Rotationsspektroskopie mit zeitaufgelöster Femtosekundenspektroskopie und ermöglicht strukturelle Informationen über den molekularen Grundzustand mit den Observablen der Femtosekundenspektroskopie zu verknüpfen.

Erste CRASY-Experimente wurden an Schwefelkohlenstoff durchgeführt, ein lineares Molekül mit hoher Anisotropie der Polarisierbarkeit. Diese Anisotropie erlaubt die Erzeugung eines Rotationswellenpaketes im molekularen Grundzustand über stimulierte Raman-Anregung von Rotationsniveaus mit einem ultrakurzen, linear polarisierten Laserimpuls. Die kohärente Rotationsbewegung der Moleküle lässt sich mit einem zeitverzögerten Femtosekundenlaserimpuls beobachten. Dieser zweite linear polarisierte Laserimpuls regt resonant elektronische Zustände an und bildet so die Rotationsbewegung eines molekularen Ensembles auf angeregte elektronische Zustände ab. Die Anregung resonanter elektronischer Zustände ist gleichzeitig das verknüpfende Element zu einem darauffolgenden Femtosekundenexperiment.

Die orientierungsabhängige resonanzverstärkte Ionisation der Schwefelkohlenstoffmoleküle als Funktion der Verzögerungszeit zwischen beiden Laserimpulsen bildet die Rotationsbewegung auf ionische Zustände ab. Aus den rotationsmodulierten Ionenmassesignalen (Massen-CRASY) lassen sich durch Fourieranalyse massenselektive Raman-Rotationsspektren ermitteln, welche strukturelle Informationen über die schwingungslosen elektronischen Grundzustände der Moleküle dieser Masse tragen. Zudem können Ionenmassen über charakteristische Raman-Rotationsübergangsfrequenzen gefiltert werden um so strukturele Massenspektren zu generieren. Eine einzige CRASY-Messungen an einer Schwefelkohlenstoffprobe mit natürlichem Isotopenverhältnis erlaubte die Identifikation von 10 stabilen Schwefelkohlenstoffisotopologen und die Bestimmung der zugehörigen Rotationskonstanten. Mit CRASY konnten so drei bislang nicht dokumentierte Rotationskonstanten bestimmt werden, ohne teure isotopenangereicherte Proben zu benutzen.

Anhand eines Elektronen-CRASY Experimentes an Schwefelkohlenstoff wird gezeigt, dass die Korrelation von Photoelektronen- und Raman-Rotationsspektren möglich ist. Dieses Experiment erlaubt strukturele Elektronenspektren zu messen. Über die gemeinsamen Strukturinformationen lassen sich zudem Elektronenspektren mit Ionenmassen korrelieren.

CRASY Experimente werden in Zukunft eine große Rolle bei der Untersuchung strukturell komplexer und inhomogener Proben spielen, welche mit traditionellen spektroskopischen Methoden nicht zugänglich sind. Um zu zeigen, dass CRASY-Experimente auch mit strukturell komplexeren Molekülen mit weniger günstigen Raman-Anregungsquerschnitten möglich sind, wurden Massen-CRASY Experimente an Butadien durchgeführt.

Abstract

This thesis presents a new method in ultrafast spectroscopy, which allows to measure correlated molecular properties in gas phase experiments. Correlated Rotational Alignment Spectroscopy (CRASY) connects high-resolution rotational spectroscopy with time-resolved femtosecond spectroscopy and thereby links observables of ultrafast spectroscopy to structural molecular properties.

CRASY experiments create rotational wave packets by stimulated Raman-excitation of rotational energy levels in the molecular ground state, using short linearly polarised laser pulses. The coherent rotational motion is projected onto excited states by delayed femtosecond laser pulses, which resonantly excite the molecules. The observation of rotational motion via an electronic excitation process links rotational spectroscopy in the time-domain to a subsequent femtosecond experiment.

An additional photon can ionise the excited molecules. The yield of electrons and ions formed by resonance enhanced two-photon ionisation is modulated by the rotational motion of the molecules and varies as function of time delay between alignment and ionisation pulse. Fourier analysis of time traces extracts rotational Raman spectra for each detected species contributing to a specific ion or electron signal.

An analysis of ions in a mass spectrometer (mass-CRASY) therefore allows to extract mass-selected rotational Raman spectra, which contain structural information about the molecular vibrational and electronic ground state before photoexcitation. Ion mass signals can also be filtered by Raman transition frequencies to show photochemical products of a structure-selected species. A single mass-CRASY measurement of natural occurring carbon disulfide allowed to derive rotational constants for 10 stable CS₂ isotopologues with abundances down to 10⁻⁶. Multiple atomic and molecular fragments formed in the ionisation process were assigned to a distinct parent-molecule.

A mass-CRASY experiment of *trans*-1,3-butadiene revealed the predominant loss of outer carbon atoms and showed that isotopic scrambling before CH₃ loss plays a minor role in the predominant fragmentation channel of the butadiene cation.

The observation of electron signals allows to correlate electronic spectra with rotational Raman spectra (electron-CRASY) and therefore links the electronic structure to the ground state geometry of a molecule. Additionally, ion masses and electron energies can be correlated via their rotational Raman spectra. Mass-CRASY and electron-CRASY experiments of carbon disulfide demonstrate the correlation of ions and electrons for the two most abundant isotopologues of CS₂. CRASY therefore obviates the need for time-consuming coincidence experiments.

In the future, we expect CRASY experiments to play an important role in characterising complex and inhomogeneous samples, which are inaccessible by traditional spectroscopic methods.

Liste der eigenen Publikationen

- [1] SCHRÖTER, C., KOSMA, K. und SCHULTZ, T.: *Correlated Rotational Alignment Spectroscopy of Isolated Molecules and Molecular Mixtures*. Ultrafast Phenomena XVIII: proceedings of the 18th international conference, Lausanne, 2012 (in press).
- [2] SCHRÖTER, C., KOSMA, K. und SCHULTZ, T.: *CRASY: Mass- or Electron-Correlated Rotational Alignment Spectroscopy*. *Science*, 333(6045):1011–1015, 2011.
- [3] MARGRAF, M., NÖLLER, B., SCHRÖTER, C., SCHULTZ, T. und FISCHER, I.: *Time- and frequency-resolved photoionization of the C_2A_2 state of the benzyl radical, C_7H_7* . *The Journal of Chemical Physics*, 133(7):074304–5, 2010.
- [4] KOSMA, K., SCHRÖTER, C., SAMOYLOVA, E., HERTEL, I. V. und SCHULTZ, T.: *Excited-State Dynamics of Cytosine Tautomers*. *Journal of the American Chemical Society*, 131(46):16939–16943, 2009.
- [5] NÖLLER, B., MARGRAF, M., SCHRÖTER, C., SCHULTZ, T. und FISCHER, I.: *Excited-state lifetime of propadienylidene, 1-C₃H₂*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(26):5353–5357, 2009.

Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden auf 7 Konferenzen in Vorträgen und auf Postern präsentiert.

Teil I

Einleitung

If you want to understand function, study structure.
Francis Crick (1916-2004), englischer Physiker und Biochemiker

Wir nutzen täglich Dinge, deren Struktur und Form auf eine bestimmte Funktion ausgerichtet sind. Der Aufbau von Maschinen wird mit dem Ziel einer effizienten Nutzung und Umwandlung von Energie optimiert. Solche Maschinen findet man auf vielen Größenskalen: Windkraftanlagen dienen der Energiegewinnung aus natürlichen Ressourcen, Motoren wandeln fossile Kraftstoffe in Bewegungsenergie um und mikroelektronische Bauteile kontrollieren den Stromfluss und ermöglichen den Bau von effizienten Computern.

In biologischen Systemen führte die Evolution zur Ausbildung effizienter Molekülmaschinen. Bereits auf molekularer Ebene findet man entsprechende Zusammenhänge zwischen der Struktur und der Funktion eines Biomoleküls. Die größte Gruppe von molekularen Maschinen bilden die Proteine, Ketten aus Molekülen, welche nach dem Baukastenprinzip aus 20 Aminosäurebausteinen aufgebaut sind. Je nach Sequenz der Aminosäuren werden Strukturen gebildet, die bestimmte biologische Funktionen erlauben. Proteine übernehmen in biologischen Systemen u.a. Transport- und Speicherfunktionen (z.B. Hämoglobin [1]), besitzen katalytische Eigenschaften (Enzyme [2]), führen regulierende Aufgaben aus (z.B. Hormone [3]) oder sind für die Signalübertragung in Zellen verantwortlich (z.B. Calcyphosin [4]). Auch die Arbeit der Biomassen ist mit einer Umverteilung von Energie verbunden, die auf molekularer Ebene mit einer strukturellen Umwandlung verknüpft sein kann.

Während man im makroskopischen Maßstab die Funktion von Maschinen mit bloßem Auge beobachten kann, ist die Beobachtung von Abläufen auf molekularen Zeit- und Größenskalen nur mit erheblichem experimentellen Aufwand möglich. Ein Verfahren, um molekulare Prozesse zeitaufgelöst zu untersuchen, wurde im Jahr 1967 von Manfred Eigen in seiner Nobelpreisrede beschrieben [5]. Im ersten Schritt wird eine molekulare Reaktion in einem wohldefinierten Zeitfenster gestartet, um im zweiten Schritt zeitverzögert ein Bild der ablaufenden Reaktionsdynamik zu erstellen. Mit kurzen Belichtungszeiten können so schnelle Reaktionen in ihrem Ablauf festgehalten werden.

Reaktionen auf molekularer Ebene können am einfachsten über optische Anregung gestartet werden. Die induzierten photochemischen Reaktionen lassen sich heutzutage bis in den Femtosekundenbereich ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) hinein beobachten. Um solche Beobachtungszeiten zu realisieren, stehen den Forschern seit dem Anfang der 80er Jahre des 20. Jahrhunderts Femtosekundenlaserimpulse mit einer Dauer von unter 30 fs zur Verfügung [6, 7].

Die kurze Beobachtungszeit in einer Messung erlaubt aufgrund der Heisenberg'schen Unschärferelation nur eine begrenzte Energieauflösung und verhindert so die präzise spektroskopische Analyse komplexer Biomoleküle [8]. Die Heisenberg'sche Unschärferelation beschränkt jedoch nicht die Energie- und Zeitauflösung in zwei separaten Experimenten. An reinen Proben können daher zwei unabhängige Experimente zur Aufklärung der Struktur und zur Aufklärung der photochemischen Dynamik durchgeführt werden. Dieser Ansatz erlaubt eine ausführliche Charakterisierung eines einzelnen Systems. In Molekülgemischen reicht die Aufklärung der Struktur und der photochemischen Dynamik in zwei separate Messungen nicht aus, um die spektroskopischen Daten zuzuordnen. Es bleibt unklar, welche dynamische Eigenschaft welchem molekularen Anteil zuzuordnen ist. Das Problem hierbei ist, dass die jeweiligen Messgrößen unabhängig voneinander bestimmt werden und die Informationen nicht verknüpft sind.

Zur eindeutigen Charakterisierung komplexer Biomoleküle sind große Mengen an spektroskopischen und spektrometrischen Daten notwendig. Eine Vielzahl an Proteinstrukturen wurde z.B. über Röntgenbeugung aufgeklärt und ist in einer Proteindatenbank (PDB) dokumentiert

[9]. Bis dato war man jedoch auf große kristalline Proteinproben beschränkt, da mit traditioneller Röntgenbeugung nur so ausreichend Statistik für die Analyse der Streubilder erzielt werden konnte. Mittlerweile stehen den Forschern neue brillante Röntgenstrahlungsquellen in Form von Elektronen-Synchrotrons und Freie-Elektronen-Lasern zur Verfügung, mit denen es möglich ist, nanokristalline Proteinstrukturen in einem kleinen Zeitfenster von unter 100 fs zu untersuchen [10, 11]. In Zukunft könnte diese Methodik bei dynamischer Strukturaufklärung in Proteinen an Großforschungsanlagen helfen.

Ein anderer Ansatz für die Charakterisierung komplexer biomolekularer Systeme ist die Erforschung der biomolekularen Bausteine und der relevanten Wechselwirkungen in den Baugruppen. Hierfür können weniger aufwendige experimentelle Aufbauten genutzt werden. Mit aussagekräftigen Experimenten und entsprechenden theoretischen Beschreibungen lassen sich Modelle entwickeln, die zum Verständnis der komplexeren Systeme beitragen. Solch ein Bottom-Up-Ansatz wird seit einiger Zeit am Max-Born-Institut von Thomas Schultz et al. für die Erforschung der Photochemie der Desoxyribonukleinsäure, kurz DNA, genutzt [12].

Anfang der 70er Jahre des letzten Jahrhunderts wurde die Struktur der DNA über Röntgenbeugung aufgeklärt [13]. Im Zentrum der Doppelstrangstruktur bilden die Basen Adenin, Cytosin, Guanin und Thymin Basenpaare aus, die über Wasserstoffbrücken miteinander verbunden sind. Die sequenzielle Anordnung der einzelnen Basenpaare verleiht der DNA ihre Formstabilität.

Die außergewöhnlich hohe Photostabilität der DNA, welche das Erbgut vor lichtinduzierten Schäden schützt, lässt sich mit zeitaufgelösten Femtosekundenexperimenten untersuchen. Der Bottom-Up-Ansatz zur Erforschung der photochemischen Reaktionen in den Bausteinen birgt jedoch experimentelle Schwierigkeiten. Für die einzelnen Basen wurden in Gasphasenexperimenten verschiedene mögliche Strukturen aufgezeigt, die z.B. in einem Molekularstrahl präsent sind [14, 15, 16]. Die Existenz verschiedener Strukturen erschwert die Untersuchungen an den biologisch relevanten Strukturen, da Signale überlagern. Speziell für Cytosin wurde in dieser Arbeit die Photochemie der drei stabilsten Tautomere untersucht. Eine Trennung der Strukturen über die selektive Anregung mit Photonen verschiedener Wellenlängen kann auch hier nur bedingt erfolgen (siehe Kapitel 2.7). Für eine Zuordnung spektroskopischer Daten zu einzelnen Isomeren und der Ableitung von Struktur-Funktionsbeziehungen bedarf es einer Verknüpfung der Informationen über Struktur und Photochemie jedes einzelnen Moleküls.

In dieser Arbeit wird ein neuer Ansatz für die korrelierte Messung von Struktur und Dynamik in der Femtosekunden-spektroskopie präsentiert. Mit modernen hochauflösenden Methoden der Rotationsspektroskopie ist man in der Lage selbst verschiedene Isomere zu unterscheiden [17], eine Grundvoraussetzung für die Analyse der spektroskopischen Daten der DNA-Bausteine. Die Beobachtung von ultraschnellen Reaktionsdynamiken mit Femtosekundenlaserimpulsen ist ebenfalls etabliert. Die Messgrößen der beiden Experimente müssen jedoch miteinander verknüpft werden, damit jede dynamische Eigenschaft der entsprechenden Struktur zugeordnet werden kann.

Genau dieser Ansatz wird mit der korrelierten Rotationsausrichtungsspektroskopie (engl.: correlated rotational alignment spectroscopy - kurz: CRASY) verfolgt, welche im Rahmen dieser Dissertation entwickelt wurde. Die Rotationsbewegung von Molekülen wird zu einem wohldefinierten Zeitpunkt gestartet und anschließend zeitverzögert, wie bei der Photographie, in einem Zeitfenster von wenigen Femtosekunden festgehalten. Die zeitliche Abfrage der Rotationsbewegung über einen Femtosekundenlaserimpuls ist gleichzeitig der erste Schritt einer Femtosekunden-Pump-Probe-Messung. Dadurch erfolgt eine serielle Durchführung von zwei unabhängigen Messungen, welche die spektroskopischen Informationen der Einzelmessungen

miteinander verknüpft. Ein rein optisches Gasphasenexperiment mit Femtosekundenlaserimpulsen erlaubt so die Beobachtung von Rotationsübergängen im molekularen Grundzustand mit einer Energieauflösung von unter $1\ \mu\text{eV}$ und ist damit in der Lage, aus den Molekülspektren strukturelle Informationen abzuleiten. Die korrelierte Messung von Observablen in diesem Experiment erlaubt nicht nur die Auflösung von Zeit und Energie über die Heisenberg'sche Unschärfe hinaus zu erhöhen, sondern koppelt gleichzeitig alle Observablen der zeitaufgelösten Femtosekundenspektroskopie an die strukturellen Informationen des molekularen Grundzustandes.

Zur Etablierung der korrelierten Rotationsausrichtungsspektroskopie wurden im Rahmen dieser Dissertation zunächst Experimente an kleinen Molekülen durchgeführt. Die untersuchte Auswahl repräsentiert hierbei verschiedene Molekülstrukturen: Schwefelkohlenstoff CS_2 ist ein linearsymmetrisches Molekül, dessen Isotopologe zum Teil asymmetrische lineare Strukturen zeigen, Iodmethan ist ein symmetrischer Kreisel und Butadien ist ein asymmetrischer Kreisel. Die Anwendung der neuen Technik auf größere Moleküle, wie die biomolekularen Bausteine, ist ebenfalls möglich sofern eine asymmetrische Polarisierbarkeit vorhanden ist, welche für die stimulierte Raman-Streuung benötigt wird. Als Ergebnis dieser Experimente werden strukturkorrelierte Massen- und Elektronenspektren von Schwefelkohlenstoff gezeigt, sowie massenselektive Raman-Rotationsspektren für Schwefelkohlenstoff- und Butadienisotopologe präsentiert.

Im Abschluss dieser Einleitung soll ein kurzer Überblick über die behandelten Themengebiete gegeben werden: Im Kapitel 1 wird auf die strukturellen Eigenschaften von Molekülen eingegangen. Dazu zählt neben der Isomerie, welche die strukturelle Vielfalt von Molekülen mit gleicher Summenformel beschreibt, auch die Beschreibung von Atombindungen, die zur Ausbildung der stabilen molekularen Strukturen führen. Viele Moleküle zeigen eine symmetrische Anordnung von Atomen. Die Symmetriefälle dieser Moleküle werden abschließend im Kapitel behandelt.

In dieser Arbeit wird Struktur unter Verwendung der Raman-Rotationsspektroskopie analysiert. Hierbei erfolgt die Anregung von Übergängen durch inelastische Lichtstreuung, ein Prozess, der im Jahr 1928 von C.V. Raman entdeckt wurde [18]. Im Kapitel 2 wird auf die traditionelle Raman-Spektroskopie (Kapitel 2.1) eingegangen, welche eine Identifizierung von Übergangsfrequenzen erlaubt. Rotationsübergangsfrequenzen werden wiederum zur Berechnung der molekularen Trägheitsmomente genutzt, in denen die strukturellen Informationen verschlüsselt sind. Die Charakterisierung von Molekülen über ihr Raman-Rotationsspektrum wird im Zusammenhang mit der Rotationsspektroskopie im Kapitel 2.2 behandelt.

Die Anregung von Rotationsübergängen mit ultrakurzen hochintensiven Laserimpulsen stimuliert die Streuung von Photonen (Kapitel 2.3). Das schmale Zeitfenster (verglichen mit der Rotationsperiode der Moleküle) führt zur Anregung einer kohärenten Rotationsbewegung der Moleküle. Die Quantisierung der Rotationszustände führt im Laufe der Zeit zu einer rephasierenden Ausrichtung von Molekülen, der sogenannten nichtadiabatischen oder auch impulsiven Ausrichtung (Kapitel 2.4). Diese Ausrichtung hängt von der Populationsverteilung im Grundzustand ab. Durch eine schmale Populationsverteilung, die in kalten Molekularstrahlen erzeugt werden kann (Kapitel 2.5), wird die Ausrichtung von Molekülen begünstigt.

Die Beobachtung der Rotationsbewegung erfolgt mittels optischer Anregung, der erste Schritt in der Femtosekunden-Pump-Probe-Spektroskopie. Die im Molekül fixierten Übergangsdipolelemente rotieren in gleicher Weise, wie die Moleküle selbst und beeinflussen so die Übergangswahrscheinlichkeiten für die Anregung resonanter elektronischer Zustände. Neben der Wahrscheinlichkeit nachfolgender Photoionisationsprozesse (Kapitel 2.6) werden alle

Observablen der Femtosekundenspektroskopie (Ionenmasse, Elektronenenergie, Fluoreszenz, Absorption) moduliert (Kapitel 2.7). Aus jedem modulierten Signal lassen sich über Fourieranalyse die Raman–Rotationsübergangsfrequenzen ermitteln, wodurch eine Korrelation der Messdaten und damit der Informationen erfolgt.

Im Kapitel 3 werden die zuvor diskutierten spektroskopischen Methoden in einem Experiment zusammengefasst (Kapitel 3.1). Die Modulation der Messsignale kann hierbei über die Betrachtung von Messwahrscheinlichkeiten verdeutlicht werden, welche in Kapitel 3.1.1 diskutiert wird. Mit diesem Verständnis kann bereits eine Eingliederung von CRASY in das spektroskopische Umfeld erfolgen (Kapitel 3.1.2).

Im Kapitel 3.2 wird der Aufbau der durchgeführten Experimente beschrieben. Erste experimentelle Untersuchungen erfolgten an Schwefelkohlenstoff, welches zuvor bereits Raman-induzierte Rotationsdynamiken zeigte (Kapitel 3.3) [19]. Mit diesem Experiment konnte eine Korrelation zwischen Massesignalen und Raman–Rotationsübergangsfrequenzen, sowie eine Korrelation zwischen Photoelektronenenergien und Raman–Rotationsübergangsfrequenzen erreicht werden. Aus den Daten lassen sich mit hoher Genauigkeit die Rotationskonstanten von 50% aller stabilen Schwefelkohlenstoffisotopologe aus einer Probe mit natürlichem Isotopenverhältnis ermitteln, sowie Fragmentationskanäle der häufigsten Isotopologe aufzeigen. Über die gemeinsame Information der Raman–Rotationsübergangsfrequenzen können zudem Massesignale mit Photoelektronenenergien korrelieren werden.

Abschließend zur Diskussion des Schwefelkohlenstoffs wird gezeigt, dass es mit einem rein optischen Aufbau gelingt, die spektroskopischen Molekülobservablen von Femtosekundenexperimenten mit hoch aufgelösten (62.5 MHz) Raman–Rotationsspektren zu verknüpfen (Kapitel 3.3.4). Mit dieser Auflösung kann eine Untersuchung der biomolekularen Bausteine der DNA und der Proteine erfolgen.

In Kapitel 3.4 wird CRASY bei der Untersuchung einer komplexeren Kohlenwasserstoffverbindung, dem Butadien, angewandt. Die Korrelation von Ionenmassen und Raman–Rotationsübergangsfrequenzen erlaubt auch hier die Identifizierung von Fragmentationskanälen. Zudem ist die beobachtete rephasierende Ausrichtung von Butadien das erste dynamische Ausrichteexperiment an einer Kohlenwasserstoffkette C_nH_m mit $n > 2$.

Im Ausblick werden die zukünftigen Möglichkeiten für den Einsatz von CRASY bei einer Vielzahl spektroskopischer Fragestellungen diskutiert. In diesem Zusammenhang wird auch auf die Grenzen dieser Methode eingegangen.

Teil II

Experimentelle Grundlagen

Kapitel 1

Molekülphysik

Der Begriff Molekülphysik bezeichnet den Grenzbereich zwischen Physik und Chemie und wird daher oft als „Physikalische Chemie“ bezeichnet. Ziel der Forschung auf diesem Gebiet ist die Untersuchung grundlegender Prozesse in Molekülen, sowie der Wechselwirkungen der Moleküle mit anderen Teilchen. Zu solchen Wechselwirkungen zählen in Gasphasenuntersuchungen, u.a. Stoßprozesse von Molekülen untereinander, Stoßprozesse mit geladenen Teilchen (z.B. Elektronen), aber auch die Wechselwirkung der Moleküle mit Photonen verschiedener Wellenlängen. Die Licht–Materie Wechselwirkung ist ein wesentlicher Bestandteil der Gasphasenspektroskopie, welche im Rahmen der vorgestellten Arbeit zur Erforschung von Molekülen dient.

Die Wechselwirkung zwischen Photonen und Molekülen hat zur Folge, dass zwischen den Systemen Energie übertragen wird. Dieser Energieübertrag löst im Molekül photochemische Prozesse aus, die zur Energiedissipation führen. Die innermolekularen Dynamiken lassen sich aufgrund ihrer Geschwindigkeit nur unter Verwendung von ultrakurzen Laserimpulsen sichtbar machen. Mithilfe der Femtosekunden–Pump–Probe–Spektroskopie (siehe Kapitel 2.7) werden diese Vorgänge gezielt untersucht. Die photochemischen Prozesse hängen jedoch, wie die Wechselwirkung an sich, von der Struktur der Moleküle ab, die allgemein über Abstände und Bindungswinkel von Atomen zueinander, sowie den Symmetrieeigenschaften eines Moleküls beschrieben wird.

Die Bedeutung der Molekülstruktur in der Spektroskopie lässt sich über eine einfache Betrachtung verdeutlichen. Im Fall zweiatomiger Moleküle liegt eine ausgezeichnete Achse im Molekül vor und eine lineare Anordnung der Atome ist die einzig mögliche Struktur. Die spektroskopischen Observablen lassen sich in diesen Fällen eindeutigen Molekülstrukturen zuordnen. Bei dreiatomigen Molekülen können bereits Moleküle in linearer und gewinkelter Form auftreten, wie z.B. Kohlenstoffdioxid CO_2 (linear) und Wasser H_2O (gewinkelt). Mit zunehmender Komplexität der Moleküle, d.h. steigender Anzahl an Atomen in einem Molekül, nimmt einhergehend die Anzahl der möglichen Strukturen sowie die Anzahl der Freiheitsgrade in einem Molekül zu. Strukturen können in ihrer Massenzahl und Summenformel identisch sein und trotzdem verschiedene Anordnungen von Atomen zeigen. Die Existenz mehrerer chemischer Verbindungen mit gleicher Summenformel und Massenzahl wird als Isomerie bezeichnet. Die Existenz dieser Isomere bei spektroskopischen Untersuchungen verhindert in vielen Fällen eine strukturelle Zuordnung spektroskopischer Daten.

Die angesprochene Isomerie führt zu einer Vielzahl offener Fragestellungen in der zeitaufgelösten Femtosekundenspektroskopie. Als Beispiel sei hier die Photochemie von Cytosin

genannt. Cytosin ist eine der vier Desoxyribonukleinsäure-Basen (DNA-Basen). Cytosin existiert in der Gasphase, speziell in kalten Molekularstrahlen¹, in drei Isomerstrukturen: keto Cytosin, keto-imino Cytosin und enol Cytosin [16]. Die biologisch relevante Struktur ist die keto Form, da diese mit dem Guanin eines der beiden sogenannten Watson-Crick Basenpaare bildet [13]. Zusammen mit dem Adenin-Thymin Basenpaar verleiht es der DNA die berühmte Doppelstrangstruktur. Im Verlauf dieser Arbeit werden zeitaufgelöste Untersuchungen zur Energiedissipation in den optisch angeregten Zuständen von Cytosin vorgestellt², bei denen eine Zuordnung der spektroskopischen Daten nur bedingt erfolgen kann [20]. Dieses Experiment und ähnliche Untersuchungen an anderen biologisch relevanten Molekülen bilden die Motivation, welche zur Entwicklung der korrelierten Rotationsausrichtungsspektroskopie (CRASY) geführt hat [21].

In diesem Kapitel werden grundlegende strukturelle Eigenschaften von Molekülen beschrieben, welche zum Verständnis der in dieser Arbeit vorgestellten spektroskopischen Methode, insbesondere den Messergebnissen, beitragen. Dazu wird zunächst die angesprochene Isomerie umrissen. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird in Abschnitt 1.2 auf die chemische Bindung eingegangen, die zur Ausbildung stabiler Molekülstrukturen führt. Anhand des Wasserstoffmoleküls wird der Formalismus zur Beschreibung von molekularen Zuständen angerissen. In der Born-Oppenheimer Näherung (siehe Exkurs auf Seite 26) lassen sich diese Zustände über die Linearkombination von Atomorbitalen beschreiben. Hierbei entstehen bindende und nicht bindende molekulare Zustände, welche einen strukturspezifischen Symmetriecharakter haben. Anhand der Symmetrie dieser Zustände lassen sich Vorhersagen treffen, inwiefern Dipolübergänge zwischen einzelnen Energieniveaus möglich sind.

Neben der Symmetrie der Zustände beeinflusst auch die Molekülsymmetrie, welche Zustände nach Pauli besetzt werden können und welche Übergänge möglich sind. Daher wird abschließend im Kapitel 1.3 die Molekülsymmetrie behandelt.

¹Eine Abhandlung über Molekularstrahlen ist im Kapitel 2.5 zu finden

²Die zeitaufgelösten Messungen an Cytosin werden im Kapitel 2.7 im Rahmen einer Einführung in die Femtosekunden-Pump-Probe-Spektroskopie vorgestellt.

1.1 Isomerie

Jede Struktur eines Moleküls mit gleicher Summenformel und Massenzahl stellt ein Isomer dar. Isomere werden in den zwei Hauptgruppen der *Strukturisomere* und der *Stereoisomere* klassifiziert. Ein Isomer, welches sich durch unterschiedliche Bindungspartner im Molekül auszeichnet, nennt man Strukturisomer. Hingegen bezeichnet ein Stereoisomer ein Molekül, welches eine andere räumliche Anordnung aufweist. Eine Übersicht über die zwei Hauptgruppen der Isomerie und einen Teil der Isomerieuntergruppen ist in Abbildung 1.1 gezeigt.

Strukturisomerie

Die Atome von Strukturisomeren gehen Bindungen mit verschiedenen Bindungspartnern ein. So ist zum Beispiel Cyanwasserstoff HCN von Summenformel und Massenzahl identisch mit Isocyanwasserstoff CNH. Hier wandert das Proton zum Nachbaratom. Beide Isomere liegen in einem Gleichgewicht vor, welches hin zum Cyanwasserstoff verschoben ist. Stehen Isomere in einem anteiligen Gleichgewicht, spricht man von **Tautomerie** (von gr. tautó = das Gleiche; gr. meros = der Anteil). Im häufigsten Fall wandert ein Proton im Molekül und lagert sich an anderer Stelle an. In diesem Fall spricht man von **Prototropie**. Im weiteren Verlauf der Dissertation wird im Zusammenhang mit Prototropie der Oberbegriff Tautomerie verwendet. Eine hohe Anzahl an Tautomeren existiert z.B. für die bereits erwähnte DNA-Base Cytosin. Die angesprochenen keto, keto-imino und enol Strukturen unterscheiden sich durch die Positionen der Wasserstoffatome (siehe Abbildung 1.1) und beeinflussen u.a. die photochemischen Eigenschaften der Moleküle.

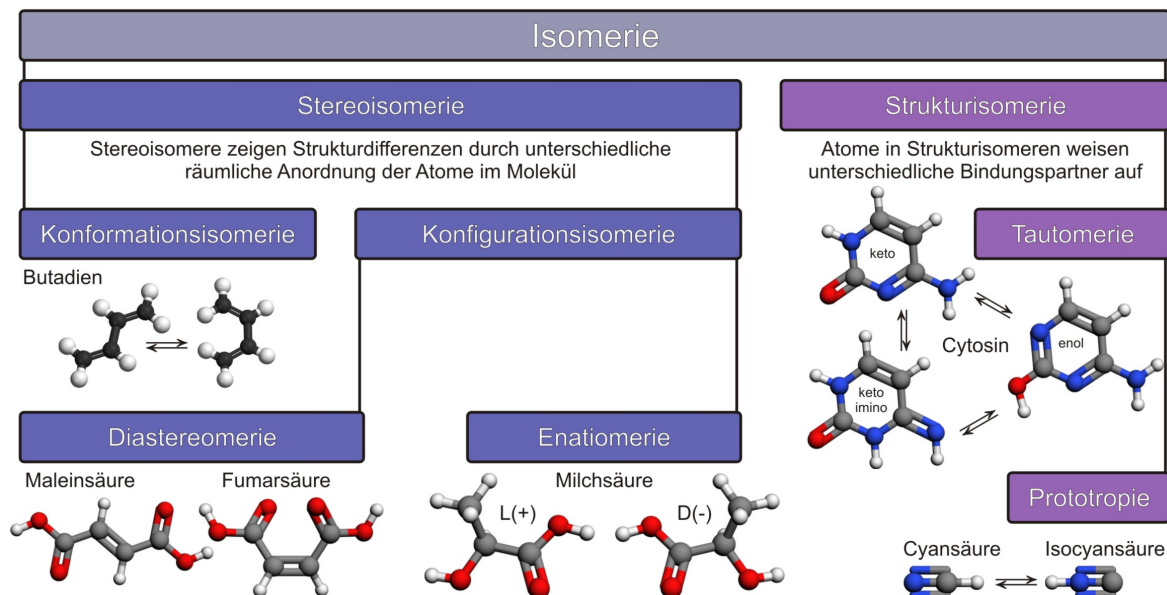


Abbildung 1.1 – Arten der Isomerie: Unterscheidbare Moleküle mit gleicher Summenformel und Massenzahl stellen Isomere dar. Man unterscheidet in die Hauptgruppen der Stereoisomere und der Strukturisomere. Stereoisomere sind Moleküle, die sich nur in ihrer räumlichen Anordnung unterscheiden. Strukturisomere zeichnen sich durch Atome mit unterschiedlichen Bindungspartnern im Molekül aus.

Stereoisomerie

Isomere mit gleichen chemischen Bindungen in unterschiedlichen räumlichen Anordnungen nennt man Stereoisomere. Dazu zählen auch die sogenannten Konformere, die sich durch einfache Drehung einer oder mehrerer Bindungen in einander überführen lassen. Ein Beispiel hierfür ist das Molekül 1,3-Butadien. Es besteht aus vier Kohlenstoffatomen, die durch zwei Doppelbindung und eine Einfachbindung verbunden sind. Die Einfachbindung zwischen dem zweiten und dem dritten Kohlenstoffatom bildet eine ausgezeichnete Achse im Molekül. Bei Drehung einer Doppelbindung um diese Achse lässt sich das *trans*-1,3-Butadien in das *cis*-1,3-Butadien überführen [22]. Zwischen beiden Molekülisomeren liegt ein Gleichgewicht vor.

Bei Untersuchungen an verschiedenen Isomeren, die in einem Gleichgewicht vorliegen, können deren spektroskopische Eigenschaften zu einer Überlagerung der jeweiligen Messgrößen führen, wie in Kapitel 2.7 an den zeitaufgelösten Messungen von Cytosin verdeutlicht wird. Damit stellt sich die Frage, welchen Einfluss allgemein die Struktur von Molekülen auf die Messgrößen der Gasphasenspektroskopie hat.

1.2 Quantentheorie der chemischen Bindung

Um diese Frage zu beantworten, ist es unerlässlich auf die chemische Bindung einzugehen. Betrachten wir zunächst den einfachsten Fall eines zweiatomigen Moleküls, den Wasserstoff H_2 . Zwischen beiden Wasserstoffatomen wirken verschiedene Kräfte, welche dafür sorgen, dass die Atome zum einen voneinander abgestoßen werden (repulsive Kräfte) und zum anderen zueinander hingezogen werden (attraktive Kräfte). Kommen sich die Atomkerne sehr nah, werden sich die positiven Kerne aufgrund ihrer Coulomb-Wechselwirkung abstoßen. Bei einem unendlichen Kernabstand werden die Atome keine Wechselwirkungskraft spüren. Wie also kommt es zur Bindung im Wasserstoffmolekül? Die logische Schlussfolgerung ist eine Bindung der Atome über gemeinsame Elektronen bei intermediären Kernabständen. Im Wasserstoffmolekül muss die elektronische Energie in Abhängigkeit des betrachteten Kernabstands daher ein Minimum aufzeigen und einen bindenden Zustand formen. Um dies zu erklären, bedarf es einer Einführung in die *Quantentheorie der chemischen Bindung*.

Das Wasserstoffion H_2^+

Um uns die Betrachtung zu vereinfachen, beschränken wir uns zunächst auf das Wasserstoffion. Das H_2^+ -Ion ist ein Ein-Elektronensystem, welches aus zwei Protonenkernen und einem Elektron besteht. Elektronen besitzen eine deutlich geringere Masse m_e im Vergleich zum Atomkern, während die Kräfte, denen Elektronen und Kerne ausgesetzt sind, eine vergleichbare Stärke aufweisen. Daraus lässt sich für die Kerne auf eine deutlich geringere Bewegungsenergie schließen. Die Energien E_e , die ein Elektron im Potential mehrere Kerne besitzt, lässt sich so sinnvoll abschätzen. Nehmen wir einen typischen Kernabstand a im Molekül an, so können wir aufgrund der Unschärferelation behaupten, dass der Impuls des Elektrons in der Größenordnung \hbar/a liegt. Damit lassen sich die elektronischen Energien E_{e^-} abschätzen:

$$E_{e^-} \approx \frac{\hbar^2}{m_e a^2} \quad . \quad (1.2.1)$$

Typische Kernabstände liegen in der Größenordnung \AA , woraus sich Elektronenenergien von einigen Elektronenvolt ergeben. Die Bindungsenergien der Elektronen liegen folglich in der gleichen Größenordnung, wie die der isolierten Atome. In gleichem Umfang lassen sich Aussagen über die Bewegungsenergien der Kerne treffen. Dies beinhaltet die Translationsbewegung, Schwingungen und die Rotation der Moleküle. In Folge der Einführung eines Masseschwerpunktes kann die Translation auf die Bewegung des Schwerpunktes als „freies Teilchen“ reduziert werden, wodurch diese Bewegung von der Schwingung und der Rotation der Kerne separiert wird. Jetzt lassen sich Rotation und Schwingung getrennt von der Translationsbewegung abschätzen. Die Kräfte zwischen Kern und Elektron, sowie zwischen den beiden Kernen werden durch die Coulomb'schen Wechselwirkungen dominiert und liegen damit in der gleichen Größenordnung. Setzt man zudem voraus, dass die wirkenden Kräfte harmonisch sind, lassen sich die Vibrationsenergien E_ν in sinnvoller Weise abschätzen:

$$E_\nu \approx \hbar\omega = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (1.2.2)$$

k bezeichnet die Kraftkonstante, analog zur Federkonstante in der klassischen Physik und μ die reduzierte Masse. Die Energie der Kernbewegung lässt sich folglich in Relation zu den elektronischen Energien setzen und man erhält als Näherung:

$$E_\nu \approx E_e \sqrt{\frac{m_e}{M_N}}. \quad (1.2.3)$$

Wir wissen, dass die Masse eines Protons die Elektronenmasse um drei Größenordnungen übersteigt. Damit liegt für Moleküle der Masse M_N ein typisches Verhältnis m_e/M_N im Bereich zwischen 10^{-3} und 10^{-5} . Die Vibrationsenergien sind folglich etwa 100 mal kleiner als die elektronischen Energien und liegen im Bereich 100 meV. Betrachtet man ein Molekül mit zwei gleich schweren Kernen, die den Abstand a zueinander haben, dann ist das Trägheitsmoment I für die Rotationsbewegung eines Moleküls $I = M_N a^2/2$. Für die Rotationsenergie E_{rot} eines solchen Moleküls ergibt sich unter Verwendung von Gleichung 1.2.1

$$E_{rot} \approx \frac{\hbar^2}{2I} \approx \frac{m_e}{M_N} E_e, \quad (1.2.4)$$

womit die Energien der Rotationsbewegung im Bereich meV liegen. Bei Messungen an Molekülen wird man demnach elektronische Zustände im Bereich von $10^4 \text{ cm}^{-1} - 10^6 \text{ cm}^{-1}$ finden, Vibrationszustände liegen im Infrarotbereich bei $10^2 \text{ cm}^{-1} - 10^4 \text{ cm}^{-1}$ und Rotationslinien findet man im Mikrowellenbereich zwischen $10^0 \text{ cm}^{-1} - 10^2 \text{ cm}^{-1}$. Zusammenfassend heißt das, dass die Bewegung der Kerne aufgrund ihrer deutlich schwereren Masse als langsam im Vergleich zur Bewegung der Elektronen angesehen werden kann. Beide Bewegung lassen sich somit separat behandelt. Für jeden Kernabstand findet man eine entsprechende Ladungsverteilungen der Elektronen. Dies ist die grundlegende Näherung, mit der sich der mathematische Formalismus für die Bindungen in einem Molekül herleiten lässt. In der Quantenmechanik spricht man von der *Born–Oppenheimer Näherung* nach den Entwicklern Max Born und J. Robert Oppenheimer.

Exkurs: Die Born–Oppenheimer Näherung^a

Aufgrund der großen Energieunterschiede von Kern- und Elektronenbewegung kann man diese separat behandeln. Diese Vorgehensweise wurde erstmals im Jahr 1927 in den *Annalen der Physik* veröffentlicht [26]. Betrachtet wird zunächst ein zweiatomiges Molekül mit den Kernen A und B, die jeweils eine Masse M_A und M_B besitzen. Weiterhin wird eine Anzahl n an Elektronen betrachtet, die vom Massenschwerpunkt O der Kerne einen Abstand \mathbf{r}_i haben. Dementsprechend beschreiben wir die Position der Kerne bezüglich des Massenschwerpunktes mit \mathbf{R}_A und \mathbf{R}_B , sodass sich ein Kernabstand $\mathbf{R} = \mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A$ ergibt. Vernachlässigt man die Spinwechselwirkung ergibt sich für dieses System die folgende zeitunabhängige Schrödinger Gleichung:

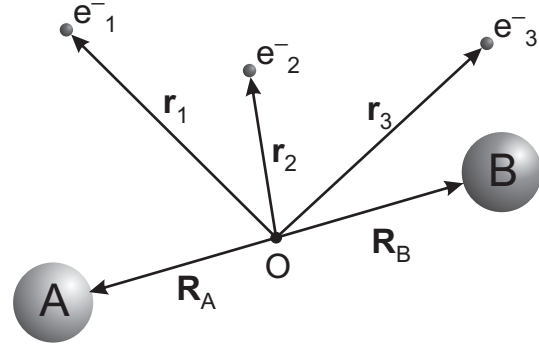


Abbildung 1.2 – Definition des Koordinatensystems: Die Ortsvektoren \mathbf{r}_i , \mathbf{R}_A und \mathbf{R}_B geben die Positionen der Elektronen bzw. der Kerne bezüglich des Koordinatenursprungs O an.

$$[T_N + T_{e^-} + V] \psi(\mathbf{R}; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = E \psi(\mathbf{R}; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (\text{E 1.1})$$

T_N ist der Operator für die kinetische Energie der Kerne, T_{e^-} entsprechend der Operator für die kinetische Energie der Elektronen. V gibt die potentielle Gesamtenergie des Systems an. Weiterhin gelten für T_N und T_{e^-} die bekannten quantenmechanischen Formulierungen:

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2, \quad T_{e^-} = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 \right). \quad (\text{E 1.2})$$

In (E 1.2) bezeichnet μ die reduzierte Masse, die sich über $\mu = M_A M_B / (M_A + M_B)$ berechnet. Die potentielle Gesamtenergie V setzt sich aus den einzelnen Anteilen der Coulomb–Wechselwirkungen zwischen den Ladungsträgern zusammen. Die Kernladungszahlen werden mit Z_A und Z_B bezeichnet.

$$V(\mathbf{R}; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = -\sum_{i=1}^n \left(\frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \right) - \sum_{i=1}^n \left(\frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_B|} \right) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i>j}}^n \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) + \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot \mathbf{R}} \quad (\text{E 1.3})$$

Betrachten wir jetzt einmal die zeitunabhängige Schrödingergleichung für die Elektronen, die sich im Feld der Kerne bewegen. In diesem Fall nehmen wir eine fixe Position der Kerne mit Abstand \mathbf{R}_A und \mathbf{R}_B an. Die Gleichung (E 1.1) vereinfacht sich damit zu:

$$[T_{e^-} + V] \varphi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = E_q(\mathbf{R}) \varphi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n). \quad (\text{E 1.4})$$

Im Allgemeinen spricht man von der elektronischen Wellengleichung. Die elektronischen Wellenfunktionen φ_q und ihre Eigenwerte E_q hängen von der jeweiligen Schwerpunktskoordinate \mathbf{R} ab. Für jedes \mathbf{R} lässt sich ein vollständiger Satz orthonormaler Wellenfunktionen finden, sodass

$$\int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_n \varphi_q^*(\mathbf{R}; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \varphi_p(\mathbf{R}; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \delta_{qp} . \quad (\text{E } 1.5)$$

Da der Satz der Wellenfunktionen φ_q vollständig ist, lässt sich die Gesamtwellenfunktion $\psi(\mathbf{R}; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ erweitern:

$$\psi(\mathbf{R}; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \sum_q \chi_q(\mathbf{R}) \varphi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) . \quad (\text{E } 1.6)$$

Die Erweiterungskoeffizienten $\chi_q(\mathbf{R})$ sind die sogenannten Kernwellenfunktionen, welche die Bewegung der Kerne beschreiben, solange sich das elektronische System im Zustand q befindet. Gleichungen für $\chi_q(\mathbf{R})$ lassen sich herleiten, indem man (E 1.6) in die Schrödingergleichung (E 1.1) einsetzt, welche dann die Form

$$\sum_q [T_N + T_{e^-} + V - E] \chi_q(\mathbf{R}) \varphi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = 0 \quad (\text{E } 1.7)$$

erhält. Bei Projektion der Gleichung auf einen Untersatz der elektronischen Wellenfunktionen $\varphi_s(\mathbf{R}; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ reduziert sich die Gleichung unter Verwendung der Orthonormalitätsbedingung und Gleichung (E 1.4) zu

$$\sum_q \left[\int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_n \varphi_s^* T_N \varphi_q \chi_q(\mathbf{R}) \right] + [E_s(\mathbf{R}) - E] \chi_q(\mathbf{R}) = 0 . \quad (\text{E } 1.8)$$

Beide Wellenfunktionen φ_q und χ_q weisen eine Abhängigkeit von \mathbf{R} auf. Demnach bleibt zu zeigen, wie der Operator T_N auf das Produkt dieser Wellenfunktionen wirkt.

$$T_N (\varphi_q \chi_q) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\chi_q (\nabla_{\mathbf{R}}^2 \varphi_q) + 2 (\nabla_{\mathbf{R}} \chi_q \cdot \nabla_{\mathbf{R}} \varphi_q) + \varphi_q (\nabla_{\mathbf{R}}^2 \chi_q) \right] \quad (\text{E } 1.9)$$

Die Born–Oppenheimer Näherung besteht darin, den Term $|\nabla_{\mathbf{R}} \varphi_q|$ gegenüber dem Term $|\nabla_{\mathbf{R}} \chi_q|$ zu vernachlässigen, solange sich die Werte von R um den Gleichgewichtsabstand R_0 bewegen. Dies entkoppelt die Gleichungen E 1.8, sodass χ_s der Kernwellengleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + E_s(\mathbf{R}) - E \right] \chi_s(\mathbf{R}) = 0 \quad (\text{E } 1.10)$$

genügt. Die Gültigkeit der Näherung kann überprüft werden, sobald die elektronischen Wellenfunktionen φ_q bekannt sind. So zeigt sich, dass die vernachlässigten Terme für viele strukturellen Fragestellungen in Bezug auf den Grundzustand der Moleküle keine Bedeutung haben. In angeregten elektronischen Zuständen ist die Born–Oppenheimer Näherung nur bedingt sinnvoll.

^aDieser Exkurs wurde mit Hilfe der Bücher „Physics of Atoms and Molecules“ [23], „Atom- und Quantenphysik“ [24] sowie „Atome, Moleküle und Optische Physik“ [25] angefertigt.

Zurück zur Betrachtung des Wasserstoffions: Das Elektron hat zum Schwerpunkt der beiden Kerne (Protonen) einen Abstandsvektor \mathbf{r} . Die Kerne haben zueinander einen Abstand R mit dem Abstandsvektor \mathbf{R} . Der Vektor $\mathbf{r}_A = \mathbf{r} + \mathbf{R}/2$ bezeichnet den Abstandsvektor des Elektrons zum Kern A, entsprechend ist der Abstandsvektor zum Kern B definiert über $\mathbf{r}_B = \mathbf{r} - \mathbf{R}/2$. Sind beide Kerne unendlich voneinander entfernt, so ist das Elektron entweder an dem einen oder anderem Kern lokalisiert. Die Wellenfunktion des Systems entsprechen dann denen des Wasserstoffgrundzustandes φ_A und φ_B , je nach Lokalisierung des Elektrons an Kern A bzw. Kern B.

$$\underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m_{e^-}}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A}\right)}_{H_A} \varphi_a(r_A) = E_A^0 \varphi_A(r_A) \quad (1.2.5)$$

Gleiches gilt für φ_B . Demnach sind auch die Lösungen der Schrödingergleichung identisch:

$$E_A^0 = E_B^0 = E^0 . \quad (1.2.6)$$

Was passiert, wenn sich die Kerne jetzt einander nähern? Aufgrund der Symmetrie des Problems betrachten wir ein Elektron, welches am Kern A lokalisiert ist. Dieses wird ein zusätzliches Potential des Kerns B spüren. Des Weiteren werden sich die Kerne aufgrund der gleichen Ladungen abstoßen, sodass ein zusätzlicher Energiebetrag $e^2/(4\pi\epsilon_0 R)$ hinzukommt. Dieser Energiebetrag beeinflusst jedoch nicht die elektronischen Energien sondern resultiert lediglich in eine Verschiebung der Energieeigenwerte E , die sich aus der jetzt zu betrachtenden Schrödingergleichung für das Elektron im Potential der beiden Protonen ergibt.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_{e^-}}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B}\right) \psi(r_A, r_B) = E\psi(r_A, r_B) \quad (1.2.7)$$

Die Wellenfunktion ψ und die Energieeigenwerte E sind zu bestimmen. Wie bereits im vorangegangenen Text beschrieben wurde, sind vor der Annäherung der Kerne die Wellenfunktionen des Wasserstoffgrundzustandes Lösung der Schrödingergleichung. Nimmt der Abstand der Kerne ab, werden sich die Wellenfunktionen überlappen und damit beeinflussen. Daher ist es sinnvoll, als Lösungsansatz für Gleichung (1.2.7) eine Linearkombination der beiden Wellenfunktionen anzunehmen:

$$\psi(r_A, r_B) = k_1 \varphi_A(r_A) + k_2 \varphi_B(r_B) , \quad (1.2.8)$$

wobei die Koeffizienten k_1 und k_2 zu bestimmen sind. Dazu betrachten wir jetzt die Normierungsbedingung für die Wellenfunktion, die für eine reelle Lösung der Schrödingergleichung gelten muss:

$$\int \psi(r_A, r_B)^* \psi(r_A, r_B) dV = \int \psi^* \psi dV = \int |\psi|^2 dV = 1 . \quad (1.2.9)$$

Die Wellenfunktionen φ_A und φ_B sind reelle Funktionen, wie es bei den Grundzustandswellenfunktionen des Wasserstoffs der Fall ist, daher gilt auch $\psi^* = \psi$. Somit wird die Gleichung (1.2.9) zu

$$\begin{aligned} \int |\psi|^2 dV &= k_1^2 \int |\varphi_A|^2 dV + k_2^2 \int |\varphi_B|^2 dV + 2k_1 k_2 \underbrace{\int \varphi_A \varphi_B dV}_{S_{AB}} \\ &= k_1^2 + k_2^2 + 2k_1 k_2 S_{AB} . \end{aligned} \quad (1.2.10)$$

Das Integral S_{AB} beinhaltet ein Produkt von Wellenfunktionen, was einer Überlagerung an Zuständen gleichzusetzen ist. Demnach ist S_{AB} ein Integral, welches das Überlappen der beiden Wellenfunktionen beschreibt und daher auch als Überlappungs- bzw. Austauschintegral bezeichnet wird. Aufgrund der Symmetrie des Wasserstoffions lässt sich jetzt argumentieren, dass $|k_1|^2 = |k_2|^2$ gelten muss. Die Koeffizienten sind demnach $k_1 = \pm k_2 = k$, womit sich jetzt als Lösung des Problems die folgenden zwei Wellenfunktionen ergeben:

$$\psi_{g,u} = k_{g,u} (\varphi_A \pm \varphi_B) \quad \text{mit} \quad k_{g,u} = \frac{1}{\sqrt{2 \pm 2S_{AB}}} , \quad (1.2.11)$$

Die Indizes g, u indizieren jeweils eine gerade bzw. ungerade Wellenfunktion in Bezug auf die Spiegelung am Schwerpunkt des Moleküls. Jetzt lassen sich quantenmechanisch die Erwartungswerte der Energien berechnen:

$$\begin{aligned} E_{g,u} &= \int \psi_{g,u} \hat{H} \psi_{g,u} dV = 2k_{g,u}^2 \overbrace{\left(\int \varphi_A \hat{H} \varphi_A dV \pm \int \varphi_A \hat{H} \varphi_B dV \right)}^{H_{AA} \pm H_{AB}} \\ &= \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S_{AB}} , \end{aligned} \quad (1.2.12)$$

wobei aus Symmetriegründen $H_{AA} = H_{BB}$ und $H_{AB} = H_{BA}$ gilt. Die Wellenfunktionen φ_A und φ_B wurden bereits den Grundzuständen des Wasserstoffatoms zugeordnet, dementsprechend ist $\varphi_{A,B} = \varphi_{1s}$. Die daraus resultierenden Integrale lassen sich explizit berechnen, wobei hier lediglich die Lösungen in atomaren Einheiten angegeben werden sollen. Die ausführliche Lösung der Integrale kann man unter anderem in Quelle [23] finden:

$$H_{AA}(R) = E_{1s} + \left(\frac{1}{R} + 1 \right) e^{-2R} \quad (1.2.13)$$

$$H_{AB}(R) = \left(E_{1s} + \frac{1}{R} \right) S_{AB} - (1 + R) e^{-R} \quad (1.2.14)$$

$$S_{AB}(R) = \left(1 + R + \frac{1}{3} R^2 \right) e^{-R} . \quad (1.2.15)$$

Ersetzt man in Gleichung (1.2.12) die entsprechenden Terme, ergibt sich für die Energien (in atomaren Einheiten) in Abhängigkeit des Parameters R :

$$E_{g,u}(R) = E_{1s} + \frac{1}{R} \cdot \frac{(1 + R) e^{-2R} \pm \left(1 - \frac{2}{3} R^2 \right) e^{-R}}{1 \pm \left(1 + R + \frac{1}{3} R^2 \right) e^{-R}} . \quad (1.2.16)$$

Beide Energien sind in Abbildung 1.3 über den Kernabstand aufgetragen. Die Energiekurve $E_g(R)$ zeigt ein Minimum bei R_0 . Die Energie des Wasserstoffgrundzustandes E_{1s} wird abgesenkt, wodurch ein bindender Zustand entsteht. Die Energiekurve des ungeraden Zustandes ψ_u mit den Energien $E_u(R)$ wird hingegen in der Energie angehoben. Damit gehen je nach Zustand des Elektrons die beiden Kerne eine Bindung ein oder stoßen sich im anderen Fall

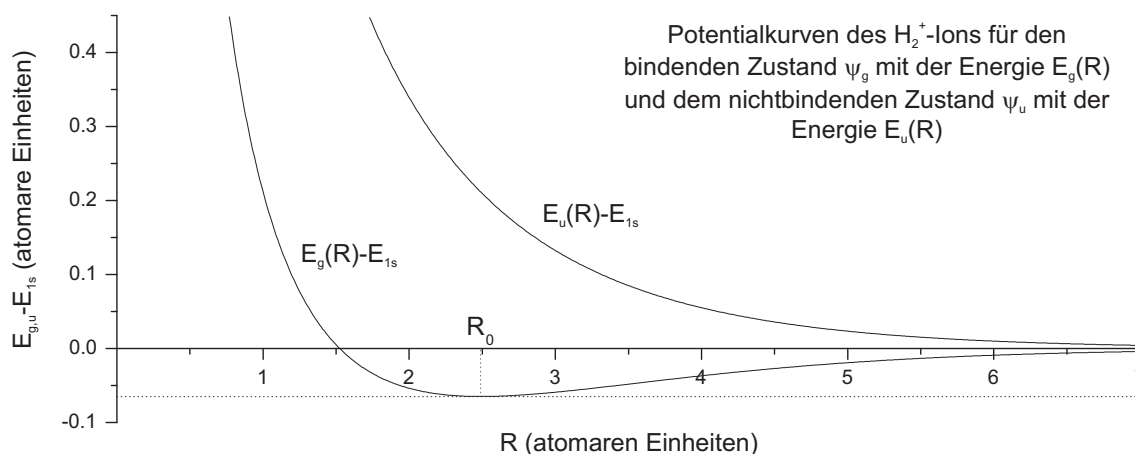


Abbildung 1.3 – Potentialkurven des Wasserstoffs H_2^+ : Der gerade Zustand des Wasserstoffions weist ein Potentialminimum auf und ist daher bindend. Der ungerade Zustand hingegen ist rein dissoziativ und führt bei Besetzung zur Fragmentation des Molekülions.

ab. Eine andere Sichtweise auf dieses Problem liefert die direkte Betrachtung der Wellenfunktion $\psi_{g,u} = k_{g,u} (\varphi_A \pm \varphi_B)$ mit $\varphi_{A,B} = \varphi_{1s}$. Aus der Atomphysik sind die elektronischen Wellenfunktionen des Wasserstoffgrundzustandes bekannt und wir betrachten für diese Herangehensweise einmal nur die Abhängigkeiten dieser vom Abstand zum Kern A und Kern B:

$$\varphi_A \propto e^{-|r - \frac{R}{2}|} \quad (1.2.17)$$

$$\varphi_B \propto e^{-|r + \frac{R}{2}|} \quad (1.2.18)$$

Trägt man die Abhängigkeiten über die Kernverbindungsachse auf, so erhält man die in Abbildung 1.4 (A) dargestellten Wellenfunktionen φ_A und φ_B . Bildet man dementsprechend die Linearkombination der beiden, erhält man die Wellenfunktionen $\psi_{g,u}$ als Gesamtwellenfunktion des Wasserstoffions. Beim Betrachten der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $|\psi_{g,u}|^2$, welche in Abbildung 1.4 (B) dargestellt sind, sieht man bei der geraden Wellenfunktion ψ_g eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen beiden Kernen. Die ungerade Wellenfunktion ψ_u zeigt hingegen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die zwischen beiden Kernen gegen null geht. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass nur durch die geraden Wellenfunktion ein bindender Zustand vorliegt, welcher dem Wasserstoffion Stabilität verleiht. Man spricht daher von einem bindenden Zustand für ψ_g und einem nicht bindenden oder auch dissoziativem Zustand im Zusammenhang mit der ungeraden Wellenfunktion ψ_u .

Die für das Wasserstoffion beschriebene Vorgehensweise ist auch für größere Systeme der Weg um Bindungen in Molekülen zu beschreiben. Der Ansatz der Linearkombination von Atomorbitalen spielt eine wichtige Rolle in der Berechnung und Beschreibung von Zuständen. Für diese Herangehensweise wird daher auch die kurze Bezeichnung *LCAO-Methode* (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) benutzt.

Zusammenfassend bilden Linearkombinationen von Wellenfunktionen separierter Atome die molekularen Wellenfunktionen, welche bindende und nicht bindende elektronische Zustände im Molekül beschreiben. Inwiefern optische Übergänge zwischen den einzelnen Energieniveaus erlaubt sind, wird durch verschiedene Auswahlregeln bestimmt. Diese Auswahlregeln werden

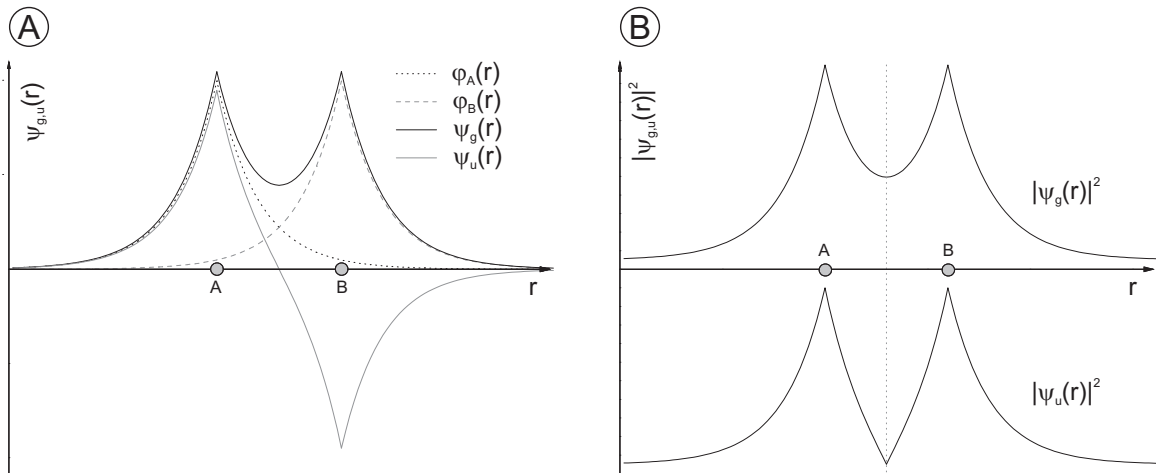


Abbildung 1.4 – Wellenfunktionen und Aufenthaltswahrscheinlichkeit des H_2^+ : Die Abbildung zeigt die Wellenfunktionen $\psi_{g,u}$, die aus der Linearkombination der Wasserstoffgrundzustände von Kern A (φ_A) bzw. Kern B (φ_B) entstehen (A), sowie die aus diesen Funktionen ermittelten Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $|\psi_{g,u}|^2$ (B) im Wasserstoffion H_2^+ .

über die Symmetrie der einzelnen Zustände sowie der Symmetrie der Moleküle an sich festgelegt. Aus spektroskopischer Sicht ist es daher hilfreich, wenn bestimmte Symmetrioperationen eingeführt werden, die auf die jeweiligen Molekülsymmetrien anwendbar sind.

1.3 Molekülsymmetrien

Um speziell Vorhersagen über erlaubte und verbotene Übergänge in der Spektroskopie zu treffen, hilft es Symmetrieeigenschaften von Molekülen zu berücksichtigen. Hierbei findet die aus der Mathematik bekannte Gruppentheorie ihre Anwendung. Dazu werden zunächst Symmetrieeoperationen eingeführt, mit denen ein Molekül durch lineare Transformationen in eine äquivalente (deckungsgleiche) Geometrie überführt werden kann.

Man unterscheidet hierbei mehrere Operationen. Die einfachste von ihnen ist die *Identität*, im folgenden mit E bezeichnet. Sie bildet die Geometrie des Moleküls unter Drehung um 360° auf sich selbst ab. Demnach besitzen alle Moleküle diese Form der Symmetrie. Diese Symmetrieeoperation wird aus mathematischen Gründen eingeführt, da die sequentielle Anwendung anderer Symmetrieeoperationen zur Identität führen kann, wie z.B. die *Spiegelung an einer Ebene*. Die Symmetrieeoperation einer Ebenenspiegelung wird in der Literatur mit σ bezeichnet. Findet eine Spiegelung an einer Ebene senkrecht zur Achse der höchsten Symmetrie statt, wird die Ebene mit σ_h indiziert, im Falle der Spiegelung an einer Ebene, welche die Symmetrieachse enthält wird die Symmetrieeoperation als σ_v bezeichnet. Ein Beispiel sind Moleküle der Form Y-X-Y, z.B. CS_2 oder H_2O (siehe Abbildung 1.5). Besitzen die Atome Y den gleichen Abstand zu X, so befindet sich im Schwerpunkt des Moleküls senkrecht zur Y-Y-Verbindungsachse eine Spiegelebene. Alle Atome außerhalb dieser Ebene werden bei Reflexion auf identische Atome abgebildet. Hierbei hat der Bindungswinkel $\angle(\text{Y-X-Y})$ keinen Einfluss, die Spiegelebene bleibt erhalten. Eine Symmetrieeoperation, die in solch einem Fall nicht erhalten bleibt ist die *Inversion* i , die eine Spiegelung des Moleküls am Schwerpunkt beschreibt. Zieht man eine Linie durch das Zentrum des Moleküls, so findet man in gleichem Abstand auf der entgegengesetzten Seite ein identisches Atom. Bei linearen Molekülen der Form Y-X-Y (CS_2) ist dies der Fall. Ändert sich der Bindungswinkel (H_2O), wird diese Symmetrie gebrochen. Anhand von Molekülen mit Y-X-Y Struktur lässt sich eine weitere Symmetrieeoperation beschreiben, die Rotationssymmetrie um eine molekulare Achse. Eine solche Achse wird als *n-zählige Drehachse* bezeichnet und mit dem Operatorsymbol C_n gekennzeichnet. Eine Rotation um $360^\circ/n$ resultiert in eine identische Geometrie des Moleküls. Ein lineares Molekül mit Inversionszentrum besitzt damit eine C_2 Symmetrieachse und eine C_∞ Symmetrieachse. Kann das Molekül im Zuge der C_n Symmetrieeoperation gleichzeitig an einer Ebene senkrecht zur Symmetrieachse gespiegelt werden, wird die Symmetrieeoperation mit S_n bezeichnet. Im Falle der bereits betrachteten linearen Y-X-Y Struktur liegt demnach eine S_2 Symmetrie vor, sodass bei Anwendung der C_2 Operation und Spiegelung σ_h an der Ebene eine identische Geometrie des Moleküls gebildet wird.

Moleküle lassen sich je nach Symmetrie in sogenannten *Punktgruppen* untergliedern. Punktgruppen stellen eine Kombination von Symmetrieeoperationen dar, die mindestens einen Punkt im Molekül unverändert lassen. Gruppen niedriger Symmetrie sind die C_1 Punktgruppe, in welcher sich Moleküle ohne Symmetrie, die C_i Punktgruppe, in welcher sich Moleküle mit Inversionszentrum und die C_s Punktgruppe, in welcher sich Moleküle mit ausschließlich einer Spiegelebene σ einordnen lassen. Besitzt ein Molekül neben der Identitätssymmetrie ausschließlich eine n-fach Symmetrieachse, so wird es der Punktgruppe C_n zugeordnet, die auch als Drehgruppe bezeichnet wird. Kann ein Molekül bei Rotation um $2\pi/n$ sowie anschließender Spiegelung an einer Ebene senkrecht zur Rotationsachse in die identische Struktur überführt werden, so wird dieses Molekül der Punktgruppe C_{nh} zugeordnet. Ein Molekül der Punktgruppe C_{nv} kann dementsprechend durch Rotation um $2\pi/n$ und Spiegelung an einer Ebene parallel zur Rotationsachse in die identische Struktur überführt werden. Ein Beispiel ist das Chlormethan

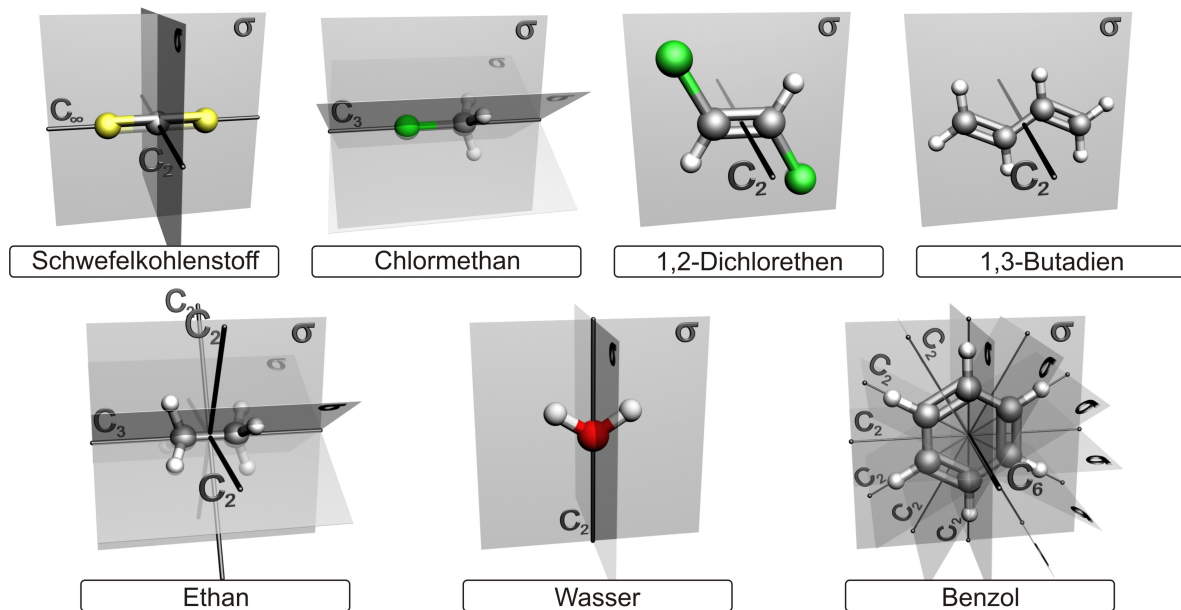


Abbildung 1.5 – Symmetrien in mehratomigen Molekülen: Die Abbildung zeigt mehrere Beispiele, anhand derer die Symmetrien in Molekülen veranschaulicht werden. Zu den Symmetrieoperationen zählen z.B. die Drehung um ausgezeichnete Molekülachsen (C_p), die Spiegelung an Ebenen im Molekül (σ) oder auch die Inversion am Molekülzentrum. Das Schwefelkohlenstoffmolekül weist z.B. eine lineare Struktur auf und besitzt daher eine C_{∞} -Achse. Jede beliebige Drehung um diese Achse resultiert in eine identische molekulare Struktur. Jede Ebene, welche die Symmetrieachse beinhaltet, ist gleichzeitig eine Spiegelebene (σ) im Molekül. Im Zentrum befindet sich ein Kohlenstoffatom, welches im Schwerpunkt sitzt. Dieser bildet gleichzeitig das Inversionszentrum (i) des Moleküls. Aufgrund der genannten Symmetrieoperationen wird der Schwefelkohlenstoff in die Punktgruppe $D_{\infty h}$ eingeordnet. In den Molekülen 1,2-Dichlorethen und 1,3-Butadien spannen die Moleküle eine Spiegelebene auf. Senkrecht zu dieser befindet sich im Schwerpunkt der Moleküle C_2 -Symmetrieachsen. Eine Rotation der Moleküle um 180° resultiert in einer deckungsgleichen Struktur. Gleichzeitig bilden die Schwerpunkte der Moleküle Inversionszentren. Beide Moleküle werden daher der Punktgruppe C_{2h} zugeordnet. Gleiche Betrachtungen führen zur Einordnung des Chlormethan-Moleküls in die Punktgruppe C_{3v} , Ethan wird der Punktgruppe D_{3h} zugeordnet, Wasser der Punktgruppe C_{2v} und Benzol der Punktgruppe D_{6h} .

Molekül (siehe Abbildung 1.5). Spezielle Punktgruppen, die zu diesen Punktgruppen zählen sind $C_{\infty v}$ und $D_{\infty h}$. In diesen lassen sich lineare Moleküle ohne Inversionszentrum ($C_{\infty v}$) und mit Inversionszentrum ($D_{\infty h}$) klassifizieren. Als Beispiel für diese Punktgruppen lässt sich das Schwefelkohlenstoffmolekül anführen. CS_2 besitzt in seiner isotopenhäufigsten Form ein Inversionszentrum. Damit lässt es sich der Punktgruppe $D_{\infty h}$ zuordnen. Beim Ersetzen eines Schwefelatoms durch ein schwereres Isotop, wird die Inversionssymmetrie gebrochen. Damit wird dieses Isotopolog der $C_{\infty v}$ Punktgruppe zugeordnet. Zur Drehspiegelgruppe S_n zählen Moleküle auf welche die Symmetrieoperation S_n angewandt werden kann. Hierbei entspricht eine Drehspiegelgruppe mit ungeradem n einer Drehgruppe C_{nh} . Daher bilden nur die Punktgruppen mit geradem n eine eigenständige Drehspiegelgruppe. Die S_2 Gruppe wird in der Literatur oft als C_i Punktgruppe definiert. Die sogenannte Diedergruppe D_n ist eine weitere Punktgruppe, zu welcher Moleküle zugeordnet werden, die eine n -fach Symmetrieachse C_n und n C_2 Achsen senkrecht dazu besitzen. Letztere treten wiederum in gleichmäßigen Winkelabständen auf. Beispiele hierfür sind die Moleküle Ethan und Benzol. Alle bis hierhin

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	1D, Rotation	2D
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy)(xz, yz)$

Tabelle 1.1 – Charaktertafel der C_{3v} Punktgruppe: Anhand einer Charaktertafel kann abgelesen werden, wie sich nicht-reduzierbare Repräsentationen Γ_i der molekularen Zustände unter Anwendung der Symmetrieeoperationen verhalten. Oben links wird die Punktgruppe festgehalten. Darunter sind die einzelnen nicht-reduzierbaren Repräsentationen der Punktgruppe gelistet. In Spalte 2, 3 und 4 sind die Symmetrieeoperationen und deren Wirkung auf die einzelnen Γ_i tabelliert. In den letzteren Spalten sind Funktionen gelistet, die sich wie die einzelnen Γ_i transformieren. Anhand dieser lässt sich ableiten, inwiefern ein Zustand oder Übergang infrarotaktiv oder Raman-aktiv ist. In diesem Beispiel kann für den A_1 -Zustand entlang der z -Achse eine Änderung des Dipols, sowie der Polarisierbarkeit induziert werden. Der A_2 -Zustand ist hingegen infrarotaktiv, zeigt jedoch keine Raman-Aktivität.

betrachteten Punktgruppen zählen zu den sogenannten axialen Punktgruppen, da maximal eine Achse mit Ordnung $n \geq 3$ auftritt. Beim Auftreten mehreren solcher Achsen spricht man von kubischen Punktgruppen. Dazu zählen die Tetraedergruppen T , die Oktaedergruppen O und die Ikosaedergruppen I , die hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt seien. Moleküle, die sich in solchen Punktgruppen klassifizieren lassen besitzen eine höhere Symmetrie und sind damit für die im Rahmen dieser Arbeit diskutierten spektroskopischen Methoden uninteressant.

Mit der Klassifizierung der Moleküle in die beschriebenen Punktgruppen lassen sich Vorhersagen über die optische Aktivität ableiten. Für die einzelnen Punktgruppen existieren sogenannte Charaktertafeln, aus denen man ablesen kann, ob ein Übergang infrarotaktiv ist (Einphtonenübergang) oder ob durch die Wechselwirkung mit zwei Photonen ein Raman-Übergang angeregt werden kann. Im ersten Fall ändert sich das Dipolmoment entlang einer im Molekül ausgezeichneten Achse, im Fall der Raman-Anregung ändert sich die Polarisierbarkeit. Im Anschluss soll daher kurz eine Charaktertafel erklärt werden. Eine solche ist für die C_{3v} Punktgruppe in Form der Tabelle 1.1 gezeigt. In der linken oberen Zelle ist die Punktgruppe festgehalten. Darunter sind die nicht-reduzierbaren Darstellungen Γ_i der molekularen Zustände gelistet. Diese haben in Bezug auf die Symmetrieeoperationen rechts der Punktgruppe (Spalte 2, 3 und 4) den tabellierten Charakter. Ändert die Symmetrieeoperation das Vorzeichen der Zustandswellenfunktion, wird in der Tabelle der Wert „-1“ eingetragen. Der Wert „1“ zeigt Symmetrieerhaltung an. In den letzten beiden Spalten sind Funktionen gelistet, die sich identisch zu den Γ_i in einer Dimension (lineare Koordinatentransformation oder Rotation des Koordinatensystems) oder zwei Dimensionen (Produkte linearer Koordinatentransformationen) transformieren. Anhand dieser Funktionen lassen sich die spektroskopischen Auswahlregeln ableiten. Im Falle der C_{3v} Punktgruppe (Beispiel Chlormethan) lässt sich ablesen, dass für den Grundzustand A_1 in z -Richtung (C-Cl-Verbindungsachse) ein Dipolübergang über Einphotonenabsorption, sowie eine Änderung der Polarisierbarkeit durch einen Zweiphotonenprozess induziert werden kann. Bei Betrachtung des Moleküls erkennt man bereits, dass ein permanentes Dipolmoment in z -Richtung vorliegt. Senkrecht zu dieser Achse gleichen sich die permanenten Anteile der Dipole von einzelnen Bindungen aus. Solange die Symmetrie erhalten bleibt, kann entlang einer senkrechten Achse zur z -Richtung keine Änderung des Dipols, bzw. der Polarisierbarkeit induziert werden. Mit dieser Betrachtung ergibt sich daher eine Infrarot- und Raman-aktivität entlang der z -Achse.

Kapitel 2

Gasphasenspektroskopie

In diesem Kapitel werden einzelne spektroskopische Methoden beschrieben, die für die Korrelierte Rotationsausrichtungsspektroskopie (CRASY) relevant sind. Die im Kapitel 2.1 beschriebene Raman-Spektroskopie beobachtet an Molekülen gestreute Lichtquanten. Aus der Differenz der Photonenenergie der einfallenden und gestreuten Teilchen können Informationen über die gequantelten Energieniveaus der molekularen Bewegung gesammelt werden. Aus den Übergangsenergien lassen sich Informationen über die Struktur eines Moleküls ableiten.

Bei Anregung mit großen Photonendichten können Raman-Übergänge stimuliert werden (siehe Kapitel 2.3). Eine zeitlich limitierte Besetzung von Energieniveaus führt zur Anregung von kohärenten molekularen Bewegungen. Die Wechselwirkung mit ultrakurzen Laserimpulsen mit einer Dauer weniger Picosekunden führt zur Anregung kohärenter Rotationsbewegungen. Eine kohärente Rotationsbewegung entspricht einer Superposition an Rotationszuständen mit fester Phasenbeziehung, im Folgenden als Rotationswellenpaket bezeichnet.

Die zeitliche Beobachtung eines Rotationswellenpaketes entspricht Rotationsspektroskopie in der Zeitdomäne: aus der Evolution des Wellenpaketes lassen sich durch Fourieranalyse die Übergangsenergien und so das Rotationsspektrum einer molekularen Spezies extrahieren. Im Kapitel 2.2 wird die Rotationsspektroskopie für verschiedene Molekülstrukturen eingeführt, wobei ein besonderes Augenmerk auf die Raman-Übergänge gerichtet wird. Je nach Struktur lassen sich Moleküle in die Kategorien linearer Rotator, symmetrischer Kreisel, sphärischer Rotator und asymmetrischer Kreisel einordnen, die sich in den Auswahlregeln der Rotationsanregung unterscheiden. Die resultierenden Spektren werden anhand von Beispielen diskutiert.

Bei der kohärenten Rotationsbewegung wird eine zeitlich rephasierende Ausrichtung der Moleküle aufgrund der quantisierten Energieniveaus beobachtet. Im Kapitel 2.4 wird daher auf die Anregung von Rotationskohärenz und die periodische Ausrichtung von Molekülen eingegangen und der historische Hintergrund beleuchtet.

Rotationsspektroskopie in der Zeitdomäne mittels optischer Anregung und Abfrage des Wellenpaketes kann in Verknüpfung mit zeitaufgelösten Femtosekundenexperimenten (siehe Kapitel 2.7) zusätzlich strukturelle Informationen in diesen Experimenten liefern. Die Observablen der Femtosekunden-Pump-Probe-Spektroskopie (Ionenmasse, Elektronenenergie, Fluoreszenz, transiente Absorption usw.) werden durch die Verknüpfung der spektroskopischen Methoden mit den Raman-Rotationsspektren und so mit den strukturellen Informationen der Moleküle korreliert. Durch die Kopplung ist es möglich, spektroskopische Daten den verschiedenen photoangeregten Spezies zuzuordnen und so eine Struktur-Funktionsbeziehung herzustellen. Dies erlaubt eine Vielzahl neuer Experimente in der Femtosekundenspektroskopie.

2.1 Raman-Spektroskopie

C.V. Raman entdeckte im Jahr 1928 die inelastische Streuung von Licht an Molekülen. Inspiriert wurde seine Forschungsarbeit von der Farbe des Mittelmeers bei einem Besuch in Europa 1921 [27]. Für ihn war es nicht unwahrscheinlich, dass die Farbe aus der Streuung des Sonnenlichts an den Molekülen im Wasser herrührte und nicht aus der Reflexion der Himmelfarben.

Zurück in Kalkutta begann er unmittelbar nach seiner Ankunft mit ersten Experimenten an Molekülen in der flüssigen Phase. Der Einsatz von Filtern, die nur einen kleinen Teil des Sonnenspektrums transmittierten, brachte schließlich die entscheidende Entdeckung: Der einfallende spektral limitierte Lichtstrahl und der an der Flüssigkeit gestreute Anteil zeichneten sich durch verschiedene Farbtöne aus, wobei der austretende Strahl zu roten Wellenlängen hin verschoben war. Je schmaler der spektrale Transmissionsbereich des Filters war, desto schmaler wurden die gestreuten Muster.

Aufgrund dieser Beobachtung wurden weitere Untersuchungen an Molekülen mit dem monochromatischen Licht einer Quecksilberdampflampe durchgeführt. In den Spektren traten neben den scharfen Linien der Dampflampe auch rotverschobene Linien vor einem diffusen Hintergrund auf. Die gleichzeitige Beobachtung einer starken Polarisierung der gestreuten Anteile zeigte schließlich die Analogie zum Compton-Effekt auf. Mit diesem Wissen konnte erklärt werden, dass das gestreute Lichtquant Energie an das Molekül abgegeben haben muss, ein Effekt, der im Jahr 1923 von Smekal vorhergesagt wurde [28]. Die Energieerhaltung fordert für einen quantenmechanischen Streuprozess von Licht an Molekülen den Zusammenhang

$$E_{kin} + E_{int} + h\nu_0 = E'_{kin} + E'_{int} + h\nu_s, \quad (2.1.1)$$

wobei E_{kin} und E'_{kin} die kinetischen Energien der Moleküle vor und nach dem Streuprozess widerspiegeln. Die internen Energien E_{int} und E'_{int} bezeichnen die Summe der Energien der inneren Freiheitsgrade, sprich Rotationen, Schwingungen und die kinetische Energie der Elektronen. Die Frequenz des Photons vor der Streuung wird in dieser Gleichung mit ν_0 , die Frequenz nach dem Streuprozess mit ν_s bezeichnet. Der Energieübertrag auf die Translation des Moleküls ist vernachlässigbar, da das Photon keine Masse besitzt. Die Differenz in der Photonenenergie wird daher von den inneren Freiheitsgraden absorbiert bzw. emittiert, $E_{int} - E'_{int} = h\nu_0 - h\nu_s$.

Im Verlauf der Arbeiten von Raman et al. wurden erste Experimente auch an verdichteten Gasen durchgeführt, die den gleichen Effekt zeigten. Die bereits bekannte Quantisierung der Rotationszustände, der Vibrationszustände und der elektronischen Zustände in freien Molekülen führte schließlich zur Deutung der Linienabstände. Durch die Simplität der Spektren konnten bereits mit halbklassischen Modellen Strukturinformationen aus den Spektren gewonnen werden.

Raman Prozesse sind seit ihrer Entdeckung in kürzester Zeit in der Gasphase [29], der flüssigen Phase [18], sowie in Festkörpern [30] beobachtet worden und seither als universelles Phänomen etabliert. Der breite Anwendungsbereich des Raman-Effektes in der Spektroskopie wurde bereits damals von C.V. Raman in seiner Nobelpreisrede von 1930 vorhergesagt und bestätigt sich in den letzten 80 Jahren der Forschung.

„It follows that the new field of spectroscopy has practically unrestricted scope in the study of problems relating to the structure of matter. We may also hope that it will lead us to a fuller understanding of the nature of light, and of the interactions between matter and light“ [31]

In der aktuellen Forschung findet der Raman-Prozess in verschiedenen Techniken seine Anwendung. Als Beispiele seien hier die Raman-Rotationsspektroskopie, die kohärente Anti-Stokes Raman Streuspektroskopie (engl.: coherent anti-Stokes Raman scattering - CARS), die entartete Vier-Wellen-Mischung (engl.: degenerate four wave mixing - DFWM) und die Raman induzierte Polarisationspektroskopie (RIPS) genannt. Eine weitere auf dem Raman-Effekt basierende Technik ist die Rotationsausrichtung von Molekülen mit nichtresonanten hochintensiven Laserfeldern, das sogenannte Alignment (engl.: to align something - etwas ausrichten). Hierbei wird mit ultrakurzen intensiven Laserimpulsen eine kohärente Rotationsbewegung in Molekülen angeregt. Diese Technik gewann in den letzten zwei Jahrzehnten zunehmend an Bedeutung und dient in dieser Arbeit der Durchführung von Rotationsspektroskopie in der Zeitdomäne mit einem rein optischen Aufbau, der erste Schritt eines CRASY Experimentes.

Im nachfolgenden Abschnitt dieses Kapitels wird daher die Rotationsspektroskopie behandelt, da diese in der späteren Auswertung der Daten zum Ermitteln struktureller Informationen dient. In diesem Zusammenhang wird gleichzeitig auf die Struktur von Molekülen und auf die resultierenden charakteristischen Raman-Spektren eingegangen. Diese unterscheiden sich von Absorptionsspektren und Emissionsspektren, da die Wechselwirkung als Zweiphotonenprozess beschrieben wird und daher anderen Auswahlregeln gelten. In einem Rotationsspektrum sind die entsprechenden Übergangsfrequenzen durch charakteristische Linienabstände identifizierbar, wie im folgenden Kapitel deutlich wird.

2.2 Rotationsspektroskopie

Die Rotationsspektroskopie ist, neben der Vibrationsspektroskopie, die Methode der Wahl zur Aufklärung von Molekülstrukturen isolierter Moleküle. Mikrowellen regen hierbei dipolerlaubte Übergänge zwischen Rotationsniveaus an. Die dazu nötigen Strahlungsquellen existieren seit der Entwicklung von Radartechnologien im zweiten Weltkrieg. Aufgrund der geringen Energie der elektromagnetischen Wellen lassen sich jedoch meßbare Signale bei der Absorption bzw. Emission nur mit relativ großen Probenmengen erzeugen. Eine andere Möglichkeit der Anregung von Rotationsniveaus ist die Streuung von Photonen an Molekülen über einen Zweiphotonenprozess. Beide Methoden erlauben die Identifizierung von Rotationsübergangsfrequenzen und liefern damit Informationen über die Anordnung der Kerne im Molekül.

Die folgende Diskussion der Spektroskopie an polyatomaren Systemen basiert auf Band 2 der drei Bände „Molecular Spectra and Molecular Structure“ von Gerhard Herzberg [32]. Bei Beispielen wird sich auf die Raman-Spektren von Molekülen beschränkt, da diese in den folgenden Kapiteln relevant sind.

Der Abstand der Atome zum molekularen Schwerpunkt beeinflusst zusammen mit der Masse des jeweiligen Atoms das molekulare Trägheitsmoment. Dieses ist invers proportional zur Rotationsfrequenz eines Moleküls.

$$\omega = \frac{|\mathbf{L}|}{I} \quad (2.2.1)$$

Der Drehimpuls \mathbf{L} definiert zusammen mit dem Trägheitsmoment I die Winkelgeschwindigkeit ω des drehenden Moleküls. Das Trägheitsmoment errechnet sich über die Masse und den

Abstand der einzelnen Atome i zur Rotationsachse.

$$I = \sum_{i=1}^n m_i r_i^2 \quad (2.2.2)$$

Die klassische Rotationsenergie setzt sich wiederum aus dem Trägheitsmoment und der Winkelgeschwindigkeit zusammen.

$$E_{Rot} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{|\mathbf{L}|^2}{2I} \quad (2.2.3)$$

Quantenmechanisch ist der Drehimpuls in Einheiten von \hbar quantisiert, d.h.

$$|\mathbf{L}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar, \quad (2.2.4)$$

woraus sich die Rotationsenergien

$$E_{Rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} \quad (2.2.5)$$

ergeben. J entspricht der sogenannten Rotationsquantenzahl des Gesamtdrehimpulses \mathbf{J} . Damit lassen sich für Rotationsübergänge die Übergangsenergien über $\Delta E_{Rot} = E_{J''} - E_{J'}$ berechnen. Voraussetzung ist, dass das Trägheitsmoment bekannt ist. Dieses kann jedoch mit der Energie des Rotationszustandes variieren: Eine schnelle Rotation des Moleküls führt zum Aufweiten der Bindungen, wodurch sich das Trägheitsmoment vergrößert und die Rotationsgeschwindigkeit abnimmt. Wie in einer Zentrifuge werden die Atome nach außen beschleunigt. Betrachtet wird zunächst jedoch der einfache Fall eines starren linearen Rotators, bei dem die Bindungslängen und damit das Trägheitsmoment fixiert sind.

2.2.1 Starrer linearer Rotator

Die Rotationsenergien in Gleichung (2.2.5) erlauben die Übergangsfrequenzen für einen beliebigen Rotationsübergang $J \rightarrow J+n$ zu berechnen.

$$\begin{aligned} \Delta E_{Rot} &= \frac{(J+n)(J+n+1)\hbar^2}{2I} - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} \\ &= \frac{2n\left(J + \frac{1}{2}(n+1)\right)\hbar^2}{2I} \\ &= 2nB \left(J + \frac{1}{2}(n+1) \right) \hbar. \end{aligned} \quad (2.2.6)$$

Die Molekülkonstante B wird als Rotationskonstante bezeichnet. In der Literatur wird diese, je nach Konvention der Energieeinheiten, in GHz oder cm^{-1} angegeben.

Welche Rotationsübergänge erlaubt sind, hängt von der Symmetrie des Moleküls und der beteiligten Zustände ab. Im Kapitel 1.3 wurden sogenannte Punktgruppen und Charaktertafeln eingeführt. Aus diesen lassen sich die Infrarotaktivität und die Raman-Aktivität von betrachteten Übergängen ablesen.

Bei linearen Molekülen im schwingungslosen elektronischen Grundzustand hängt die Symmetrie der Gesamtwellenfunktion (Produktansatz in der Born–Oppenheimer Näherung:

$\varphi = \varphi_e \varphi_v \varphi_r$) von der Symmetrie der Rotationszustände φ_r ab. Rotationszustände, deren Wellenfunktionen in Bezug auf die Reflexion aller Teilchen am Schwerpunkt ihr Vorzeichen nicht ändern, werden als *positiv* bezeichnet, alle anderen als *negativ*. Bei reinen Rotationsübergängen (Absorption oder Emission eines Photons) sind Übergänge von $- \leftrightarrow +$ paritätserlaubt. Das Photon überträgt seinen Drehimpuls auf das System. Für **reine Rotationsübergänge** gilt folglich die Auswahlregel $\Delta J = \pm 1$ ($n=1$). Aus Gleichung (2.2.6) folgt unter Verwendung der Beziehung $\Delta E_{Rot} = \hbar\omega$

$$n = 1 : \quad \omega = 2B(J + 1) . \quad (2.2.7)$$

Bei Molekülen mit Inversionszentrum (lineare Moleküle der Punktgruppe $D_{\infty h}$) muss das Pauli-Prinzip beachtet werden. In der Gesamtwellenfunktion wird daher der Kernspin der Atome über die Spinwellenfunktion φ_i berücksichtigt ($\varphi = \varphi_e \varphi_v \varphi_r \varphi_i$). Für ganzzahlige Kernspins gilt die Bose-Einstein-Statistik (kurz Bose-Statistik), die eine Symmetrie der Gesamtwellenfunktion fordert. Für halbzahlige Kernspins gilt die Fermi-Dirac-Statistik (kurz Fermi-Statistik), die eine antisymmetrische Gesamtwellenfunktion fordert.

Für die Wellenfunktion unabhängig des Kernspins wird daher eine eigene Symmetrieeigenschaft definiert. Im schwingungslosen Grundzustand hängt diese erneut nur von der Symmetrie des Rotationszustandes ab. Rotationswellenfunktionen, die beim gleichzeitigen Austausch identischer Teilchen ihr Vorzeichen nicht ändern, werden als *symmetrisch* bezeichnet, alle anderen als *antisymmetrisch*. Rotationszustände linearer Moleküle mit geradem J sind daher symmetrisch, Zustände mit ungeradem J antisymmetrisch.

Rotationsübergänge sind nur zwischen Zuständen gleicher Symmetrie erlaubt. Moleküle ohne permanentes Dipolmoment (alle Moleküle mit Inversionszentrum) können daher nicht mit einem Photon wechselwirken, da sich eine gleichzeitige Erfüllung der Auswahlregeln $- \leftrightarrow +$ und *antisymmetrisch* \leftrightarrow *symmetrisch* widerspricht. Ein reiner Rotationsübergang durch Absorption oder Emission von Lichtquanten ist nicht möglich.

In diesen Fällen können Rotationsübergänge jedoch durch einen **Raman-Prozess**, sprich einen Zweiphotonenprozess, angeregt werden. Die Auswahlregeln sind jetzt

$$\Delta J = 0, \pm 2 \quad \text{mit} \quad \pm \leftrightarrow \pm \quad \text{und} \quad \mp \leftrightarrow \pm . \quad (2.2.8)$$

Mit $n = 2$ folgt für die Kreisfrequenz ω

$$n = 2 : \quad \omega = 4B(J + 3/2) . \quad (2.2.9)$$

In Rotationspektren können die Übergänge über den Abstand der Übergangsfrequenzen identifiziert werden. Ein Abstand von $2B$ lässt sich einem Ein-Photonen-Prozess (Absorption und Emission) zuordnen. Eine Raman-Anregung (Lichtstreuung) resultiert in einem Linienabstand von $4B$. Als Beispiel sind in Abbildung 2.1 die Raman-Rotationspektren von den zweiatomigen Molekülen N_2 und CO gezeigt. Die Spektren resultieren aus der Lichtstreuung von Photonen einer Wellenlänge von 514.5 nm die mittels einer Photoplatte aufgenommen wurden. Die Belichtungszeit belief sich auf 90 min. Links der Rayleighlinie ($\Delta J = 0$) sind die Anti-Stokes Linien der Übergänge mit $\Delta J = -2$ zu finden, rechts davon die Stokes Linien der Übergänge $\Delta J = +2$. Die Übergangsfrequenzen zeichnen sich durch einen regelmäßigen Abstand von $4B$ aus. Mithilfe der bekannten Rotationskonstante von CO ($B_0 = 57.618686(12)$ GHz) ließ sich für den schwingungslosen Grundzustand von N_2 eine Rotationskonstante von $B_0 = 59.6280(4)$ GHz ermittelt. Die vorangegangenen Betrachtungen gelten für konstante Bindungsabstände und

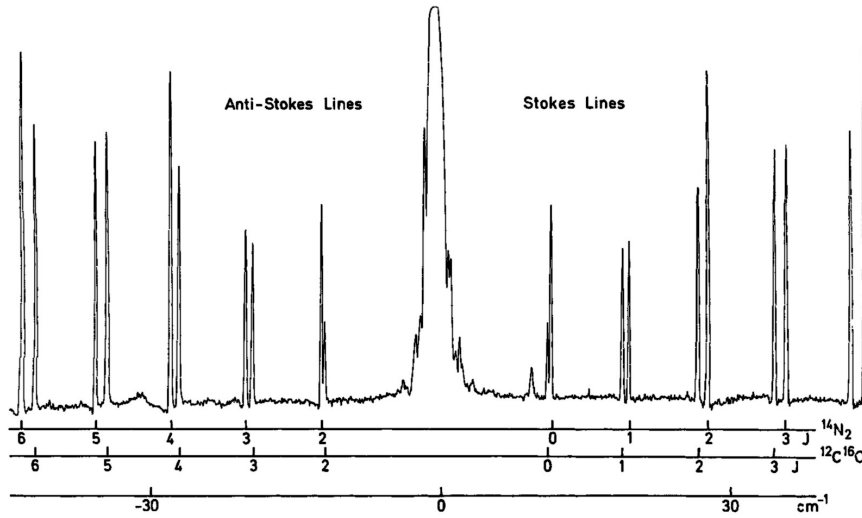


Abbildung 2.1 – Rotations–Ramanspektren von zweiatomigen Molekülen: Die Abbildung zeigt die Zwei-Photonen Anregung von Rotationsübergängen in den Molekülen N_2 und CO . Die Übergangsfrequenzen zeichnen sich durch einen äquidistanten Abstand von $4B$ aus. Die Anti-Stokes Linien entsprechen Übergängen mit den Auswahlregeln $\Delta J = -2$, die Stokes Linien Übergängen mit $\Delta J = +2$. Die Abbildung wurde der Quelle [33] entnommen.

Trägheitsmomente. In erster Näherung lassen sich die Rotationsenergien mit dieser Annahme gut für rotationskalte Moleküle beschreiben. Im Allgemeinen weiten sich jedoch die Bindungen zu großen Rotationsquantenzahlen. Dies muss mit entsprechenden Energiekorrekturtermen in Gleichung (2.2.5) berücksichtigt werden.

2.2.2 Zentrifugalaufweitung im linearen Rotator

Die Korrekturterme, welche die Aufweitung der Bindungen beschreiben, werden unter dem Begriff Zentrifugalaufweitung zusammengefasst. Die Korrekturterme sind hierbei Polynome vierter Ordnung in J multipliziert mit der sogenannten Zentrifugalaufweitungskonstante D . Beim Aufweiten der Bindungen steigt das Trägheitsmoment an und die Rotationsenergien werden abgesenkt. Aus Gleichung (2.2.5) ergibt sich die korrigierte Form der Rotationsenergie:

$$E_{Rot} = J(J+1)B\hbar - J^2(J+1)^2D\hbar. \quad (2.2.10)$$

Mit dieser Gleichung lassen sich jetzt die Übergangsfrequenzen mit quadratischer Korrektur bestimmen. Für einen Rotationsübergang von $J \rightarrow J+n$ folgt:

$$\Delta E_{Rot} = 2nB \left(J + \frac{1}{2}(n+1) \right) \hbar - (J+n)^2(J+n+1)^2D\hbar + J^2(J+1)^2D\hbar.$$

Nach Ausformulierung der einzelnen Terme ergibt sich für den Übergang:

$$\begin{aligned} \Delta E_{Rot} = & + 2nB \left(J + \frac{1}{2}(n+1) \right) \hbar \\ & - 4nD \left(J^3 + \frac{3}{2}(n+1)J^2 + \frac{1}{2}(2n^2 + 3n + 1)J + \frac{n}{4}(n+1)^2 \right) \hbar. \end{aligned} \quad (2.2.11)$$

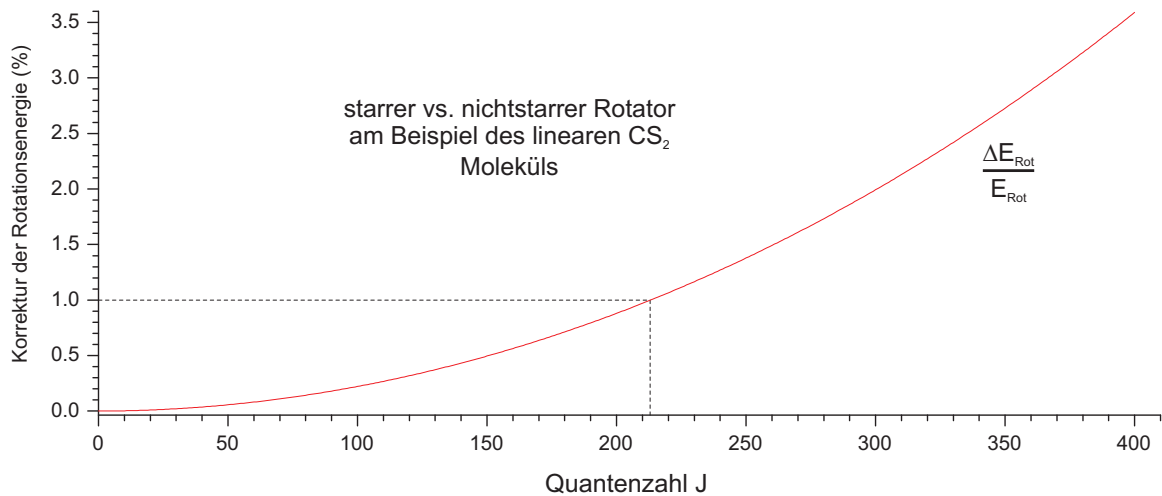


Abbildung 2.2 – Zentrifugalaufweitung in linearen Molekülen: Der prozentuale Fehler der Raman-Rotationsübergangsenergien im Modell des starren linearen Rotators ist in der Abbildung für das lineare Molekül CS_2 gegen die Rotationsquantenzahl J aufgetragen. Der Verlauf spiegelt die Differenz der Rotationsübergangsenergien unter Beachtung und Vernachlässigung der Zentrifugalaufweitung wider. Berechnungen wurden unter Verwendung der entsprechenden Rotationskonstanten von Schwefelkohlenstoff aus Quelle [34] durchgeführt. Der Verlauf zeigt eine Zunahme des prozentualen Fehlers zu höheren Rotationsquantenzahlen hin. Für Zustände mit $J < 210$ liegt dieser unter einem Prozent. Der Fehler für Zustände mit $J < 50$ liegt im Promillebereich. Je nach experimenteller Auflösung und Rotationstemperatur kann daher die Zentrifugalkorrektur vernachlässigt werden.

Für **reine Rotationsübergänge** ($n = 1$) und **Raman-Übergänge** ($n = 2$) folgt mit $\Delta E_{\text{Rot}} = \hbar\omega$

$$\begin{aligned} n = 1 : \quad \omega &= 2B(J + 1) - 4D(J + 1)^3 \\ n = 2 : \quad \omega &= (4B - 6D)(J + 3/2) - 8D(J + 3/2)^3 . \end{aligned} \quad (2.2.12)$$

Die Konstante D ist im Allgemeinen sehr viel kleiner als die Rotationskonstante B . Im linearen Schwefelkohlenstoffmolekül CS_2 ist $B \approx 10^7 \times D$. Damit verursacht D erst bei Rotationsquantenzahlen von $J > 200$ einen Energiefehler größer einem Prozent. Der prozentuale Fehler der Rotationsübergangsenergien $\Delta E_{\text{Rot}}/E_{\text{Rot}}$ in der Näherung des starren Rotators ist für Schwefelkohlenstoff in Abbildung 2.2 dargestellt. Gegenüber den berechneten Energien unter Berücksichtigung der Zentrifugalaufweitung nimmt der Fehler in dritter polynomialer Ordnung mit J zu. Anhand der Abbildung wird deutlich, dass sich je nach Rotationstemperatur und Auflösung die Korrektur durch Zentrifugalaufweitung vernachlässigen lässt.

Für Moleküle, welche nur aus zwei Atomen bestehen, und einigen wenigen mehratomigen Molekülen kann das Modell des linearen Rotators angewandt werden. In der Regel zeigen Moleküle deutlich komplexere Strukturen und die Energie der Rotationsniveaus lässt sich nicht ohne größere Anstrengung bestimmen. Je nach Molekülstruktur lassen sich die Moleküle in die Kategorien sphärischer Kreisel, symmetrischer gestreckter Kreisel, abgeflachter Kreisel, sowie asymmetrischer Kreisel einordnen. Die einzelnen Kategorien sollen im Folgenden eingeführt werden, wobei nur die Fälle der starren Rotatoren besprochen werden.

2.2.3 Symmetrischer Kreisel

Der symmetrische Kreisel zeichnet sich dadurch aus, dass die Symmetrieachse mit einer der Hauptträgheitsachsen im Molekül zusammenfällt. Die Trägheitsmomente der beiden anderen Achsen sind identisch. Ein Beispiel hierfür ist Chlormethan (CH_3Cl), welches in Abbildung 2.3 illustriert ist. Das Molekül lässt sich in die Punktgruppe C_{3v} einordnen. Die Chlor–Kohlenstoff–Achse ist gleichzeitig die Symmetrieachse (C_3 -Drehachse) und die Hauptträgheitsachse des Moleküls. Alle Achsen in der Ebene senkrecht zur Hauptträgheitsachse zeigen ein identisches Rotationsträgheitsmoment.

Die Struktur ähnelt deutlich einem symmetrischen Kreisel. Der Drehimpuls des Moleküls bezüglich der Achse mit dem kleinsten Trägheitsmoment wird in diesem Fall mit \mathbf{K} bezeichnet. Dieser addiert sich in der Regel mit dem Drehimpuls senkrecht zu dieser Achse. Dadurch steht der Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} nicht mehr senkrecht auf der Molekülachse. Die Bewegung eines solchen Systems gleicht der eines Kinderkreisels, welcher bei Rotation aus dem Gleichgewicht gebracht wird. Es findet eine sogenannte Nutationsbewegung des Drehimpulsvektors \mathbf{K} um den Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} statt.

Die resultierenden Rotationsenergien werden jetzt in Abhängigkeit vom Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} und dessen Projektion \mathbf{K} auf die körperfeste Symmetrieachse angegeben. Für die Rotationsenergien folgt

$$E_{\text{Rot}}(K, J) = BJ(J + 1)\hbar + (A - B)K^2\hbar, \quad (2.2.13)$$

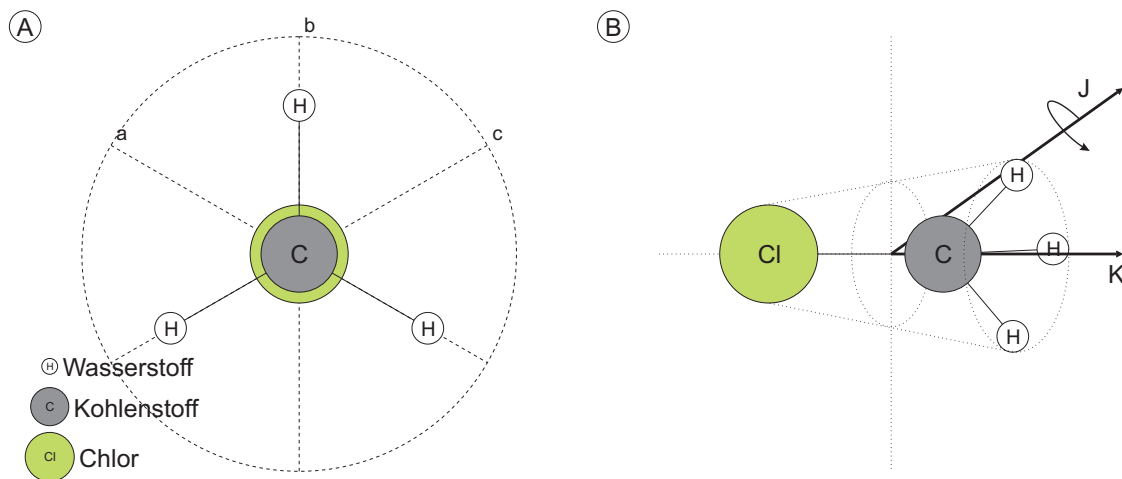


Abbildung 2.3 – Symmetrischer Kreisel am Beispiel CH_3Cl : Die Abbildung links (A) verdeutlicht anhand von Chlormethan, inwiefern die C_3 -Symmetrie des Moleküls die Hauptträgheitsachsen definiert. Die C–Cl–Verbindungsachse ist gleichzeitig die Rotationsachse mit dem geringsten Trägheitsmoment. Senkrecht zu dieser Achse findet man im Schwerpunkt die durch die Orientierung der Bindungen ausgezeichneten Achsen a, b und c. Bei einer Rotation um diese Achsen zeigt das Molekül aufgrund der gleichen Trägheitsmomente identische Rotationsfrequenzen. Die gleichzeitige Rotation um die Verbindungsachse sowie einer senkrechten Achse dazu, führt zur Überlagerung der Drehimpulse (B). Der Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} steht im Allgemeinen nicht mehr senkrecht auf der Molekülachse. Es wird eine weitere Quantenzahl K eingeführt, welche die Projektion des Drehimpulses \mathbf{J} auf die Verbindungsachse beschreibt.

wobei A und B die Rotationskonstanten des Moleküls in Bezug auf die Symmetrieachse und der senkrechten Achsen dazu beschreiben. Diese berechnen sich analog zum linearen starren Rotator über

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_A}, \quad B = \frac{h}{8\pi^2 c I_B}, \quad (2.2.14)$$

mit den Trägheitsmomenten $I_{A,B}$ bezüglich der jeweiligen Rotationsachsen. Da \mathbf{K} die Projektion des Gesamtdrehimpulses \mathbf{J} auf die Symmetrieachse des Moleküls beschreibt, kann die Quantenzahl K nur Werte zwischen $+J$ und $-J$ annehmen. Damit sind die Zustände mit unterschiedlichem Vorzeichen in K entartet. Anschaulich kann die Rotationsbewegung um die Symmetrieachse getrennt von der Rotationsbewegung um eine Achse senkrecht dazu behandelt werden: Beide Energien addieren sich auf. Anhand der Gleichung (2.2.13) erkennt man bereits die Auswirkung des Verhältnisses beider Trägheitsmomente auf die Rotationsenergien. Im Falle $I_A < I_B$ (gestreckter Ellipsoid) wird $A > B$, wodurch die Rotationsenergien für $K \neq 0$ angehoben werden. Im umgekehrten Fall, $I_A > I_B$ (abgeflachter Rotationsellipsoid), wird $A < B$ und die Rotationsenergien werden abgesenkt. In Abbildung 2.4 sind die Energien in Abhängigkeit der Quantenzahl K aufgetragen.

Betrachtet man die Zustände mit der Rotationsquantenzahl $J = 5$ erkennt man, wie im Falle des gestreckten Rotationsellipsoids die Rotationsenergien mit steigender Rotationsquantenzahl K zunehmen. Je größer K , desto mehr findet die Rotationsbewegung um die Symmetrieachse mit kleinstem Trägheitsmoment statt. Dadurch steigt die Winkelgeschwindigkeit und die Rotationsenergie nimmt zu.

Im Falle des abgeflachten Rotationsellipsoids steigt das effektive Trägheitsmoment mit steigendem K an, wodurch die Rotationsbewegung verlangsamt wird. Die Rotationsenergien nehmen zu größeren K -Werten ab.

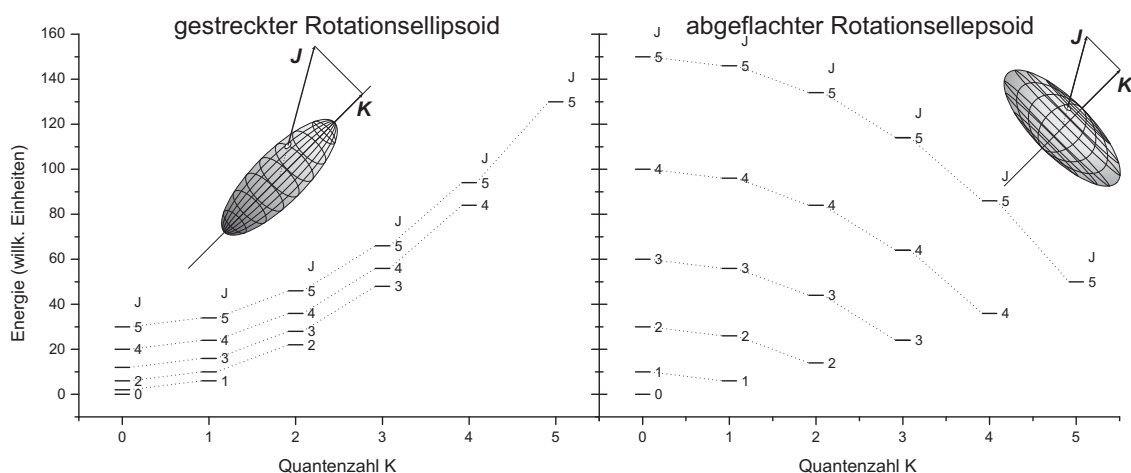


Abbildung 2.4 – Symmetrischer Kreisel, gestreckter und abgeflachter Rotationsellipsoid: Die Abbildung zeigt die Energien der Rotationsniveaus für Zustände mit Rotationsquantenzahl J in Abhängigkeit der Projektionsquantenzahl K . Im Falle des gestreckten Rotationsellipsoids nimmt die Energie der Rotationszustände mit steigendem K zu, da die Rotationsbewegung zunehmend um die Achse mit geringstem Trägheitsmoment stattfindet. Beim abgeflachten Rotationsellipsoid nimmt mit steigender Quantenzahl K das Trägheitsmoment zu, wodurch die Rotationsfrequenzen und damit die Energien der Rotationsniveaus abnehmen. (Simulation mit PGOPHER [35])

Die **reinen Rotationsübergänge** in symmetrischen Kreiseln sind bei Absorption oder Emission eines Photons nur für $\Delta J = \pm 1$ erlaubt, wobei strikt die Auswahlregel $\Delta K = 0$ gilt. Diese liegt in der Symmetrie der Moleküle begründet. Senkrecht zur Symmetrieachse existieren keine permanenten Dipolmomente und es lassen sich keine Dipolübergänge anregen. Des Weiteren sind nur Übergänge zwischen Zuständen verschiedener Parität ($- \leftrightarrow +$) erlaubt. Damit gleichen die Rotationsübergangsenergien denen von linearen Molekülen, da der Energieterm mit K -Abhängigkeit aus Gleichung (2.2.13) verschwindet: Es gilt

$$\omega = 2B(J + 1) . \quad (2.2.15)$$

Erst mit Betrachtung der Zentrifugalaufweitung im Molekül treten in den Übergangsenergien K -abhängige Terme auf. Da im Rahmen dieser Arbeit jedoch ausschließlich Experimente an kalten Molekularstrahlen durchgeführt wurden und die Zentrifugalaufweitung innerhalb unserer Auflösung erst bei großen Rotationsquantenzahlen zu einer messbaren Abweichung führt, soll hier nicht weiter auf diesen Fall eingegangen werden. Bei **Raman-Rotationsübergängen** ergeben sich die Auswahlregeln $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ mit $\Delta K = 0$, wobei nur Übergänge zwischen Zuständen gleicher Symmetrie möglich sind ($\pm \leftrightarrow \pm$). Da der Polarisierbarkeitsellipsoid ein Rotationsellipsoid ist, wird bei Drehung des Moleküls um die Symmetrieachse keine Änderung des induzierten Dipolmomentes stattfinden. Somit sind Änderungen in der K -Quantenzahl nicht durch Lichtstreuung möglich. Das Raman-Rotationsspektrum gleicht dem linearer Moleküle, wobei zusätzlich $J = \pm 1$ Übergänge erlaubt sind, daher treten Frequenzen bei

$$\begin{aligned} \omega_{\Delta J=\pm 1} &= 2B(J + 1) \quad \text{und} \\ \omega_{\Delta J=\pm 2} &= 4B(J + 3/2) . \end{aligned} \quad (2.2.16)$$

auf. Übergänge mit $\Delta J = \pm 1$ werden als *R-Zweig*, Übergänge mit $\Delta J = \pm 2$ als *S-Zweig* bezeichnet. Die Überlagerung der beiden Progressionen verursacht alternierende Amplituden

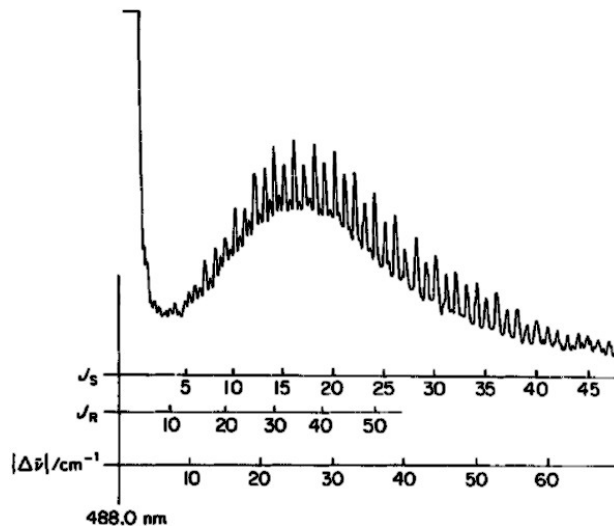
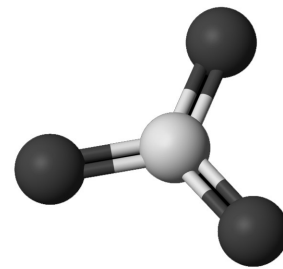
(a) *Spektrum*(b) *Molekülstruktur*

Abbildung 2.5 – Rotations–Ramanspektrum eines abgeflachten symmetrischen Kreisels: Die Abbildung zeigt das Raman-Rotationsspektrum von SO_3 , welches durch Anregung von Rotationszuständen durch Zweiphotonenprozesse gewonnen wurde. Die Zentralwellenlänge der Photonen beträgt 488 nm. Im Spektrum sind der *R-Zweig* ($\Delta J = \pm 1$) und der *S-Zweig* ($\Delta J = \pm 2$) zu identifizieren. Die Abbildung wurde der Quelle [36] entnommen.

der Übergangsfrequenzen: Jeder zweite Zustand des R -Zweigs tritt an der gleichen Frequenz wie ein $\Delta J = \pm 2$ Übergang auf. Abbildung 2.5 zeigt ein entsprechendes Raman-Rotationspektrum des SO_3 -Moleküls.

2.2.4 Sphärischer Rotator

Bei Molekülen mit sphärischer Symmetrie sind die Trägheitsmomente aller Achsen durch den Schwerpunkt identisch. Die Achse der Rotation fällt mit der Achse des Gesamtdrehimpulses \mathbf{J} zusammen. Die Energien der Rotationszustände lassen sich aus 2.2.13 ableiten, da mit $A = B$ die K -Abhängigkeit verschwindet.

$$E_{\text{Rot}}(K, J) = BJ(J+1)\hbar \quad (2.2.17)$$

Die Rotationszustände sind damit neben der $(2J+1)$ -fachen Entartung in der Magnetquantenzahl¹ M zusätzlich $(2J+1)$ -fach entartet in K , sprich energetisch äquivalent bezüglich der Raumorientierung von \mathbf{J} . Ein Zustand mit der Rotationsquantenzahl J ist demnach $(2J+1)^2$ -fach entartet.

Die Symmetrie des Moleküls impliziert, dass im Molekül kein permanentes Dipolmoment vorliegt und damit auch kein reiner Rotationsübergang durch die Absorption eines Photons erfolgen kann. Gleiches gilt für den Zweiphotonenprozess, da die Polarisierbarkeit des Moleküls isotrop ist. Eine Rotation des Moleküls bewirkt keine Änderung des induzierten Dipols, wodurch auch keine Raman-Übergänge angeregt werden können. Nur mit dem Bruch der Symmetrie durch Anregen von asymmetrischen Schwingungen besteht die Möglichkeit, in einem solchen Molekül Übergänge anzuregen.

2.2.5 Asymmetrischer Rotator

Moleküle mit asymmetrischem Trägheitsellipsoid ($A \neq B \neq C$) besitzen keine ausgezeichnete Achse, auf welche die Projektion des Gesamtdrehimpulses \mathbf{J} konstant ist. Damit lässt sich auch keine Molekülachse finden, die eine einfache Nutationsbewegung um den Gesamtdrehimpuls zeigt, so wie es beim symmetrischen Kreisel der Fall ist.

Die Energieniveaus der Rotationen von solchen Molekülen lassen sich nicht explizit ableiten. Aufgrund der Varianz der Projektion von J auf jede körperfeste Achse hat die Rotationsquantenzahl K keine Bedeutung mehr. Nehmen wir an, dass die Größe des Trägheitsmomentes ansteigt, mit $I_A < I_B < I_C$ und zwischen den Rotationskonstanten (A, B, C) und den Trägheitsmomenten (I_A, I_B, I_C) die Zusammenhänge

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_A}, \quad B = \frac{h}{8\pi^2 c I_B} \quad \text{und} \quad C = \frac{h}{8\pi^2 c I_C} \quad (2.2.18)$$

gelten, dann lassen sich zunächst die Energien in den Grenzfällen \textcircled{A} $I_B = I_C$ oder \textcircled{B} $I_A = I_B$ nach dem Modell des symmetrischen Kreisels in gestreckter und abgeflachter Form beschreiben:

$$\textcircled{A}: E_{\text{Rot}}(K, J) = BJ(J+1)\hbar + (A-B)K^2\hbar, \quad (2.2.19)$$

$$\textcircled{B}: E_{\text{Rot}}(K, J) = BJ(J+1)\hbar + (C-B)K^2\hbar. \quad (2.2.20)$$

Diese Energien lassen sich einfach berechnen. Im Falle des asymmetrischen Rotators mit $I_A <$

¹Die M Entartung beschreibt die energetische Äquivalenz der J -Zustände bezüglich der Orientierung im molekularen Koordinatensystem. Bei Anlegen eines Magnetfeldes wird diese Entartung aufgehoben, da im Feld eine ausgezeichnete Orientierung des Moleküls vorliegt. Die Orientierung von J im Feld führt zu einem zusätzlichen Energieterm, der von der Projektion des Drehimpulses auf die Feldachse abhängt.

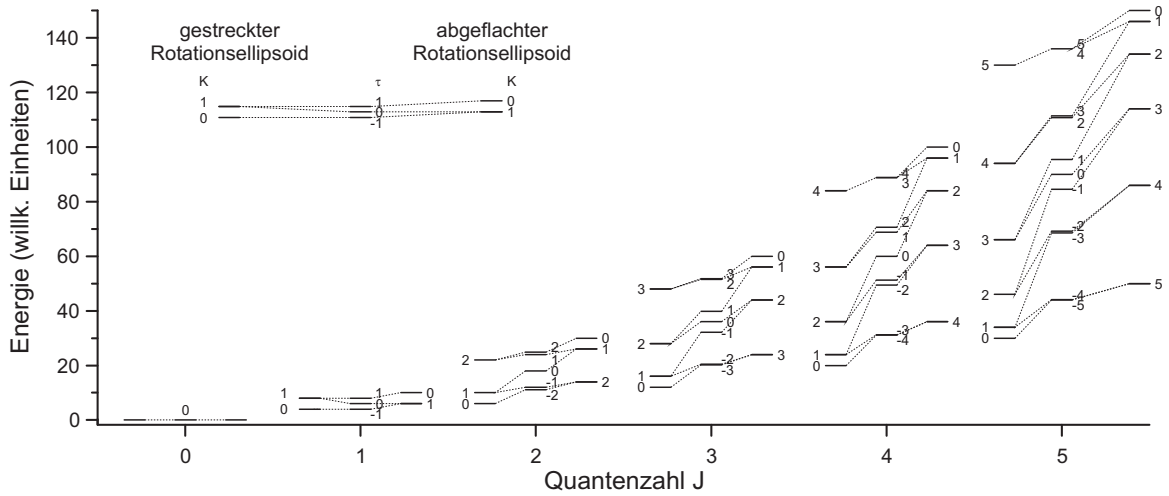


Abbildung 2.6 – Rotationsniveaus eines asymmetrischen Kreisels: Die Energien der Zustände eines asymmetrischen Rotationsellipsoids lassen sich grob interpolieren, indem man die Zustände in den Grenzfällen eines gestreckten Ellipsoids mit denen eines abgeflachten Ellipsoids verbindet. Hierbei koppeln jeweils die Zustände mit niedrigster Energie aufsteigend. Für die Berechnungen wurden die Rotationskonstanten so gewählt, dass $A:B:C$ in der Zigarrenform $5:1:1$, im asymmetrischen Fall $5:3:1$ und in der Oblatenform $5:5:1$ beträgt. Die Energien wurden mit dem Simulationsprogramm PGOPHER ermittelt.

$I_B < I_C$ erhält man in grober Näherung die Energien durch Interpolation der Energiezustände des gestreckten Rotationsellipsoids mit jenen des abgeflachten Rotationsellipsoids, wobei jeweils die energetisch tiefsten Zustände der Quantenzahl J und K verbunden werden. Zu beachten ist die Entartung der Zustände mit $K > 0$. Ein entsprechendes Beispiel ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Wir erinnern uns, dass ein gestreckter Rotationsellipsoid den Anstieg der Rotationsenergien mit steigender Quantenzahl K zur Folge hat, da das Trägheitsmoment abnimmt. Bei Rotationsellipsoiden in abgeflachter Form hingegen nimmt mit steigender Quantenzahl K die Rotationsenergie ab. Da es keine sinnvolle Quantenzahl zur Unterscheidung der einzelnen Rotationszustände gibt, indiziert man die entsprechenden Zustände mit τ , wobei

$$\tau = -J, -J + 1, \dots, 0, \dots, J - 1, J. \quad (2.2.21)$$

Der energetisch tiefste Zustand wird mit $-J$, der nächsthöhere mit $-J + 1$ usw. indiziert. Um eine genauere Bestimmung der Energiezustände vorzunehmen, wurde im Jahr 1929 von Wang et al. eine quantitative Gleichung entwickelt, die bis heute Bestand hat [37, 38]. Die Energiezustände berechnen sich danach über

$$E_{Rot} = \frac{1}{2}(B + C)J(J + 1) + \left[A - \frac{1}{2}(B + C) \right] W_\tau, \quad (2.2.22)$$

wobei sich W_τ für jedes J über Lösen eines Säkulargleichungssystems berechnen lässt. Die algebraischen Gleichungen sind in Quelle [32] zu finden und sollen hier nicht explizit angegeben werden. Mit der Einführung eines Asymmetrieparameters lässt sich ermitteln, inwiefern ein Molekül sich dem Grenzfall eines symmetrischen Kreisels annähert. Wang führte diesbezüglich den Parameter b ein, welcher sich über

$$b = \frac{C - B}{2 \left[A - \frac{1}{2}(B + C) \right]} \quad (2.2.23)$$

berechnet. Für einen gestreckten Rotationsellipsoid nimmt b den Wert 0 an, für einen abgeflachten Rotationsellipsoid nimmt b den Wert -1 an. Ein in der Literatur eher gebräuchlicher Asymmetrieparameter κ beschreibt den gleichen Sachverhalt und nimmt Werte von -1 bis 1 an. Der Parameter κ berechnet sich über

$$\kappa = \frac{2 [B - \frac{1}{2}(A + C)]}{A - C} . \quad (2.2.24)$$

Der Parameter κ wurde im Zusammenhang mit der zweiten quantitativen Gleichung für die Rotationsenergien E_{Rot} eingeführt, welche von Ray et al. im Jahr 1932 entwickelt wurde [39].

$$E_{Rot} = \frac{1}{2}(A + C)J(J + 1) + \frac{1}{2}(A - C)E_{\tau} , \quad (2.2.25)$$

Abgesehen von Molekülen, die sich im Grenzfall eines symmetrischen Kreisels beschreiben lassen, ist für asymmetrische Rotationsellipsoide kein einfaches Spektrum ähnlich zu den bereits behandelten Fällen zu erwarten.

Reine Rotationsübergänge sind gleichermaßen nur erlaubt, wenn Moleküle ein permanentes Dipolmoment besitzen. Dies ist generell nicht der Fall für Systeme mit Inversionszentrum im Masseschwerpunkt. Für Moleküle mit Dipolmoment gelten die Auswahlregeln $\Delta J = \pm 1$ unter Beachtung der Auswahlregel $-\leftrightarrow +$ für die Parität der Gesamtwellenfunktion der Moleküle. Je nach Orientierung des permanenten Dipols zu den Hauptträgheitsachsen gelten zusätzliche Regeln. Besitzen Moleküle keine Symmetrie, so können Übergänge nur zwischen Zuständen unterschiedlicher Symmetrie stattfinden, sprich

$$++ \leftrightarrow ++, \quad +- \leftrightarrow +-, \quad -+ \leftrightarrow -+ \quad \text{und} \quad -- \leftrightarrow -- . \quad (2.2.26)$$

Die doppelten Vorzeichen spiegeln hierbei Symmetrieeigenschaften bezüglich der Rotation um zwei der drei Trägheitsachsen wider. Besitzen Moleküle eine Symmetrieachse, so fällt die Orientierung des Dipolmoments zwingend mit dieser Achse zusammen. Abhängig von der Größe des Trägheitsmomentes bezüglich der Rotation um die Symmetrieachse (im Vergleich zu den anderen Hauptträgheitsmomenten), sind verschiedene Übergänge zwischen Zuständen paritätserlaubt.

Fällt die Symmetrieachse mit der kleinsten Trägheitsachse zusammen, können Übergänge nur zwischen den Zuständen $++ \leftrightarrow -+$ und $+ - \leftrightarrow --$ stattfinden. Dieser Aspekt ist gleichbedeutend mit der Kopplung von Zuständen gleicher Symmetrie bezüglich einer 180° -Drehung um die Symmetrieachse und einer inversen Symmetrie bei Rotation um die anderen beiden Achsen.

Fällt die Symmetrieachse mit der mittleren Trägheitsachse zusammen, so sind Übergänge zwischen den Zuständen $++ \leftrightarrow --$ und $+ - \leftrightarrow -+$ erlaubt, d.h. Zustände inverser Symmetrie bezüglich beider Rotationen. Im letzten Fall, wenn die Symmetrieachse mit der größten Trägheitsachse zusammenfällt, sind nur Übergänge zwischen Zuständen erlaubt, die bezüglich der Rotation um die Symmetrieachse inverse Symmetrie besitzen und bezüglich der Rotation um die anderen Achsen gleiche Symmetrie aufweisen, $++ \leftrightarrow +- \text{ und } -+ \leftrightarrow --$.

Im Falle des Zwei-Photonen-Prozesses, sprich bei **Raman-Übergängen**, gelten die Auswahlregeln $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$, wobei Zustände jeglicher Symmetrie ($++, +-, -+, --$) koppeln können. Dies gilt jedoch nicht für Moleküle mit Symmetrieachse. Hier können wiederum nur Zustände gleicher Symmetrie koppeln.

$$++ \leftrightarrow ++, \quad +- \leftrightarrow +-, \quad -+ \leftrightarrow -+ \quad \text{und} \quad -- \leftrightarrow -- \quad (2.2.27)$$

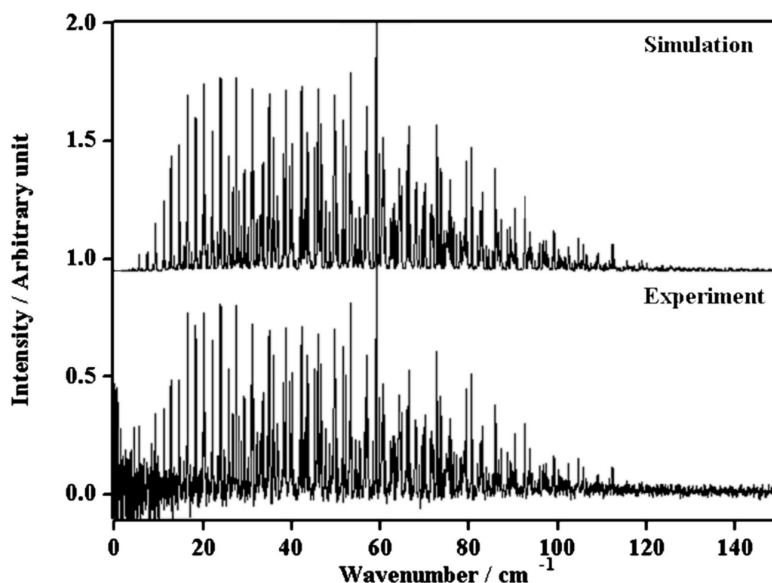


Abbildung 2.7 – Raman-Rotationsspektrum eines asymmetrischen Kreisels: Die Abbildung zeigt das Raman-Rotationsspektrum von Ethylen C_2H_4 zusammen mit einer Computersimulation der Daten. Im vorderen Teil des Spektrums sind deutlich der R-Zweig und der S-Zweig zu erkennen, welche sich durch Auswahlregeln $\Delta J = \pm 1$ und $\Delta J = \pm 2$ auszeichnen. Die Linienabstände sind $2B$ und $4B$ respektive. Die experimentelle Auflösung lässt eine Identifikation unterschiedlicher K -Zustände erst bei höheren Frequenzen zu, da die jeweiligen Progressionen auseinanderlaufen. Die Amplituden sind jedoch verschwindend gering. Die Abbildung wurde der Quelle [40] entnommen.

2.3 Nichtlineare Raman-Spektroskopie

Aufgrund der kohärenten Natur des Laserlichtes lassen sich mit einem Laser sehr starke elektromagnetische Felder erzeugen. Bereits kurze Zeit nach der Entwicklung im Jahre 1960 wurden nichtlineare optische Effekte beobachtet, die aufgrund der hohen Intensität der elektrischen Felder auftraten. Franken et al. beobachteten 1961 die Bildung der zweiten Harmonischen (347 nm) der fundamentalen Wellenlänge eines Rubinlasers (694 nm) beim Durchtritt eines fokussierten Laserstrahls durch kristallines Quarz.

Im gleichen Jahr veröffentlichten Kaiser und Garrett die Beobachtung von Fluoreszenzstrahlung einer $CaF_2:Eu^{2+}$ Probe. Die beobachteten Photonen wiesen eine Wellenlänge von 425 nm auf, unterhalb der Wellenlänge des anregenden Rubinlasers. Die fluoreszierende Strahlung konnte daher nur über die gleichzeitige Absorption von zwei Photonen erklärt werden [41].

Die erste Beobachtung des stimulierten Raman-Effekts erfolgte im Jahr 1962 bei dem Versuch die Impulsdauer eines Rubinlasers, unter Verwendung einer Kerr-Zelle als optischen Schalter, zu reduzieren. Woodbury und Ng beobachteten einen Einbruch der Transmission bei steigender Impulsintensität und führten dies auf eine Stokes-verschobene Emission im infraroten Wellenlängenbereich zurück. Die korrekte Erklärung der Beobachtung mittels stimulierter Raman-Streuung (SRS) lieferten etwas später Eckhardt et al., welche den gleichen Effekt in verschiedenen Flüssigkeiten beobachteten [42].

Die stimulierter Raman-Streuung ist heutzutage die Grundlage verschiedener spektroskopischer Methoden. Maker und Terhune beobachteten in den Jahren 1963 bis 1965, dass durch Drei- und Vier-Wellen-Mischung die stimulierte Raman-Emission kohärente Strahlung bei

Anti-Stokes-Frequenzen erzeugte [43]. Diese Entwicklung führte schließlich zu der heute wohl gebräuchlichsten Art der nichtlinearen Raman-Spektroskopie, der kohärenten anti-Stokes-Raman-Spektroskopie (engl.: coherent anti-Stokes Raman spectroscopy - CARS). Das erst 1974 durch Begley et al. geprägte Akronym ist hierbei beschreibend für die historische Entwicklung dieser spektroskopischen Methode, da mit Marker und Terhune zwei Wissenschaftler der wissenschaftlichen Labore der Ford Motor Company beteiligt waren [44].

Die kohärente Anti-Stokes-Raman-Streuung lieferte bereits 1974 eine um den Faktor 10^5 höhere Konversionseffizienz im Vergleich zu nichtkohärenter Raman-Streuung. Zudem sind die gestreuten Photonen aufgrund ihrer spektralen Blauverschiebung leicht von der Fluoreszenz zu trennen. Mit der Entwicklung durchstimmbarer Farbstofflaser war es Begley et al. erstmals möglich, die von Marker und Terhune gemachte Entdeckung aktiv für die Spektroskopie zu nutzen.

Ein einfallendes Photon der Frequenz ω_1 wechselwirkt mit einem zweiten Photon durchstimmbarer Frequenz ω_2 über die nichtlineare Suszeptibilität dritter Ordnung $\chi^{(3)}$ um ein Photon der Frequenz $\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2$ zu erzeugen. Beim Durchstimmen des Farbstofflasers zeigt $\chi^{(3)}$ ein resonantes Verhalten sobald $\omega_2 - \omega_1$ im Bereich der Raman-Resonanzfrequenzen ω_R liegt. Dadurch reproduziert die Messung der Emission über die Frequenz ω_2 das Raman-Spektrum der Probe.

Der umgekehrte Fall nutzt die durch eine monochromatische Lichtquelle der Frequenz ω_L stimulierte Absorption von Photonen eines Kontinuums der Frequenzen $\omega_L + \omega_R$ und $\omega_L - \omega_R$. Diese Art von inversem Raman-Effekt wird in der SRG (stimulated Raman gain) Spektroskopie genutzt, wobei das Kontinuum ebenso durch eine durchstimmbare Quelle ersetzt werden kann. Diese Technik wurde zuerst von Lallemand et al. an einem H_2 Raman Oszillator mit durchstimmbarem Druck demonstriert, mit welchem ein Raman-Gain-Prozess in einer zweiten H_2 Zelle induziert und beobachtet werden konnte [45].

Gleich welche spektroskopische Methode der Identifizierung von Raman-Übergangsfrequenzen dient, die ermittelten Spektren geben anhand der Linienpositionen Auskunft über die Übergangsenergien und damit über die Kernstruktur des molekularen Systems.

Durch Streuung der Lichtquanten an Molekülen wird Energie an die inneren Freiheitsgrade übertragen, wodurch Rotationen und Schwingungen angeregt werden. Reduziert man die Wechselwirkungszeit, so kann eine gleichzeitige (kohärente) Anregung der Bewegungen in Molekülen erfolgen. Die Wechselwirkungsdauer muss hierbei kurz im Vergleich zur Periode der Dynamiken sein (Schwingung und Rotation). Wie bereits einführend in Kapitel 1.2 beschrieben wurde, befinden sich typische Rotationsübergangsenergien im Bereich unter 1 meV, Schwingungsübergänge im Bereich größer 100 meV. Dies entspricht einer Kreisfrequenz der Rotationen von unter 250 GHz und einer Schwingungsfrequenz größer 25 THz. Die Rotationsperioden solcher Moleküle liegen demnach über 4 ps, die Schwingungsperiode unter 40 fs. Ein gepulster Laser kann daher als Werkzeug benutzt werden, der mittels nichtlinearer Raman-Prozesse eine kohärente innermolekulare Bewegung in einem Ensemble an Molekülen anregt. Kommerziell erhältliche Kurzpuls laser erzeugen standardmäßig Laserimpulse mit Dauern unter 4 ps, daher kann ohne großen Aufwand in einem Ensemble an Molekülen ein sogenanntes Rotationswellenpaket angeregt werden, eine Überlagerung kohärenter Rotationszustände. Für die kohärente Anregung von Schwingungen muss die Laserimpulsdauer deutlich kürzer als 40 fs sein. Laserimpulse dieser Dauer erfordern sorgfältig geplante Strahlaufbauten.

Die hohe Photonendichte in einem Laserimpuls führt zu einer „stimulierten Streuung“ der Photonen an den Molekülen. Die stimulierte Anregung der Raman-Rotationsübergänge wird im folgenden Abschnitt ausführlich im Rahmen der Ausrichtung (Alignment) von Molekülen

diskutiert, da diese Technik in den vorgestellten Experimenten der Anregung eines Rotationswellenpaketes im Grundzustand dient, der erste Schritt um Rotationspektroskopie mit einem rein optischen Aufbau zu realisieren.

2.4 Alignment

Bei Temperaturen über dem absoluten Nullpunkt ($T > 0$ K) befinden sich Moleküle in Bewegung. Neben der Translationsbewegung können, je nach Temperatur, auch innere Freiheitsgrade angeregt sein. Zu diesen Freiheitsgraden zählen Schwingungen und Rotationen des Systems und einzelner funktioneller Gruppen. In stossfreier Umgebung können solche Bewegungen ungestört beobachtet werden. Die Translationsbewegung im freien Raum ist hierbei der einzige Freiheitsgrad, der nicht quantisiert ist.

Die Quantisierung von atomaren Zuständen ist seit der Beschreibung der atomaren Struktur durch Niels Bohr im Jahre 1913 bekannt [46, 47]. Demnach kann ein Atom nur durch die Absorption von Lichtquanten einer charakteristischen Wellenlänge in einen energetisch höheren Zustand angeregt werden. Da Atome keine inneren Freiheitsgrade besitzen, fordert die Energie- und Impulserhaltung quantisierte Anregungsenergien für die elektronischen Zustände. Die zugehörige Quantentheorie der Spektrallinien wurde 1916 von Arnold Sommerfeld verfasst [48]. Ein Jahr später stellte Max Planck in seiner Veröffentlichung zur Theorie des Rotationspektrums fest, dass auch die Änderung der Winkelgeschwindigkeit von rotierenden Molekülen mit quantisierter Absorption und Emission von Strahlung einhergeht. Seitdem führten verschiedene spektroskopische Techniken und Theorien zu einem besseren Verständnis des Aufbaus und der Struktur der Moleküle.

Der bereits im Kapitel 2.1 eingeführte Raman-Prozess spielt, zusammen mit der Entwicklung kohärenter Lichtquellen, eine wichtige Rolle bei der Untersuchung innerer Freiheitsgrade von Molekülen und den damit verbundenen energetischen Zuständen. Mit ultrakurzen Laserimpulsen können stimuliert kohärente Kerndynamiken angeregt werden, die aufgrund der Quantisierung der entsprechenden Energieniveaus zu dephasierenden und rephasierenden Signalen führen. Die kohärente Anregung einer Superposition an Rotationszuständen wird als Rotationswellenpaket bezeichnet, die kohärente Anregung an Schwingungen als Vibrationswellenpaket.

Bereits im Jahr 1969 beobachteten Duguay und Hansen erste Anzeichen einer Überlagerung an Rotationswellenfunktionen. Nach der Anregung von flüssigem Schwefelkohlenstoff mit intensiven Laserimpulsen beobachteten die Forscher eine optische Anisotropie [49]. Die Vermessung der zeitaufgelösten polarisationsabhängigen Lichttransmission zeigte ein dephasierendes Signal der Anisotropie. Die Dephasierung fand auf einer Zeitskala von etwa 8 ps statt, etwa einem Viertel der Rotationsperiode der Schwefelkohlenstoffmoleküle.

Zwei Jahre später sagten Lin et al. optisch induzierte „Echos“ in der Suszeptibilität von Gasen linearer Moleküle hervor, die in gleichmäßigen Abständen von $1/4B$ nach der Anregung mit einem kurzen Laserimpuls zu beobachten sind [50]. B entspricht der Rotationskonstante des Moleküls. Mit dieser Veröffentlichung wurde bereits das theoretische Fundament der nichtadiabatischen Ausrichtung (Alignment) von Molekülen mit intensiven Laserimpulsen gelegt, auch wenn der Begriff des Alignments in diesem Zusammenhang noch nicht geprägt wurde. Lin et al. diskutierten zudem die zwei wesentlichen unterschiedlichen Fälle der molekularen Ausrichtung. Im Falle langer Laserimpulse (verglichen mit der molekularen Rotationsperiode) nehmen die vom Laserfeld induzierten molekularen Dipole bevorzugt eine Orientierung entlang der

Feldlinien ein: die Ausrichtung erfolgt adiabatisch und die Moleküle werden in Pendelzuständen „gefangen“ [51]. Ist die Wechselwirkung der Moleküle mit dem Laserimpuls kurz verglichen zur Rotationsperiode, so finden Übergänge zwischen den Rotationszuständen statt. Der kurze Zeitraum der Anregung lässt diese Übergänge als instantan beschreiben. Die überlagerten angeregten Rotationszustände zeichnen sich durch eine wohldefinierte Phasenbeziehung aus und bilden ein Wellenpaket. Die zeitliche Entwicklung des Wellenpaketes führt zu einer von der Rotationskonstanten abhängigen Phasenlage, die sich in sogenannten „Suszeptibilitätsechos“ ausprägt. Ein Effekt, den man in stossfreien Umgebungen sehr lang ($> \mu\text{s}$) beobachten kann.

Experimentell wurden die Suszeptibilitätsechos im Jahr 1975 von Heritage et al. beobachtet [52]. Bei der Messung des Brechungsindexes einer mit Schwefelkohlenstoff gefüllten Gaszelle, deren Inhalt zuvor mit einem kurzen Laserimpuls einer Halbwertsbreite von 5 ps angeregt wurde, traten in periodischen Abständen von $1/8B$ rephasierende Signale in der Transmission der Zelle auf. Abbildung 2.8 zeigt die publizierten Daten der Forscher. Die periodischen Signale am analysierenden Polarisator sind auf die kohärente Anregung eines Rotationswellenpaketes zurückzuführen. Die Differenz zu dem vorhergesagten Zeitintervall von $1/4B$ ist über die bereits im Kapitel 1.3 diskutierte Symmetrie des CS_2 -Moleküls zu erklären. Ungerade Rotationszustände sind nach Pauli verboten und daher nicht besetzt.

Etwa zehn Jahre später entdeckten Felker et al. rephasierende Signale in zeitaufgelösten Pump-Probe-Experimenten an expansionsgekühlten Molekülen, die sie auf Kohärenzeffekte von Rotationszuständen zurückführten. Die Forscher beobachteten damit erstmals rephasierende Signale in angeregten Zuständen von Molekülen und legten damit den Grundstein für die Rotationskohärenzspektroskopie (engl.: rotational coherence spectroscopy - RCS). Die publizierten Messungen der Forscher sind in Abbildung 2.9 dargestellt.

Christoph Riehn veröffentlichte 2002 in der Zeitschrift 'Chemical Physics' eine ausführliche Übersicht zum Forschungsgebiet der Rotationskohärenzspektroskopie [54]. Die zeitaufgelöste Beobachtung von Ionen und Elektronen erlaubt, die Struktur des Moleküls im angeregten Zustand zu ermitteln. Aus den zeitlich rephasierenden Signalen werden Informationen über die Rotationskonstanten gewonnen, in welchen die Trägheitsmomente der Moleküle und damit die Kernabstände verschlüsselt

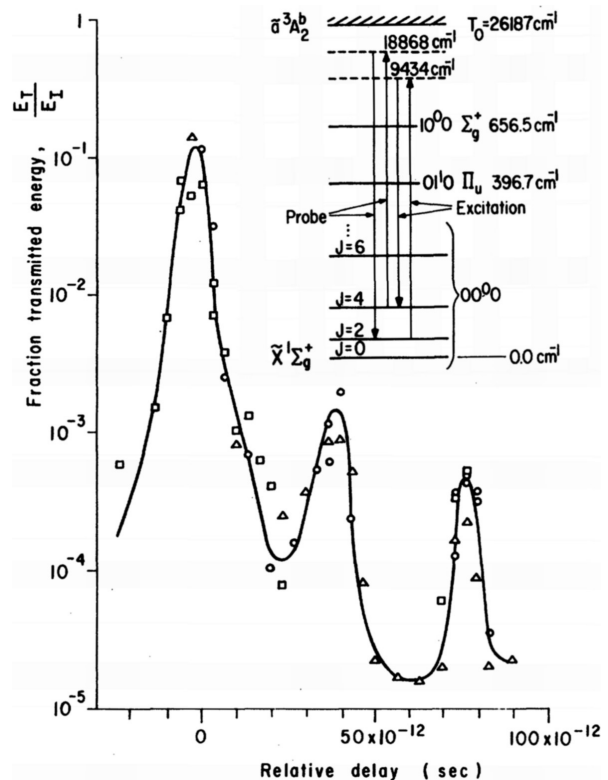


Abbildung 2.8 – Zeitabhängige Transmission einer Schwefelkohlenstoffzelle: Der Graph zeigt den Energieanteil, welcher durch einen analysierenden Polarisator transmittiert wird. Nach der Wechselwirkung mit einem kurzen Laserimpuls zur Zeit $t=0\text{ps}$ beobachteten Heritage et al. erstmals Interferenzerscheinungen aufgrund der zeitlichen Evolution eines Rotationswellenpaketes im molekularen Grundzustand. Die Abbildung wurde der Quelle [52] entnommen. Copyright (1975) by the American Physical Society

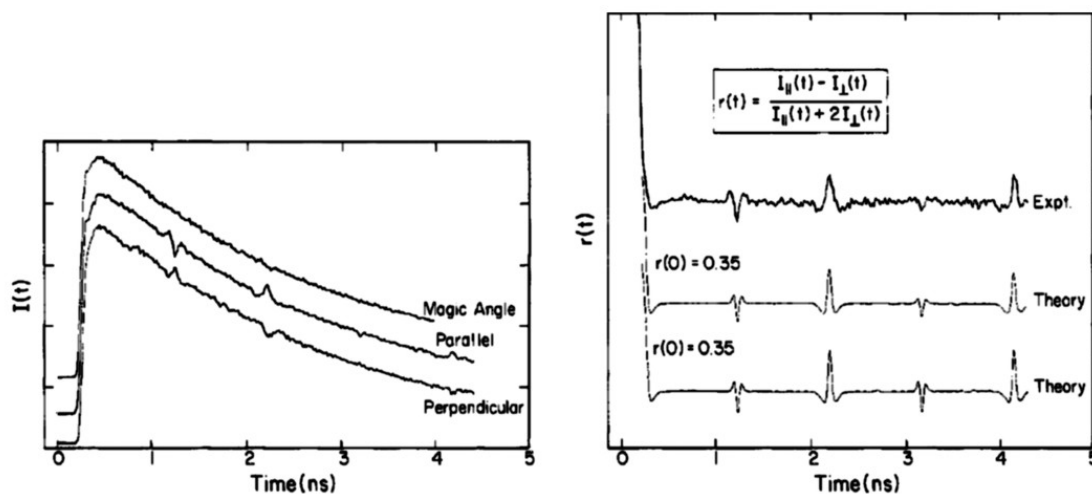


Abbildung 2.9 – Rotationskohärenzspektren von trans-Stilben: Links im Bild ist die zeitabhängige Fluoreszenz $I(t)$ des angeregten Zustandes von trans-Stilben in Abhängigkeit der Polarisierung gezeigt. Im rechten Teil des Bildes ist die experimentell ermittelte Anisotropie der Fluoreszenz $r(t)$ im Vergleich mit der Theorie dargestellt. Die obere Spur wurde für ein asymmetrisches Rotationsellipsoid berechnet, die untere Spur in der Näherung eines symmetrischen Kreisels. Die Abbildung wurde der Quelle [53] entnommen und adaptiert.

sind. Eine Beobachtung der Fluoreszenz der angeregten Zustände ermöglicht zudem auf die Struktur des Grundzustandes zu schließen. Die Rotationskohärenz lässt sich in diesem Fall nur beobachten, solange sich das Molekül im angeregten Zustand befindet. Damit ist die Methodik abhängig von der Lebensdauer der angeregten Zustände.

Die Heisenberg'sche Unschärferelation ($\Delta t \cdot \Delta E \geq \hbar/2$) bestimmt die Genauigkeit, mit der die Rotationsübergangsenergien in Abhängigkeit der Beobachtungszeit der Rotationsbewegung vermessen werden können. Ist die Lebensdauer der angeregten Zustände kürzer als die Beobachtungszeit, so wird die Auflösung von der Lebensdauer bestimmt. Das Molekül im Grundzustand hat eine lange Lebensdauer. Energie kann jedoch neben der Wechselwirkung mit einem Photon auch in Form von Stößen mit anderen Molekülen ausgetauscht werden. Die Lebensdauer der Rotationszustände hängt damit primär von der mittleren freien Weglänge der Moleküle ab. In Vakuum-Überschallstrahlen sind die mittleren freien Weglängen oftmals größer als die verwendeten Spektrometer, damit kann ein Energieaustausch über Stöße vernachlässigt werden. Die natürliche Linienbreite eines Rotationsübergangs im schwingungslosen Grundzustand ist kleiner 1 Hz [55], womit in schnellen Molekularstrahlen (siehe Kapitel 2.5) auch nicht die Lebensdauern der Zustände des molekularen Grundzustandes die Auflösung der Rotationsübergangsenergien limitieren.

Im Abschnitt 2.2 wurde bereits diskutiert, dass in inversionssymmetrischen Molekülen Übergänge zwischen reinen Rotationsniveaus dipolverboten sind. In solchen Fällen können Rotationszustände über einen Raman-Prozess angeregt werden. Die Lebensdauer der Zustände hängt hier ausschließlich von der mittleren freien Weglänge der Moleküle ab. Die Rotationsübergangsenergien sollten diesbezüglich mit einer sehr hohen Präzision ($\ll 1$ Hz) vermessen sein.

Die Anregung eines Rotationswellenpaketes im molekularen Grundzustand durch einen Raman-Prozess wurde bereits von Heritage et al. im Jahr 1975 realisiert [52]. Die CS_2 -Moleküle wechselwirken hierbei über ihre Polarisierbarkeit mit dem schnell oszillierenden elektrischen Feld des Laserlichtes. Der entlang der Molekülachse induzierte Dipol favorisiert

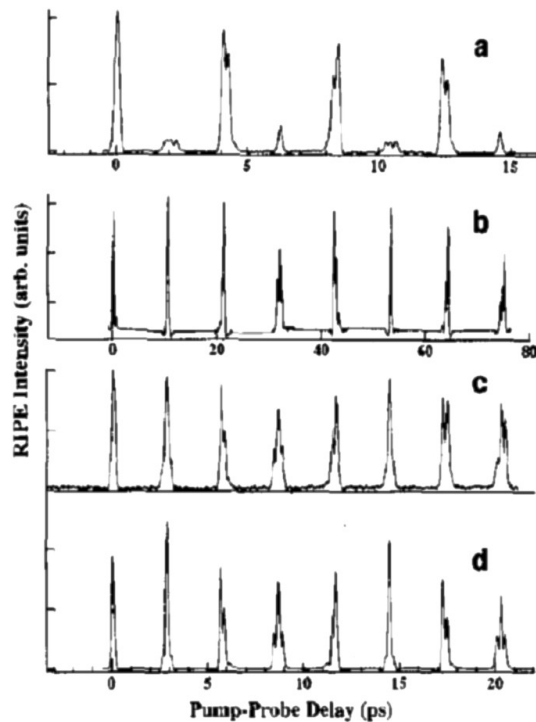


Abbildung 2.10 – RIPS–Messungen linearer Moleküle: Die Abbildung zeigt Daten der Forscher Morgen et al., welche mittels zeitaufgelöster Raman-induzierte Polarisationspektroskopie gemessen wurden. Aus den rephasierenden Signalen ließen sich die Rotationskonstanten und die Konstanten der Zentrifugalaufweitung für mehrere zwei- und dreiatomige Gase bestimmen. Graph (a) entspricht der Messung des Stickstoffmoleküls N_2 , Graph (b) entspricht der Messung des Kohlenstoffdioxids CO_2 , Graph (c) einer Sauerstoffmessung O_2 und Graph (d) der Simulation von O_2 im Modell des starren linearen Rotators. Die Abbildung wurde aus Quelle [56] übernommen.

eine Ausrichtung entlang der elektrischen Feldlinien, wodurch die Moleküle anfangen sich in das Minimum des winkelabhängigen Potentials zu drehen. Ist die Wechselwirkungszeit kurz im Vergleich zur Rotationsperiode, spricht man von einer sogenannten impulsiven Anregung der Rotationsniveaus, welche ein kohärentes Rotationswellenpaket im Grundzustand erzeugt. Erst eine lange Zeit nach dem Experiment von Heritage wurde wieder die Beobachtung eines *Rotationswellenpaket im Grundzustand* publiziert (Harde et al., 1991, [57]). Mit einem sub-Picosekundenimpuls einer Terahertz-Quelle wurden dipolerlaubte Übergänge in N_2O Molekülen in einer Gaszelle angeregt. Die kurze Dauer des THz-Impulses relativ zur Rotationsperiode des Moleküls resultierte in einer Rotationsanregung mit fester Phasenbeziehung zwischen den Zuständen. Durch Beobachtung der nach der Anregung auftretenden periodisch rephasierenden Signale konnte die Rotationskonstante von N_2O und gleichzeitig die Relaxationszeit der kohärenten Rotationsbewegung ermittelt werden.

Eine Anregung von Wellenpaketen über einen stimulierten Raman-Prozess wurde erst wieder im Jahr 1993 veröffentlicht. Morgen et al. berichteten über Raman-induzierte Polarisationspektroskopie (RIPS) an linearen zwei- und dreiatomigen Molekülen in einer Gaszelle [56]. Die Methodik beruht auf dem gleichen Prinzip wie das Experiment von Heritage et al.: Durch einen linear polarisierten 45 fs Laserimpuls wurde eine breite Superposition von Rotationszuständen kohärent angeregt. Damit konnten aus den rephasierenden Signalen (Abbildung 2.10) die Rotationskonstanten sowie die Konstanten der Zentrifugalaufweitung präzise bestimmt werden.

Mitte der 90er Jahre des 20. Jahrhundert entstand ein neuer Trend in der Spektroskopie, die Ausrichtung isolierter Moleküle mittels intensiver Laserfelder, das sogenannte Alignment (engl. to align something - etwas ausrichten). Bereits zuvor wurde in manchen Molekülen eine bevorzugte Fragmentation in Polarisationsrichtung eines intensiven Laserimpulses beobachtet [58, 59]. Im Jahr 1992 berichteten Normand et al. erstmals über die Ausrichtung von Molekülen

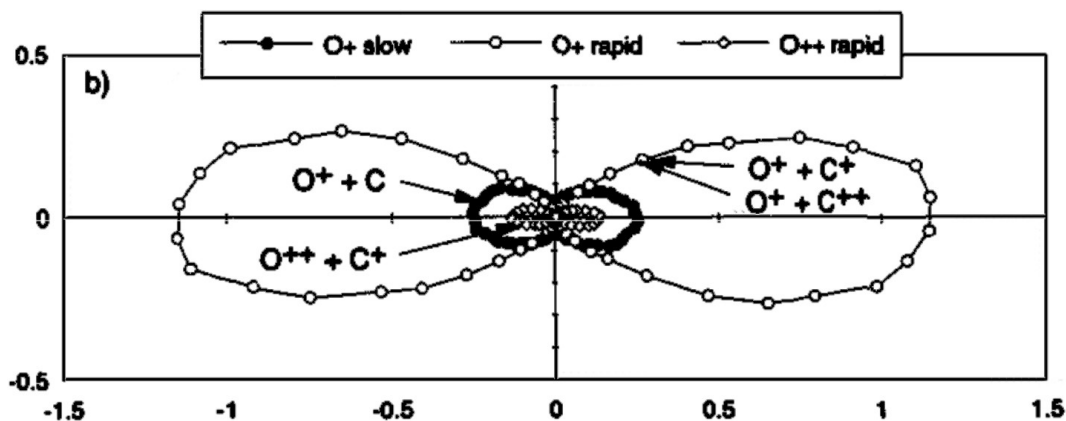


Abbildung 2.11 – Winkel aufgelöste Kohlenstoffmonoxid Fragmentation: Die Abbildung zeigt die Winkelverteilung des Sauerstofffragments, welche bei der Ionisation des Kohlenstoffmonoxids in einem starken Laserfeld entsteht. In diesem Zusammenhang wurde das erste Mal über die Ausrichtung von Molekülen in nichtresonanten Laserfeldern berichtet. Die Abbildung wurde der Quelle [60] entnommen.

in einem linear polarisierten Laserfeld [60]. In einem Pump–Probe–Experiment beobachteten die Wissenschaftler die winkelaufgelöste Fragmentation des CO–Moleküls. Abbildung 2.11 zeigt die Winkelverteilung der Sauerstofffragmente: Die Dissoziation der ausgerichteten Moleküle führt zu einer erhöhten Fragmentdetektion entlang der Ausrichtungsachse. Die ersten unter dem Begriff Alignment zusammengefassten Experimente, sowie die entsprechenden theoretischen Beschreibungen, beschäftigten sich zunächst mit der „statischen“ Ausrichtung von Molekülen in einem intensiven nicht–resonanten Laserfeld, obwohl erste Beobachtungen von dynamischem Alignment bereits existierten (siehe Heritage et al.). Die Moleküle werden im elektrischen Feld des Lasers polarisiert und im Minimum des winkelabhängigen Potentials in Pendelzuständen gefangen [51]. Die lange Impulsdauer ist hierbei für eine adiabatische Ausrichtung des induzierten Dipols entlang der Feldrichtung verantwortlich. In vielen folgenden Experimenten wurde die Ausrichtung durch schnelle Dissoziation und winkelabhängige Detektion der Fragmente geprobt, wobei bevorzugt Emission in Feldrichtung beobachtet wurde [61, 62, 63, 64, 65].

Im Jahr 1997 wurde von Vrakking et al. der Zusammenhang zwischen der Anregung einer Superposition an Rotationszuständen und der dynamischen Ausrichtung von Molekülen hergestellt [66]. Tamar Seideman erarbeitete kurze Zeit später eine Theorie über die Struktur von zeitlich rephasierenden Signalen von Rotationswellenpaketen, sogenannte Revivals [67]. Ein folgendes Experiment von Hertz et al. im Jahr 2000 war im Prinzip eine Reproduktion des Experimentes von Heritage et al. aus dem Jahr 1975 [68]. Mittels Raman–induzierter Polarisationspektroskopie wurden die Revivals von Kohlenstoffdioxid vermessen. In diesem Zusammenhang wurde der Begriff des rephasierenden Alignments geprägt.

Die zeitaufgelöste Fragmentation von Molekülen in Abhängigkeit der zeitlichen Entwicklung des Rotationswellenpaketes im Grundzustand von Iodmolekülen wurde erstmals von Rosca-Pruna et al. 2001 untersucht [69]. Dabei beeinflusste das Rotationswellenpaket, sprich das rephasierende Alignment der I_2 Moleküle, die Winkelverteilung der Fragmente, welche durch Mehrelektronen–Dissoziations–Ionisation (MEDI) erzeugt wurden. Der zeitliche Verlauf des Pump–Probe–Signals ist in Abbildung 2.12 gezeigt. Nichtadiabatisches oder impulsives Alignment wurde nicht nur für lineare Moleküle beobachtet, sondern auch für Moleküle, die in ihrer Struktur einem symmetrischen oder asymmetrischen Kreisel entsprechen (siehe

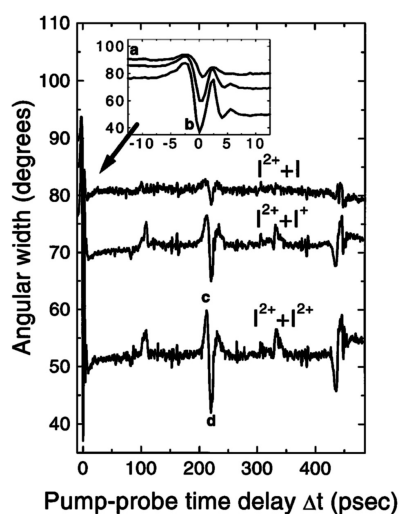


Abbildung 2.12 – Pump-Probe-Messung der MEDI-Winkelverteilung von I_2 -Fragmenten: Das Bild zeigt die zeitabhängige Winkelverteilung von Iodfragmenten, die bei der Mehrelektronen-Dissoziations-Ionisation des I_2 -Moleküls entstehen. Der vergrößerte Bereich zeigt den Verlauf zum Zeitpunkt der Überlappung beider Laserimpulse und das anschließende dephasierende Signal. Im weiteren Verlauf sind mehrere Revivals aufgrund der Rephasierung des Rotationswellenpaketes erkennbar. Die Abbildung wurde Quelle [69] entnommen. Copyright (2001) by the American Physical Society

Kapitel 2.2). Poulsen et al. untersuchten 2003 zunächst Iodbenzol in der Gasphase, wobei drei Laserimpulse mit dem Molekül wechselwirkten. Der erste Laserimpuls erzeugte ein Rotationswellenpaket im Grundzustand, der zweite Laserimpuls regte zeitlich verzögert resonante dissoziative Zustände im Molekül an. Die Fragmente wurden anschließend mit dem dritten Laserimpuls ionisiert. Mit dem Experiment zeigten die Forscher, dass es möglich ist, das Konzept der Rotationsrevivals auf nichtlineare Moleküle auszuweiten, bei denen die Energien der Rotationszustände nicht mehr nur vom Gesamtdrehimpuls abhängen. Zudem war es eines der ersten Experimente, bei dem die Ausrichtung des Übergangsdipols relativ zum anregenden Laserfeld die Population im angeregten Zustand zeitlich prägte [70, 71].

Ein weiteres Experiment dieser Arbeitsgruppe beobachtet die rephasierende Ausrichtung von Iodmethan, einem Molekül mit Rotationssymmetrie entlang der Iod-Kohlenstoff-Achse. Die in zeitabhängigen, winkelaufgelösten Messungen beobachteten Fragmente zeigte Revivals, welche jenen einer quasilinearen Struktur entsprachen [72].

Ausrichteexperimente wurden hauptsächlich in dem Bestreben nach einer idealen Ausrichtung eines molekularen Ensembles durchgeführt. Diese würde die Beobachtung der orientierungsabhängigen Wechselwirkung zwischen zwei chemischen Reaktanden oder die Untersuchung der Photochemie von räumlich fixierten Molekülen erlauben. Eine Vielzahl weiterführender Arbeiten beschreibt die Entwicklung hinzu solch einer „idealen“ Ausrichtung: „Observation of Enhanced Field-Free Molecular Alignment by Two Laser Pulses“ von Bisgaard et al. 2004 [73], „Optimal molecular alignment and orientation through rotational ladder climbing“ von Salomon et al. 2005 [74], „Alignment enhancement by the combination of a short and a long laser pulse“ von Poulsen et al. 2006, „Optimization of field-free molecular alignment by phase-shaped laser pulses“ von Hertz et al. 2007 [75] und nicht zuletzt „Field-free molecular orientation control by two ultrashort dual-color laser pulses“ von Wu et al. 2010 [76].

Die enge Verbindung zwischen nichtadiabatischem Alignment und Rotationskohärenzspektroskopie (RCS) wurde von Henrik Stapelfeldt bereits 2004 erkannt und die Möglichkeiten, den Informationsgehalt von RCS-Messungen zu ergänzen, als „einladend“ bezeichnet [77]. Die Entwicklung winkelaufgelöster Detektoren lenkte den Fokus jedoch in Richtung ortsaufgelöster Fragmentation durch MEDI. Damit wurde der Grad des Alignments in einem molekularen Ensemble häufig über die Dissoziation von Molekülen entlang molekularer Achsen bestimmt.

Eine direkte Beobachtung ist jedoch auch über die winkelabhängige Anregungswahrscheinlichkeit möglich, wodurch es nicht zwingend notwendig ist, winkelaufgelöste Detektoren zu nutzen. Ein entsprechendes Experiment, welches die Ionisationswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit vom rephasierenden Alignment untersuchte, wurde von Loriot et al. 2008 veröffentlicht [78].

Die Verbindung zwischen RCS und der Technik des nichtadiabatischen Alignments wird experimentell in der vorliegenden Arbeit genutzt. Die Beobachtung eines Rotationswellenpaketes im Grundzustand ist vergleichbar mit Rotationspektroskopie in der Zeitdomäne. Mit Femtosekundenlaserimpulsen lassen sich Momentaufnahmen der Rotationsbewegung erstellen. Die Kombination aus der Anregung von Rotationskohärenzen im molekularen Grundzustand und zeitaufgelöster spektroskopischer Methoden erlaubt es, die Observablen der unabhängigen Experimente zu koppeln und damit gleichzeitig die gewonnenen Informationen zu verknüpfen.

2.4.1 Theoretische Beschreibung von nichtadiabatischen Alignment

In diesem Abschnitt soll dem Leser die Theorie zur Ausrichtung von Molekülen nahe gebracht werden. Die Beschreibung beschränkt sich auf das impulsive Alignment, welches durch kurze Wechselwirkungszeiten t_τ im Vergleich zur Rotationsperiode der Moleküle charakterisiert ist. Dadurch wird im molekularen Grundzustand eine Superposition an Rotationszuständen angeregt, deren zeitliche Entwicklung rephasierende Signale hervorruft.

Die Ausführungen stützen sich zu einem großen Teil auf die Doktorarbeiten „Alignement Uni et Tridimensionnel de Molécules par Impulsion Laser Femtoseconde“ von Arnaud Rouzée [79] und „Field-free alignment and strong field control of molecular rotors“ von Michael Spanner [80]. Daneben wurden das Buch „Angular Momentum“ von Richard Zare [81], Veröffentlichungen zur Theorie über das Alignments von Molekülen von Tamar Seideman [64, 67], die Veröffentlichung über „Angular Momentum and Euler Angle Conventions in Molecular Spectroscopy“ von Casper Schutte [82] und die Veröffentlichung „Coherent rotational excitation by intense nonresonant laser fields“ von Yasuhiro Ohshima herangezogen [83].

Ein Molekül in einem elektrischen Feld $\vec{E}(t)$ wechselwirkt mit diesem über das permanente Dipolmoment $\vec{\mu}_p$ und dem induzierten Dipolmoment, welches wiederum von der Polarisierbarkeit des Moleküls abhängt [84]. Momente höherer Ordnung werden hier nicht explizit formuliert. Das Potential berechnet sich über

$$V(t) = -\vec{\mu}_p \cdot \vec{E}(t) - \frac{1}{2} \left(\overset{\rightrightarrows}{\alpha} \cdot \vec{E}(t) \right) \vec{E}(t) + \dots, \quad (2.4.1)$$

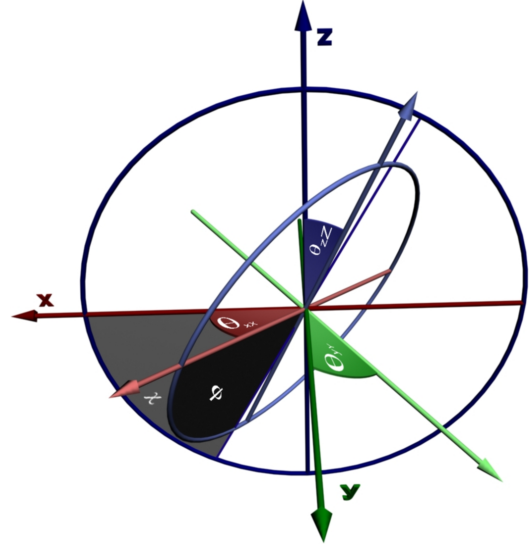
wobei $\overset{\rightrightarrows}{\alpha}$ dem Polarisierbarkeitstensor entspricht, der im molekularen Koordinatensystem $(\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z})$ die Form

$$\overset{\rightrightarrows}{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{XX} & \alpha_{XY} & \alpha_{XZ} \\ \alpha_{YX} & \alpha_{YY} & \alpha_{YZ} \\ \alpha_{ZX} & \alpha_{ZY} & \alpha_{ZZ} \end{pmatrix} \quad (2.4.2)$$

annimmt. Das elektrische Feld $\vec{E}(t)$ lässt sich im Falle eines linear polarisierten Laserfeldes über die Einhüllende $\varepsilon(t)$, die Lichtfrequenz ω_L und den Einheitsvektor entlang der Polarisationsachse (z-Achse des raumfesten Koordinatensystems) $\vec{\epsilon}_z$ ausdrücken:

$$\vec{E}(t) = \varepsilon(t) \cdot \cos(\omega_L t + \delta\varphi) \cdot \vec{\epsilon}_z. \quad (2.4.3)$$

Abbildung 2.13 – Transformation der Koordinatensysteme: In der Abbildung sind die Winkel definiert, die bei der Transformation der Koordinatensysteme und der Berechnung der Transformationsmatrix \mathbf{R} verwendet werden. Die x -Achsen beider Koordinatensysteme sind rot dargestellt, die y -Achsen grün und die z -Achsen blau. Die Winkel θ_{xX} , θ_{yY} und θ_{zZ} entsprechen den Winkeln zwischen den Achsen der Koordinatensysteme und lassen sich über die Skalarprodukte $\vec{\epsilon}_x \cdot \vec{\epsilon}_X$, $\vec{\epsilon}_y \cdot \vec{\epsilon}_Y$ und $\vec{\epsilon}_z \cdot \vec{\epsilon}_Z$ berechnen. Die Winkel $\theta = \theta_{zZ}$, χ (grau) und ϕ (dunkelgrau) entsprechen den Eulerschen Winkeln.



Hier ist $\delta\varphi$ die Phase des oszillierenden Feldes. Die Oszillationsperiode $\tau_L = \omega_L^{-1}$ ist im Allgemeinen sehr viel kleiner als die Dauer des Laserimpulses. Dies vereinfacht die Gleichung (2.4.1), da sich alle ungeraden Terme bezüglich des elektrischen Feldes zeitlich zu null mitteln und die Beiträge des permanenten Dipolmomentes verschwinden.

$$V(t) = -\frac{1}{4}\varepsilon(t)^2 \left(\vec{\alpha} \cdot \vec{\epsilon}_z \right) \vec{\epsilon}_z + \dots \quad (2.4.4)$$

Die Terme höherer Ordnung werden generell vernachlässigt, da ihre Beiträge zum Potential sehr viel kleiner sind als jene quadratischer Ordnung. Physikalisch spiegelt das Potential die Wechselwirkung zwischen dem Laserfeld und den Elektronen des Moleküls wieder. Im Molekül wird durch die Bewegung der Elektronen, welche der Oszillation des elektrischen Feldes folgen, ein Dipol $\vec{\mu}_i$ induziert, welcher im Allgemeinen nicht parallel zu den elektrischen Feldlinien orientiert ist. Dadurch ergibt sich eine winkelabhängige Energie des induzierten Dipols im Feld. Diese ist maximal bei senkrechter und minimal bei paralleler Orientierung des induzierten Dipols im elektrischen Feld. Die Transformation des molekularen Koordinatensystems in das raumfeste Koordinatensystem, welches über die Polarisation des Lasers definiert wird, erfolgt über die Winkel zwischen den jeweiligen Koordinatenachsen. Diese sind in Abbildung 2.13 definiert. Die zugehörige Transformationsmatrix \mathbf{R} ergibt sich zu

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} \vec{\epsilon}_x \cdot \vec{\epsilon}_X & \vec{\epsilon}_y \cdot \vec{\epsilon}_X & \vec{\epsilon}_z \cdot \vec{\epsilon}_X \\ \vec{\epsilon}_x \cdot \vec{\epsilon}_Y & \vec{\epsilon}_y \cdot \vec{\epsilon}_Y & \vec{\epsilon}_z \cdot \vec{\epsilon}_Y \\ \vec{\epsilon}_x \cdot \vec{\epsilon}_Z & \vec{\epsilon}_y \cdot \vec{\epsilon}_Z & \vec{\epsilon}_z \cdot \vec{\epsilon}_Z \end{pmatrix} \quad (2.4.5)$$

Die gleiche Matrix lässt sich unter Verwendung der Euler'schen Winkel θ , χ und ϕ aufstellen.

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} \cos\phi \cos\chi \cos\theta - \sin\phi \sin\chi & \sin\phi \cos\chi \cos\theta + \cos\phi \sin\chi & -\cos\chi \sin\theta \\ -\cos\phi \sin\chi \cos\theta - \sin\phi \cos\chi & -\sin\phi \sin\chi \cos\theta + \cos\phi \cos\chi & \sin\chi \sin\theta \\ \cos\phi \sin\theta & \sin\phi \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \quad (2.4.6)$$

Das molekulare Koordinatensystem wird über die Einheitsvektoren $\vec{\epsilon}_X, \vec{\epsilon}_Y$ und $\vec{\epsilon}_Z$ aufgespannt, das raumfeste Koordinatensystem respektive über $\vec{\epsilon}_x, \vec{\epsilon}_y$ und $\vec{\epsilon}_z$. Eine Koordinatentransformation erfolgt somit im allgemeinen Fall über

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \mathbf{R}^{-1} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}. \quad (2.4.7)$$

Der molekulare Polarisierbarkeitstensor $\vec{\vec{\alpha}}_M$ transformiert sich unter Verwendung dieser Beziehung in das raumfeste Koordinatensystem wie folgt:

$$\vec{\vec{\alpha}} = \mathbf{R}^{-1} \vec{\vec{\alpha}}_M \mathbf{R}. \quad (2.4.8)$$

Der Tensor $\vec{\vec{\alpha}}_M$ hat hierbei die allgemeine Form

$$\vec{\vec{\alpha}}_M = \begin{pmatrix} \alpha_{XX} & \alpha_{XY} & \alpha_{XZ} \\ \alpha_{YX} & \alpha_{YY} & \alpha_{YZ} \\ \alpha_{ZX} & \alpha_{ZY} & \alpha_{ZZ} \end{pmatrix}. \quad (2.4.9)$$

In Komponentenschreibweise ergibt sich für die Polarisierbarkeit im raumfesten Koordinatensystem $(\vec{\epsilon}_x, \vec{\epsilon}_y, \vec{\epsilon}_z)$ der Zusammenhang zum molekularen Koordinatensystem $(\vec{\epsilon}_X, \vec{\epsilon}_Y, \vec{\epsilon}_Z)$ über

$$\alpha_{ij} = (\vec{\epsilon}_i \cdot \vec{\epsilon}_\alpha) (\vec{\epsilon}_j \cdot \vec{\epsilon}_\beta) \alpha_{\alpha\beta}. \quad (2.4.10)$$

Die Indizes i, j sind jeweils Platzhalter für x, y, z und α, β Platzhalter für X, Y, Z .

Betrachtet wird zunächst der Fall eines linearen Moleküls. Definiert man die Molekülachse als Z-Achse, so kann der molekulare Polarisierbarkeitstensor über den parallelen Anteil der Polarisierbarkeit α_{\parallel} und den senkrechten Teil α_{\perp} (siehe Abbildung 2.14) ausgedrückt werden.

$$\vec{\vec{\alpha}}_M = \begin{pmatrix} \alpha_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (2.4.11)$$

Alle nichtdiagonalen Einträge verschwinden symmetrieebedingt. Damit berechnet sich der Polarisierbarkeitstensor im raumfesten Koordinatensystem zu

$$\alpha_{ij} = (\vec{\epsilon}_i \cdot \vec{\epsilon}_X) (\vec{\epsilon}_j \cdot \vec{\epsilon}_X) \alpha_{\perp} + (\vec{\epsilon}_i \cdot \vec{\epsilon}_Y) (\vec{\epsilon}_j \cdot \vec{\epsilon}_Y) \alpha_{\perp} + (\vec{\epsilon}_i \cdot \vec{\epsilon}_Z) (\vec{\epsilon}_j \cdot \vec{\epsilon}_Z) \alpha_{\parallel}. \quad (2.4.12)$$

Definiert man jetzt ein $\Delta\alpha$ über $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$, so ergeben sich unter Beachtung der Orthogonalität ($\mathbf{R}^{\dagger} \mathbf{R} = \mathbf{I}$) aus (2.4.12) die Einträge des Polarisierbarkeitstensor im raumfesten Koordinatensystem zu

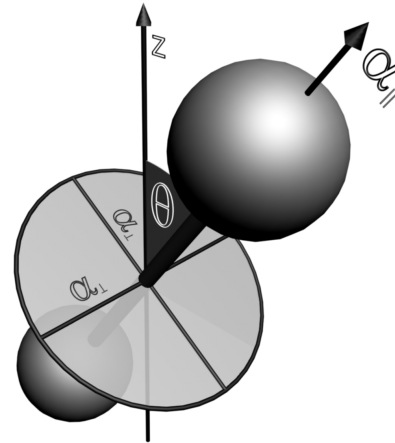
$$\alpha_{ij} = \alpha_{\perp} \delta_{ij} + (\vec{\epsilon}_i \cdot \vec{\epsilon}_Z) (\vec{\epsilon}_j \cdot \vec{\epsilon}_Z) \Delta\alpha. \quad (2.4.13)$$

Mit der mittleren Polarisierbarkeit, welche sich über die Spur des Tensors $\vec{\vec{\alpha}}_M$ geteilt durch die Dimension berechnen lässt ($\bar{\alpha} = \frac{1}{3} Sp \vec{\vec{\alpha}}_M$), erhält man abschließend

$$\alpha_{ij} = \bar{\alpha} \delta_{ij} + \left((\vec{\epsilon}_i \cdot \vec{\epsilon}_Z) (\vec{\epsilon}_j \cdot \vec{\epsilon}_Z) - \frac{\delta_{ij}}{3} \right) \Delta\alpha. \quad (2.4.14)$$

Abbildung 2.14 – Polarisierbarkeit linearer Moleküle:

Mit dem Winkel θ lässt sich die Polarisierbarkeit der Moleküle entlang der raumfesten z -Achse berechnen. In lineare Molekülen kann aufgrund der Rotationssymmetrie um die Molekülachse die Polarisierbarkeit α mit einem Term parallel α_{\parallel} und senkrecht α_{\perp} zu dieser Achse beschrieben werden. Die Differenz $\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ wird als Anisotropie der Polarisierbarkeit $\Delta\alpha$ bezeichnet. Die mittlere Polarisierbarkeit $\bar{\alpha}$ berechnet sich über $\bar{\alpha} = (\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})/3$.



Das Potential aus Gleichung (2.4.4) ist über die Feldrichtung $\vec{\epsilon}_z$ definiert, wodurch die Polarisierbarkeit entlang der z -Achse des raumfesten Koordinatensystems ausschlaggebend ist. Vom Polarisierbarkeitstensor $\vec{\vec{\alpha}}$ liefert daher nur α_{zz} einen Beitrag zum Potential.

$$V(t, \theta) = -\frac{1}{4}\varepsilon(t)^2 \cdot \Delta\alpha \left(\cos^2\theta - \frac{1}{3} \right) \quad (2.4.15)$$

Der Winkel θ entspricht dem Winkel zwischen den beiden Achsen $\vec{\epsilon}_z$ und $\vec{\epsilon}_z$, welcher über das Skalarprodukt $(\vec{\epsilon}_z \cdot \vec{\epsilon}_z) = \cos\theta$ definiert ist. Ergänzend sei gesagt, dass die homogene Polarisierbarkeit im Molekül $\bar{\alpha}$ unabhängig der Raumrichtung ist und daher keine Winkelabhängigkeit zeigt. Damit trägt dieser Anteil nicht zur winkelabhängigen Wechselwirkung bei.

Das Laserfeld generiert ein Potential, welches von der Ausrichtung des induzierten Dipols zur Feldrichtung abhängig ist.

Im Falle eines linearen Moleküls lässt sich der Sachverhalt mit einfachen Worten zusammenfassen: Das elektrische Feld des Lasers induziert im Molekül entlang der Achse höchster Polarisierbarkeit einen Dipol, welcher wiederum mit dem schnell oszillierenden elektrischen Feld des Lasers wechselwirkt. Es wird ein Drehmoment induziert, welches eine Drehbewegung in Richtung der Feldachse des Lasers veranlasst. Die Energiedifferenz, welche aus der Änderung der quantisierten Rotationsbewegung resultiert, wird aus dem elektrischen Feld absorbiert oder an dieses abgegeben. Dies kann nur über die Änderung der Photonenenergie geschehen. In Analogie zum Compton-Effekt wird ein Lichtquant an einem Molekül gestreut und es findet ein Energieübertrag statt. Im einfachen Levelschema entspricht dies einer Anregung von virtuellen Energieniveaus, die ihre Energie instantan durch Emission eines Photons abgeben. Die Erhaltung des Drehimpulses fordert hierbei die Auswahlregeln $\Delta J = 0, \pm 2$ mit $\Delta M = 0$.

2.4.2 Quantenmechanische Behandlung der Ausrichtung von Molekülen

Im klassischen Bild wäre eine Rotationsanregung mit beliebigen Energien erlaubt. Quantenmechanisch können jedoch nur diskrete Energiezustände besetzt werden. Genau dieser Aspekt führt zu rephasierenden Signalen, die auf die transiente Ausrichtung von Molekülen zurückzuführen sind. Im Folgenden wird daher die Rotationsausrichtung quantenmechanisch behandelt.

Lineare Moleküle

Im quantenmechanischen Bild kann ein Rotationszustand eines linearen Moleküls über seinen Drehimpuls \mathbf{J} und dessen Projektion auf die Feldachse \mathbf{M} charakterisiert werden. Die Wellenfunktion eines solchen Zustandes lässt sich dementsprechend über die beiden Quantenzahlen J und M ausdrücken:

$$\varphi_{Rot}(J, M) = \varphi_{JM} = |J, M\rangle . \quad (2.4.16)$$

Das elektromagnetische Feld wechselwirkt mit dem induzierten Dipol eines Moleküls. Über diese Wechselwirkung werden Raman-Übergänge zwischen einem Ausgangszustand $|J_0, M_0\rangle = |\varphi_{J_0 M_0}(t_0)\rangle$ und einem Endzustand $|\Psi(t_\tau)\rangle$ induziert. Der Endzustand ist folglich von der Wechselwirkungszeit $(t_\tau - t_0)$ und dem ursprünglichen Winkel zwischen Molekül und Feldachse θ abhängig:

$$|\Psi(\theta, t_\tau)\rangle = e^{\frac{i\Delta\alpha}{4\hbar} \cos^2\theta \int_{t_0}^{t_\tau} \varepsilon(t)^2 dt} |\varphi_{J_0 M_0}(\theta, t_0)\rangle . \quad (2.4.17)$$

Die Frage ist jetzt, welchen Einfluss $\cos^2\theta$ auf den Zustand $|\varphi_{J_0 M_0}(\theta, t_0)\rangle = |J_0, M_0\rangle$ hat, da nur eine winkelabhängige Rotationsanregung zu einer molekularen Ausrichtung führt. Da wir die Auswahlregeln für Raman-Übergänge ($\Delta J = 0, \pm 2$) kennen, schreiben wir $\cos^2\theta |J_0, M_0\rangle$ erst einmal als Linearkombination von erlaubten Endzuständen mit willkürlichen Konstanten $k_{\Delta J}^{J,M}$ auf.

$$\cos^2\theta |J_0, M_0\rangle = k_0^{J_0, M_0} |J_0, M_0\rangle + k_{+2}^{J_0, M_0} |J_0 + 2, M_0\rangle + k_{-2}^{J_0, M_0} |J_0 - 2, M_0\rangle \quad (2.4.18)$$

Die Konstanten $k_{\Delta J}^{J,M}$ lassen sich über die Erwartungswerte des Operators $\cos^2\theta$ berechnen und entsprechen den Übergangselementen.

$$k_0^{J,M} = \langle J, M | \cos^2\theta | J, M \rangle \quad (2.4.19)$$

$$k_{+2}^{J,M} = \langle J, M | \cos^2\theta | J + 2, M \rangle \quad (2.4.20)$$

$$k_{-2}^{J,M} = \langle J, M | \cos^2\theta | J - 2, M \rangle . \quad (2.4.21)$$

Hierbei gilt aus Symmetriegründen, dass

$$k_{+2}^{J,M} = \langle J, M | \cos^2\theta | J + 2, M \rangle = \langle J + 2, M | \cos^2\theta | J, M \rangle = k_{-2}^{J+2, M} \quad (2.4.22)$$

Nach der Wechselwirkung liegt eine Superposition an Zuständen vor, die in Form einer Summation über die einzelnen angeregten Rotationszustände ausgedrückt werden kann, welche mit den Amplituden $A_{J,M}^{J_0,M_0}$ gewichtet sind:

$$|\Psi(t_\tau)\rangle = \sum_J A_{J,M}^{J_0,M_0} |J, M\rangle . \quad (2.4.23)$$

Da wir zunächst Übergänge aus einem einzelnen Zustand $|J_0, M_0\rangle$ betrachtet haben, gilt für die Amplituden $\sum_J |A_{J,M}^{J_0,M_0}|^2 = 1$. Die ursprüngliche Population wird auf die Endzustände verteilt. Die Amplituden sind zusätzlich über einen Phasenfaktor charakterisiert, welcher den Projektionswinkel θ zwischen molekularer Achse und Laserpolarisationsachse zum Zeitpunkt der Wechselwirkung beschreibt.

$$A_{J,M}^{J_0,M_0} = |A_{J,M}^{J_0,M_0}| \cdot e^{i\theta_{J,M}^{J_0,M_0}} \quad (2.4.24)$$

Für Zeiten $t > t_\tau$ zeigen die Zustände eine feldfreie Dynamik. Die zeitliche Entwicklung der Superposition besetzter Zustände lässt sich über den Zeitentwicklungsoperator beschreiben.

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_J e^{-\frac{iE_J(t-t_\tau)}{\hbar}} A_{J,M}^{J_0,M_0} |J, M\rangle \quad (2.4.25)$$

Die Energie E_J entspricht hierbei der Energie des Rotationszustandes mit Drehimpuls \mathbf{J} . Mit Gleichung (2.4.24) lässt sich Gleichung (2.4.25) zu einer anschaulicheren Form umschreiben.

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_J e^{-i(\omega_J(t-t_\tau) + \theta_{J,M}^{J_0,M_0})} |A_{J,M}^{J_0,M_0}| |J, M\rangle \quad (2.4.26)$$

Anhand dieser Form wird ersichtlich, dass die einzelnen Zustände winkel- und zeitabhängige Amplituden besitzen, welche sich wellenförmig verhalten. Eine Superposition der besetzten Zustände überlagert die Amplituden der einzelnen Zustände, die dann als „Wellenpaket“ auftreten. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte spektroskopische Methode beobachtet die zeitliche Evolution eines solchen Rotationswellenpaketes, indem ein resonanter elektronischer Zustand mit einem zum Ausrichteimpuls parallel polarisierten Laserimpuls angeregt wird. Diese Form der Anregung fragt die Ausrichtung von Übergangsdipolmomenten ab, die im molekularen Koordinatensystem fixiert sind. Daher interessiert uns erneut die Ausrichtung der einzelnen Zustände zum Zeitpunkt t , welche über den Erwartungswert von $\cos^2\theta$ zum Zeitpunkt t ausgedrückt wird. Betrachtet wird zunächst ein Zustand $|J_0, M_0\rangle$:

$$\begin{aligned} \langle \cos^2\theta \rangle_{J_0,M_0}(t) &= |A_{J_0,M_0}^{J_0,M_0}| e^{i(\omega_{J_0}(t-t_\tau) + \theta_{J_0,M_0}^{J_0,M_0})} \langle J_0, M_0 | \cos^2\theta | \Psi(t) \rangle \\ &= \sum_J |A_{J_0,M_0}^{J_0,M_0}| e^{i((\omega_{J_0} - \omega_J)(t-t_\tau) + (\theta_{J_0,M_0}^{J_0,M_0} - \theta_{J,M}^{J_0,M_0}))} |A_{J,M}^{J_0,M_0}| \\ &\quad \times \langle J_0, M_0 | \cos^2\theta | J, M \rangle . \end{aligned} \quad (2.4.27)$$

Nach Ausführen der Summation unter Beachtung von Gleichung (2.4.19) bis (2.4.21) verbleibt:

$$\begin{aligned} \langle \cos^2\theta \rangle_{J_0,M_0}(t) &= k_0^{J_0,M_0} |A_{J_0,M_0}^{J_0,M_0}|^2 \\ &\quad + k_{+2}^{J_0,M_0} |A_{J_0,M_0}^{J_0,M_0} A_{J_0+2,M_0}^{J_0,M_0}| \times \cos(\omega_{J_0} t + \Delta\theta_{J_0}) \\ &\quad + k_{-2}^{J_0,M_0} |A_{J_0,M_0}^{J_0,M_0} A_{J_0-2,M_0}^{J_0,M_0}| \times \cos(\omega_{J_0-2} t + \Delta\theta_{J_0-2}) , \end{aligned} \quad (2.4.28)$$

wobei die „effektive“ Winkelfrequenz ω_J sich jetzt über die Differenz der einzelnen Rotationsfrequenzen berechnet:

$$\omega_J = \omega_{J+2} - \omega_J = (4J + 6)B . \quad (2.4.29)$$

Die jeweiligen Rotationsübergangsfrequenzen sind uns bereits aus Kapitel 2.2 bekannt. Führt man jetzt eine Summation über alle Zustände J_0 mit $M_0 = (-J_0, -J_0 + 1, \dots, J_0 - 1, J_0)$ aus, ergibt sich unter Beachtung von Gleichung (2.4.22) der zeitliche Erwartungswert von $\cos^2\theta$ zu

$$\langle \cos^2\theta \rangle (t) = \sum_{J_0} \sum_{M_0=-J_0}^{M_0=J_0} k_0^{J_0, M_0} \left| A_{J_0, M_0}^{J_0, M_0} \right|^2 \quad (2.4.30)$$

$$+ 2 \sum_{J_0} \sum_{M_0=-J_0}^{M_0=J_0} k_{+2}^{J_0, M_0} \left| A_{J_0, M_0}^{J_0, M_0} A_{J_0+2, M_0}^{J_0, M_0} \right| \times \cos \left(\omega_{J_0} t + \Delta\theta_{J_0} \right) . \quad (2.4.31)$$

Jedes Signal eines Zustandes $|J_0, M_0\rangle$ zeigt ein oszillierendes Verhalten, wobei der erste Term (2.4.30) den konstanten Anteil des Signals beschreibt. Bei kleinen Intensitäten und damit kleinen Übergangsamplituden nähert sich dieser Anteil einem Wert von 1/3 an. Dies entspricht der ursprünglichen isotropen Gleichverteilung der Zustände. Der winkelabhängige zweite Term (2.4.31) beschreibt das transiente Alignment. Ist

$$\langle \cos^2\theta \rangle (t) > \sum_{J_0} \sum_{M_0=-J_0}^{M_0=J_0} k_0^{J_0, M_0} \left| A_{J_0, M_0}^{J_0, M_0} \right|^2 , \quad (2.4.32)$$

so spricht man von Alignment. Für eine perfekte Ausrichtung entlang der Feldachse zum Zeitpunkt t wäre der Erwartungswert $\langle \cos^2\theta \rangle (t) = 1$. Ein Wert

$$\langle \cos^2\theta \rangle (t) < \sum_{J_0} \sum_{M_0=-J_0}^{M_0=J_0} k_0^{J_0, M_0} \left| A_{J_0, M_0}^{J_0, M_0} \right|^2 \quad (2.4.33)$$

zeugt von einer Delokalisierung in der Ebene senkrecht zur Feldrichtung des abfragenden Laserimpulses. Sind alle Zustände gleichzeitig in der Ebene orientiert, so ist $\langle \cos^2\theta \rangle (t) = 0$. Um ein reelles Messsignal zu reproduzieren, müssen die einzelnen Ausgangszustände mit ihrer Besetzungswahrscheinlichkeit gewichtet werden. Diese lässt sich für lineare Moleküle nach Boltzmann über

$$\rho_{J_0} = \frac{g_{J_0} e^{-\frac{-B J_0(J_0+1)}{k_B T}}}{\sum_J g_J e^{-\frac{-B J(J+1)}{k_B T}}} \quad (2.4.34)$$

berechnen, wobei g_J die Boltzmann Faktoren für die Entartung der Zustände mit Rotationsquantenzahl J sind. k_B entspricht der Boltzmann-Konstante und T der Rotationstemperatur.

Für lineare Moleküle wurde damit der Ausrichteprozess durch einen linear polarisierten Laserimpuls abgehandelt. Wir betrachten als Nächstes den allgemeineren Fall eines Moleküls mit asymmetrischen Rotationsellipsoids.

Moleküle mit asymmetrischem Rotationsellipsoid

Die allgemeine Form des Potentials, welches durch ein in Richtung der z-Achse polarisiertes Laserfeld induziert wird, kann unter Verwendung von \mathbf{R} in der Euler'schen Schreibweise hergeleitet werden. Die einzige Vereinfachung, die hierbei gemacht wird, ist, dass der molekulare Polarisierbarkeitstensor ausschließlich diagonale Einträge besitzt.

$$\vec{\alpha}_M = \begin{pmatrix} \alpha_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{ZZ} \end{pmatrix} \quad (2.4.35)$$

Dies gilt für alle Moleküle, die eine sogenannte orthorhombische Struktur aufweisen, lineare Moleküle und Moleküle mit C_ν -Symmetrie eingeschlossen.

$$\alpha_{ij} = (\vec{\epsilon}_i \cdot \vec{\epsilon}_X) (\vec{\epsilon}_j \cdot \vec{\epsilon}_X) \alpha_{XX} + (\vec{\epsilon}_i \cdot \vec{\epsilon}_Y) (\vec{\epsilon}_j \cdot \vec{\epsilon}_Y) \alpha_{YY} + (\vec{\epsilon}_i \cdot \vec{\epsilon}_Z) (\vec{\epsilon}_j \cdot \vec{\epsilon}_Z) \alpha_{ZZ} . \quad (2.4.36)$$

Das Potential, welchem Moleküle mit asymmetrischem Polarisierbarkeitstensor in einem linear polarisierten Laserfeldes ausgesetzt sind, ergibt sich zu

$$V(t, \theta) = -\frac{1}{4} \varepsilon(t)^2 \cdot [\alpha_{xx} + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx}) \cos^2 \theta + (\alpha_{yy} - \alpha_{xx}) \sin^2 \theta \sin^2 \chi] . \quad (2.4.37)$$

Die Terme $(\alpha_{yy} - \alpha_{xx})$ und $(\alpha_{zz} - \alpha_{xx})$ repräsentieren die Anisotropie der molekularen Polarisierbarkeiten. Im Grenzfall des linearen Rotators und des symmetrischen Kreisels ist $\alpha_{yy} = \alpha_{xx}$, wodurch Gleichung (2.4.15) reproduziert wird.

Die Rotationszustände asymmetrischer Moleküle lassen sich über ihre Rotationswellenfunktion $|J, \tau, M\rangle$ beschreiben. Ein Endzustand $|J, \tau, M\rangle(t)$ lässt sich unter Anwendung des Zeitentwicklungsoperators wieder in Form einer Superposition ausdrücken:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{J_0, \tau_0, M_0} \left(\sum_{J, \tau, M} k_{\Delta J, \Delta \tau}^{J_0, \tau_0, M_0} e^{-i\omega_{J, \tau, M}(t-t_\tau)} |J, \tau, M\rangle \right) . \quad (2.4.38)$$

Die $k_{\Delta J, \Delta \tau}^{J_0, \tau_0, M_0}$ entsprechen hierbei den Übergangselementen, welche sich aus der Wechselwirkung ergeben. Diese ist jetzt nicht mehr nur von der Ausrichtung einer molekularen Achse zum Laserfeld abhängig. Zusätzlich zum Winkel $\cos^{-1}(\vec{\epsilon}_z \cdot \vec{\epsilon}_Z)$ kommt auch der Winkel $\cos^{-1}(\vec{\epsilon}_z \cdot \vec{\epsilon}_Y)$ zum Tragen. Das wirkende Potential $V(t, \theta)$ lässt sich hierbei in zwei winkelabhängige Terme untergliedern, den $\cos^2 \theta$ -Anteil und den $\sin^2 \theta \sin^2 \chi$ -Anteil. Die Übergangselemente $k_{\Delta J, \Delta \tau}^{J_0, \tau_0, M_0}$ berechnen sich über

$$k_{\Delta J, \Delta \tau}^{J_0, \tau_0, M_0} = \langle J_0 + \Delta J, \tau_0 + \Delta \tau, M_0 | (\alpha_{zz} - \alpha_{xx}) \cos^2 \theta + (\alpha_{yy} - \alpha_{xx}) \sin^2 \theta \sin^2 \chi | J_0, \tau_0, M_0 \rangle . \quad (2.4.39)$$

In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, welche Wirkung $\cos^2 \theta$ und $\sin^2 \theta \sin^2 \chi$ auf einen Zustand $|J, \tau, M\rangle$ haben. Da es keine analytische Form zur Beschreibung eines Zustandes $|J, \tau, M\rangle$ gibt, werden diese zumeist in der Basis des symmetrischen Kreisels beschrieben.

$$\varphi_{J\tau M} = |J\tau M\rangle = \sum_K A_K |J, K, M\rangle \quad (2.4.40)$$

Für Zustände $|J, K, M\rangle$ können die Übergangselemente berechnet werden. Quelle [85] behandelt die Bestimmung der Elemente $k_{\Delta J, \Delta K}^{J_0, K_0, M_0}$ ausführlich. Als Ergebnis erhalten wir die möglichen Übergänge, welche mit der Änderung der Rotationsquantenzahlen einhergehen. Übergänge sind zwischen Niveaus $|J, K, M\rangle$ und $|J', K', M'\rangle$ möglich, sofern die Auswahlregeln $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ mit $\Delta K = 0, \pm 2$ erfüllt werden. Der $\cos^2\theta$ -Anteil im Potenzial induziert Übergänge, bei denen die Rotationsquantenzahlen K und M erhalten bleiben. Der $\sin^2\theta \sin^2\chi$ -Anteil ist hingegen für Übergänge verantwortlich, die mit der Änderungen der Rotationsquantenzahl K einhergehen. Somit wird ersichtlich, dass für symmetrische Kreisel ($\alpha_{yy} = \alpha_{xx}$) keine Übergänge mit $\Delta K \neq 0$ möglich sind. Für kleine Unterschiede zwischen α_{yy} und α_{xx} wird es zunehmend unwahrscheinlicher, $\Delta K \neq 0$ -Übergänge zu beobachten.

Ein Messsignal wird sich für solche Fälle nicht wesentlich von dem eines linearen Moleküls unterscheiden. Mögliche Übergänge und deren Energien wurden bereits im Kapitel 2.2 behandelt. Dahin gehend sind für symmetrische Kreisel reine ΔJ -Übergänge für alle Rotationszustände mit Quantenzahl K zu erwarten, deren Signale sich jedoch überlagern. Im Messsignal entspricht dieser Aspekt auftretenden Revivals, die in ihrer Periode und Struktur einem linearen Molekül gleichen.

Asymmetrische Moleküle zeigen hingegen eine gleichzeitige J und K Abhängigkeit der Energieniveaus. Übergänge eines Zustandes $|J_0, K_0, M\rangle$ mit gleichem ΔJ und ΔK sind für unterschiedliche Rotationsquantenzahlen K_0 im Allgemeinen nicht energetisch äquivalent. Durch das Auftreten mehrere Übergangsbänder tritt nicht mehr nur ein Satz an periodischen Revivals auf.

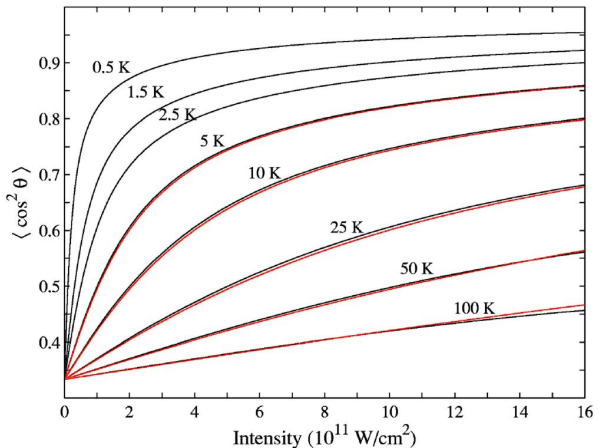
2.4.3 Grad der Ausrichtung

Wie stark ein molekulares Ensemble entlang der linear polarisierten Laserfeldachse ausgerichtet werden kann, hängt von der Intensität des Laserimpulses und der Rotationstemperatur der Moleküle ab. Im adiabatischen Fall werden die Rotationszustände in Pendelzustände überführt, welche ein oszillatorisches Verhalten der Ausrichtung um die Feldachse zeigen [51]. Je größer die Anzahl an besetzten Zuständen ist, desto größer auch die Anzahl an Pendelzuständen, desto kleiner der Erwartungswert $\langle \cos^2\theta \rangle$, welcher den mittleren Winkel zwischen Molekülachse und Polarisationsachse des Lasers widerspiegelt. Mit steigender Laserintensität findet eine stärkere Ausrichtung der Moleküle bedingt durch das ansteigende Potenzial statt. Besetzte Pendelzustände sind vorwiegend im Potentialminimum zu finden, wodurch sich $\langle \cos^2\theta \rangle$ einem Wert von 1 annähert.

Für das adiabatische Alignment wurde die Temperaturabhängigkeit von Kumarappan et al. untersucht [86]. Als Ergebnis der Untersuchung verschiedener Moleküle berichten die Forscher, dass eine sehr starke Ausrichtung für Moleküle erzielt werden kann, welche bereits rotationskalt im Molekularstrahl vorliegen (einige wenige Kelvin) und dann mit Laserimpulsen mit Intensitäten knapp unter der Ionisationsschwelle ausgerichtet werden. Der größtmögliche erreichte Wert für $\langle \cos^2\theta \rangle$ betrug 0,92.

In der Abbildung 2.15 sind Rechnungen für das Molekül Iodbenzol zu sehen. Dargestellt ist der Grad der Ausrichtung in Abhängigkeit der Rotationstemperatur und der Laserintensität. Die Beobachtungen lassen sich über die Betrachtung der Wahrscheinlichkeit, ein rotierendes Molekül im Potentialminimum einzufangen, erklären. Langsam rotierende Moleküle werden im Potenzial in Pendelzustände gefangen, sobald das aufbauende Potenzial die Rotationsenergie übersteigt. Mit steigender Laserintensität wird dies eine zunehmende Ausrichtung der Moleküle um die Polarisationsachse des Lasers bewirken. Schnell rotierende Moleküle werden hingegen

Abbildung 2.15 – Grad der Ausrichtung $\langle \cos^2\theta \rangle$: Die Abbildung zeigt die berechneten Werte für $\langle \cos^2\theta \rangle$ in Abhängigkeit der Laserintensität und der Rotationstemperatur der Iodbenzolmoleküle (schwarz). Für höhere Temperaturen wurde neben den Berechnungen auch ein Modell herangezogen, welches den Grad der Ausrichtung ausgehend von den berechneten Werten für eine Rotationstemperatur von 1 K skaliert (rot). Die Kurven zeigen gute Übereinstimmungen. Die Abbildung wurde der Quelle [86] entnommen.



erst bei großem Potenzial eingefangen. Steigt die Laserintensität weiter an, werden nach und nach mehr Moleküle in energetisch höheren Pendelzuständen eingefangen.

Ähnliche Effekte lassen sich auch beim nichtadiabatischen Alignment beobachten (siehe Abbildung 2.16) [87]. Je größer die Anzahl rotationskalter Moleküle im Molekularstrahl ist, desto weniger Population existiert in Zuständen mit großer Rotationsquantenzahl J und K , desto leichter kann eine Raman-Anregung des Ensembles über das Potenzial des Lasers erfolgen. Die kohärente Anregung der Rotationszustände begünstigt eine spätere transiente Ausrichtung. Je wärmer der Molekularstrahl ist, desto geringer wird die Wahrscheinlichkeit, einen Übergang in den Molekülen anzuregen, da rotationsschnelle Moleküle weniger vom induzierten Potenzial beeinflusst werden.

Mit rotationskalten Molekularstrahlen lassen sich demnach nicht nur eine hohe Ausrichtung im Falle des adiabatischen Alignment erzielen, sondern auch bei der transienten Ausrichtung von Molekülen. Bei geringen Laserintensitäten und tiefen Rotationstemperaturen werden durch nicht-adiabatisches Alignment bereits hohe Werte für $\langle \cos^2\theta \rangle(t)$ erzielt.

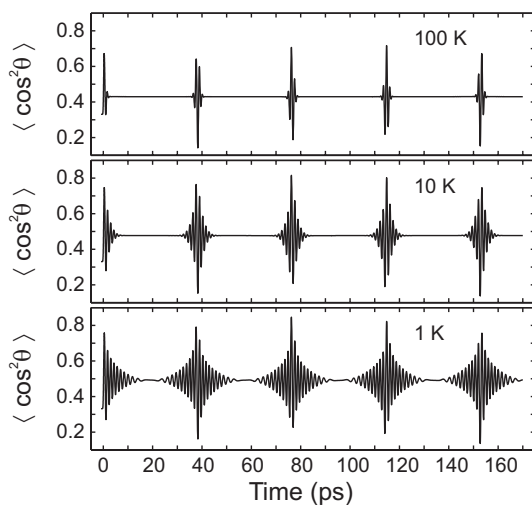


Abbildung 2.16 – Zeitlicher Grad der Ausrichtung $\langle \cos^2\theta \rangle(t)$: Die Abbildung zeigt den zeitlichen Verlauf des Grades der Ausrichtungen bei eindimensionalem Alignment des Schwefelkohlenstoffs CS_2 . Hierfür wurde der nicht-konstante Term aus Gleichung (2.4.30) berücksichtigt. Die maximale Verzögerungszeit wurde so gewählt, dass gerade ein volles Revival des CS_2 zu beobachten ist. Für die Berechnungen wurde eine Impulsdauer von 0,3 ps und eine Laserintensität von $1,0 \times 10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$ angenommen. Die Abbildung wurde der Quelle [87] entnommen.

2.5 Molekularstrahlen

Eine Voraussetzung für einen hohen Ausrichtegrad in Ausrichteexperimenten ist ein rotationskaltes Ensemble an Molekülen. Rotationskalte Moleküle können in schnellen Molekularstrahl beobachtet werden. Ein Molekularstrahl entsteht beim Expandieren eines Gases von einem Reservoir mit hohem Druck in einen Bereich mit kleinerem Druck. Der Expansionstyp wird über die sogenannte Knudenzahl charakterisiert:

$$k_n = \frac{\lambda}{d} . \quad (2.5.1)$$

Hier unterscheidet man zwischen einem effusivem Molekularstrahl, mit $k_n > 0$, und einem Überschallstrahl mit $k_n \ll 1$. Die mittlere freie Weglänge $\lambda = (\sqrt{2}n\sigma)$ der Moleküle lässt sich über den Hintergrunddruck des Reservoirs berechnen. In den vorgestellten Experimenten beträgt der Reservoirdruck 60 bar. Mit einem typischen Stossquerschnitt von $\sigma = 1 \text{ nm}^{-2}$ ergibt sich eine mittlere freie Weglänge von etwa einem Nanometer. Der Düsendurchmesser d beträgt $d = 150 \mu\text{m}$, womit sich eine Knudenzahl von $k_n \approx 7 \times 10^{-6}$ ergibt. Unter diesen Bedingungen kommt zur Ausbildung eines Überschallstrahls, wie im Folgenden kurz beschrieben wird.

Im Reservoir bewegen sich die Teilchen im Durchschnitt mit Schallgeschwindigkeit homogen in alle Raumrichtungen. Die mittlere Geschwindigkeit ist null. Beim Austritt aus der Düsenöffnung bewegen sich die Teilchen mit Schallgeschwindigkeit ins Vakuum. Durch zahlreiche Stöße unmittelbar hinter der Düse wird die Energie der inneren Freiheitsgrade der Moleküle in Bewegungsenergie umgewandelt. Die Moleküle werden zusätzlich in Flugrichtung beschleunigt und fliegen jetzt mit Überschallgeschwindigkeit ins Vakuum. Die inneren Freiheitsgrade werden dabei stark abgekühlt. Bei sehr kalten Molekularstrahlen sind typischerweise nur noch Rotationsniveaus des schwingungslosen elektronischen Grundzustandes besetzt. Die Abkühlung lässt sich in guter Näherung über die Poissongleichung beschreiben [88]:

$$T_0^\gamma \cdot P_0^{1-\gamma} = T_1^\gamma \cdot P_1^{1-\gamma} = \text{konst} \quad . \quad (2.5.2)$$

$T_{0,1}$ und $P_{0,1}$ bezeichnen die Temperatur und den Druck vor, bzw. nach der Expansion und γ den Adiabatenkoeffizient, der sich über das Verhältnis der molaren Wärmekapazitäten berechnet:

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{f+2}{f} \quad . \quad (2.5.3)$$

Die Anzahl der Freiheitsgrade f in einem Molekül bestimmt damit die Effizienz der Kühlung. Für lineare dreiatomige Gase besitzen drei Freiheitsgrade der Translation, zwei Freiheitsgrade der Rotation und 4 Schwingungsfreiheitsgrade. Der Adiabatenkoeffizient nimmt einen Wert von $\gamma = 11/9$ an, mit $f = 9$. Aus Gleichung (2.5.2) ergibt sich

$$\left(\frac{T_1}{T_0}\right)^{11} \cdot \left(\frac{p_0}{p_1}\right)^2 = \text{konst} \quad . \quad (2.5.4)$$

Bei Abnahme des Drucks von 60 bar im Reservoir auf $1 \cdot 10^{-5}$ mbar reduziert sich gleichzeitig die Temperatur der Moleküle um etwa zwei Größenordnungen. Das Gas wird damit von 300 K Raumtemperatur auf etwa 5 K abgekühlt. Benutzt man Helium als Trägergas, können Molekularstrahltemperaturen von unter einem Kelvin erzeugt werden.

Beim Expandieren eines idealen Gases in das Vakuum wird dessen Energie im Reservoir in die Energie einer gerichtete Bewegung überführt. Die Energie eines Gases setzt sich zusammen aus der inneren Energie U , der kinetischen Energie der Teilchen $E_{kin} = \frac{mv^2}{2}$ und der Kompressionsenergie $E_k = p \cdot V$. Im Reservoir ist die mittlere kinetische Energie aufgrund des thermischen Gleichgewichts null. Vernachlässigt man den Druck des Gases nach der Expansion, so gilt der folgende Energieerhaltungssatz:

$$U_0 + P_0 \cdot V_0 = U_1 + \frac{1}{2}mv_1^2 \quad . \quad (2.5.5)$$

Für den Grenzfall eines auf 0 K abkühlenden idealen Gases ergibt sich die maximale Strahlgeschwindigkeit (auch als isentropisches Limit bezeichnet) zu

$$v_\infty = \sqrt{\frac{2k_B T_0}{m} \frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad , \quad (2.5.6)$$

wobei k_B der Boltzmann-Konstante entspricht. Im Zentrum des Molekularstrahls befinden sich kalte Moleküle, welche sich mit Überschallgeschwindigkeit durch das Vakuum bewegen. Fällt die Temperatur bei der Expansion unter einen bestimmten Wert, so können sich Cluster aus zwei Molekülen bilden. Diese können weitere Energie über einen Dreikörperstoß abgeben, sodass die innere Energie nicht mehr für eine Dissoziation ausreicht. Die Bildung von Clustern und deren Größenverteilung lässt sich über die Expansionsbedingungen kontrollieren [88, 89].

2.6 Photoionisation

Im Zentrum von Überschallstrahlen werden hohe Teilchendichte generiert [90]. Mit massenspektroskopischen Methoden kann daher eine gute Statistik erzielt werden, die auch die Detektion einzelner Isotopologe erlaubt. Um Moleküle in einem Gasphasen-Massenspektrometer untersuchen zu können, müssen diese jedoch zunächst ionisiert werden, um anschließend das Masse-Ladungsverhältnis z.B. über die Flugzeit der Moleküle in einem elektrischen Feld zu ermitteln. Die Ionisation von Molekülen kann mit verschiedenen Methoden erfolgen, z.B. durch das Aufbringen zusätzlicher Ladungsträger, wie es bei der Elektrosprayionisation (ESI) oder der chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (APCI) geschieht. Solche Ionisationsmethoden finden in aller Regel in der Molekülquelle statt und sind daher als Ionisationsmethoden für Molekularstrahlen ungeeignet. Geeignet hingegen sind Methoden, die Elektronen aus den Molekülen herausschlagen, wie z.B. die Stossionisation oder die Photoionisation. Letztere Methode dient im Rahmen dieser Arbeit der Ionisation von Molekülen und wird daher im folgenden Abschnitt kurz diskutiert.

Bei der Ionisation von Molekülen durch Lichtquanten unterscheidet man verschiedene Prozesse, die zur Emission eines Elektrons aus dem System führen. Der einfachste dieser Prozesse ist die Einphotonenionisation. Hier wird ein hochenergetisches Photon absorbiert, wodurch es zur direkten Emission eines Elektrons kommt. Für diese Form der Ionisation werden in der Regel Photonen im fernen ultravioletten Bereich benötigt. Solche Photonen lassen sich an Strahlungsquellen wie Synchrotrons, Freien-Elektronen-Lasern, aber auch im Labor mithilfe von Entladungslampen oder über die Erzeugung höherer Harmonischer generieren.

Je nach Intensität des Lasers können neben der Einphotonenionisation auch Mehrphotonenprozesse auftreten, die zur Elektronenemission führen. Regt man im Molekül z.B. einen resonanten elektronischen Zustand an, dann kann ein zweites Photon anschließend das Elektron

aus diesem Zustand in das Ionisationskontinuum überführen. Das Elektron wird aus dem Molekül entfernt, sofern in der Zwischenzeit keine Energiedissipation stattgefunden hat. Das zweite Photon muss demnach innerhalb der Lebensdauer des angeregten Zustandes absorbiert werden. Ein solcher Prozess wird als resonante Zweiphotonenionisation bezeichnet. Je nach Verwendung von Photonen gleicher oder verschiedener Wellenlängen wird für einen solchen Prozess auch der Begriff der Einfarbigen-Zweiphotonenionisation oder der Zweifarbenen-Zweiphotonenionisation verwendet.

Sind die einzelnen Photonen nicht resonant mit der Anregung eines elektronischen Zustandes, dann können sogenannte virtuelle Zustände angeregt werden. Solche Zustände kann man als resonante Zustände betrachten, die instantan nach der Anregung wieder zerfallen. Um ein Elektron aus einem solchen Zustand in das Ionisationskontinuum zu überführen, bedarf es einer hohen Photonendichte zum Zeitpunkt der Anregung. Eine solche Dichte an Photonen kann z.B. über die Wechselwirkung mit ultrakurzen Laserimpulsen erzielt werden. Die Ionisation von Molekülen über virtuelle Zustände wird als nichtresonante Mehrphotonenionisation bezeichnet [25].

Eine Übersicht über die einzelnen Prozesse ist in Abbildung 2.17 gegeben. Die einzelnen Ionisationsprozesse finden in verschiedenen Bereichen der Gasphasenspektroskopie ihre Anwendung. Die Untersuchung von photochemischen Prozessen in Molekülen kann unter anderem durch Zweifarbenen-Zweiphotonenionisation erfolgen. Hierbei wird ein resonanter Zustand angeregt, dessen Population zeitverzögert durch Ionisation abgefragt werden kann. Da die photochemischen Prozesse innerhalb eines Zeitbereiches stattfinden, der sich von Femtosekunden bis hin zu Mikrosekunden erstreckt, müssen für solche Untersuchungen Momentaufnahmen gemacht werden, die ultrakurze Zeiten abdecken. Dies lässt sich über Femtosekundenlaserimpulse realisieren, die in der zeitaufgelösten Femtosekundenspektroskopie ihre Anwendung finden.

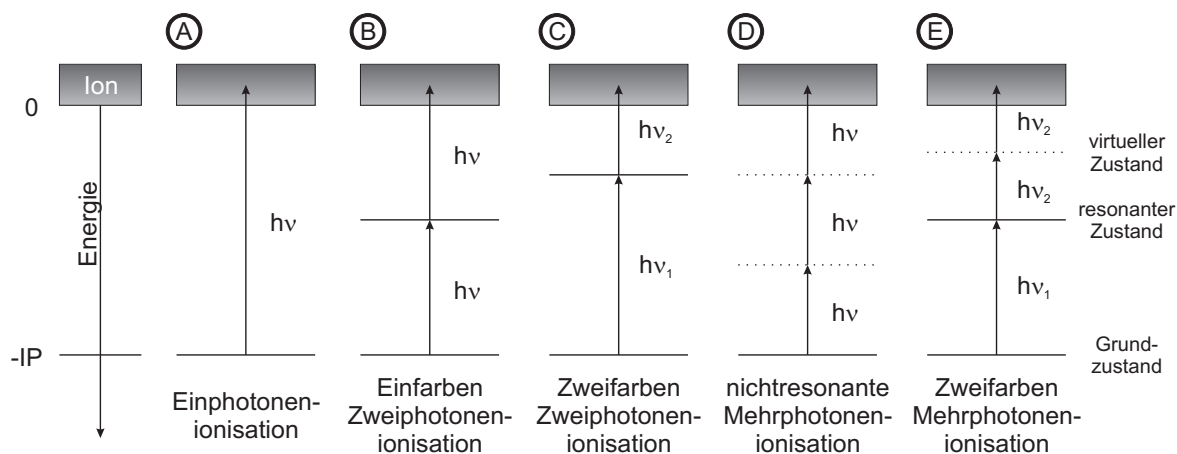


Abbildung 2.17 – Photoionisationsprozesse: Dargestellt sind verschiedene Prozesse, die zur Emission eines Elektrons führen können. Hierbei lässt sich fundamental zwischen Einphotonprozessen (A) und Multiphotonprozessen (B bis E) unterscheiden. Sind resonante Zustände im Ionisationsprozess involviert, wird die Ionisation begünstigt. Eine Ionisation über virtuelle Zustände lässt sich durch hohe Photonendichten erreichen.

2.7 Zeitaufgelöste Femtosekundenspektroskopie

Die Femtosekundenspektroskopie basiert auf dem Prinzip der Serienfotografie. Diese wurde im Jahr 1872 von Eadweard Muybridge entwickelt, um die trabende Bewegung eines Pferdes für den Eisenbahntycoon Leland Stanford zu dokumentieren. Durch die Serienaufnahme wurde der Beweis erbracht, dass bei einem trabenden Pferd alle vier FüÙe kurzzeitig nicht den Boden berühren. Um die schnelle Bewegung sichtbar zu machen, wurde in gleichmäßigen Zeitintervallen ein Bild der Bewegung aufgenommen. Gleiche Untersuchungen wurden zur galoppierenden Bewegung angestellt, welche in Abbildung 2.18 dargestellt ist. Während in der Fotografie die Belichtungszeit über den mechanischen Verschluss einer Kamera bestimmt wird (Millisekunden), sorgt in der Spektroskopie ein Lichtblitz für die Belichtung, um verschiedene Molekülbewegungen einzufrieren. Solche Dynamiken werden u.a. durch Photonenabsorption induziert, die ein Molekül in einen angeregten Zustand versetzen. In diesen Zuständen finden verschiedene photochemische Prozesse statt, die eine Umverteilung der eingebrachten Energie bewirken. Die photochemischen Prozesse der angeregten Zustände finden auf Zeitskalen statt, die den Bereich Femtosekunden bis hin zu Mikrosekunden abdecken. Um Momentaufnahmen solcher Prozesse zu erzeugen, müssen die verwendeten Lichtblitze eine Dauer von wenigen Femtosekunden besitzen. Solche Lichtblitze können mithilfe von Kurzimpulslasern erzeugt werden.

In der Femtosekunden-Pump-Probe-Spektroskopie wird zunächst ein Molekül optisch mittels eines Femtosekundenlaserimpulses angeregt (Pump-Impuls). Die nachfolgende Photochemie wird damit zu einem wohldefinierten Zeitpunkt gestartet und kann über einen zweiten verzögerten Femtosekundenlaserimpuls beobachtet werden (Probe-Impuls). Man spricht von einem sogenannten Pump-Probe-Experiment. Die Verzögerungszeit zwischen den Laserimpulsen kann typischerweise in einen Bereich von Femtosekunden bis hin zu mehreren Nanosekunden durchgestimmt werden. Damit lässt sich ein Großteil der photochemischen Prozesse zeitaufgelöst beobachten (siehe Abbildung 2.19 und Abbildung 3.1).

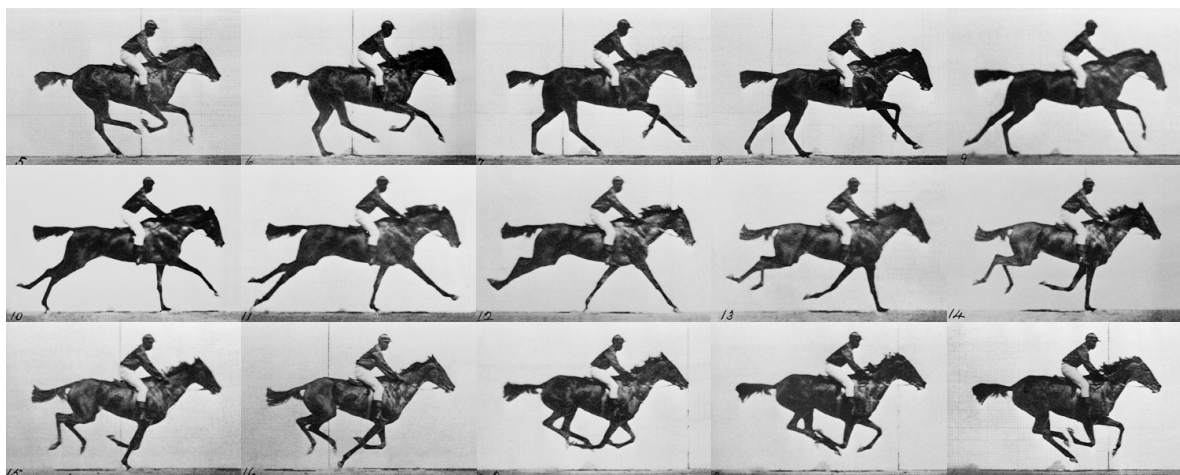


Abbildung 2.18 – Serienfotografie eines galoppierenden Pferdes: Die Serie an Fotografien wurde im späten 19. Jahrhundert von E. Muybridge aufgenommen, um den Beweis zu erbringen, dass während des Galopps zeitweise alle Beine des Pferdes den Boden nicht berühren.

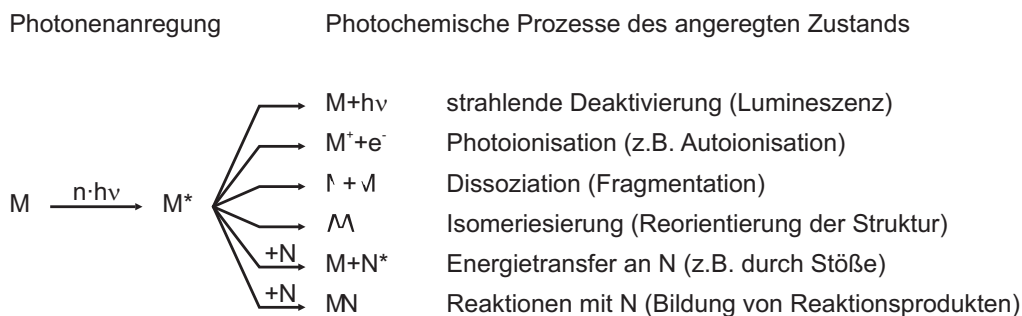


Abbildung 2.19 – Photochemische Prozesse in angeregten Zuständen: *Nach der optischen Anregung eines Moleküls M geht dieses in den angeregten Zustand M^* über. In diesem Zustand kann das Molekül seine Energie dissipieren, indem es ein Photon abstrahlt, ein Elektron emittiert, dissoziiert, eine andere Gleichgewichtsstruktur einnimmt, die Energie über Stöße abgibt oder die überschüssige Energie für eine endotherme Reaktion verwendet. Solche Prozesse lassen sich mit der Femtosekundenspektroskopie in ihrem Ablauf sichtbar machen und untersuchen.*

Die Photochemie angeregter elektronischer Zustände kann an kalten Molekularstrahlen mit verschiedenen Methoden untersucht werden. Die zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie untersucht die Dynamiken angeregter Zustände über die spontane Emission von Photonen. Aus den Abklingzeiten der Fluoreszenz und/oder der Phosphoreszenz lassen sich die Lebensdauern der angeregten Zustände bestimmen. Aus der Energie der emittierten Photonen kann auf die beteiligten Zustände geschlossen werden. Findet ein strahlungsloser Übergang zwischen den Energieniveaus statt, so können die photochemischen Prozesse nicht mithilfe der Fluoreszenzspektroskopie untersucht werden.

In diesen Fällen dienen andere Methoden der Erforschung der Photochemie optisch angeregter Zustände. In der Gasphase ist die bereits angesprochene Methode der Zweifarben–Zweiphotonenionisation bzw. der Zweifarben–Mehrphotonenionisation verbreitet. Diese kommt in den nachfolgend vorgestellten Messungen zur Photochemie von Cytosin zum Einsatz.

Anhand Abbildung 2.20 soll zunächst jedoch ein typisches Femtosekunden-Pump-Probe-Experiment veranschaulicht werden. Dazu betrachten wir einmal ein beispielhaftes Zustandsenergieschema, wie es im Bereich **(A)** der Abbildung gezeigt ist.

Zunächst wird ein Molekül M durch Absorption eines Photons der Energie $h\nu_1$ in einen elektronisch angeregten Zustand M^* überführt (optisches Pumpen). Durch diese Anregung werden photochemische Prozesse induziert, die zu einer Dissipation der eingebrachten Energie führen. Diese Prozesse wurden bereits in Abbildung 2.19 zusammengefasst. Mit Photonen der Energie $h\nu_2$ lässt sich die Populationen der Zustände, welche in der Photochemie des Moleküls involviert sind, auf ionische Zustände abbilden (optisches Proben bzw. Abfragen). Reicht die Energie zur Ionisation aus, können über Detektion der entstehenden Ladungsträger Informationen über Ionenmassen und Zustandsenergien gewonnen werden. Die zeitabhängige Detektion der Ladungsträger durch Variation der Verzögerungszeit zwischen optischem Pumpen und Proben gibt Aufschluss über die Dynamik der photochemischen Prozesse.

Der experimentelle Aufbau ist in Teil **(B)** der Abbildung gezeigt. Ein Femtosekunden–Lasersystem besteht aus einem Oszillator zur Erzeugung von Femtosekunden Laserimpulsen und einem Verstärker, der diese Impulse mit einer definierten Wiederholrate verstärkt. Typische Spezifikationen eines solchen Systems sind Wiederholraten im Bereich von 1 kHz und Impulsenergien von mehreren Millijoule. Der Laserstrahl wird an einem Strahlteiler in zwei

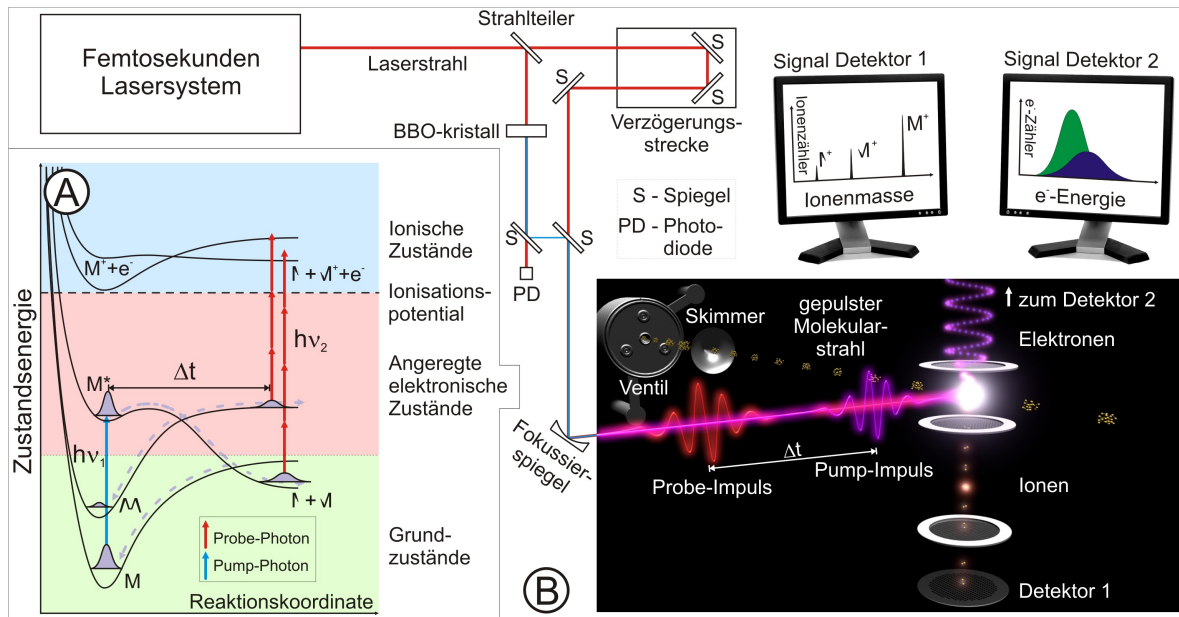


Abbildung 2.20 – Schematische Darstellung eines fs-Pump-Probe-Experiments: Im Teil (A) der Abbildung ist ein beispielhaftes Zustandsenergieschema gezeigt. Nach der Wechselwirkung eines Moleküls M im Grundzustand mit einem Photon der Energie $h\nu_1$ geht das Molekül in den optischen angeregten Zustand M^* über. Im angeregten Zustand findet die Photochemie des Moleküls statt. Eine Energiedissipation kann über Fragmentation des Moleküls $I + M$, über Isomerisierung M oder durch Emission eines Photons erfolgen (nicht dargestellt). Die einzelnen Prozesse finden auf verschiedenen Zeitskalen statt. Mit ein oder mehreren Photonen der Energie $h\nu_2$ kann die Population der einzelnen Zustände auf die ionischen Zustände abgebildet werden. Die entstehenden Ladungsträger (Ionen und Elektronen) können anschließend detektiert werden.

Im Teil (B) der Abbildung ist ein typischer experimenteller Aufbau dargestellt. Ein Femtosekunden-Lasersystem erzeugt Laserimpulse in einem definierten zeitlichen Abstand. Der Laserstrahl wird zum Erzeugen der Pump-Impulse $h\nu_1$ und Probe-Impulse $h\nu_2$ an einem Strahlteiler in zwei Teilstrahlen gespalten. Der erste Teilstrahl wird zur Erzeugung von (in diesem Beispiel) Harmonischen der Grundwellenlänge des Lasers in einem nichtlinearen Kristall (Bariumborat - BBO) benutzt. Dieser Teil dient der optischen Anregung von elektronischen Zuständen im Molekül (Pump-Impuls). Der zweite Teilstrahl dient zur Abfrage der photochemischen Prozesse der angeregten Zustände (Probe-Impuls). Dieser Teilstrahl wird über eine optomechanische Verzögerungseinheit geführt, um über den Wegunterschied eine zeitliche Verzögerung Δt der beiden Impulse zu erzeugen. Die Teilstrahlen werden über einen dielektrischen Spiegel rekombiniert und gemeinsam über einen Fokussierspiegel in eine Vakuumapparatur fokussiert (dunkel hinterlegter Bereich).

Die Vakuumapparatur besteht aus einer Quellkammer und einer Spektrometerkammer. In der Quellkammer der Apparatur wird durch ein gepulstes Ventil ein kalter Molekularstrahl erzeugt. Der kalte Teil des Molekularstrahls tritt durch einen Skimmer in die Spektrometerkammer ein. Hier findet in der Wechselwirkungszone des Spektrometers die Anregung und Abfrage der photochemischen Prozesse durch den Pump-Impuls und den Probe-Impuls statt. Die bei der Ionisation durch den Probe-Impuls entstehenden Ladungsträger werden detektiert. Aus den Ionenflugzeiten (Detektor 1) lassen sich die Massen der Ionen (Fragmentionen und Mutterionen) bestimmen. Aus den Flugzeiten der Elektronen (Detektor 2) lassen sich die Energien der Elektronen bestimmen. Durch Verfahren der optomechanischen Verzögerungseinheit können die jeweiligen Signale zeitaufgelöst vermessen werden, um Rückschlüsse auf die photochemischen Prozesse zu ziehen.

Teilstrahlen gespalten. Ein Teil dient der Erzeugung von Femtosekundenimpulsen spezifischer Wellenlängen (in der Abbildung durch Frequenzkonversion in einem nichtlinearen Bariumboratkristall) um in einem Molekül einen resonanten elektronischen Zustand anzuregen. Der zweite Teilstrahl wird über eine Verzögerungseinheit geführt, die durch Variation des Lichtweges eine zeitliche Verzögerung zu den Laserimpulsen des ersten Teilstrahls generiert. Ein Wegunterschied von einem Zentimeter entspricht einer ungefähren Verzögerungszeit von 30 ps. Beide Teilstrahlen werden über einen dielektrischen Spiegel rekombiniert und kollinear über einen Fokussierspiegel in die Vakuumkammer geführt.

Die Moleküle expandieren aus einem Gasreservoir in die Quellkammer. Dabei entsteht ein Überschallstrahl, indem die inneren Freiheitsgrade der Moleküle stark gekühlt werden (siehe Kapitel 2.5). Um den Kammerdruck möglichst niedrig zu halten, werden häufig gepulste Ventile benutzt, die in einer auf den Laser angepassten Frequenz Molekülpulse erzeugen. Da sich die kältesten Moleküle im Zentrum des Pulses befinden, wird der Strahl geskimmt bevor er in die Spektrometerkammer eintritt. In der Spektrometerkammer erfolgt im Fokus der beiden Laserstrahlen die Anregung der Photochemie über die Femtosekundenimpulse des ersten Teilstrahls (Pump) und die verzögerte Abfrage der Population der angeregten Zustände mit den Impulsen des zweiten Teilstrahls (Probe). Bei der Abbildung der Population auf die ionischen Zustände im Molekül entstehen Ionen und Elektronen, die in Flugzeitspektrometern mit einer Quanteneffizienz nahe eins detektiert werden können. Aus der Flugzeit der Ionen, die auf dem Detektor 1 auftreffen, wird die Masse der Moleküle und der Molekülfragmente bestimmt (siehe Kapitel 2.9). Elektronen werden an einem separaten Detektor 2 detektiert. Aus der Flugzeit der Elektronen in einer magnetischen Flasche wird die Energie der Elektronen berechnet, um aus diesen Rückschlüsse auf die energetischen Zustände im Molekül zu ziehen.

Die Detektion der Ladungsträger in Abhängigkeit der Verzögerungszeit gibt Aufschluss über die photochemischen Prozesse und kann z.B. Dissoziationskanäle in Molekülen aufzeigen, den Energietransfer zwischen elektronischen Zuständen sichtbar machen oder Isomerisierungsprozesse beobachten.

2.7.1 Die Photochemie von Cytosin

Im folgenden Abschnitt dieses Kapitels sollen Messungen zur Photochemie von Cytosin vorgestellt werden, die im Rahmen dieser Arbeit entstanden sind und neben anderen Messungen die Motivation zur Entwicklung der vorgestellten spektroskopischen Methode darstellen.

Cytosin ist ein Grundbaustein der DNA. Als eine von vier Basen bildet Cytosin zusammen mit Guanin eines der Watson–Crick–Basenpaar, die im Zentrum der DNA für die Bindung der beiden Einzelstränge verantwortlich sind. Das Verständnis der Photochemie einzelner Basen kann zum Verständnis der Photostabilität der DNA unter UV-Bestrahlung beitragen. Die Lebensdauer der angeregten Zustände ist hier von besonderem Interesse: Falls die Energie lange im angeregten Zustand verbleibt, können chemische Reaktionen die Molekülstruktur zerstören.

In der Gasphase treten die einzelnen Basen in verschiedenen stabilen Strukturen auf, den sogenannten Tautomeren (siehe Kapitel 1.1). Die Struktur kann die Photochemie der angeregten Zustände maßgeblich beeinflussen. Für Cytosin existieren drei stabile Tautomere in der Gasphase, die keto–Form, die keto–imino–Form und die enol–Form. Die drei Strukturen sind in Abbildung 2.21 dargestellt. Messungen an kalten Molekularstrahlen unter Verwendung der Mikrowellenspektroskopie haben ergeben, dass die Strukturen im Verhältnis 4 : 1 : 4 im Strahl vorliegen [16]. Die biologisch relevante Struktur, welche zusammen mit Guanin das

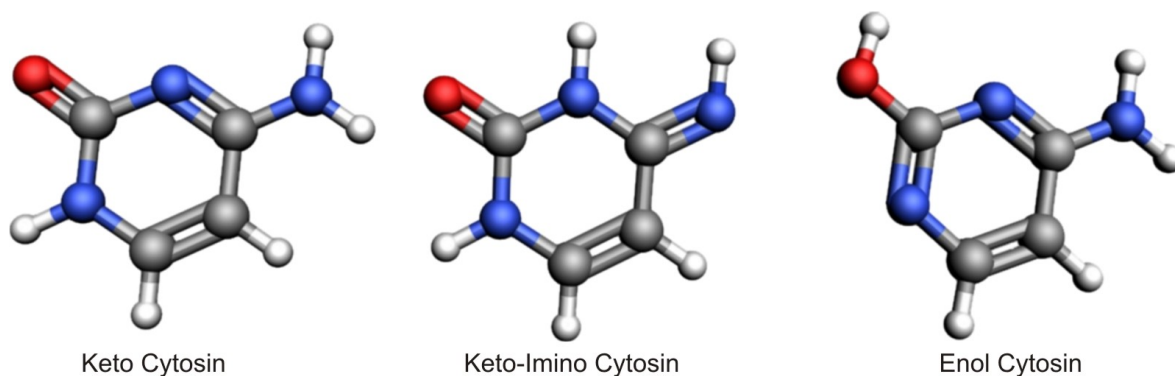


Abbildung 2.21 – Beobachtete Cytosin–Tautomere in der Gasphase: *Untersuchungen an kalten Molekularstrahlen mittels Mikrowellenspektroskopie ergaben ein Gleichgewichtsverhältnis zwischen den Tautomeren von keto:keto-imino:enol von 4:1:4. Die biologisch relevante Struktur ist die keto Form.*

Watson–Crick–Basenpaar formt, ist die keto–Form. Um Cytosin in dieser Struktur untersuchen zu können, muss entweder eine Trennung der einzelnen Tautomere, eine selektive Anregung der Tautomere oder eine Zuordnung der spektroskopischen Daten zu einzelnen Strukturen erfolgen.

Eine Trennung kann zum Beispiel über die spektroskopische Methode des „Lochbrennens“ erfolgen. Hierfür muss jedoch ein Vorwissen über das zu untersuchende Ensemble an Isomeren existieren, um über schmalbandige Laser gezielt bestimmte Isomere zu ionisieren und aus dem Molekülstrahl abzuziehen. Häufig verbleibt jedoch eine Restpopulation im Strahl. Eine Zuordnung der spektroskopischen Daten zu einzelnen Strukturen ist mit den beschriebenen Methoden der Femtosekunden–Pump–Probe–Spektroskopie nicht möglich, da sich deren Signale in einem Masskanal oder im Elektronenspektrum überlagern.

Zur Untersuchung der Cytosin Tautomere wurde auf eine selektive Anregung der Tautomere zurückgegriffen. Im Experiment wurde die Anregungswellenlänge in einem Wellenlängenbereich von 260 nm bis 290 nm durchgestimmt [20]. Die angeregten photochemischen Prozesse wurden zeitaufgelöst über Mehrphotonenionisation abgefragt. Die Dynamiken im Massekanal der Mutterionen sind für die einzelnen Anregungswellenlängen in Abbildung 2.22 dargestellt. Bei Dynamiken, die über 30 ps hinausgehen, existieren Daten auch für einen größeren Verzögerungsbereich.

Die bei einer Anregungswellenlänge von 290 nm (4.28 eV) gemessenen Dynamiken sind links in der Abbildung gezeigt. Eine Anregung des Cytosins findet hierbei deutlich unter dem Bandenursprung der ersten optisch aktiven Zustände des enol und des keto-imino Tautomers statt [91]. Eine Anregung mit 280 nm (4.43 eV) erfolgt knapp unter den Bandenursprüngen. Die Dynamiken in den entsprechenden Messungen wurden daher dem keto Cytosin zugeordnet. Eine Anpassung war mit jeweils drei Exponentialfunktionen möglich.

In der Literatur wird ein schneller Relaxationspfad über eine sogenannte konische Überschneidung vom angeregten $\pi\pi^*$ -Zustand in den Grundzustand vorhergesagt. Daher wurde die ultraschnelle Komponente $\tau_1 < 100$ fs Vibrationsbewegungen zugeordnet, die zum Herauslaufen des elektronischen Wellenpaketes aus der optisch aktiveren Region führen. Die Komponente τ_2 ist konsistent mit einer Relaxation des Wellenpaketes über eine konische Überschneidung, sofern dieser Pfad von einer schmalen Barriere (etwa 100 meV) geprägt ist. Die Existenz einer solchen Barriere wird von der Theorie unterstützt [92, 93, 94]. Der langsame Anteil $\tau_3 \geq 55$ ps kann durch kontroverse Ansätze erklärt werden. Zum einen könnte ein schneller Populationstransfer in einen langlebigen Triplett–Zustand erfolgen [95]. Dies würde allerdings im Widerspruch zur

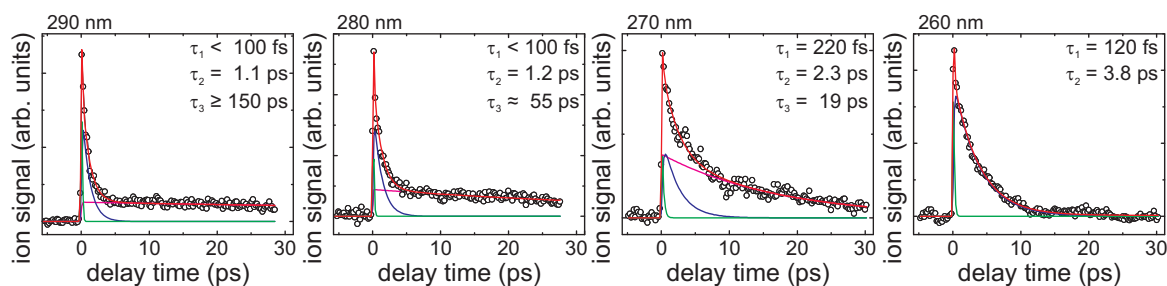


Abbildung 2.22 – Dynamiken der angeregten Zustände der Cytosin–Tautomere: Eine Anregung der Tautomere mit Photonen verschiedener Wellenlängen resultiert in der Beobachtung unterschiedlicher Dynamiken der Cytosin–Tautomere. Die Energie von Photonen einer Wellenlänge $> 280 \text{ nm}$ liegt unterhalb der Anregungsbanden der enol und keto-imino Tautomere. Die gemessene Dynamik wird daher dem keto Tautomer zugeordnet. Die anderen Dynamiken spiegeln vermutlich ein überlagertes Signal aller drei Tautomere wider. Für eine eindeutige Zuordnung sind Strukturinformationen nötig.

erwarteten Photostabilität der DNA stehen, da Triplett–Zustände einen reaktiven Charakter aufweisen. Stattdessen könnte eine Tautomerisierung im angeregten Zustand stattfinden und zu einer Besetzung des $^1n\pi^*$ –Zustandes des keto–imino Cytosin führen. Dies würde den langlebigen Teil der gemessenen Dynamik erklären. In der kondensierten Phase würde die Tautomerisierung einen inversen Wasserstofftransfer nach sich ziehen, der eine schnelle Relaxation des angeregten Zustandes herbeiführen sollte und so zur Photostabilität beiträgt [96, 97, 98]. Der deutliche Anteil an Population in den gemessenen Dynamiken zwischen 290 nm und 270 nm legt einen nicht zu vernachlässigbaren Anteil dieses Relaxationskanals zur Photostabilität nahe.

Die Dynamiken bei 270 nm und 260 nm stammen vermutlich von allen stabilen Tautomeren, da diese jeweils Absorption in diesem Wellenlängenbereich zeigen. Aufgrund der unterschiedlichen Lebensdauern sind diese vermutlich verstärkt dem enol Cytosin und/oder dem keto–imino Cytosin zuzuordnen.

Anhand dieser Messungen wird schnell klar, dass eine eindeutige Zuordnung der gewonnenen spektroskopischen Daten nicht erfolgen kann. Auch in der Photoelektronenspektroskopie lassen die berechneten Energien der angeregten Zustände auf eine Überlagerung der elektronischen Banden für die verschiedenen Tautomere schließen [20, 91]. Für eine eindeutige Zuordnung der Daten sind strukturelle Informationen unumgänglich. Diese Informationen werden jedoch zumeist aus anderen spektroskopischen Methoden in unabhängigen Experimenten gewonnen. Die Rotationsspektroskopie kann z.B. hochauflösende Strukturinformationen generieren und so verschiedene Isomere und Tautomere unterscheiden [16, 99]. In einem Femtosekundenexperiment kann aus den Informationen anderer spektroskopischer Methoden nur bedingt Nutzen gezogen werden. Idealerweise sollten strukturellen Informationen mit den gemessenen Observablen der Femtosekundenspektroskopie korreliert (verknüpft) sein. Eine solche Messung wird erst durch die korrelierte Rotationsausrichtungsspektroskopie (engl. correlated rotational alignment spectroscopy - CRASY) möglich, die im weiteren Verlauf dieser Arbeit eingeführt und beschrieben wird.

2.7.2 Fragmentation von Molekülen und Clustern

Fragmentationsprozesse sind in der Femtosekunden–Pump–Probe–Spektroskopie an Molekülen und Clustern allgegenwärtig. In elektronisch angeregten Zuständen, aber auch in ionischen

Zuständen, kann ein dissoziativer Zustand zum Auseinanderbrechen des Moleküls führen. Photodissoziation findet in der Regel auf einer Zeitskala kleiner Picosekunden statt. Mit Femtosekunden–Pump–Probe–Experimenten kann dieser Prozess im angeregten Zustand z.B. über die zeitaufgelöste Messung der Fragmentionsprodukte beobachtet werden.

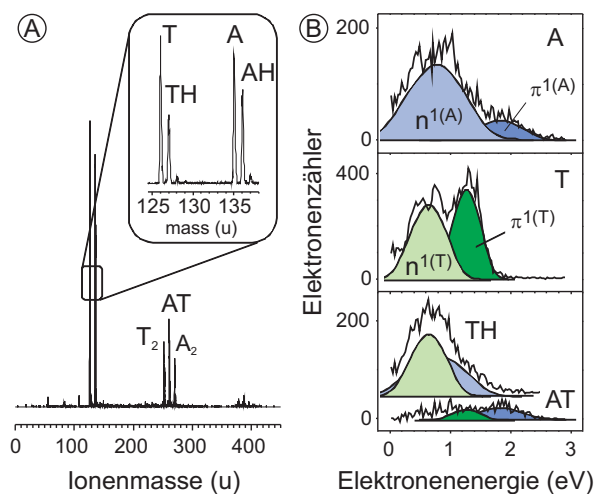
Findet eine Fragmentation im ionischen Zustand statt, kann diese Dynamik nicht aufgelöst werden. Trotzdem beeinflusst eine solche Fragmentation die Messung. Im Butadien findet z.B. je nach Energieüberschuss im Ion eine Fragmentation in verschiedene Kanäle statt [100]. Bei Untersuchungen des angeregten Zustandes durch Femtosekunden–Pump–Probe–Spektroskopie kann es daher passieren, dass zum Zeitpunkt der Überlappung der Laserimpulse ein erheblicher Anteil der ionisierten Population in den Fragmentkanälen des Moleküls zu finden ist. Zu größeren Verzögerungszeiten kann die Energie jedoch durch Relaxationsprozesse unter die Fragmentationsbarriere absinken, wodurch es zu einem Anstieg der Population im Mutterion kommen kann. Um die Dynamik der angeregten Zustände zu reproduzieren, muss daher über die Dynamik sämtlicher Fragmentationsprodukte integriert werden.

Bei Untersuchungen an Clustern erschwert die breite Verteilung an Clusterstrukturen und die daraus resultierende Überlagerung der Fragmentkanäle und Mutterionen die Zuordnung der Dynamik. Die zeitaufgelösten Experimente an Wasserclustern illustrieren diese Problematik [101]. Wassercluster sind über Wasserstoffbrücken gebundene Wassermoleküle, die experimentell in einer breiten Verteilung der Form $(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$, mit $n = 1, 2, \dots$ vorliegen. Wasserstoffbrückenbindungen sind schwache Bindungen, die bei der Anregung und/oder Ionisation aufbrechen können. Die fast ausschließlich detektierte Fragmentverteilung der Form $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_m$ mit $m = 1, 2, \dots, < n$ kann nur mit Hilfe von Theorie Aufschluss über die eigentlich angeregten Spezies geben. Die Observablen der einzelnen Cluster überlagern in den Massenspektren und können nicht aufgetrennt werden. Daher kann keine *eindeutige* Zuordnung von Dynamiken erfolgen. Zusätzlich können Signale verschiedener Isomere innerhalb eines Massensignals überlagern, wie die Beobachtung verschiedener Strukturen für das Wasserhexamer zeigt [17]. Hochauflösende Rotationsspektroskopie erlaubt die spektroskopische Trennung der Isomerensignale. Eine Korrelation von Fragmentationensignalen mit der Struktur der Mutterionen oder -cluster würde eine Zuordnung der spektroskopischen Daten auch in einem solch komplexen Experiment erlauben. Ein entsprechendes Experiment kann in naher Zukunft über CRASY realisiert werden, wie im Laufe der vorliegenden Arbeit demonstriert wird.

2.8 Koinzidenzspektroskopie

In der Femtosekundenspektroskopie können Ionenmassen und Elektronenenergien unabhängig voneinander gemessen werden und liefern für sich eigenständige Informationen. Jedoch besteht ein Zusammenhang zwischen den Messgrößen, da jeder Ionisationsprozess gleichzeitig ein Ionen und ein Elektron erzeugt. Misst man beide Messgrößen gleichzeitig, in Koinzidenz, so beobachtet man eine Korrelation der Signale: Elektronen und Ionen können dem jeweils anderen Reaktionsprodukt zugeordnet werden. Diese Korrelation wird jedoch gestört, wenn Elektronen und Ionen detektiert werden, die von verschiedenen aber gleichzeitig stattfindenden Ionisationsprozessen stammen. Man spricht von sogenannten falschen Koinzidenzen. Zur Vermeidung der falschen Koinzidenzen geht man in der Koinzidenzspektroskopie zu Einzeleventmessungen über. Die Statistik in solchen Experimenten ist jedoch limitiert, da die zur Verfügung stehenden Lasersysteme in ihrer Wiederholrate beschränkt sind und maximal ein Teilchenpaar

Abbildung 2.23 – FEICO Messungen an Adenin-Thymin-Basenpaaren: (A) Links im Bild ist das Massenspektrum von einem Molekularstrahl aus Adenin (A) und Thymin (T) zum Zeitpunkt des Überlappens beider Laserimpulse (Pump+Probe) zu sehen. Die Signale bei den Massen $T+1$ und $A+1$ lassen auf asymmetrische Fragmentation der Basenpaare schließen, bei der an einem der Basenpaare ein zusätzliches Wasserstoffatom (H) gebunden wird. (B) Rechts im Bild sind die entsprechenden Elektronenspektren von A, T, AT und TH gezeigt, die durch Koinzidenzmessungen aufgenommen wurden.



pro Laserimpuls erzeugt werden darf. Koinzidenzexperimente sind daher zeitaufwendig. Unter Umständen sind die resultierenden Messsignale auch hier nicht vollständig korreliert, da nicht alle erzeugten Elektronen und/oder Ionen detektiert werden.

Betrachtet man den idealen Fall einer Koinzidenzmessung, so entstehen für jedes Ionisationsereignis ein Elektron und ein Ion, die beide ihren Weg zum Detektor finden. Als Beispiel soll hier eine Femtosekunden-Koinzidenzmessung (FEICO) am Adenin-Thymin-Basenpaar dienen. Die Ergebnisse eines solchen Experimentes sind in Abbildung 2.23 gezeigt [102, 103]. Die Energie der detektierten Elektronen lässt Rückschlüsse auf die energetischen Zustände und so auf die elektronische Struktur des Moleküls zu. In Adenin (A) und Thymin (T) ließen sich n^1 und π^1 Zustände zuordnen, welche durch die Ionisation photoangeregter $n^1\pi^{*1}$ und $\pi^1\pi^{*1}$ Zustände gebildet werden. Im Basenpaar (AT) beobachtet man hauptsächlich Zustände mit π^1 Charakter und die Ionisation der $n^1\pi^{*1}$ Zustände scheint unterdrückt. Im protonierten Thymin (TH), ein Fragment des Basenpaars, konnten hingegen n^1 Zustände beobachtet werden. Dies lässt darauf schließen, dass $n^1\pi^{*1}$ Zustände im Basenpaar existieren, bei der Ionisation gebildeten n^1 Zustände jedoch nach einem schnellen Protonentransfer zum Bruch des Moleküls führen.

Auch wenn sich aus der Masse der Ionen und den Elektronenenergien ermitteln lässt, inwiefern ein Molekül auf dem Reaktionsweg auseinanderbricht (fragmentiert) und welcher elektronisch angeregte Zustand hierfür verantwortlich sein kann, erhält man aus solchen Messungen keine Informationen über die Struktur des vermessenen Systems. Dies ist problematisch, wenn mehrere Strukturen der gleichen Masse auftreten, deren atomare Anordnung entscheidend die Eigenschaft und Dynamik der angeregten Zustände prägt [20]. Für das AT-Basenpaar wurden theoretisch mehrere stabile Strukturen vorhergesagt [104] und es ist unbekannt, welche der Strukturen zu den beobachteten Signalen beitragen.

Die elektronische Struktur des Basenpaares und die entsprechende Dynamik kann im vorliegenden Fall durch Betrachtung der Fragmentationsprodukte zugeordnet werden. Bei der Zuordnung von Fragmenten kann es aber zu Problemen kommen, wenn die Masse des Fragments (z.B. das Thyminfragment) mit der Masse anderer in der untersuchten Probe enthaltenden Molekülen (z.B. Thymin) übereinstimmt und daher überlagerte Signale auftreten. Tritt wie in dem vorgestellten Fall asymmetrische Fragmentation auf, kann immer noch nicht geklärt werden, welcher der ursprünglichen Cluster aus dem Massenspektrum Abbildung 2.23 (A) als Produktkanal die protonierte Thyminmasse zeigt. Ist es das Thymindimer oder

das Adenin–Thymin–Basenpaar? Für eine eindeutige spektroskopische Zuordnung fehlen auch der Koinzidenzspektroskopie strukturelle Informationen, die an die Ionenmassen und Elektronenenergien gekoppelt sind, strukturelle Informationen die zukünftig in Massen–CRASY und Elektronen–CRASY Experimenten gesammelt werden können.

2.9 Flugzeitmassenspektrometer

Zur massenselektiven Ionendetektion werden in der zeitaufgelösten Femtosekundenspektroskopie häufig Flugzeitmassenspektrometer verwendet. Der Vorteil eines Flugzeitspektrometers im Vergleich mit anderen Spektrometertypen (Sektorfeld–Massenspektrometer [105], Quadrupol–Massenspektrometer [105] und Ionenfallen–Massenspektrometer [105, 106]) besteht darin, dass alle erzeugten Photoionen in Abhängigkeit ihrer Flugzeit detektiert werden und so ein komplettes Massenspektrum mit einem einzelnen Laserimpuls erzeugt werden kann. Ein Nachteil dieser Spektrometer ist die limitierte Massenauflösung (typische Werte sind hier $m/\Delta m = 200 - 400$) und konstruktionsbedingte Detektionsfenster, welche die Bestimmung der Masse–zu–Ladungs–Verhältnisse nur einen begrenzten Bereich zulassen. In diesem Abschnitt soll auf das Funktionsprinzip eines Flugzeitspektrometers eingegangen werden. Ein Flugzeitmassenspektrometer besteht aus einer elektrischen Beschleunigungseinheit, einem feldfreien Flugrohr und einem Detektor. Für die gleichmäßig beschleunigte Bewegung von Ionen in einem homogenen elektrischen Feld lassen sich die folgende Bewegungsgleichungen aufstellen:

$$s = \frac{1}{2} a t^2 + v_0 t + s_0 \quad \text{mit} \quad a = \frac{q \cdot U}{m \cdot d} \quad . \quad (2.9.1)$$

Die Beschleunigung (a) berechnet sich über die Länge des Beschleunigungsfeldes (d), die Spannung (U) und dem unbekanntem Masse–zu–Ladungs–Verhältnis (m/q). Mit dieser Beschleunigung, der resultierenden Geschwindigkeit (v) und dem Flugweg (s) lässt sich die Bewegungsgleichung (2.9.1) jetzt nach der Flugzeit der Ionen auflösen. Aus der Flugzeit t eines Ions lässt sich wiederum das Masse–zu–Ladungs–Verhältnis berechnen. In Abbildung 2.24 ist das hier verwendete Flugzeitspektrometer skizziert. Es handelt sich um ein lineares zweistufiges Flugzeitspektrometer mit verbesserter Massenauflösung nach Wiley und McLaren [107]. Durch die zwei separaten Beschleunigungsfelder lässt sich die zeitliche Streuung der Signale aufgrund der Ortsunschärfe der Ionen im Abzugsfeld reduzieren. Die Flugzeit t des

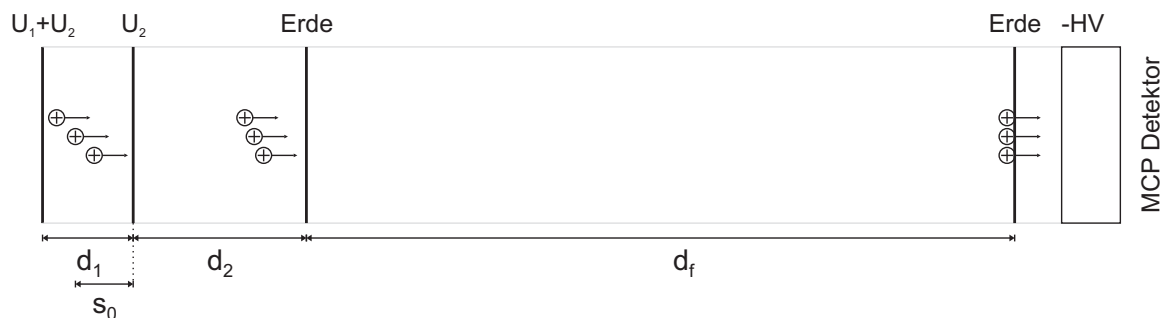


Abbildung 2.24 – Skizze und Wirkungsprinzip des verwendeten zweistufigen Flugzeitspektrometers nach Wiley-McLaren: Durch geeignete Wahl des Spannungsverhältnis können Ionen gleicher Masse jedoch mit einer Ortsunschärfe in s_0 zeitlich auf die Detektorfläche fokussiert werden. So kann die Verbreiterung der Massensignale durch die Ortsunschärfe reduziert werden [107].

Ions in solch einem Spektrometer errechnet sich unter Verwendung von Gleichung (2.9.1) über

$$\begin{aligned}
 t &= t_1 + t_2 + t_f \\
 &= \sqrt{\frac{m}{q}} \cdot \sqrt{\frac{2 s_0 d_1}{U_1}} \\
 &+ \sqrt{\frac{m}{q}} \cdot \frac{d_2 \sqrt{2}}{U_2} \left(\sqrt{\frac{s_0 U_1}{d_1} + U_2} - \sqrt{\frac{s_0 U_1}{d_1}} \right) + \sqrt{\frac{m}{q}} \cdot \frac{d_f}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{\frac{d_1}{s_0 U_1 + d_1 U_2}} \quad . \quad (2.9.2)
 \end{aligned}$$

Um den Ortsfokus der Ionen durch das Spektrometer auf den Detektor abzubilden, muss zunächst die Ableitung der Flugzeit nach dem Ort der Ionisation gebildet und anschließend null gesetzt werden. Somit folgt:

$$\begin{aligned}
 \frac{dt}{ds_0} &= - \sqrt{\frac{m}{q}} \cdot \frac{d_f}{2 s_0} \cdot \sqrt{\frac{(k_0 - 1)}{2 U_2 k_0^3}} + \sqrt{\frac{m}{q}} \cdot \sqrt{\frac{(k_0 - 1)}{2 U_2}} \\
 &- \sqrt{\frac{m}{q}} \cdot \frac{d_2}{s_0} \cdot \sqrt{\frac{1}{2 U_2 (k_0 - 1)}} + \sqrt{\frac{m}{q}} \cdot \frac{d_2}{s_0} \cdot \sqrt{\frac{1}{2 U_2 k_0 (k_0 - 1)}} = 0 \quad . \quad (2.9.3)
 \end{aligned}$$

Hierbei wird k_0 als Spektrometerkonstante bezeichnet, die sich über

$$k_0 = 1 + \frac{U_2 d_1}{U_1 s_0} \quad (2.9.4)$$

definiert. So folgt aus Gleichung (2.9.3) der Zusammenhang:

$$d_f = 2\sqrt{k_0^3} \left(s_0 - \frac{d_2}{k_0 + \sqrt{k_0}} \right) \quad . \quad (2.9.5)$$

Mit den bekannten Spektrometergrößen d_f , s_0 und d_2 lässt sich die Spektrometerkonstante k_0 bestimmen. Aus dieser lässt sich das Spannungsverhältnis ermittelt, mit welchem der Ortsfokus der Ionen auf den Detektor abgebildet werden kann. Im Experiment wurde das Spannungsverhältnis über einen Variablen Widerstand auf das Signal optimiert. So lässt sich die Verbreiterung der Massensignale aufgrund der Ortsunschärfe reduzieren und eine Massenauflösung von bis zu $m/\Delta m = 1000$ erzielen. Diese Auflösung ist ausreichend für die Separation verschiedener Isotope, jedoch nicht zum Auflösen von Massendefekten verschiedener Isotopologe.

2.10 Flugzeitelektronenspektrometer

Elektronenenergiespektren können mit Elektronenflugzeitspektrometern erzeugt werden. Hierbei wird die kinetische Energie erzeugter Elektronen anhand der Flugzeit der Elektronen von der Wechselwirkungszone bis zum Detektor bestimmt. Die Elektronen werden jedoch in der Regel nicht in Detektorrichtung emittiert, was die Detektionseffizienz limitiert. Unter Verwendung von inhomogenen Magnetfeldern können diese Teilchen jedoch entlang magnetischer Feldlinien zum Detektor geführt werden. Das inhomogene Magnetfeld bewirkt hierbei eine Änderung der Bewegungsrichtung der Elektronen hin zum Detektor.

Auf diesem Prinzip basiert auch eine sogenannte magnetische Flasche, die im Rahmen dieser Arbeit als Elektronenspektrometer verwendet wird [108]. Die im Flaschenhals (Region

höherer Magnetfeldstärke) erzeugten Elektronen besitzen in der Regel eine zum Magnetfeld senkrechte Geschwindigkeitskomponente, welche die Elektronen aufgrund der Lorentzkraft auf eine kreisförmige Bahn um die Magnetfeldlinien zwingt. Die kreisenden Teilchen sehen einen abnehmenden Feldgradienten in Richtung des MCP Detektors. Die gebogenen Feldlinien des adiabatisch abnehmenden Feldes führen zu einer Parallelisierung der Geschwindigkeitsvektoren, ohne dass die kinetische Energie der Elektronen beeinflusst wird. So können Elektronen nahezu in einem Raumwinkel von 2π detektiert werden.

Die Auflösung eines solchen Spektrometers wird folglich über den Grad der Parallelisierung bestimmt. Dieser hängt wiederum vom Verhältnis der Feldstärken am Ort der Erzeugung (B_i) und der Feldstärke des Führungsfeldes (B_f) ab. Es gilt:

$$\frac{\sin\sigma_f}{\sin\sigma_i} = \sqrt{\frac{B_f}{B_i}}, \quad (2.10.1)$$

wobei σ_i den ursprüngliche Winkel zwischen Geschwindigkeitsvektor des Elektrons und Spektrometerachse (Verbindungsachse zwischen Wechselwirkungszone und Detektor) beschreibt und σ_f dementsprechend den Winkel zwischen Geschwindigkeitsvektor des Elektrons und Spektrometerachse im Führungsfeld. σ_f lässt sich über die Spektrometerparameter (Detektorgröße und Flugdistanz) berechnen. Mit einem Detektionsdurchmesser des MCPs von 40 mm und einer Flugstrecke von 60 cm ergibt sich $\sigma_f \approx 2^\circ$. Mit den Feldstärken B_f (3 Gauss) und B_i (1700 Gauss) berechnet sich der Einsammelwinkel zu $\sigma_i \approx 48^\circ$. Die Auflösung des Spektrometers ist in grober Näherung proportional zur Wurzel der Elektronenenergie und beträgt für langsame Elektronen etwa $\Delta E_e = 30$ meV und für Elektronen im Bereich zwischen 2 eV und 3 eV etwa $\Delta E_e = 100$ meV. Für detaillierte Informationen zum Elektronenspektrometer siehe Quelle [109].

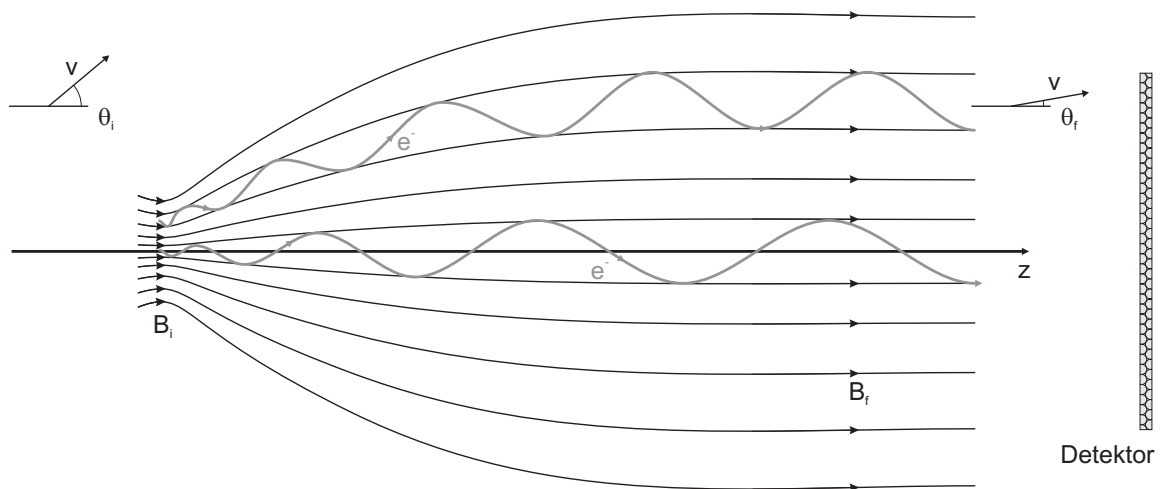


Abbildung 2.25 – Skizze und Wirkungsprinzip einer magnetischen Flasche: *Skizziert ist der Verlauf der Magnetfeldlinien in einer magnetischen Flasche. Im Flaschenhals, der Region hoher Feldstärke B_i , werden Elektronen erzeugt und entlang der Magnetfeldlinien in Richtung Detektor geführt. Die Inhomogenität des Feldes ist hierbei für eine Parallelisierung der Geschwindigkeitsvektoren verantwortlich, die mit dem Erreichen der schwachen Feldregion B_f abgeschlossen ist. So werden im Idealfall alle Elektronen in einem Raumwinkel von 2π eingesammelt. Die Abbildung ist eine Adaption von Figur 1 aus Quelle [108].*

Teil III

Messmethodik und Ergebnisse

Kapitel 3

CRASY

Mit der Entwicklung des Lasers im Jahre 1960 wurde der Spektroskopie ein wichtiges Werkzeug zur Verfügung gestellt, welches seitdem Anwendung in einem breiten Bereich der Wissenschaft und Technik findet [110]. Gepulste Lasersysteme bilden das Fundament der optischen Ultrakurzzeitspektroskopie. Mit kurzen Laserimpulsen ist es möglich Prozesse sichtbar zu machen, die dem menschlichen Auge oder ultraschnellen Kameras [111] sonst verborgen blieben. Wie bei der Fotografie werden Abläufe durch Momentaufnahmen festgehalten. Die Geschwindigkeit des beobachteten Prozesses bestimmt, wie lang ein Bild durch einen Laserimpuls belichtet werden kann, ohne dass beobachtete Bewegungen unscharf erscheinen. Um „unmessbar schnelle“ Reaktionen in Echtzeit beobachten zu können, sind daher immer kürzere Lichtblitze nötig, die in Form von Laserimpulsen erzeugt werden. Das Prinzip und die Vorteile einer Echtzeitmessung wurde bereits im Jahr 1967 von Manfred Eigen in seiner Nobelpreisrede diskutiert. Eine Reaktion wird zu einem kontrollierten Zeitpunkt gestartet und zeitverzögert beobachtet. Die Beobachtung zunehmend schneller photochemischer Reaktionen ist mit immer kürzeren Laserimpulsen möglich.

Seit der Entwicklung des Lasers erlauben verschiedene Techniken, die Dauer der erzeugten Laserimpulse zu reduzieren. Erste Laserimpulse wurden durch eine zeitlich begrenzte Anregung einer Besetzungsinversion durch Blitzlampen erzeugt. Die Einführung eines Güteschalters (ein sogenannter Q-Switch) ermöglichte die aktive Kontrolle der Lasertätigkeit eines Lasermediums und die Erzeugung von Laserimpulsen im Nanosekundenbereich ($1 \text{ ns} = 10^{-9}$ Sekunden) [112]. Durch die Phasenkopplung von Lasermoden (Mode-Locking) konnte die Impulsdauer bereits in den frühen 70er Jahren bis in den tiefen Picosekundenbereich ($1 \text{ ps} = 10^{-12}$ Sekunden) reduziert werden [113]. In den 80er Jahren wurden durch Mode-Locking Laserimpulse im Femtosekundenbereich ($1 \text{ fs} = 10^{-15}$ Sekunden) erzeugt [114]. Ein weiterer Meilenstein auf dem Weg zu immer kürzeren Laserimpulsen war die Verstärkung von gestreckten Impulsen (engl. chirped-pulse amplification - CPA). Hierbei wird die Leistungsdichte durch Verzögerung der spektralen Komponenten verringert, um anschließend alle Frequenzen des Lichtes zu verstärken und zeitlich zu rekomprimieren. Mit der Kompression der Laserimpulse auf wenige Femtosekunden war es möglich, aufgrund der hohen Leistungsdichten höhere Harmonische in verschiedenen Medien zu generieren. In atomaren Gasen werden durch die hohen Feldstärken Elektronen sprichwörtlich aus den Atomen herausgezogen und ins Vakuum beschleunigt. Die Elektronen ändern aufgrund der Feldoszillation binnen kurzer Zeit ihre Richtung und rekombinieren unter Aussendung von hochenergetischen Photonen mit den positiv geladenen Atomen [115]. Die entstehenden Harmonischenimpulse konnten auf Dauern von bis zu 67 Attosekunden ($1 \text{ as} = 10^{-18}$ Sekunden) reduziert werden [116]. Mit einer Attosekunden-Zeitauflösung ist

es möglich, die Elektronenbewegungen in Atomen und Molekülen zu untersuchen [117], ein aktueller Forschungsschwerpunkt auch am Max-Born-Institut.

Das Interesse in dieser Arbeit gilt den photochemischen Reaktionen in isolierten Molekülen. Diese Vorgänge sind in der Regel mit einer Veränderung der Kernstruktur verbunden. Die entsprechenden Dynamiken finden mit Geschwindigkeiten statt, die sehr viel langsamer sind, als die Elektronenbewegung. Die untere Grenze der Zeitskala der Kernbewegungen lässt sich über die Vibrationsschwingung des Wasserstoffmoleküls ($\nu \approx 4155 \text{ cm}^{-1}$) abschätzen und liegt bei etwa 8 fs. Kurze Femtosekundenlaserimpulse erlauben demnach die zeitaufgelöste Beobachtung von Veränderungen in der Kernstruktur.

Ahmed H. Zewail war ein Pionier auf dem Gebiet der Femtosekundenspektroskopie. Er beobachtete unter anderem zeitaufgelöst den Transfer von Ladungen (Protonen) sowie Isomerisierungsvorgänge in Molekülen [7, 118]. Für seine Forschung im Bereich der „Femtochemie“ wurde er 1999 mit dem Nobelpreis geehrt. Eine Übersicht über eine Vielzahl photochemischer Prozesse in Molekülen ist in Abbildung 3.1 gegeben. Diese finden auf Zeitskalen statt, die den Bereich von Femtosekunden über Picosekunden bis hin zu Nanosekunden abdecken.

Um photochemische Reaktionen in der Femtosekundenspektroskopie zu beobachten benutzt man die sogenannte Pump–Probe–Spektroskopie. Ein kurzer Lichtimpuls induziert im Molekül photochemische Reaktionen, die mit einem zweiten Laserimpuls beobachtet werden. In dieser Arbeit wird die Population der elektronischen Zustände auf ionische Zustände abgebildet. Die

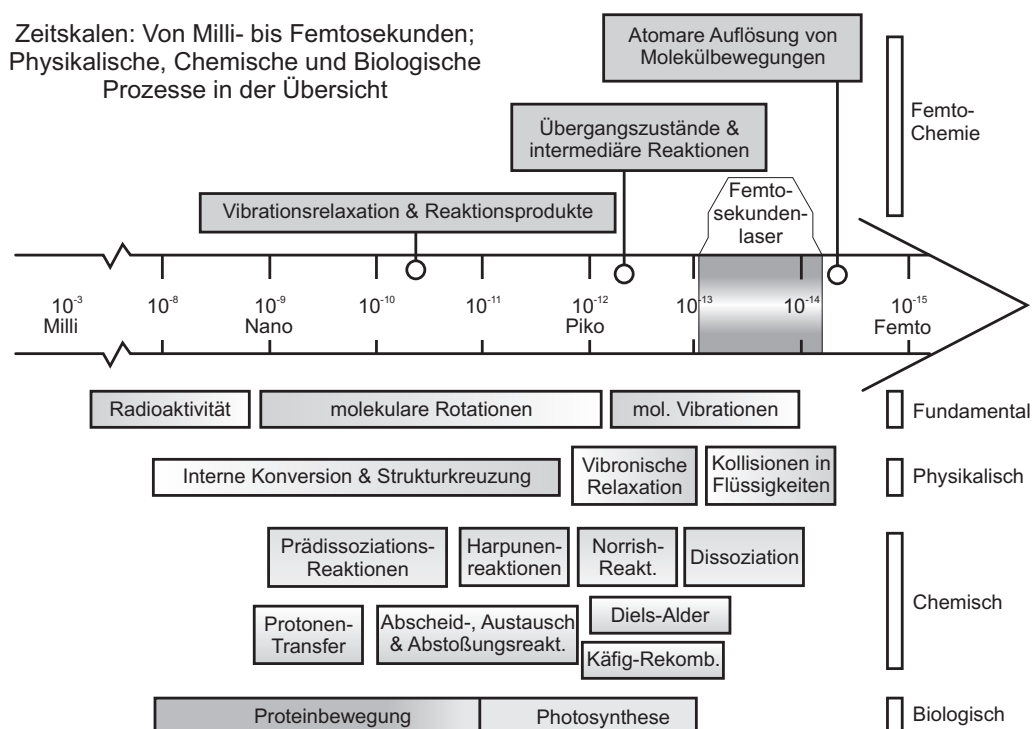


Abbildung 3.1 – Zeitskalen physikalischer, chemischer und biologischer Prozesse: Die Abbildung illustriert die Zeitskalen und die Bandbreite physikalischer, chemischer und biologischer Prozesse mit entsprechenden Beispielen (unterer Teil der Abbildung). Über dem Pfeil sind die Ansatzpunkte der Femtosekundenchemie dargestellt. Die entsprechenden Bewegungen und ablaufenden Reaktionen lassen sich mit kurzen Laserimpulsen in Echtzeit beobachten. Die Abbildung wurde von Quelle [7] adaptiert.

entstehenden Ionen und Elektronen können mit einer Quanteneffizienz nahe eins nachgewiesen werden. Eine detaillierte Beschreibung eines typischen Femtosekundenexperimentes ist im Kapitel 2.7 zu finden.

Mit zunehmender Molekülgröße treten mit hoher Wahrscheinlichkeit verschiedene Strukturisomere auf und eine strukturelle Zuordnung ist nötig um spektroskopische Ergebnisse auszuwerten. Existierende spektroskopische Techniken sind nicht ausreichend, um schnelle Prozesse in solchen Systemen zu beobachten.

Die aus der Spektroskopie bekannten Standardtechniken der Strukturaufklärung sind meist Techniken, die gezielt Bewegungszustände der Kernstruktur anregen. Diese Anregung findet bei der Vibrationspektroskopie im infraroten Wellenlängenbereich und in der Rotationspektroskopie im Radio- und Mikrowellenbereich statt. Die Femtosekundenlaserimpulse sind aufgrund der zeitlichen Beschränkung spektral breit (Heisenberg'sche Unschärferelation) und können aufgrund ihrer hohen Energieunschärfe nur begrenzt zur Strukturaufklärung durch dipolerlaubte Anregung von reinen Rotationsübergängen und, in der Regel, auch Vibrationszuständen beitragen. Jedoch sei daran erinnert, dass die ultrakurzen Laserimpulse erlauben, Momentaufnahmen der Molekülbewegung anzufertigen. Somit können Moleküle in ihrer Bewegung beobachtet werden.

Betrachtet man zum Beispiel die klassische Rotation eines einzelnen Moleküls (Abbildung 3.2), so resultiert aus den Kernabständen und der Masse der Atome ein Trägheitsmoment. Dieses ist wiederum in spezifischen molekularen Rotationsfrequenzen verschlüsselt, welche über den Drehimpuls quantisiert sind. Wie kann die Bewegung eines rotierenden Moleküls sichtbar gemacht werden? Die elektronischen Übergangsdipolmomente sind im molekularen Koordinatensystem fixiert und rotieren folglich in gleicher Weise, wie das Molekül selbst. Die Lage des Dipolübergangselements in einem anregenden Laserfeld bestimmt die Wahrscheinlichkeit, mit

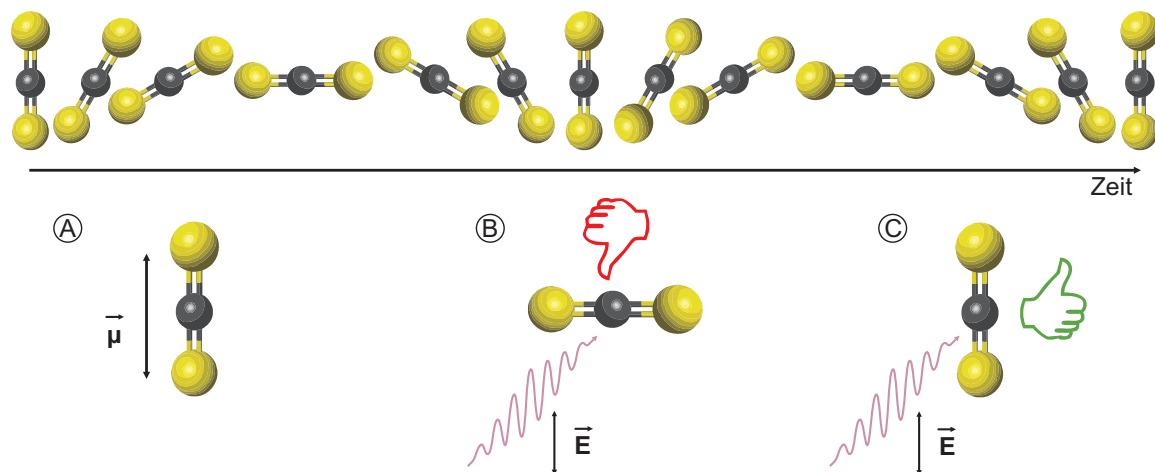


Abbildung 3.2 – Klassische Rotationsbewegung eines Moleküls: Die Rotationsbewegung eines Moleküls lässt sich zeitlich, wie im oberen Teil des Bildes gezeigt wird, veranschaulichen. Mit dem Molekül rotieren die Übergangsdipolmomente, die fest im molekularen Rahmen verankert sind. Nimmt man ein Dipolübergangselement $\vec{\mu}$ an, welches entlang der molekularen Achse orientiert (A) ist, dann spielt die Orientierung des Moleküls in einem linear polarisierten Laserfeld eine entscheidende Rolle für die Anregungswahrscheinlichkeit eines Moleküls. Ist der Winkel zwischen dem elektrischen Feld \vec{E} und der Molekülachse senkrecht (B), so lässt die Ausrichtung keine Anregung zu. Ist hingegen das Molekül parallel im Feld orientiert, so ist die Anregungswahrscheinlichkeit maximal (C).

der das Molekül nach der Wechselwirkung im elektronisch angeregten Zustand zu finden ist. Steht das Dipolmoment z.B. senkrecht im Laserfeld ist die Anregungswahrscheinlichkeit Null. Eine parallele Orientierung begünstigt hingegen den Anregungsprozess. Die Rotation eines Moleküls in einem linear polarisierten Laserfeld führt somit zur zeitlichen Modulation der elektronischen Übergangswahrscheinlichkeit. Diese Modulation spiegelt sich in Messsignalen der Femtosekunden-Pump-Probe-Spektroskopie (Ionen- und Elektronenausbeute) wider. Damit lässt sich die Rotationsbewegung zeitlich beobachten und gleichzeitig eine vollständige Korrelation der Elektronen- und Ionensignale über die Rotationsfrequenzen erzielen. Im Gegensatz zu Koinzidenzexperimenten bedarf es hierbei keiner Einzeleventauflösung.

In Experimenten kann ein einzelnes Molekül nicht mehrfach über Photonenionisation beobachtet werden, daher muss die Rotationsbewegung eines ganzen Ensembles an Molekülen¹ untersucht werden. Moleküle und mit ihnen ihre elektronischen Übergangsdipolelemente sind in der Regel jedoch gleichmäßig in alle drei Raumrichtungen verteilt. Daher bleibt die Frage zu klären, inwiefern man in Experimenten eine synchrone Rotationsbewegung der Moleküle anregen kann. Die Antwort auf diese Frage wurde bereits im Kapitel 2.4 im Rahmen der Diskussion der molekularen Ausrichtung gegeben. Im nächsten Abschnitt wird jedoch noch einmal auf die Anregung von Rotationsbewegungen in einem molekularen Ensemble bei der Illustration der experimentellen Methodik eingegangen.

¹Ein Ensemble an Molekülen bezeichnet hier eine Anzahl an Molekülen, die als eine Gesamtheit auftreten und vermessen werden.

3.1 Methodik

Die Anregung von molekularen Rotationen in Molekülen wurde bereits in Kapitel 2 behandelt. Reine Rotationsübergänge können direkt durch Absorption von Radio- und Mikrowellen oder über einen Raman-Prozess mit einem linear polarisierten, nichtresonanten Laserimpuls angeregt werden. Wir verwenden letztere Technik, um die Rotationsbewegungen der Moleküle impulsiv anzuregen.

Der Prozess der impulsiven Rotationsanregung mit einem nichtresonanten Laserfeld ist in Abbildung 3.3 skizziert. Nach Expansion in das Vakuum sind die zu untersuchenden Moleküle beliebig im Raum orientiert (A). Bei Wechselwirkung mit einem nichtresonanten, linear polarisierten Laserimpuls spüren die Moleküle ein winkelabhängiges Potenzial aufgrund der Wechselwirkung des induzierten Dipolmomentes mit dem oszillierenden Laserfeld (B). In diesem Potenzial erhalten die Moleküle einen gerichteten Drehimpuls, sie bekommen bildlich gesprochen einen „Kick“, welcher eine gleichzeitige Rotationsbewegung des molekularen Ensembles anregt. Die Moleküle rotieren jetzt kohärent. Aufgrund der kurzen Wechselwirkungszeit wird das Potenzial aufgehoben, bevor die Moleküle das Potenzialminimum erreichen. Mit dem neuen Drehimpuls rotieren die Moleküle nach der Wechselwirkung wieder frei im Raum (C). In diesem Zustand rotieren die Moleküle mit einem neuen Drehimpuls, der durch den ersten Impuls bestimmt ist. Nach einer gewissen Zeit werden die Moleküle parallel (D) und senkrecht (E) zum anregenden Laserfeld ausgerichtet. Die einzelnen Rotationszustände interferieren je nach Rotationszeit konstruktiv oder destruktiv und verursachen eine Modulation der orientierungsabhängigen Messsignale (ganz rechts im Bild).

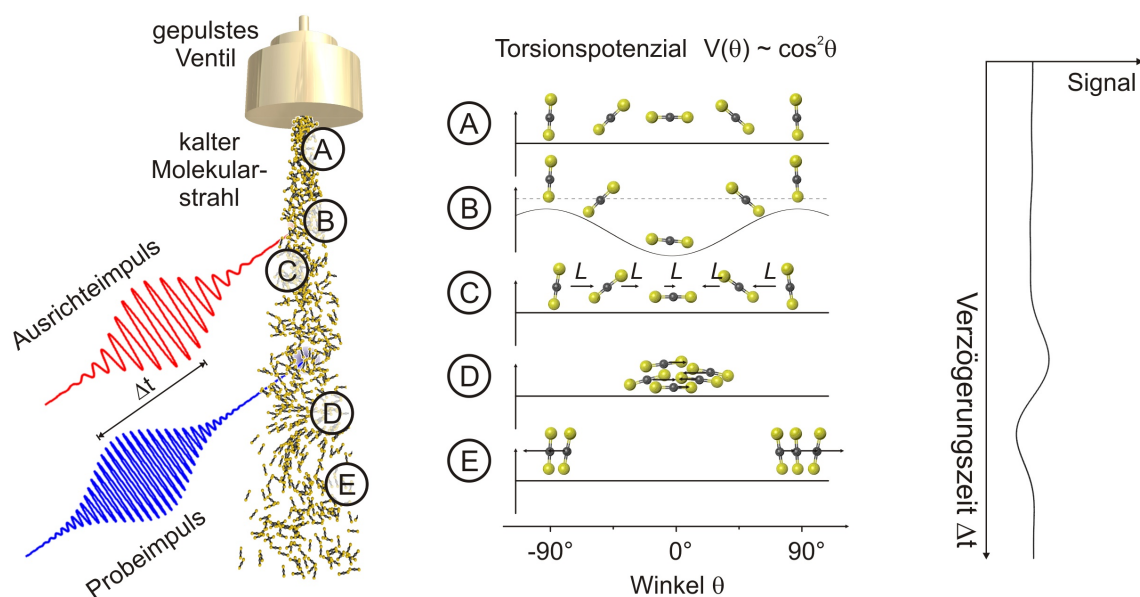


Abbildung 3.3 – Schematische Übersicht der Methodik: Ein gepulstes Ventil generiert einen kalten Molekularstrahl (links). Dieser Molekularstrahl wechselwirkt mit zwei Laserimpulsen, die gegeneinander verzögert werden. Der erste Impuls erzeugt ein Rotationswellenpaket im Grundzustand des Moleküls, der zweite Impuls probt die zeitliche Entwicklung des Wellenpaketes durch resonante Zweiphotonenionisation. Die Schritte, die zur Erzeugung eines Rotationswellenpaketes führen, sind im rechten Bildteil dargestellt. Nach der Expansion liegen Moleküle in zufälliger Orientierung vor (A). Zum Zeitpunkt der Wechselwirkung mit dem erzeugenden, linear polarisierten Laserimpuls fühlen die Moleküle ein winkelabhängiges Potenzial (B). Nach der Wechselwirkung rotieren die Moleküle mit einem neuen Drehimpuls (C). Deshalb werden sich diese nach einiger Zeit parallel (D) und senkrecht (E) zum anregenden Laserfeld ausrichten. Die einzelnen Rotationszustände interferieren je nach Rotationszeit konstruktiv oder destruktiv und verursachen eine Modulation der orientierungsabhängigen Messsignale (ganz rechts im Bild).

Aufgrund der Quantisierung der Rotationsenergien und der festen Phasenbeziehung zwischen den Zuständen orientieren sich nach kurzer Zeit viele Moleküle parallel zur ursprünglichen Feldrichtung (\odot) und später senkrecht zu dieser Achse (\ominus). Sie werden, bildlich gesprochen, ausgerichtet. Daher spricht man im Zusammenhang mit dieser Art der Rotationsanregung auch von impulsiver oder nichtadiabatischer Ausrichtung. In Zukunft wird der Begriff Ausrichteimpuls einen nichtresonanten, linear polarisierten Laserimpuls beschreiben, der zu zeitlich dephasierender und rephasierender Ausrichtung der Moleküle führt.

Die impulsive Rotationsanregung des molekularen Ensembles mit einem Ausrichteimpuls erzeugt eine Superposition an Rotationszustände mit fester Phasenbeziehung. Projiziert man die Rotationsbewegung der Moleküle auf eine beliebige Raumachse, so beobachtet man für die einzelnen Rotationszustände in der Zeitdomäne kosinusförmige Wellen, die mit einer definierten Phase zueinander „schwingen“. Die Quantisierung der Rotationsniveaus führt zu Interferenzen der einzelnen Wellen. Die Überlagerung von vielen Rotationswellen mit fester Phasenbeziehung bezeichnet man als Rotationswellenpaket.

In einem Experiment lässt sich nur die Superposition aller Rotationswellen beobachten, sprich die zeitliche Interferenz der Rotationszustände. Im einfachsten Fall kann natürlich ein Wellenpaket angeregt werden, indem nur ein Rotationsübergang angeregt wird [119]. In der Regel ist die beobachtete Rotationsbewegung jedoch eine Überlagerung von verschiedenen Rotationszuständen.

Die Projektion der Rotationsbewegung auf eine feste Raumachse findet in diesem Experiment über die Anregung eines resonanten elektronischen Zustandes statt. Die Orientierung der Übergangsdipolelemente relativ zum elektromagnetischen Feld bestimmt die Anregungswahrscheinlichkeit für einen dipolerlaubten Übergang. Rotiert das molekulare Ensemble in einem polarisierten Laserfeld, so wird die Übergangswahrscheinlichkeit der Gesamtheit aller Moleküle zeitlich mit der Rotationsbewegung variieren. Demnach lässt sich die Evolution des kohärenten Wellenpaketes, sprich die Überlagerung der einzelnen Rotationswellenfunktionen, durch Anregen eines resonanten Zustandes abfragen. Die Population des angeregten Zustandes ist damit zeitlich durch die kohärente Rotationsbewegung moduliert.

Voraussetzung hierfür ist, dass von der Orientierung des molekularen Ensembles eine Momentaufnahme gemacht wird. Deshalb schätzen wir einmal die Rotationsperiode des kleinsten Moleküls, dem Wasserstoff, ab. Die Bindungslänge im Wasserstoffmolekülion wurde bereits in Kapitel 1.2 abgeschätzt. Diese beträgt etwa $2,5 a_0 = 1,3 \text{ \AA}$. Nehmen wir jeweils eine Punktmasse von 1 u an, so können wir direkt das Trägheitsmoment und damit die Rotationsperiode des Moleküls ermitteln. Für einen Drehimpuls \hbar ergibt sich eine Rotationsperiode von etwa 800 fs . Um Momentaufnahmen dieses Moleküls zu machen, benötigt man demnach kürzere Belichtungszeiten, welche mithilfe von Laserimpulsen mit Dauern unter $200 \text{ Femtosekunden}$ erzielt werden können. Bei größeren Molekülen wächst das Trägheitsmoment mit der Molekülmasse an. Damit werden die Rotationsperioden länger und „Momentaufnahmen“ können mit längerer Belichtungszeit erstellt werden.

Die Kurzzeitspektroskopie mit Femtosekundenlaserimpulsen ist daher eine geeignete Technik, um die Ausrichtung von Molekülen oder eines molekularen Ensembles zu beobachten. Die Anregung eines elektronischen Zustandes als erster Schritt in der Pump–Probe–Spektroskopie ist gleichzeitig die Abfrage des Rotationswellenpaketes. Die kurzen Femtosekundenlaserimpulse „belichten“ das Bild der Rotationsbewegung über einen Zeitraum, in dem sich die Moleküle vernachlässigbar bewegen.

Die Anregungswahrscheinlichkeit eines resonanten Überganges wird mit der Rotationsbewegung des molekularen Ensembles variieren. Verzögert man demnach einen Femtosekun-

denimpuls zeitlich zum Ausrichteimpuls, wie links in der Abbildung 3.3 dargestellt ist, so lässt sich in Abhängigkeit der Verzögerungszeit Δt ein moduliertes Messsignal (rechts im Bild) beobachten.

An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, dass das beobachtete Signal aus der Überlagerung der einzelnen Rotationszustände der Moleküle herrührt. Die zeitliche Modulation der Anregungswahrscheinlichkeit durch die Rotation des molekularen Ensembles bestimmt die Population der angeregten Zustände. Die photochemischen Prozesse in den angeregten Zuständen hängen wiederum nur von der Photonenenergie ab, nicht von der Population. In gleichem Maße wie die Population des angeregten Zustandes wird damit die Population der Produktzustände moduliert und die Gesamtwahrscheinlichkeit einer Messung beeinflusst. Dies lässt sich über einfache Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen verdeutlichen.

3.1.1 Messwahrscheinlichkeiten

Die Wahrscheinlichkeit $P_{i_{ges}}$ einer Femtosekunden–Pump–Probe–Messung i setzt sich zusammen aus der Wahrscheinlichkeit der Anregung eines intermediären Zustandes ($P_{i_{pump}}$) und der Wahrscheinlichkeit der Beobachtung einer resultierenden Observable ($P_{i_{probe}}$):

$$P_{i_{ges}} = P_{i_{pump}} \cdot P_{i_{probe}} . \quad (3.1.1)$$

Ist die Anregungswahrscheinlichkeit eines Überganges $P_{i_{pump}}$ zeitabhängig, d.h. $P_{i_{pump}} = P_{i_{pump}}(t)$, wie es bei der kohärenten Rotation eines molekularen Ensembles der Fall ist, wird auch die Gesamtwahrscheinlichkeit eine Zeitabhängigkeit zeigen.

$$P_{i_{ges}}(t) = P_{i_{pump}}(t) \cdot P_{i_{probe}} \quad (3.1.2)$$

Die Projektion der Dipolmomente eines klassisch rotierenden linearen Moleküls auf die Feldachse eines anregenden Laserfeldes entspricht einer zeitabhängigen Kosinusfunktion bzw. aus Symmetriegründen des elektrischen Laserfeldes einer Kosinusquadratfunktion $|\cos(\omega t + \delta\varphi)|^2$. Die Konstante ω entspricht hierbei der Kreisfrequenz und $\delta\varphi$ der Phase der Rotationsbewegung. Damit ergibt sich die Wahrscheinlichkeit der Beobachtung einer Observablen in der Messung i mit $P_{i_{pump}} = c_i \cdot |\cos(\omega_i t + \delta\varphi_i)|^2$, wobei c_i eine Molekülkonstante darstellt, zu:

$$P_{i_{ges}}(t) = c_i \cdot |\cos(\omega_i t + \delta\varphi_i)|^2 \cdot P_{i_{probe}} . \quad (3.1.3)$$

Führt man an einem System n unabhängige Messungen mit der Wahrscheinlichkeit $P_{i_{ges}}(t)$ durch, setzt sich die Gesamtwahrscheinlichkeit $P_{ges}(t)$ zusammen aus der Summe der Wahrscheinlichkeit der Einzelmessungen

$$P_{ges}(t) = \sum_{i=1}^n P_{i_{ges}}(t) . \quad (3.1.4)$$

Nimmt man an, dass die Ionisationswahrscheinlichkeit für jede Messung i gleich ist, d.h. $P_{i_{probe}} = P_{probe}$ für $i = (1, \dots, n)$, so ergibt sich für $P_{ges}(t)$

$$P_{ges}(t) = P_{probe} \cdot \sum_{i=1}^n c_i \cdot |\cos(\omega_i(t - t_{i_0}) + \delta\varphi_i)|^2 . \quad (3.1.5)$$

t_{i_0} definiert den Startzeitpunkt der einzelnen Messungen i . Führt man n Messungen gleichzeitig aus, gilt $(t - t_{i_0}) = \tilde{t}$ für $i = (1, \dots, n)$. Demnach kann die Messung eines molekularen Ensembles ($c_i = c$) als die gleichzeitige Durchführung von n Messungen angesehen werden.

$$P_{ges}(\tilde{t}) = P_{probe} \cdot \sum_{i=1}^n c \cdot |\cos(\omega_i \tilde{t} + \delta\varphi_i)|^2 . \quad (3.1.6)$$

Die Kreisfrequenzen ω_i der Rotationsbewegungen sind für den zeitlichen Verlauf der Messsignale ausschlaggebend. In einer Messung beschreibt die Kreisfrequenz ω_i einen Übergang zwischen zwei Rotationsniveaus. Aus der Rotationspektroskopie sind uns die Rotationsübergangsfrequenzen für einen reinen Rotationsübergang $\Delta E = E_{J''} - E_{J'}$ im Modell des starren linearen Rotators bekannt:

$$\omega = \frac{\Delta E}{\hbar} = (2nJ + n(n + 1)) \omega_0 \text{ mit } \Delta J = n . \quad (3.1.7)$$

Für die Rotationsanregung mit einem nichtresonanten Laserimpuls gelten die Raman-Auswahlregeln $\Delta J = \pm 2$. Damit folgt:

$$\omega = (4J + 6) \omega_0 . \quad (3.1.8)$$

Alle Rotationsübergangsfrequenzen sind in erster Näherung ganzzahlige vielfache der Grundfrequenz ω_0 . Die angeregten Rotationszustände werden demnach im Laufe der Zeit konstruktiv oder destruktiv interferieren. Nehmen wir eine konstante Phase $\delta\varphi_i = 0$ an, so zeigt die Überlagerung der ersten neun J-Zustände mit $J = 0, \dots, 8$ den in Abbildung 3.4 gezeigten zeitlichen Verlauf. Deutlich zu erkennen sind hier die Zeitpunkte, zu denen das Messsignal $P_{ges}(\tilde{t})$ maximal und minimal wird.

Bei zufälliger Phase $-\pi < \delta\varphi < \pi$ löschen sich Signalmodulationen von Molekülen gleicher Rotationszustände aus. Man wird für diesen Fall keine Interferenzen in den Messsignalen

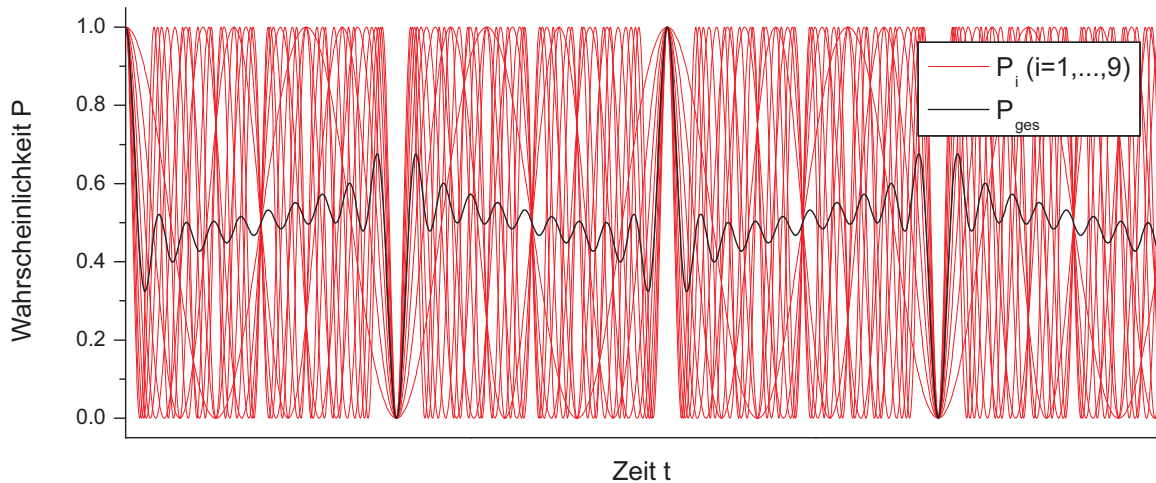


Abbildung 3.4 – Messwahrscheinlichkeiten: Die Wahrscheinlichkeiten der einzelnen zeitabhängigen Messungen $P_i(\tilde{t})$ summieren sich zur Gesamtwahrscheinlichkeit $P_{ges}(\tilde{t})$ auf. Die Wahrscheinlichkeit variiert als Funktion der Zeit, da die kohärent angeregten Rotationszustände eines molekularen Ensembles interferieren. Bei einer Messung in der Zeitdomäne werden daher Signale aufgrund der zeitabhängigen Gesamtwahrscheinlichkeit $P_{ges}(\tilde{t})$ moduliert. Die einzelnen Funktionen $P_i(\tilde{t})$ weisen die gleiche Phase auf und interferieren daher stark.

beobachten. Ein solcher Fall würde z.B. bei der Anregung von Rotationsübergängen mit Nanosekundenlaserimpulsen auftreten. Deshalb ist es wichtig, alle Rotationszustände mit einer wohldefinierten Phasenbeziehung anzuregen. Der zeitliche Verlauf der Projektion bei zufälliger Phasenverschiebung $\delta\varphi_i \neq \delta\varphi_j$ zwischen den einzelnen Rotationszuständen (Funktionen $P_i(\tilde{t})$) ist in Abbildung 3.5 gezeigt. Hier sind weniger ausgeprägte Interferenzamplituden zu erkennen. Trotzdem zeigt der Verlauf Interferenzmuster, welche die Informationen über alle beteiligten Zustände enthalten.

Zusammenfassend kann eine Messung an einem molekularen Ensemble als Einzelmessung an Molekülen betrachtet werden, deren Messsignale sich im Experiment überlagern. Die Rotationszustände der Moleküle lassen sich daher in einem Interferenzsignal eines molekularen Ensembles detektieren. Voraussetzung ist, dass alle Rotationsbewegungen eine konstante Phasenbeziehung besitzen und so merklich interferieren.

Wie ist es möglich, in den überlagerten Signalen die Beiträge einzelner Rotationsübergangsfrequenzen zu unterscheiden? Wir erinnern uns, dass die zeitliche Projektion der Rotationsbewegung auf eine beliebige Raumachse einer Überlagerung an Kosinuswellen gleicht, welche die Rotationsbewegung des molekularen Ensembles beschreibt. Bei Beobachtung einer Welle erhält man demnach eine zeitliche Funktion, welche von genau einer Frequenz abhängig ist. Im Frequenzraum entspräche dies einer Deltafunktion an der Stelle ω .

Bei Überlagerung der Signale von verschiedenen Molekülen entstehen Interferenzen. Im Frequenzraum zeichnet sich dies über das Auftreten mehrerer Deltafunktionen an den Stellen ω_i auf. Jedes ω_i ist einem Rotationsübergang und einer spezifischen Rotationsübergangsfrequenz zuzuordnen. Die Übergangsfrequenzen lassen sich durch Fourieranalyse aus den Messsignalen extrahieren: Eine Fouriertransformation wandelt hierbei das Zeitsignal der Messung in ein Spektrum von diskreten Frequenzen mit Amplitude und Phase um.

Die Frequenzprogressionen enthalten Informationen über die molekularen Trägheitsmomente und damit über die Kernstruktur der Moleküle im Grundzustand. Angemerkt sei hier noch einmal, dass jedes Messsignal durch die Rotationsbewegung (Rotationsausrichtung) eines

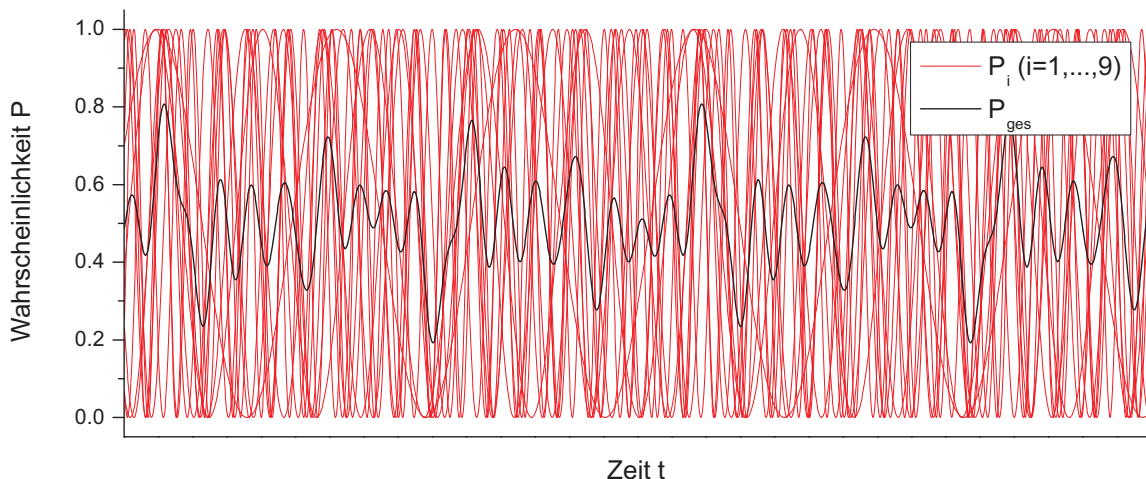


Abbildung 3.5 – Messwahrscheinlichkeiten: Die Gesamtwahrscheinlichkeit einer Messung $P_{ges}(\tilde{t})$ an einem molekularen Ensemble ist erneut die Summe der einzelnen zeitabhängigen Messwahrscheinlichkeiten $P_i(\tilde{t})$. Hier haben die einzelnen Funktionen $P_i(\tilde{t})$ eine zufällige Phasenverschiebung und interferieren daher nicht zu ausgeprägten Maxima und Minima (Vergleiche Abbildung 3.4). Bei fester Phasenbeziehung kann eine Interferenz der einzelnen Rotationszustände beobachtet werden.

molekularen Ensembles moduliert wird. Alle Messsignale tragen die Kernstrukturinformationen und werden daher über die Rotationsspektren indirekt korreliert.

Deshalb wird diese experimentelle Methode als korrelierte Rotationsausrichtungsspektroskopie (engl.: **Correlated Rotational Alignment Spectroscopy** – kurz: **CRASY**) bezeichnet.

3.1.2 Einordnung in das spektroskopische Umfeld

Die vorangegangene Betrachtung von Messwahrscheinlichkeiten erlaubt Aussagen über die Anwendung der Technik in verschiedenen Bereichen der Kurzzeitspektroskopie. Rotationsmodulierte Signale sind in allen Experimenten zu erwarten, deren physikalische Messgrößen (Observablen) von der Orientierung der Moleküle im Raum abhängen. Dazu zählen Femtosekunden-Pump-Probe-Experimente, Absorptionsexperimente, Fluoreszenzanregungsexperimente und auch Streuexperimente. Die Abfrage des Rotationswellenpaketes muss lediglich in einem Zeitfenster erfolgen, indem die Rotationsbewegung der Moleküle vernachlässigbar ist.

Im Kapitel 2 wurden Standardtechniken der Gasphasenspektroskopie beschrieben, welche für sich wertvolle Informationen liefern. Zusammengefügt erlauben diese eine ausführliche Beschreibung eines Systems. Welche Rolle spielt also die Methode der korrelierten Rotationsausrichtungsspektroskopie in der Gasphasenspektroskopie der Zukunft?

Die Informationen, die man mit traditionellen spektroskopischen Methoden der Gasphasenspektroskopie erhält, sind grundlegend physikalisch beschränkt. Insbesondere ist die spektroskopische Auflösung durch die Heisenberg'sche Unschärferelation $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar/2$ begrenzt. Mit ultrakurzen Laserimpulsen lassen sich Energien so nur mit einer großen Unschärfe bestimmen. Ein 100 fs Laserimpuls limitiert die maximale Genauigkeit einer Energiemessung auf etwa 4 meV oder rund 32 cm^{-1} . Damit ist die Auflösung von einzelnen Rotationszuständen nicht möglich.

Die Tabelle 3.1 soll verdeutlicht, welche Informationen durch die hier relevanten spektroskopischen Methoden gesammelt werden können und welchen fundamentalen Beschränkungen die einzelnen Techniken aufgrund der Heisenberg'sche Unschärferelation unterliegen. Ein Beispiel ist hier die Rotationsspektroskopie. Für die Trennung der Rotationszustände in einem Spektrum müssen Moleküle über längere Zeit beobachtet werden. Kurzlebige Zustände oder molekulare Dynamiken können daher nicht untersucht werden.

Doch nicht nur die Heisenberg'sche Unschärferelation begrenzt den Informationsgehalt, sondern auch die Auflösung von verwendeten Spektrometern. Als Beispiel soll hier die Flugzeitmassenspektrometrie dienen. Die typische Auflösung eines Flugzeitspektrometers des Typs Wiley-McLaren liegt je nach Flugrohrlänge in der Größenordnung $m/\Delta m$ von 100–1000. Diese Auflösung ist ausreichend, um Isotopensignale eindeutig zu trennen. Isomere können jedoch nicht unterschieden werden.

Ein solches Spektrometer wird hier für zeitaufgelöste Femtosekunden-Pump-Probe-Messungen benutzt. In einem Massenkanal kann die Dynamik von unterschiedlichen Molekül- und Clusterstrukturen geprägt sein, welche sich im Messsignal überlagern (siehe Kapitel 2.7). Eine Auftrennung ist nicht ohne Vorkenntnisse über die Systeme möglich. So existieren beispielsweise die einführend erwähnten zeitaufgelösten Messungen an dem DNA-Basenpaar Adenin-Thymin, für welches in der Gasphase planare und gestapelte Anordnungen theoretisch untersucht und vorhergesagt wurden [103, 120]. Eine Aussage über die Beiträge verschiedener Strukturen zu der beobachteten Dynamik ist mit dieser spektroskopischen Methode nicht möglich.

Spektroskopische Methode	Informationsgehalt
Massenspektrometrie (MS)	Ionenmassen, Zusammensetzung von Molekülen und Clustern <i>Beschränkung:</i> Fragmente können bei unreinen Proben oder Probengemischen nicht eindeutig einem Mutterion zugeordnet werden. Eine Strukturaufklärung ist nicht möglich. Überlagerte Signale von verschiedenen Strukturen (Isomeren) können nicht aufgetrennt werden.
Photoelektronenspektroskopie (PES)	Charakterisierung elektronischer Zustände <i>Beschränkung:</i> Die Elektronenspektren größerer Moleküle sind komplex und in Fällen von unreinen Proben, Probengemischen, Isomeren und Hintergrundgasen ist die Trennung überlagerter Signale nicht möglich.
Femtosekunden-Pump-Probe-Spektroskopie	Identifizierung intramolekularer Dynamiken durch Beobachten der Population angeregter Zustände <i>Beschränkung:</i> Die spektroskopische Auflösung ist durch die Benutzung kurzer Laserimpulse limitiert und erlaubt in der Regel keine Zuordnung von Dynamiken zu verschiedenen Strukturen. Die Struktur-Funktionsbeziehung kann nur in den einfachsten Fällen analysiert werden.
Rotationsspektroskopie/ Mikrowellenspektroskopie	Strukturaufklärung von Molekülen im Grundzustand und angeregten Zustand <i>Beschränkung:</i> Rotationsspektroskopie charakterisiert maximal drei Trägheitsmomente eines Moleküls. Für eine exakte Strukturanalyse müssen eine Vielzahl isotopensubstituierte Proben analysiert werden. Reine Rotationsübergänge können zudem nur in Molekülen mit permanentem Dipolmoment angeregt werden. Die Auflösung von Rotationsübergängen im angeregten Zustand hängt von der Lebensdauer der Zustände ab. Die Struktur kurzlebiger Zustände kann nicht ermittelt werden.

Tabelle 3.1 – Gasphasenspektroskopie: Die Tabelle zeigt eine Übersicht der hier relevanten spektroskopischen Methoden, die in der Gasphase zur Analyse von Molekülen verwendet werden. Die einzelnen Techniken unterscheiden sich in ihrem Informationsgehalt, welcher unter anderem durch die Heisenberg'sche Unschärferelation beschränkt ist.

CRASY erlaubt die eindeutige Zuordnungen spektroskopischer Informationen zu photoangeregten Molekülen über die Messungen von korrelierten Informationen der in Tabelle 3.1 aufgeführten spektroskopischen Methoden. Die korrelierte Messung von Grundzustandskernstruktur, Masse, Elektronenenergie und Pump-Probe-Dynamik potenziert den Informationsgehalt in Experimenten der Ultrakurzzeit-Gasphasenspektroskopie. Mit CRASY werden so die aufgeführte physikalische Beschränkungen umgangen, da unabhängige Messungen miteinander verknüpft werden.

3.2 Aufbau des Experimentes

Der experimentelle Aufbau besteht zum einen aus dem Lasersystem und dem daran anschließenden optischen Aufbau und zum anderen aus einer Vakuumapparatur, die der Messung der Wechselwirkung von Licht und Materie dient. Beide Bereiche sollen im Folgenden getrennt beschrieben werden.

Das Herzstück des optischen Aufbaus ist ein Titan:Saphir(Ti:Sa)–Lasersystem der Firma Spectra–Physics. Es besteht aus einem Oszillator („Tsunami“), der 800 nm Laserimpulse mit einer Dauer von weniger als 60 fs und Impulsenergien in der Größenordnung von 10 nJ erzeugt, und einem Verstärker („Spitfire“), der diese Laserimpulse mit einer Wiederholrate von 1 kHz auf eine Energie von 2 – 3 mJ pro Impuls verstärkt.

Der entstehende Laserstrahl wird mittels eines Strahlteilers in zwei Teile aufgetrennt. Die Impulse des ersten Teilstrahls werden an einem Gitterpaar auf eine Dauer von 1 – 2 ps gestreckt. Im Experiment dient dieser Teil des Strahls als Ausrichteimpuls. Die Impulsenergien belaufen sich auf etwa 100 μ J.

Die Impulse des zweiten Teilstrahls dienen der Anregung und der Ionisation von Molekülen. Dazu wird der Strahl in nichtlinearen Bariumborat–Kristallen (BBO–Kristallen) durch Wellenmischung frequenzkonvertiert. Die resultierenden Ionisationsimpulse besitzen Wellenlängen von 400 nm, 266 nm oder 200 nm und können zeitlich gegenüber dem Ausrichteimpuls verzögert werden. Typische Energien der Ionisationsimpulse bei einer Wellenlänge von 200 nm liegen im Bereich zwischen 1 μ J und 5 μ J. Die Impulsenergie kann mittels eines Neutralsdichtefilters, welcher im Strahlengang implementiert ist, angepasst werden.

Beide Teilstrahlen werden anschließend rekombiniert und zum Experiment geführt. Dort werden sie gemeinsam über einen Fokussierspiegel der Brennweite 37,5 cm auf den Molekularstrahl fokussiert. Der erste Impuls erzeugt ein Rotationswellenpaket im Grundzustand, welches zu zeitlich rephasierender Ausrichtung führt (siehe Kapitel 2.4). Der zweite Impuls ionisiert das molekulare Ensemble durch resonante Zweiphotonenionisation und erzeugt dabei Elektronen und Ionen, welche in der Vakuumapparatur detektiert werden (siehe Kapitel 2.6 und 2.7).

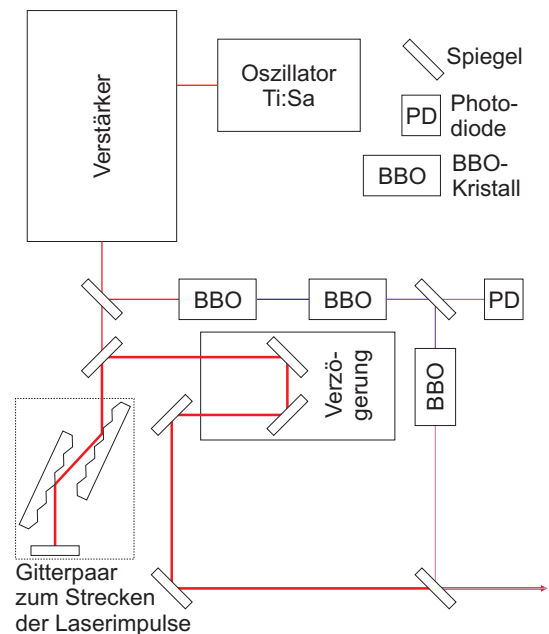


Abbildung 3.6 – Skizze des optischen Aufbaus: Die erzeugte Laserstrahlung eines Ti:Sa–Lasersystems der Firma Spectra–Physics wird in zwei Teilstrahlen aufgeteilt. Der erste Teil liefert ps–Impulse für die nichtadiabatische Ausrichtung von Molekülen. Hierfür werden die Impulse an einer Gitterpaaranordnung verlängert. Der zweite Teil dient der Erzeugung der zweiten, dritten und vierten Harmonischen der Grundwellenlänge des Ti:Sa–Lasers (800 nm) in BBO–Kristallen. Diese Impulse dienen der optischen Anregung der Moleküle. Im letzten Schritt werden beide Laserstrahlen rekombiniert und in die Vakuumapparatur gelenkt.

Die Vakuumapparatur besteht aus zwei Teilkammern und ist in Abbildung 3.7 skizziert. In der ersten Kammer, der Quellkammer, wird ein Molekularstrahl erzeugt. Dazu werden die zu untersuchenden Moleküle zusammen mit einem Trägergas (Helium) durch ein gepulstes Ventil geführt, welches von Nachum Lavie und Prof. Uzi Even konzipiert wurde. Die Ventilimpulsdauer beträgt in den vorgestellten Experimenten zwischen $10\ \mu\text{s}$ und $15\ \mu\text{s}$. Mit diesem Ventil ist es möglich, mit einem Trägergasdruck von 60 bar eine maximale Wiederholrate der Molekularstrahlimpulse von bis zu 1000 Hz zu erzielen [121]. In den vorgestellten Experimenten ist die Wiederholrate auf 500 Hz beschränkt worden, um den Hintergrunddruck in der Quellkammer möglichst gering zu halten. Während der Messungen belief sich dieser auf $10^{-4} - 10^{-5}$ mbar.

Der zentrale kalte Teil des gepulsten Molekularstrahls ($T_{\text{Rot}} < 10\text{K}$) wird durch einen Skimmer in die Ionisationskammer geführt. Der Druck in der Ionisationskammer beträgt $10^{-7} - 10^{-8}$ mbar. In dieser Kammer wechselwirken die Laserimpulse mit den Molekülen. Im ersten Schritt erfolgt die bereits in Kapitel 2.4 und Kapitel 3.1 beschriebene Anregung des Rotationswellenpaketes. Im zweiten Schritt erfolgt dessen Abfrage durch resonante Anregung und anschließende Ionisation eines intermediären elektronischen Zustandes.

Die entstehenden Ionen und Elektronen werden in einem Wiley-McLaren Flugzeitmassenspektrometer und einem Elektronenspektrometer, einer sogenannten magnetischen Flasche, nachgewiesen. Die Detektion der ionisierten Moleküle und der Elektronen erfolgt mit zwei Mikrokanalplatten-Detektoren (engl.: micro-channel plate – MCP). Die verwendeten Spektrometer erlauben die Detektion der Ionen und Elektronen mit 30% bis 40% Quanteneffizienz. Die Detektorsignale werden über einen Vorverstärker und Diskriminator in eine Computer-

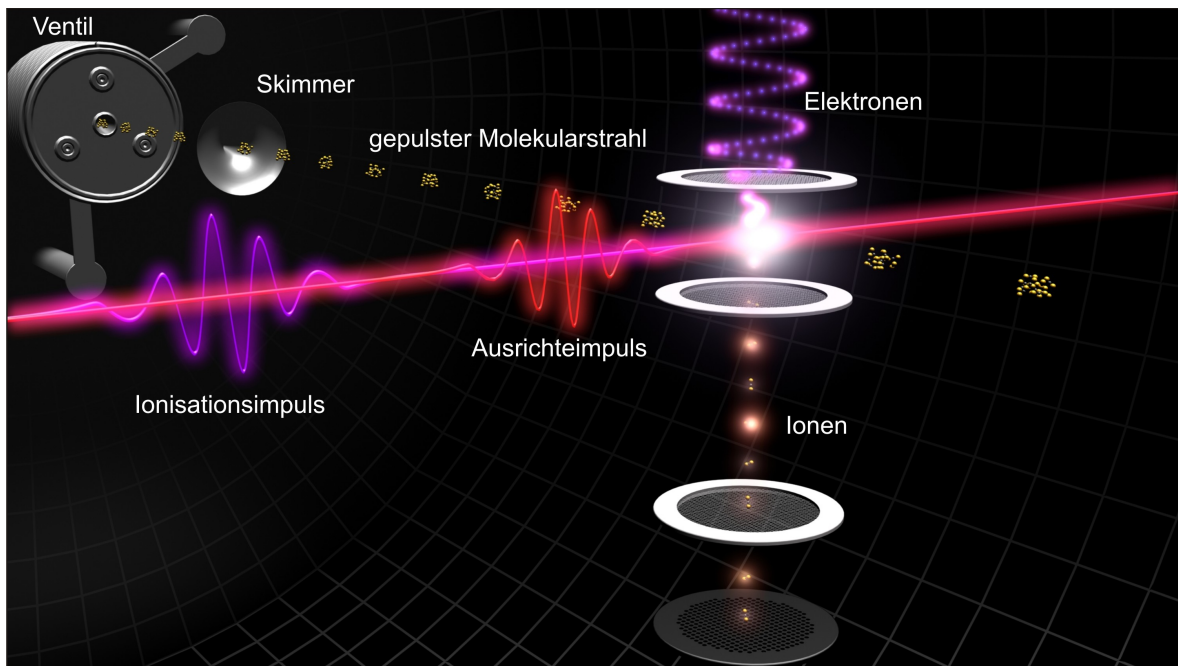


Abbildung 3.7 – Skizzierung der Vakuumkammer: In der Quellkammer erzeugt ein gepulstes Ventil einen kalten Molekularstrahl. Dieser wird an einem Skimmer geskimmert und tritt in die Spektrometerkammer ein. In der Spektrometerkammer wechselwirken die Molekulpulse mit den beiden Laserimpulsen, die zum einen für die impulsive Ausrichtung und die resonante Ionisation der Moleküle sorgen. Die entstehenden Ionen und Elektronen werden über ihre Flugzeit analysiert.

Zählkarte des Typs P7888 der Firma Fast Comtec geleitet, welche die Flugzeiten für jedes detektierte Teilchen abspeichert. Die resultierenden Flugzeitspektren werden mithilfe von LabView4.0-Programmen aufgezeichnet und analysiert.

Um die Stabilität der Messung über lange Messdauern hinweg zu gewährleisten, wurden verschiedene Elemente zur computergestützten Diagnostik und aktiven Stabilisierung implementiert. Der Fokus beider Teilstrahlen wird separiert auf die Bildebene einer USB-Kamera abgebildet, indem ein Teil der fokussierten Strahlen über eine Keilplatte in Richtung Kamera reflektiert werden. Die Positionen der Lichtreflexe wurden unter Verwendung eines für diesen Zweck geschriebenen LabView-Programms ermittelt, um Abweichungen unter Verwendung motorisierter Spiegelhalter zu korrigieren. Die gleichen Spiegelhalter werden genutzt, um das räumliche Überlappen der beiden Impulse zu optimieren. Für das zeitliche Überlappen der Laserimpulse wird der Laufwegunterschied mit einer Verzögerungseinheit ausgeglichen.

Mit dem Umzug des Lasersystems war im Verstärker ein Langzeitdrift des Kompressors zu beobachten, der eine Zunahme der Impulsdauern zur Folge hatte. Die Impulsdauer beeinflusst in hohem Maße die Energie des Ionisationsimpulses und verursachte in den zeitlichen Signalen ein Abfall der Basislinie. Zur Stabilisierung der Impulsdauern wurde eine aktive Kontrolle des Kompressors aufgebaut. Das Signal der dritten Harmonischen wird dazu über ein Impulsleistungsmessgerät (Scientech Vektor S310) aufgenommen. Da dieses Gerät nicht mit hoher Wiederholrate mit einem Computer kommunizieren kann, wurde das analoge Ausgangssignal des Vektor S310 an den analogen Eingang eines LabJack angeschlossen. Dieser kommuniziert via USB mit einem Netbook (Acer Aspire One - 1,6GHz mit 512MB RAM), welches das Signal analysiert. Bei einem Einbruch in der Impulsenergie wird der gleiche LabJack genutzt, um eine selbst gebaute Schrittmotorsteuerung anzusteuern. Hierfür wandelt ein integrierter Schaltkreis (LMD18200 H-Bridge) die digitalen 5 V Steuerimpulse des LabJacks in gerichtete Stromimpulse um, welche im Verstärker die Verzögerungseinheit des Kompressors steuern. Das Signal des Vektor S310 wird hierfür als Rückkopplungssignal zur Optimierung genutzt.

Die verschiedenen Stabilisierungsmaßnahmen wurden auf 2 Computer verteilt, um Totzeiten auf dem Messcomputer (Pentium P3 - 1,4GHz mit 1GB RAM) gering zu halten. Die Optimierungsprozesse des Netbooks wurden über das Netzwerk des Institutes an den Messrechner kommuniziert. Über Interruptsignale kann bei kurzzeitigen Einbrüchen in der Impulsleistung oder bei Optimierungsvorgängen die Messung über ein Signal des Netbooks pausiert werden.

Für Pump-Probe-Messungen wurden mehrere optische Hochgeschwindigkeits-Verschlüsse im Strahlengang platziert. Einer davon ist in Abbildung 3.8 zusammen mit einer Verschlusszeitmessung dargestellt. Diese Verschlüsse wurden aus alten Festplatten in Anlehnung an die Veröffentlichung „High performance laser shutter using a hard disk drive voice-coil actuator“ [122] gefertigt. Hierbei sind Festplatten der Firma Samsung und Fujitsu mit Kapazitäten unter 10 GB aufgrund ihrer Bauform besonders geeignet. Die Öffnungs- und Schließzeiten belaufen sich auf unter 0.5 ms. Bei Schließarmgeschwindigkeiten von etwa $15 \text{ mm/ms} = 54 \text{ km/h}$ müssen geeignete Dämpfer die Energie aufnehmen, ohne dass der Schließarm abfedert. Dies wird durch verschiedene Elastomere erzielt, die als Puffer benutzt werden. Die preiswerteste Variante sind Gehörschutzstöpsel, welche die Aufgabe ohne Probleme übernehmen. Mit den erzielten Geschwindigkeiten lassen sich kontrollierte Impulsanzahlen und sogar Einzelimpulse für die Spektroskopie nutzen.

Neben der „Hardware“ des experimentellen Aufbaus spielt die Software zur Datenaufnahme und Datenauswertung eine wichtige Rolle. Viele Programme mussten im Laufe der Doktorarbeit entwickelt und geschrieben werden, da zum Beispiel für die Analyse der neuartigen CRASY-Daten keine etablierten Analysemethoden existierten. Kommunikationsprogramme für die

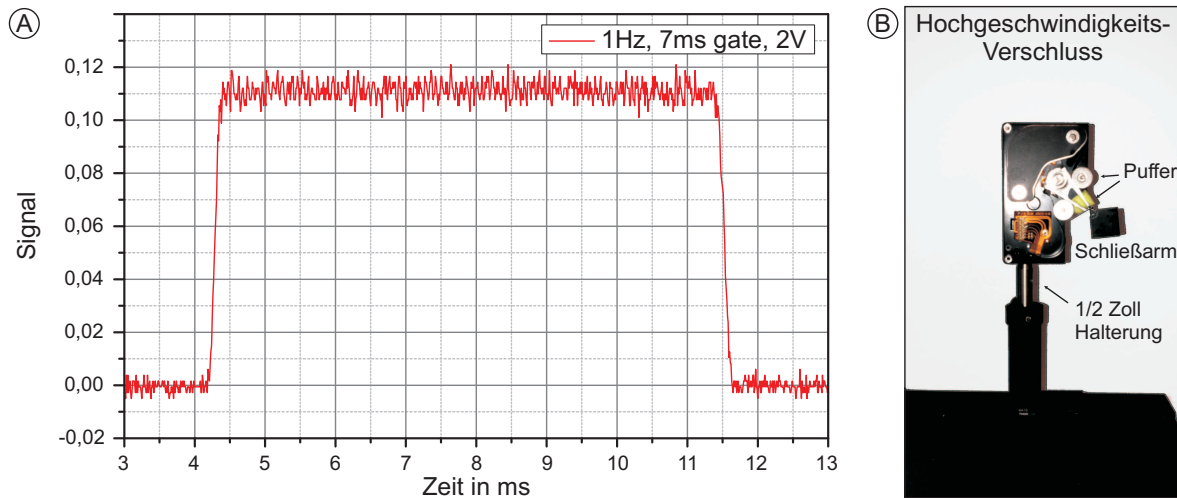


Abbildung 3.8 – Hochgeschwindigkeits-Verschluss: Links in Bild (A) ist eine Messung der Verschlusszeiten dargestellt. Das Signal spiegelt die gemessene Spannung an einer Photodiode wider, die mit einem kontinuierlichen Laser bestrahlt wurde. Bei Öffnung des Hochgeschwindigkeitsverschlusses trifft der Laser die Diode und es wird ein Anstieg der Spannung registriert. Beim Schließen fällt die Spannung an der Diode ab. Hierfür wurde ein elektronischer Impuls (2 V) von 7 ms bei einer Wiederholrate von 1 Hz an die Elektronik der Verschlusseinheit angelegt. Der Verschluss öffnet so für etwa 8 ms, wobei die Flanken des Signals unter einer halben Millisekunde ansteigen und abfallen. Rechts im Bild ist (B) ein Modell eines Hochgeschwindigkeitsverschlusses dargestellt.

Ansteuerung der verwendeten Verzögerungsstrecken (Newport, PI, Spectra-Physics, Standa) und Messgeräte (USB-Kamera, Vector S310, Labjack) entstanden ebenfalls erst im Laufe der Arbeit.

Der erste Schritt der Datenauswertung ist die Kalibrierung der Massenspektren über ein Programm, welches gleichzeitig das entsprechend aufsummierte Referenzspektrum im Messordner abspeichert. Die Analyse der Zeitspuren kann jetzt gezielt erfolgen, indem über Massensignale integriert und die zugehörigen Zeitspuren durch Fourieranalyse ausgewertet werden. Dies erlaubt, die Rotationsübergangsfrequenzen mit guter Statistik zu ermitteln und selbst bei kleinen Massensignalen Strukturinformationen zu extrahieren. Um die im Laufe der Arbeit gezeigten Korrelationskarten zu generieren, muss die Auflösung der Massenachse reduziert werden, um die verarbeiteten Datenmengen zu reduzieren. Hierfür wird über entsprechende Punkte der Massenachse gemittelt, sodass keine Daten verloren gehen. Die gewonnenen Korrelationskarten, Massenspektren und Raman-Rotationsspektren werden in ein Format exportiert, welches durch verschiedene Darstellungssoftware (Origin, Corel, Powerpoint, usw.) verarbeitet werden kann.

3.3 CRASY von Kohlenstoffdisulfid CS₂

Kohlenstoffdisulfid, auch Schwefelkohlenstoff genannt, ist eine molekulare Verbindung aus einem Kohlenstoffatom und zwei Schwefelatomen. Die Verbindung ist leicht entzündlich und reizt Augen und Haut. Zudem hat Kohlenstoffdisulfid eine giftige Wirkung, die bei längerer Exposition durch Einatmen ernsthafte gesundheitliche Schäden hervorruft. Die entsprechenden Sicherheitsdatenblätter der Hersteller sind zu beachten.

Das Schwefelkohlenstoffmolekül hat eine lineare Struktur, bei der das Kohlenstoffatom im Zentrum lokalisiert und über jeweils eine Doppelbindung mit den Schwefelatomen verbunden ist (Abbildung 3.9). Die Verbindung ist bei Raumtemperatur eine farblose, leicht flüchtige Flüssigkeit, deren Dampfdruck bei etwa 0.4 bar liegt. Der Siedepunkt beträgt 319 K. CS₂ ist daher prinzipiell für Gasphasenexperimente geeignet, da es aufgrund des hohen Dampfdrucks ohne großen Aufwand in die Gasphase überführt werden kann.

Die Transparenz der Flüssigkeit lässt auf Absorptionsbanden fern des sichtbaren Spektrums schließen. Die Absorptionsbanden der tiefsten elektronischen Zustände des Schwefelkohlenstoffs befinden sich im Energiebereich von 43 000 cm⁻¹ bis 54 000 cm⁻¹. Die Absorption findet demnach im UV-Wellenlängenbereich zwischen 185 nm und 230 nm statt. Die Frank-Condon-Faktoren für Übergänge aus dem elektronischen Grundzustand sind maximal im Wellenlängenbereich um 200 nm [123]. Eine Anregung mit der vierten Harmonischen (200 nm) der Grundwellenlänge des Ti:Sa-Lasers (800 nm) ist daher sinnvoll.

Beim elektronischen Grundzustand handelt es sich um einen $^1\Sigma_g^+$ Zustand. Nach Anregung mit einem Photon einer Wellenlänge von 200 nm geht das Molekül in einen elektronisch angeregten Singulett-Zustand der Konfiguration $^1B_2 (^1\Sigma_u^+)$ über. Es kommt zum Aufweiten der CS-Bindung, wodurch sich der Bindungswinkel von 180° auf 153° reduziert [123]. Absorptionsexperimente zeigen, dass bei dieser Anregung sowohl Streck- als auch Biegeschwingungen angeregt werden. Des Weiteren beobachtete man in zeitaufgelösten Experimenten Kohärenzeffekte, sogenannte „quantum beats“, von zwei interferierenden Zuständen [124, 125].

Nach der Anregung des $^1B_2 (^1\Sigma_u^+)$ -Zustandes, koppelt dieser mit verschiedenen rein dissoziativen Zuständen, welche zu den Produktzuständen CS($X^1\Sigma^+$) und S($^1D, ^3P$) führen [126, 127]. Die Dissoziation erfolgt dabei je nach Anregungsenergie auf einer Zeitskala zwischen 0,1 ps und 1 ps [124]. Dies lässt auf eine Barriere zwischen dem angeregten elektronischen Zustand und den dissoziativen Zuständen schließen.

Das Ionisationspotenzial von Schwefelkohlenstoff beträgt 10.073 ± 0.005 eV [128]. Mit einer Photonenenergie von 6,2 eV ist demnach eine resonante Zweiphotonenionisation möglich. Aufgrund der ionischen Dissoziationskanäle wird man bei resonanter Zweiphotonenionisation neben dem Mutterion des CS₂ auch Fragmente detektieren [129].

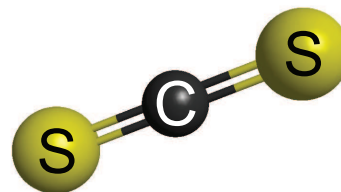


Abbildung 3.9 – Das Schwefelkohlenstoffmolekül: Kohlenstoffdisulfid ist ein lineares Molekül, bei dem das Kohlenstoffatom C zentral lokalisiert und über jeweils eine Doppelbindung mit den Schwefelatomen S verbunden ist.

3.3.1 Die Schwefelkohlenstoff Isotopologe

Ein typisches Flugzeitmassenspektrum von Kohlenstoffdisulfid ist in Abbildung 3.10 gezeigt. Im Massenspektrum sind, neben den Fragmenten C, S, CS und S₂, auch die Isotopologe² des Schwefelkohlenstoffs zu identifizieren. Diese setzen sich aus den Isotopen der einzelnen Elemente zusammen. Kohlenstoff tritt in den zwei stabilen Isotopen ¹²C und ¹³C auf. Zu den stabilen Schwefelisotopen zählen ³²S, ³³S, ³⁴S und ³⁶S. Die Isotopenhäufigkeit der Kohlenstoff- und Schwefelisotope wird in der Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Isotop:	¹² C	¹³ C	³² S	³³ S	³⁴ S	³⁶ S
Häufigkeit:	0.9893(8)	0.0107(8)	0.9499(26)	0.0075(2)	0.0425(24)	0.0001(1)

Tabelle 3.2 – Isotopenhäufigkeit der Elemente Kohlenstoff und Schwefel: Die Tabelle zeigt die normierte Isotopenhäufigkeit. Der Fehler der angegebenen Werte setzt sich aus experimentellen Messfehlern und Variationen in den ermittelten Isotopenhäufigkeiten zusammen [128].

Aus den dort gelisteten (normierten) Häufigkeiten der Isotope ergeben sich für den Schwefelkohlenstoff die in Abbildung 3.11 gezeigten Isotopologenanteile. Die relativen Häufigkeiten wurden hierbei auf das Hauptisotopolog des CS₂ normiert. Stabile Isotopologe treten mit über sechs Größenordnungen verteilten Häufigkeiten auf. Dadurch sind Experimente an den seltenen Isotopologen des CS₂ schwierig durchzuführen.

Flugzeitmassenspektrometer versetzen uns in die Lage, die Signale seltener Isotopologe aufgrund ihrer unterschiedlichen Flugzeit im Spektrum zu separieren. Bei Absorptionsexperimenten, Fluoreszenzexperimenten oder Streuexperimenten besteht diese Möglichkeit nicht. Dies erklärt die fehlende Strukturaufklärung seltener Isotopologe in der Literatur, da sich diese nur mit erheblichem Aufwand synthetisieren lassen. Eine Strukturaufklärung ist allerdings mit Flugzeitmassenspektrometern ebenfalls nicht möglich. Wir erinnern uns, dass die Standardtech-

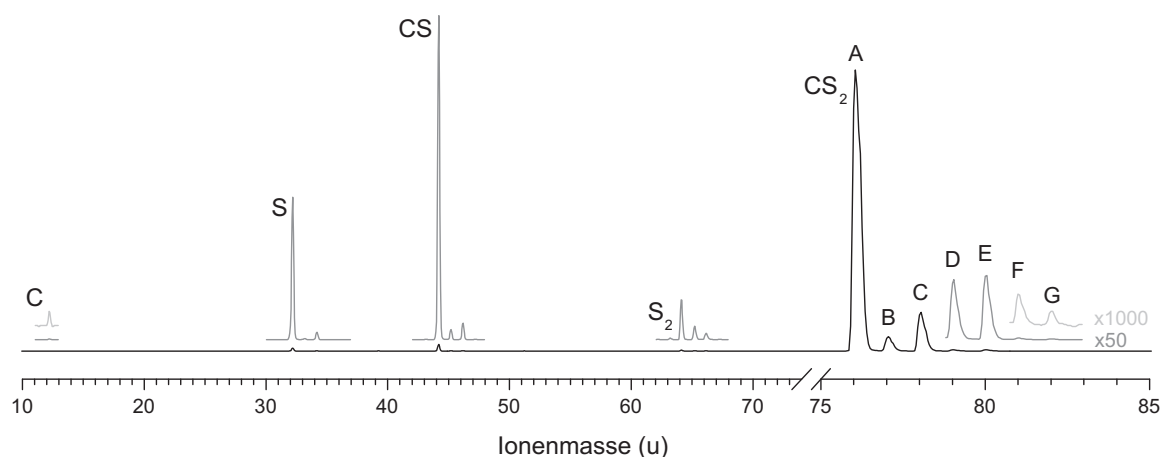


Abbildung 3.10 – Flugzeitmassenspektrum von Kohlenstoffdisulfid: Im Spektrum sind neben dem Signal des Mutterions CS₂ weitere Massensignale auszumachen. Diese lassen sich den Fragmenten C, S, CS und S₂ zuordnen, sowie den Isotopologen des Kohlenstoffdisulfid CS₂ (A-G).

²Isotopologe sind Gruppen von Molekülen, welche sich nur in ihrer Isotopenzusammensetzung unterscheiden.

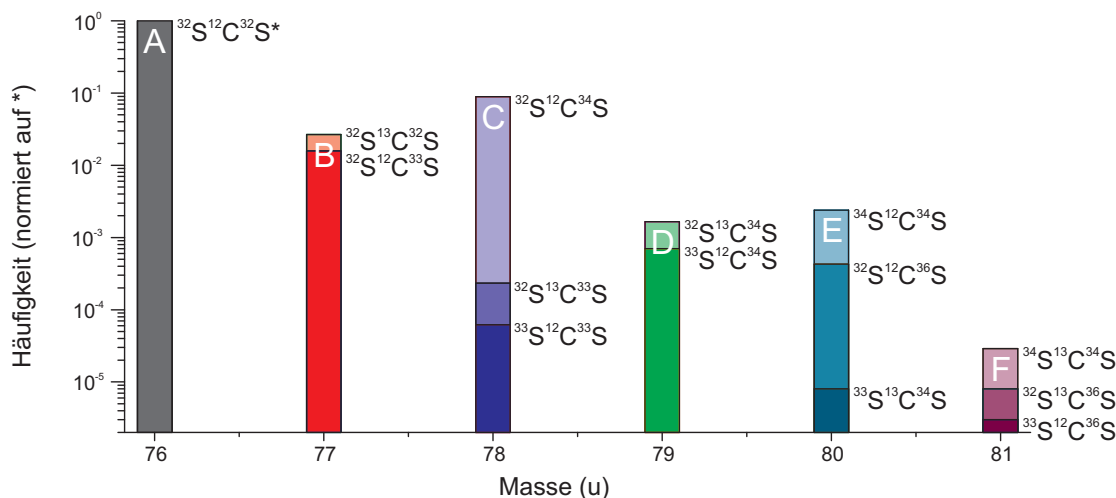


Abbildung 3.11 – Häufigkeiten von stabilen Schwefelkohlenstoffisotopologen: Die Grafik zeigt die logarithmische Darstellung der Isotopologenhäufigkeiten von 14 der 20 stabilen Schwefelkohlenstoffisotopologe normiert auf die CS₂ Häufigkeit.

niken der spektroskopischen Strukturaufklärung die Vibrations- und Rotationsspektroskopie sind. Eine zeitliche Detektion von Schwingungen und Rotationen in einem Massenkanal sollte die fehlenden Strukturinformationen liefern.

In CRASY Experimenten geschieht die Strukturaufklärung über Rotationsspektroskopie in der Zeitdomäne. Dazu wird ein Rotationswellenpaket im elektronischen Grundzustand angeregt. Die zeitlich verzögerte Abfrage des Wellenpaketes mit einem Femtosekundenlaserimpuls ermöglicht Momentaufnahmen der Rotationsbewegung des molekularen Ensembles. Bei Variation der Verzögerungszeit ergibt sich eine ausrichtungsabhängige Anregungs- und damit auch Ionisationswahrscheinlichkeit, welche sich in der Ionenausbeute und demnach in jedem einzelnen Massekanal zeitlich widerspiegeln sollte.

Eine Anregung des kohärenten Rotationswellenpaketes im molekularen Ensemble des Schwefelkohlenstoffs erfolgt über einen Picosekunden-Laserimpuls einer Wellenlänge von 800 nm. Aufgrund der Linearität der Moleküle und der damit verbundenen hohen Polarisierbarkeit entlang der Molekülachse wird ein starkes winkelabhängiges Potenzial induziert. Es finden gleichzeitige Raman-Übergänge zwischen den Rotationsniveaus mit den Auswahlregeln $\Delta J = 0, \pm 2$ statt. Das molekulare Ensemble rotiert jetzt mit molekülcharakteristischen Frequenzen, die eine feste Phasenbeziehung zueinander zeigen. Dies führt zu zeitlich rephasierender Ausrichtung der Moleküle entlang der Polarisationsachse des Lasers. Die Abfrage der Ausrichtung des molekularen Ensembles geschieht über die zeitlich verzögerte, resonante Anregung des 1B_2 ($^1\Sigma_u^+$)-Zustandes. Der dazu benutzte 200 nm Femtosekundenimpuls ionisiert unmittelbar nach der Anregung des elektronischen Zustandes das Molekül durch Absorption eines zweiten Photons.

Die entstehenden Ionen werden, wie bereits im vorangegangenen Abschnitt angedeutet, in einem Flugzeitmassenspektrometer des Typs Wiley-McLaren nachgewiesen. Die einzelnen Massenspektren werden in Abhängigkeit der Verzögerungszeit zwischen Ausrichteimpuls und Abfrageimpuls aufgenommen. Die maximale Verzögerungszeit der Verzögerungseinheit (Physik Instrumente (PI) Hochlast-Präzisionsversteller M-531.DD) beträgt in den hier beschriebenen Experimenten 2 ns.

Abbildung 3.12 zeigt den zeitlichen Verlauf des Massensignals für das Hauptisotopolog des Kohlenstoffdisulfids, dem $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$. Die komplette Messung deckt eine Verzögerung von 1,87 ns ab, wobei der Anschaulichkeit halber in den meisten folgenden Zeitspuren dieses Kapitels nur ein Bereich von 750 ps gezeigt wird. Im vorderen Teil des zeitlichen Massensignals ist eine erhöhte Amplitude zu erkennen, welche dem Zeitpunkt des zeitlichen Überlappens beider Laserimpulse entspricht. In diesem Bereich findet nichtlineare Absorption statt, wodurch eine erhöhte Ionisationswahrscheinlichkeit auftritt.

Im weiteren Verlauf sind deutliche Signalmodulationen auszumachen, in denen zur Basislinie erhöhte und reduzierte Ionensignale auftreten. Dieser Zeitverlauf spiegelt den Grad des Alignments $\langle \cos^2\theta \rangle(t)$ wider. Signalmaxima entsprechen einer Ausrichtung der Moleküle entlang der Polarisationsachse des Abfrageimpulses. Bei Signaleinbrüchen ist ein Großteil der Moleküle in der Ebene senkrecht zur Polarisationsachse delokalisiert. Die Zeitpunkte, an denen diese (rephasierenden) Signale zu beobachten sind, werden im Allgemeinen als *Revivals* bezeichnet. Die Amplitude und die Form eines Revivals hängen von der Art der Moleküle ab. Moleküle mit hoher Anisotropie der Polarisierbarkeit (siehe Abschnitt 2.4) erlauben die Beobachtung großer Signalmodulationen. Bei Molekülen mit isotroper Polarisierbarkeit wird hingegen keine Rotationsausrichtung stattfinden und demnach auch keine Signalvariation zu erwarten sein. Zudem liefern komplexere Molekülstrukturen auch komplexere Revivalstrukturen.

Die einfachste Struktur, die ein Molekül aufweisen kann, ist eine lineare Anordnung der Atome. Im Grundzustand weist CS_2 eine ausschließlich lineare Struktur auf. Im Hauptisotopolog ($^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$) liegt daher eine C_{2v} -Symmetrie (Spiegelsymmetrie am Massenschwerpunkt) vor. Bei anderen Isotopologen kann die Inversionssymmetrie gebrochen werden, falls zwei unterschiedliche Schwefelisotope auftreten. Solche Moleküle werden im weiteren Verlauf als asymmetrisch beschrieben, auch wenn eine C_∞ -Drehachse existiert. Das Kohlenstoffatom im

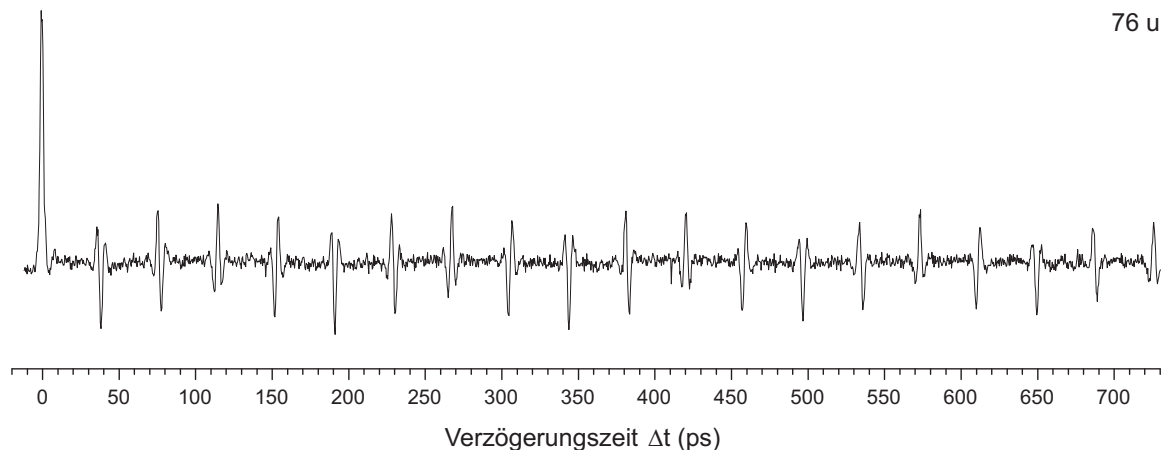


Abbildung 3.12 – Massensignal 76 u in Abhängigkeit der Verzögerungszeit Δt : Das Hauptisotopolog des CS_2 zeigt eine zeitlich modulierte Ionenzählrate (willk. Einh.) aufgrund der kohärenten Rotationsbewegung der Moleküle. Das große Signal im vorderen Bereich entspricht dem Punkt der zeitlichen Überlappung beider Laserimpulse. Zu diesem Zeitpunkt treten nichtlineare Ionisationseffekte und daher eine erhöhte Ionisationswahrscheinlichkeit auf. Im weiteren Verlauf sind deutlich erhöhte und reduzierte Ionensignale zu erkennen. Zu diesen Zeitpunkten ist ein Großteil der Moleküle des Ensembles parallel oder senkrecht zum anregenden Laserfeld orientiert.

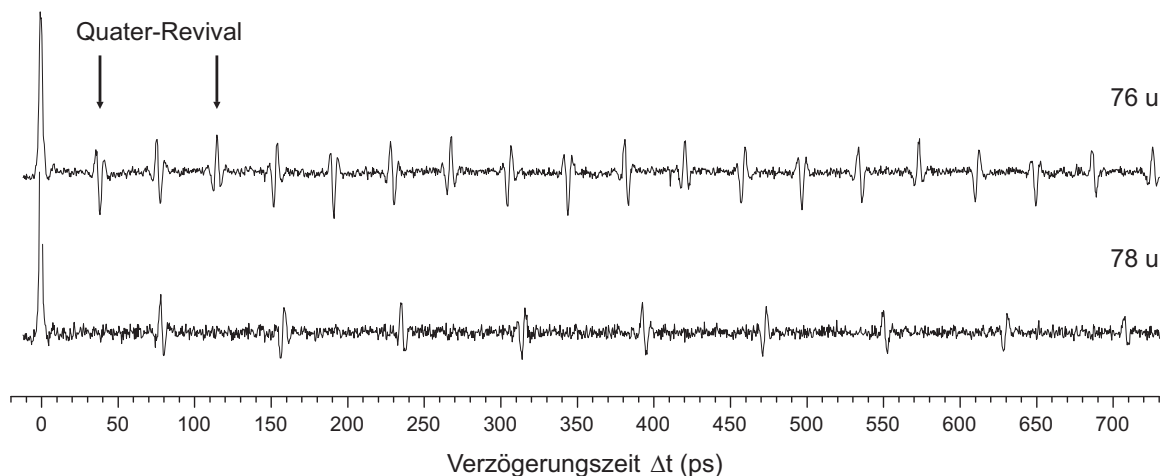


Abbildung 3.13 – Vergleich zweier Massensignale in Abhängigkeit der Verzögerungszeit Δt : Die Abbildung zeigt die zeitlichen Massensignale der zwei häufigsten Isotopologe des CS₂. Trotz der geringen strukturellen Differenzen sind markante Unterschiede im zeitlichen Signal zu erkennen. Diese resultieren aus dem Symmetriebruch, der beim Austausch eines Schwefelatoms mit dem Schwefelisotop ³⁴S auftritt.

Zentrum des Moleküls sitzt im Massenschwerpunkt, daher wird ein Austausch des Kohlenstoffs mit einem schwereren Isotop einen vernachlässigbaren Effekt auf die Rotationszustandsenergien zeigen. Wird hingegen ein Schwefelatom mit einem schwereren Isotop ausgetauscht, ändert sich die Molekülstruktur. Es findet eine Vergrößerung des Trägheitsmomentes statt, wodurch die Rotation der Moleküle verlangsamt wird.

Als Beispiel für diesen Aspekt soll ein Vergleich der zeitlichen Massensignale zwischen dem Hauptisotopolog ¹²C³²S₂ und ³²S¹²C³⁴S dienen. Beide Signale sind in Abbildung 3.13 dargestellt. Die Struktur der beiden Moleküle unterscheidet sich nur geringfügig. Durch den Bruch in der Symmetrie ändert sich jedoch die Besetzungsstatistik im Grundzustand. Wie bereits erwähnt, handelt es sich beim Hauptisotopolog des Schwefelkohlenstoff, dem ¹²C³²S₂, um ein linear symmetrisches Molekül, bei dem der Massenschwerpunkt mit der Position des Kohlenstoff ¹²C im Zentrum des Moleküls zusammenfällt. Der Schwefel ³²S an sich hat einen Kernspin von $I = 0$. Damit unterliegt das Isotopolog ¹²C³²S₂ der Bose–Einstein Statistik (kurz: Bose–Statistik), welche die totale Symmetrie der Gesamtwellenfunktion des Moleküls unter Austausch identischer Teilchen fordert. Der elektronische Zustand $^1\Sigma_g^+$, der vibronische Grundzustand und die Kernspins weisen eine positive Symmetrie in Bezug auf die Symmetrioperation auf. Erlaubte Rotationszustände müssen daher eine gerade Symmetrie besitzen. Diese Bedingung erfüllen, für die genannte Konfiguration, nur Rotationszustände mit geradem J . Wird die Symmetrie gebrochen, so beschreibt der Austausch der beiden Schwefelatome einen intrinsisch anderen Zustand des Moleküls. Daher unterliegt ³²S¹²C³⁴S nicht mehr der Bose–Statistik und es können Rotationszustände mit geradem und ungeradem J besetzt werden.

Die Unterschiede in den Besetzungsstatistiken sind demnach für die Unterschiede der in Abbildung 3.13 gezeigten Zeitsignale ausschlaggebend. Im Zeitsignal spiegelt sich die Besetzungsstatistik in der Beobachtung der Revivals wieder. Das Signal des ³²S¹²C³⁴S zeigt im Vergleich zum ¹²C³²S₂ nur die Hälfte an Revivals.

Der selbe Sachverhalt wird auch in den Raman–Rotationspektren der beiden Isotopologe sichtbar. Diese Spektren lassen sich durch Fourier–Transformationen (FFT) der beiden Zeitsignale erzeugen und vergleichen. Raman–Rotationspektren werden im Folgenden als Powerspektrum ($|\text{FFT}|^2$) dargestellt. Dazu wurden zunächst die Basislinien der Signale abgezogen und das Überlappungssignal der Laserimpulse abgeschnitten. Diese Anteile verfälschen das Spektrum, da sie keine Informationen über die Rotationszustände der Moleküle enthalten. Das Überlappungssignal kann aufgrund der Beiträge resonanter Zweifarben–Mehrphotonenionisation das reine Rotationspektrum verfälschen und wird daher nicht für eine Auswertung herangezogen. In CRASY Experimenten entspricht die Basislinie der mittleren Wahrscheinlichkeit $\langle\langle \cos^2\theta \rangle\rangle$, ein Molekül entlang der Laserpolarisation ausgerichtet zu finden. In einem homogenen Ensemble an Molekülen beobachtet man eine Gleichverteilung der molekularen Ausrichtung entlang aller drei Raumrichtungen. Die mittlere Wahrscheinlichkeit würde dann $\langle\langle \cos^2\theta \rangle\rangle = 1/3$ betragen. Diese erhöhte Basislinie kann als langer Wellenberg aufgefasst werden. Im Frequenzraum entspricht dies einem Signal tiefer Frequenz nahe Null mit einer Breite entsprechend der inversen maximalen Verzögerungszeit. Die integrierte Amplitude der Basislinie übersteigt die der Modulation um ein Vielfaches, daher tritt im Frequenzraum dieses Signal mit großer Amplitude auf. Die Subtraktion der konstanten Basislinie bietet daher eine einfache Methode um das große Signalartefakt bei Frequenzen nahe Null zu unterdrücken und damit aussagekräftigere Spektren zu erhalten.

Die durch FFT erzeugten Raman–Rotationspektren sind in Abbildung 3.14 dargestellt. Beide Spektren zeigen im Wesentlichen die gleiche Einhüllende, welche sich aus der thermodynamischen Besetzungswahrscheinlichkeit der Rotationsniveaus der Moleküle im Molekularstrahl ergibt. Da beide Isotopologenformen im gleichen Molekularstrahl gekühlt werden, ist die

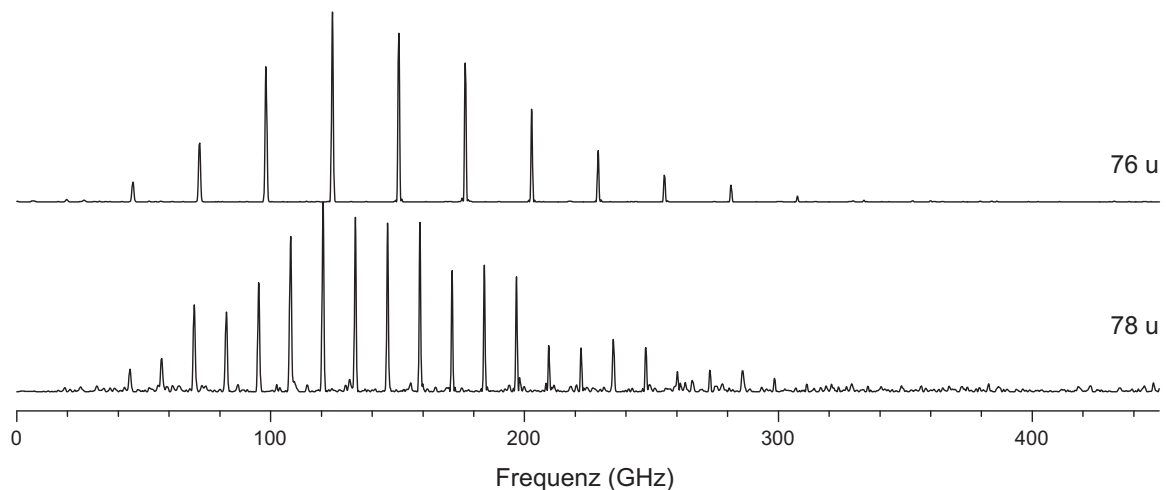


Abbildung 3.14 – Raman–Rotationspektren der Isotopologe $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$ und $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$: Eine Fourier–Transformation der beiden Zeitspuren aus Abbildung 3.13 liefert die Frequenzen, die zum jeweiligen zeitlichen Verlauf des Zeitsignals beitragen. In den Raman–Rotationspektren der beiden Hauptisotopologe des CS_2 sind deutliche Unterschiede in den Besetzungen der Rotationsniveaus zu erkennen. Im $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$ wird nur jeder zweite Zustand besetzt, da das Molekül aufgrund des Kernspins $I = 0$ der Schwefelatome der Bose–Einstein–Statistik unterliegt. Diese erlaubt aufgrund der Symmetrie des elektronischen und des Vibrationsgrundzustandes nur die Besetzung der Rotationszustände mit geradem J . Aufgrund des Symmetriebruchs im $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ –Isotopolog unterliegt dieses Molekül nicht der Bose–Statistik.

innere Energie beider Molekülensembles nach der Expansion vergleichbar. Unterschiede in den Besetzungen der geraden und ungeraden Rotationszustände sind auf die bereits besprochenen Unterschiede in den Molekülsymmetrien zurückzuführen. Das symmetrische ¹²C³²S₂-Isotopolog ist der *D*_{∞h}-Punktgruppe zuzuordnen, das ³²S¹²C³⁴S-Isotopolog der *C*_{∞v}-Punktgruppe (Vergleiche Kapitel 1.3).

Im ¹²C³²S₂ sind nur gerade *J*-Zustände besetzt, daher treten nur die Hälfte der Rotationslinien im Vergleich zum ³²S¹²C³⁴S-Isotopolog auf. Im Zeitsignal in Abbildung 3.13 zeigen sich aufgrund dieser Besetzungsstatistik nicht nur volle und halbe Revivals, sondern auch viertel Revivals (erstes Quarter-Revival³ bei etwa 38 ps). Die Periode *T*_{Rev} solcher Revivals lässt sich über die Rotationskonstante berechnen. Für ein lineares Molekül gilt:

$$T_{Rev} = \frac{n}{2B}, \quad (3.3.1)$$

wobei *B* der Rotationskonstante des Moleküls in Einheiten 1/s entspricht und *n* die Ordnung des Revivals widerspiegelt [130, 54]. Das Quarter-Revival existiert nur für inversionssymmetrische Moleküle, da ein Ensemble von Molekülen ohne diese Symmetrie zu diesem Zeitpunkt die gleiche Anzahl an parallel und antiparallel ausgerichteten Molekülen aufweist. Folglich kommt es bei nicht inversionssymmetrischen Molekülen zu einer Auslöschung der Signalmodulation. Das leicht verschobene Auftreten der halbzahligen und ganzzahligen Revivals entspringt der Vergrößerung des Trägheitsmomentes durch die Substitution eines Schwefel ³²S mit dem schwereren Isotop ³⁴S. Die Rotationskonstante nimmt ab und einhergehend nimmt die Periode der Revivals zu. Es kommt de facto zum Auseinanderlaufen der Revivalstrukturen zwischen den einzelnen Molekülen.

Mit den vorangegangenen Betrachtungen wurde deutlich, welchen entscheidenden Einfluss die Struktur der Moleküle auf das Auftreten der Revivals und die Besetzung der Rotationszustände hat. Wir können unter Verwendung des Modells eines starren linearen Rotators damit Vorhersagen über das Auftreten von Linien im Raman-Rotationsspektrum treffen. Wir erinnern uns, dass Rotationslinien in Betracht der Raman-Auswahlregeln $\Delta J = 0, \pm 2$ für lineare Moleküle als Vielfaches der Rotationskonstante *B* mit dem Zusammenhang

$$\omega = (4J + 6) B \quad (3.3.2)$$

auftreten. Werden nur symmetrische Rotationsniveaus (gerade *J*-Zustände) besetzt, haben die Rotationslinien im Spektrum in erster Näherung den gleichbleibenden Abstand von *8B*. Im nicht symmetrischen Fall reduziert sich dieser Abstand auf *4B*, da neben den geraden *J*-Zuständen auch ungerade Zustände besetzt werden. Bei bekannter Rotationskonstante lässt sich die Position der Rotationslinien für lineare Moleküle einfach berechnen. Im umgekehrten Falle lässt sich aus dem Abstand der Linien die Rotationskonstante des Moleküls bestimmen. Dazu trägt man die Position der Linien gegen den Rotationszustand *J* auf. In erster Näherung lässt sich aus der Steigung der sich durch die aufgetragenen Punkte ergebenden Geraden die Rotationskonstante ermitteln. Als Beispiel soll wieder das Hauptisotopolog ¹²C³²S₂ dienen. Die entsprechende Grafik ist in Abbildung 3.15 gezeigt. Die hier experimentell bestimmte Rotationskonstante für das Hauptisotopolog ¹²C³²S₂ ist *B* = (3.2713 ± 0.0005) GHz. Dieser Wert weicht von unseren publizierten Daten in Quelle [133] ab, da hier nur eine einzelne Messung betrachtet wurde. Ein Vergleich mit Literaturwerten in Tabelle 3.3 zeigt eine gute

³Die Bezeichnung Quarter-Revival (Viertel-Revival) ist in der Fachliteratur die generelle Bezeichnung für ein Revival des Typs $T_{Rev} = \frac{n}{2B}$ mit $n = \frac{1}{4}$.

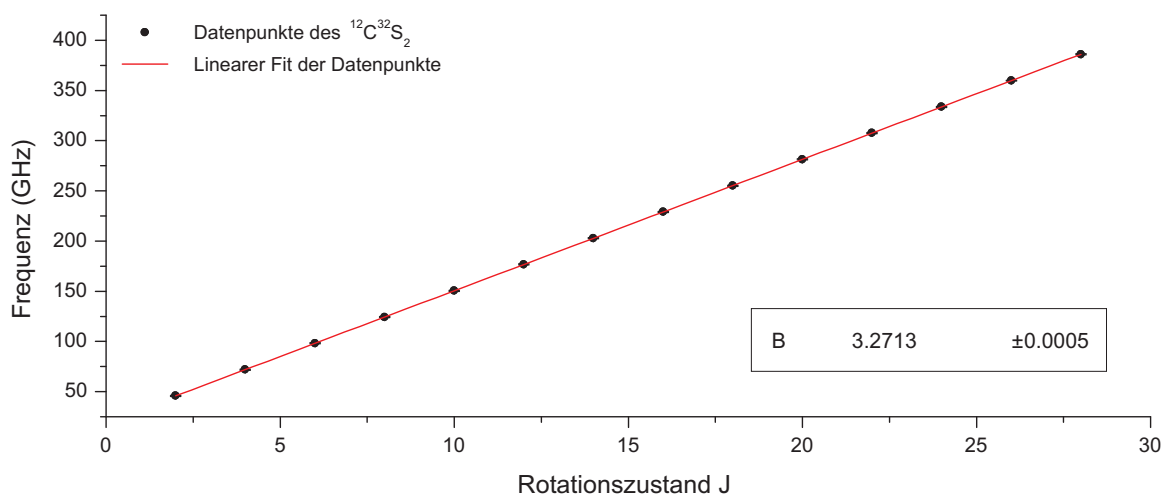


Abbildung 3.15 – Rotationskonstante des Hauptisotopologs $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$ Nach Auftragen der Rotationsfrequenzen gegen die Quantenzahlen J der besetzten Rotationszustände liefert ein linearer Fit der Datenpunkte anhand Gleichung $\omega = (4J+6)B$ die Rotationskonstante B des Moleküls. Für $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$ ergibt sich eine Rotationskonstante von $B = (3.2713 \pm 0.0005) \text{GHz}$, die innerhalb der Fehlergrenzen mit den Literaturwerten aus Tabelle 3.3 übereinstimmt.

Übereinstimmung der ermittelten Rotationskonstante. Die Präzision, mit der in einer CRASY Messung eine Rotationskonstante bestimmt werden kann, hängt von verschiedenen Faktoren ab. Die größte Unsicherheit resultiert aus der Bestimmung der einzelnen Bandenpositionen: Diese Unsicherheit ist invers proportional zur maximalen zeitlichen Verzögerung. In den vorliegenden Messungen wurde eine Verzögerungszeit von etwa 2 ns abgefahren. Daraus resultiert eine Unsicherheit in der Bandenposition von etwa 500 MHz. Ein weiterer wichtiger Faktor ist die Bestimmung der absoluten Verzögerungsstrecke. Dies geschieht im Experiment mit einem in der Verzögerungseinheit integrierten optischen Encoder (Positioniergenauigkeit 100 nm). Inwiefern es möglich ist, die Auflösung in CRASY Experimenten zu erhöhen, wird in Abschnitt 3.3.4 diskutiert.

Spektroskopische Methode:	Raman tube [†]	FTIR [‡]	fs-DFWM*	CRASY
Rotationskonstante B_0 :	3.271 3(2) GHz	3.271 516(2) GHz	3.271 550(2) GHz	3.2713(5) GHz

[†] Ein reines Raman–Rotationsspektrum des CS_2 wurde durch Mehrfachdurchgang durch eine Raman–Röhre in einer He–Ne Laser Kavität gemessen [131].

[‡] Zum Bestimmen der Rotationskonstanten wurde ein kommerziellen Fourier–Transformations–Infrarotspektrometer (FTIR–Spektrometer) mit modifizierter Zellengeometrie verwendet [132]

* fs-DFWM ist die Kurzform für die englische Bezeichnung der entarteten Vier–Wellen–Mischung mit Femtosekundenlaserimpulsen (femtosecond degenerate four–wave mixing). Diese findet unter anderem Anwendung in der Rotationskohärenzspektroskopie [34].

Tabelle 3.3 – Grundzustandsrotationskonstanten des Schwefelkohlenstoffs: Die Tabelle zeigt einen Vergleich der $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$ Rotationskonstanten ermittelt mit verschiedenen Messmethoden. Die Zahlen in Klammern geben die Unsicherheit der Rotationskonstanten an. Innerhalb der angegebenen Fehler stimmen die Werte mit dem experimentell ermittelten Wert der CRASY–Messung überein.

Für das Isotopolog $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ ließ sich eine Rotationskonstante von $B = (3.1754 \pm 0.0004)$ GHz ermitteln. Ein Vergleich mit der Literatur wird in Tabelle 3.4 gezogen.

Gemäß Abbildung 3.11 sind neben dem $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ noch weitere Isotopologe im Massekanal 78 u zu finden. Diese tragen jedoch nur zu kleiner 1% zum Massensignal 78 u bei. Das symmetrische Isotopolog $^{33}\text{S}^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ hat im Vergleich mit dem $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ ein sehr ähnliches Trägheitsmoment, jedoch werden nur gerade Rotationszustände besetzt. Mit der vorliegenden Auflösung lassen sich die Signale der beiden Isotopologe nicht trennen, da sich deren Banden überlagern. Bei dem dritten Isotopolog handelt es sich um das asymmetrische Molekül $^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{33}\text{S}$, welches ein geringeres Trägheitsmoment hat. Im Raman-Rotationsspektrum lässt sich auch dieses Isotopolog nicht identifizieren. Bei einer Häufigkeit von weniger als 1% im Vergleich zum $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ und einer Signalmodulation, welche einem Drittel des Signals entspricht, lässt sich ein solcher Anteil nur in Daten mit sehr geringem Rausch-Signal-Verhältnis identifizieren.



	Isotopolog	$^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$	
	Rotationskonstante B_0 :	3.175 4(4) GHz	
	Literatur:	3.175 06(21) GHz	

Tabelle 3.4 – Grundzustandsrotationskonstante des Schwefelkohlenstoffisotopologs im Massekanal 78 u: Der Tabellenwert der Literaturkonstante ist der Quelle [34] entnommen. Beide Konstanten stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Der Massekanal 77 u hingegen sollte aufgrund der ähnlichen Häufigkeit der $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ und $^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ Isotopologe eine eindeutigere Zuordnung der jeweiligen Signale erlauben. Die entsprechende Zeitspur wird in Abbildung 3.16 gezeigt. Im Vergleich zum Hauptisotopolog sind deutliche Veränderungen in der Revivalstruktur auszumachen. Das Revival bei 400 ps zeigt z.B. eine Doppelstruktur, die auf das Auseinanderlaufen der Rotationswellenpakete beider Isotopologe zurückzuführen ist. Die unterschiedlichen Symmetrien der $^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ und $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ Moleküle lassen sich in der Zeitspur aufgrund der Periode und Struktur der Revivals erkennen. Die Quarter-Revivals werden nur durch das symmetrische Isotopolog verursacht und zeigen keine Veränderungen in der Modulationsstruktur. Die Halb- und Voll-Revivals treten hingegen bei beiden Isotopologen auf. Die unterschiedlichen Rotationskonstanten der Moleküle haben zur Folge, dass sich deren Revivals zeitlich gegeneinander verschieben. Die Revivals der einzelnen Isotopologe laufen auseinander und die Modulationsstruktur ändert sich mit ansteigender Verzögerungszeit Δt .

In der Zeitspur sind die Rotationskonstanten beider Isotopologe verschlüsselt. Diese lassen sich durch Fouriertransformation des Signals ermitteln. Das entsprechende Raman-Rotationsspektrum ist in Abbildung 3.17 gezeigt. Es sind deutlich die zwei Progressionen der Isotopologe zu erkennen. Beide Progressionen laufen aufgrund der unterschiedlichen Trägheitsmomente zu höheren Frequenzen hin auseinander.

Fittet man erneut die Rotationskonstanten, wie in Abbildung 3.15 gezeigt, ergeben sich die in Tabelle 3.5 gelisteten Werte.

Innerhalb der Fehlergrenzen sind die ermittelten Rotationskonstanten in Übereinstimmung mit den tabellierten Literaturwerten [134]. In einem einzigen zeitaufgelösten Massensignal

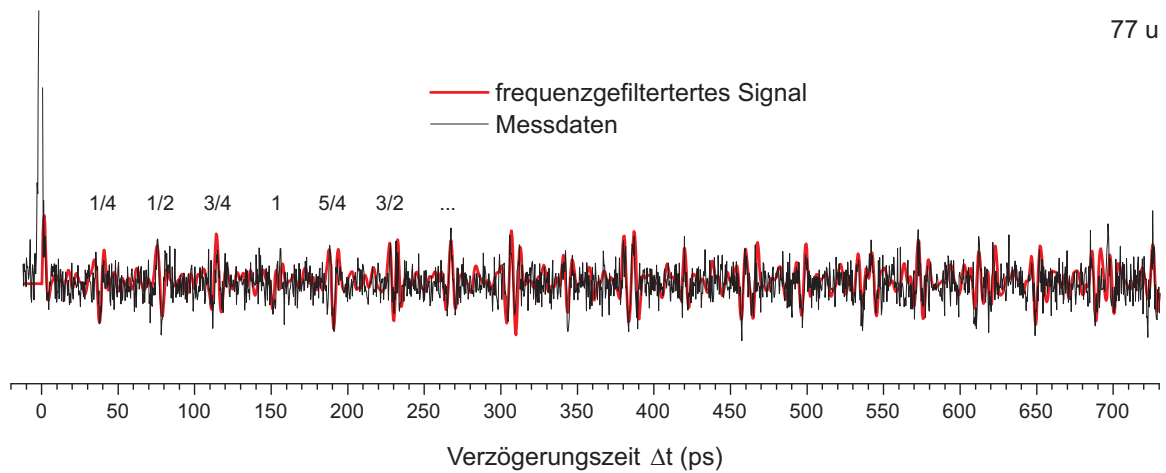


Abbildung 3.16 – Massensignal 77 u in Abhängigkeit der Verzögerungszeit Δt : Das Signal des Schwefelkohlenstoffs im Massekanal 77 u ist zwei Isotopologen mit ähnlicher Häufigkeit geschuldet. Dies sind zum einen das symmetrische $^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ - und zum anderen das asymmetrische $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ -Isotopolog. Die Revivalstrukturen weisen daher eine komplexe Zeitstruktur auf, da die jeweiligen Revivals der Isotopologe zu unterschiedlichen Zeiten auftreten. Um das Auge durch das verrauschte Zeitsignal zu führen, sind die Messdaten mit einer frequenzgefilterten Spur hinterlegt.

konnten somit zwei verschiedene Moleküle unterschieden werden. Dies war bisher in der Femtosekundenspektroskopie mit Methoden der Flugzeitmassenspektrometrie nicht möglich.

Im Massekanal 77 u sind die Progressionen der beiden Isotopologe deutlich zu erkennen, trotzdem sieht man bereits eine deutlich verrauschte Basislinie im Spektrum. Die Massensignale für Isotopologe mit Masse größer 78 u haben eine deutlich geringere Amplitude und benötigen deutlich mehr Statistik, welche über höhere Photonendichten oder durch längeres Messen

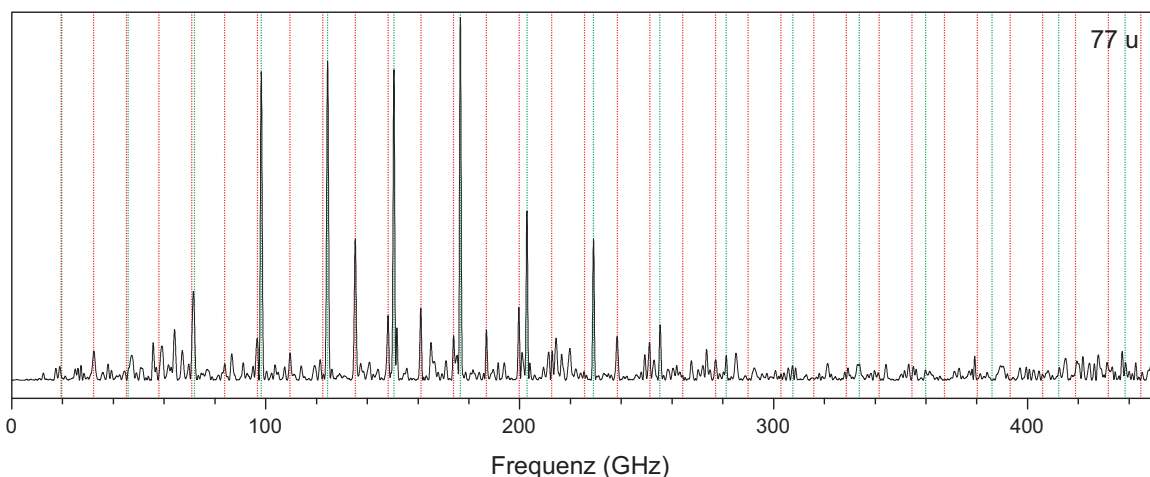


Abbildung 3.17 – Raman-Rotationsspektrum des Massekanals 77 u: Das Raman-Rotationsspektrum zeigt Bandenprogressionen von zwei Isotopologen. Die roten vertikalen Linien markieren die Position der Banden des asymmetrischen $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ -Isotopologs und die grünen vertikalen Linien markieren die Bandenpositionen des symmetrischen $^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ -Isotopologs.

Isotopolog	³² S ¹³ C ³² S	³² S ¹² C ³³ S
Rotationskonstante B_0 :	3.272 0(8) GHz	3.2220(6) GHz
Literatur:	3.271 637 85(27) GHz	3.221 952 9(48) GHz

Tabelle 3.5 – Grundzustandsrotationskonstanten der Schwefelkohlenstoffisotopologe im Massenkanal 77 u: Tabellenwerte der Literaturkonstanten sind der Quelle [134] entnommen.

erreicht werden kann. Letzteres ist aufgrund des zeitlichen Aspekts schwierig, da bereits ein Durchfahren von einem 2 ns-Delay mit Schrittweite von 0,5 ps bei 3000 Schuss Statistik pro Verzögerung und einer experimentellen Repetitionsrate von 350 Hz etwa 8 h in Anspruch nahm. Längere Messungen scheitern an der limitierten Langzeitstabilität des Messsystems. Um zeitaufwendigere Messungen zu umgehen, wurde daher in der folgenden Messung die Laserimpulsenergie erhöht, wobei eine Sättigung des Detektors durch das Hauptisotopolog zu beobachten war. Dadurch auftretende Signalartefakte werden im Folgenden anhand des Massensignals 79 u diskutiert.

Die Zeitspur des Massenkanals 79 u ist in Abbildung 3.18 im Vergleich zur bereits betrachteten Spur des ¹²C³²S₂ dargestellt. Im Massensignal 79 u, welches der unteren Zeitspur in Abbildung 3.18 entspricht, ist ein zeitlich gegenphasiges Signal zur ¹²C³²S₂-Spur zu beobachten, dessen Herkunft auf Sättigung des Detektors zurückzuführen ist. Wie bereits erwähnt, wurde für die folgenden Messungen die Laserimpulsenergie erhöht. Dadurch finden in der Wechselwirkungszone der Ionisationskammer deutlich mehr Ionisationsereignisse statt. Der Großteil der erzeugten Ionen stammt von dem Hauptisotopolog ¹²C³²S₂, welches gleichzeitig das leichteste CS₂-Isotopolog ist. Diese Molekülionen werden im elektrischen Feld stärker beschleunigt und erreichen den Detektor zuerst.

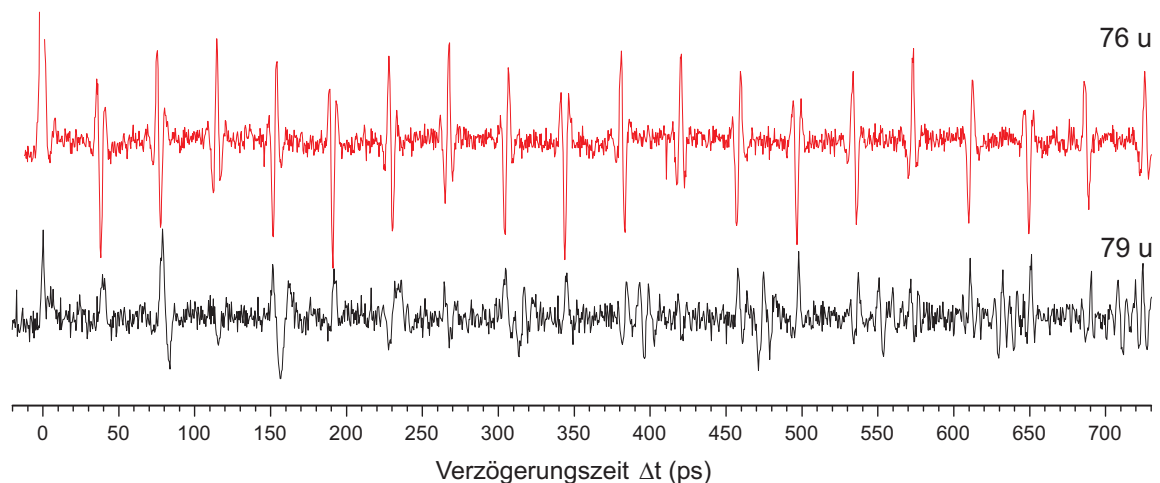


Abbildung 3.18 – Massensignale 76 u und 79 u in Abhängigkeit der Verzögerungszeit Δt : Das zeitliche Signal im Massenkanal 79 u zeigt im Vergleich zum ¹²C³²S₂-Signal ein ausgeprägtes gegenphasiges Signal, welches auf die Sättigung des Detektors zurückzuführen ist. Dies ist am deutlichsten bei den Quarter-Revival zu erkennen. In den halben und vollen Revivals beobachtet man erneut ein Auseinanderlaufen von Revivals, was auf Beiträge verschiedener Isotopologe schließen lässt.

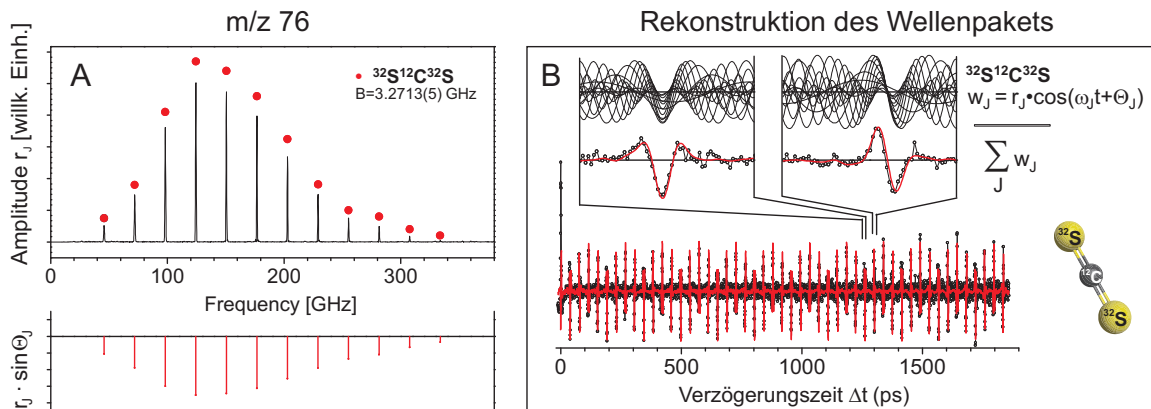


Abbildung 3.19 – Amplituden- und Phaseninformation in Fourier-transformierten Daten: Das Raman-Rotationsspektrum \textcircled{A} des Massenkanals $m/z = 76$ zeigt eine ausgeprägte Bandenprogression, welche sich dem $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$ -Isotopolog zuordnen lässt. Die einzelnen Rotationslinien mit den Quantenzahlen J zeigen für diesen Kanal eine durchweg negative Phase Θ_J und damit negative Signale im phasenskalierten Spektrum $r_J \cdot \sin\Theta_J$. Mit den bekannten Frequenzamplituden und Phasen lässt sich das Wellenpaket und damit das gemessene zeitliche Signal rekonstruieren \textcircled{B} . Die Ausschnitte zeigen, dass das simulierte Rotationswellenpaket die gemessenen Daten in guter Übereinstimmung reproduziert.

Die hohe Zahl an auftreffenden Teilchen entlädt die Detektoroberfläche teilweise und reduziert damit die Detektionswahrscheinlichkeit für später auftreffende Ionen. Bei steigendem Signal im Massenkanal 76 u nimmt die Detektionsrate für nachfolgende Isotopologe ab. Im umgekehrten Fall, bei einbrechendem Signal im Massenkanal 76 u, nimmt die Detektionswahrscheinlichkeit für schwerere Ionen zu. In den Signalen schwererer Isotopologe ist demnach das Signal des Hauptisotopologs eingebrannt, jedoch gegenphasig zum ursprünglichen Signal.

Neben dem Sättigungseffekt ist auch ein Auseinanderlaufen mehrerer Wellenpakete in den Revivals zu beobachten. Dieser Aspekt deutet darauf hin, dass eine Signalmodulation auf mehrere Strukturen zurückzuführen ist. Inwiefern könnten dies jedoch Sättigungseffekte von anderen Massenkanälen sein? Diese Frage ist berechtigt, da der Massenkanal 78 u eine um den Faktor 50 größere Amplitude zeigt, als der betrachtete Massenkanal.

Ein Vorteil der Fourier-Transformation spektroskopie ist, dass neben der Amplitude der Frequenzsignale auch die Phase bestimmt wird. Dazu betrachten wir zunächst einmal das entsprechenden Raman-Rotationsspektrum der Signalspur $m/z = 76$ u, welches in Abbildung 3.19 \textcircled{A} dargestellt ist. Masse 76 u zeigt die bereits bekannte Progression, welche sich dem $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$ mit einer Rotationskonstanten $B_0 = 3.2713(5)$ GHz zuordnen lässt. Die Phase dieser Bandenprogression ist durchweg negativ, da die Ausrichtung der Moleküle verzögert zum zeitlichen Überlappen der beiden Laserimpulse geschieht. Mit anderen Worten: die Moleküle brauchen eine gewisse Zeit sich entlang der Polarisationsachse des Laserfeldes auszurichten. Mit den ermittelten Rotationsfrequenzen und den Phasen der einzelnen Rotationslinien lässt sich das Wellenpaket $\sum w_J$ und damit das gemessene Signal im jeweiligen Massenkanal rekonstruieren (siehe Abbildung 3.19 \textcircled{B}). Die Ausschnitte zeigen, dass die Simulation in sehr guter Übereinstimmung mit dem gemessenen Signal ist und hier folglich nur das Rotationswellenpaket des $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$ zu beobachten ist.

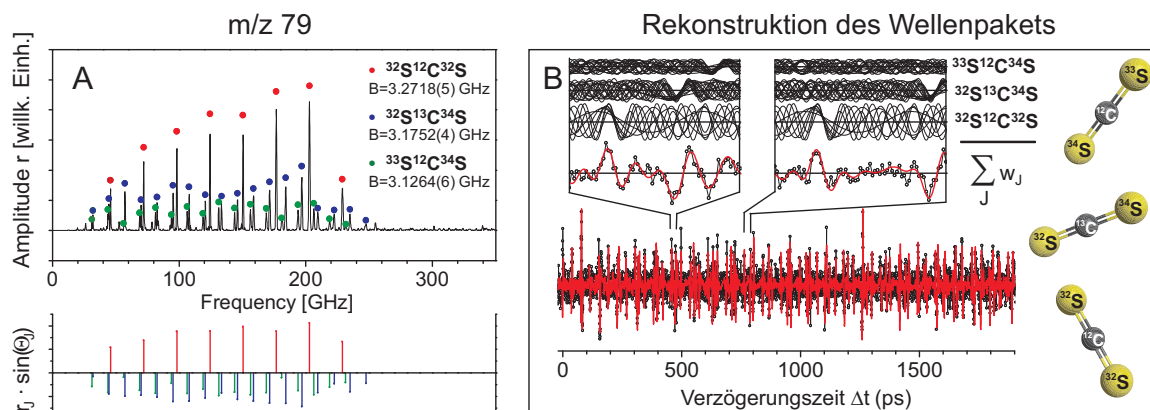


Abbildung 3.20 – Amplituden– und Phaseninformation in Fourier–transformierten Daten: Im Zeitsignal des Massenkanals \textcircled{B} beobachtet man Sättigungsartefakte durch die hohe Anzahl an detektierten Ionen des Hauptisotopologs, welche die Detektoroberfläche teilweise entladen und damit die Detektionswahrscheinlichkeit der schwereren Isotopologe reduziert. In den Massenkanälen größer 76 u wird damit ein invertiertes Signal eingebracht. Dieses lässt sich aufgrund der um π verschobenen (positiven) Phase Θ_J vom eigentlichen Signal trennen. Skaliert man die Amplituden der Banden r_J mit ihrer Phase, so ergeben sich die phasenskalierte Spektren $r_J \cdot \sin\theta$, in denen man klar zwischen Signalen (negativ) und Sättigungsartefakten (positiv) unterscheiden kann. Im Raman–Rotationsspektrum \textcircled{A} können so die Progressionen der Isotopologe $^{33}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ (markiert mit grünen Punkten) und $^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{34}\text{S}$ (markiert mit blauen Punkten) identifiziert werden, aber auch das Spektrum des $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$ (markiert mit roten Punkten). Das symmetrische Isotopolog $^{33}\text{S}^{13}\text{C}^{33}\text{S}$ kann im Spektrum aufgrund einer relativen Amplitude im Promillebereich und dem ähnlichen Trägheitsmoment zum $^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{34}\text{S}$ –Isotopolog nicht aufgelöst werden. Die drei Bandenprogressionen sowie die zugehörigen Phasen erlauben das Wellenpaket und damit das gemessene zeitliche Signal zu rekonstruieren \textcircled{B} . Die repräsentativen Ausschnitte des gemessenen und simulierten Zeitsignals zeigen auch hier eine gute Übereinstimmung.

Im Massenkanal 79 u treten drei Bandenprogressionen auf (Abbildung 3.20). Diese lassen sich drei unterschiedlichen Isotopologen des CS₂ zuordnen. Die Progression mit den rot markierten Rotationslinien zeigt eine positive Phase. Diese Phase rührt von dem bereits diskutierten Sättigungseffekt her. Das Betrachten der phasenskalierten Spektren ermöglicht demnach eine Auftrennung des Spektrums in den Sättigungsanteil und den eigentlichen Signalanteil des Massenkanals. Das phasenskalierte positive Signal kann damit dem $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$ zugeordnet werden. Die verbleibenden Progressionen sind den asymmetrischen linearen Molekülen $^{33}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ und $^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{34}\text{S}$ zuzuordnen. Durch linearen Fit der Rotationsfrequenzen gegen den Rotationszustand J ergeben sich die in Tabelle 3.6 protokollierten Rotationskonstanten der beiden asymmetrischen Isotopologe. Die ermittelte Rotationskonstante für das $^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{34}\text{S}$ –Isotopolog stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Literaturwert überein. Für das $^{33}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ –Isotopolog existiert in der Literatur kein Vergleichswert. Das $^{33}\text{S}^{13}\text{C}^{33}\text{S}$ –Isotopolog trägt nur zu etwa einem Promille zum Signal in diesem Massekanal bei und kann nicht identifiziert werden. Über die ermittelten Rotationsfrequenzen und deren Phasen kann das zeitlich detektierte Ionensignal in guter Übereinstimmung reproduziert werden, indem die Summe der einzelnen Wellen w_j gebildet wird (siehe Abbildung 3.20 \textcircled{B}).

Isotopolog	$^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{34}\text{S}$	$^{33}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$
Rotationskonstante B_0 :	3.174 6(5) GHz	3.126 3(5) GHz
Literatur:	3. 175 115 1(14) GHz	nicht bekannt

Tabelle 3.6 – Grundzustandsrotationskonstanten der Schwefelkohlenstoffisotopologe im Massekanal 79 u: Der Tabellenwert der Literaturkonstante ist der Quelle [134] entnommen.

Für die Analyse der Isotopologe in den Massenkanälen 80 u bis 82 u lässt sich gleichermaßen vorgehen. Wir betrachten zunächst die zeitlichen Ionensignale, welche in Abbildung 3.21 dargestellt sind. Erwähnt sei, dass die hier betrachteten Isotopologe des Schwefelkohlenstoffs mit relativen Häufigkeiten zwischen 10^{-3} bis 10^{-6} auftreten. Bei Masse 80 u sind im Zeitsignal noch deutliche Modulationen auszumachen. In diesem Kanal erwarten wir den Beitrag der Isotopologen $^{34}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$, $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{36}\text{S}$ und $^{33}\text{S}^{13}\text{C}^{34}\text{S}$ im Verhältnis 500:50:1. In den beiden anderen Massenkanäle ist nur im direkten Vergleich mit dem modulierten Signal bei Masse 80 u eine Modulation zu erahnen. Hier überwiegt das Signalrauschen, welches die eigentlichen Messsignale überlagert. Bei Masse 81 u sind die Isotopologe $^{34}\text{S}^{13}\text{C}^{34}\text{S}$, $^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{36}\text{S}$ und $^{33}\text{S}^{12}\text{C}^{36}\text{S}$ mit einem Wahrscheinlichkeitsverhältnis von etwa 10:1:1 zu erwarten. Im Kanal der Masse 82 u treten die Isotopologe $^{34}\text{S}^{12}\text{C}^{36}\text{S}$ und $^{33}\text{S}^{13}\text{C}^{36}\text{S}$ im Verhältnis 500:1 auf.

Der Beitrag einzelner Isotopologe zum jeweiligen Zeitsignal eines Massenkanals lässt sich erneut am besten in der Frequenzdomäne untersuchen. Die entsprechenden Raman-Rotationsspektren sind in der Abbildung 3.22 dargestellt. Die vertikalen Linien in der Abbildung markieren die Position, bei denen die Sättigungssignale des Hauptisotopologs zu erwarten sind. Neben diesen Linien sind noch andere Banden mit deutlicher Amplitude sichtbar. Im Massenka-

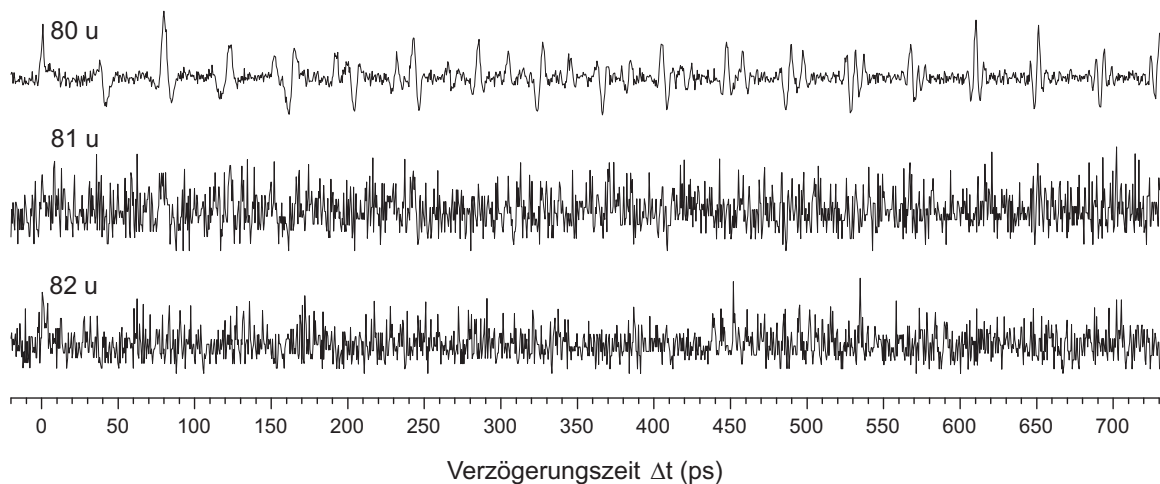


Abbildung 3.21 – Massensignale 80 u bis 82 u in Abhängigkeit der Verzögerungszeit Δt : Überwiegt im Massenkanal 80 u noch das Signal, so ist in den beiden anderen Zeitspuren überwiegend Signalrauschen zu erkennen. Ein direkter Vergleich der Spuren lässt lediglich eine Modulation erahnen. Um festzustellen, ob sich wirkliches Signal im Rauschen versteckt, bedarf es einer Analyse der Fourier-transformierten Zeitsignale.

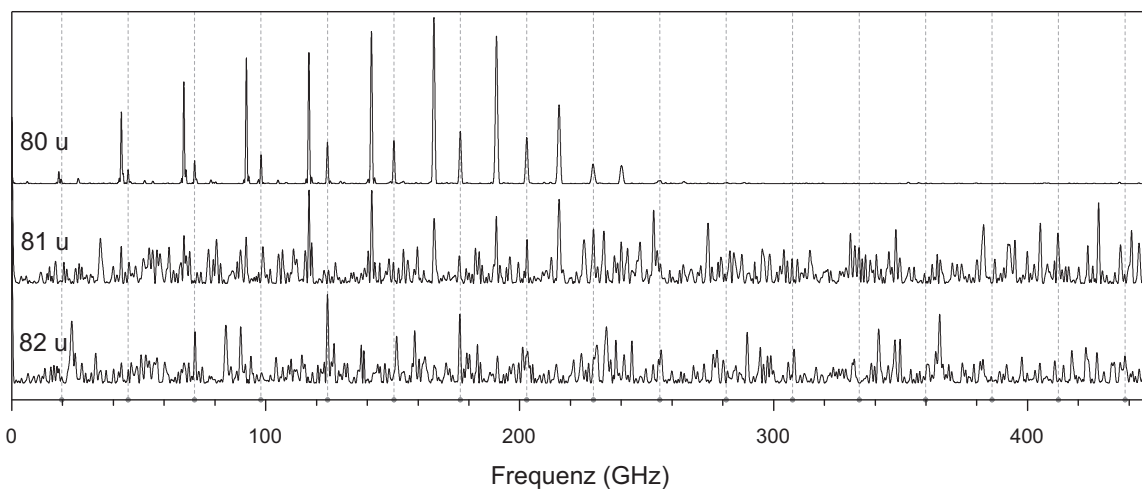


Abbildung 3.22 – Raman-Rotationspektren der Massenkanäle 80 u bis 82 u: Wie in Abbildung 3.21 ist in den Rotations-Raman-Spektren der Massekanäle 81 u und 82 u im direkten Vergleich mit dem Massekanal 80 u deutlich mehr Rauschen zu erkennen. Trotzdem kann man noch hervortretende Frequenzen beobachten. Neben den Sättigungssignalen, welche durch die vertikalen Linien markiert sind, ist in den oberen Spektren eine weitere Progression zu erkennen, welche von eines der symmetrischen Isotopologe $^{34}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ oder $^{34}\text{S}^{13}\text{C}^{34}\text{S}$ stammt. Eine Analyse der anderen Frequenzen erlaubt die Zuordnung von Banden zu den asymmetrischen Molekülen $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{36}\text{S}$ und $^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{36}\text{S}$. Im Massekanal 82 u ist keine Progression zu identifizieren.

nal 80 u und 81 u lassen sich jeweils die beiden häufigsten Isotopologe identifizieren. Es handelt sich um die symmetrischen Moleküle $^{34}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ und $^{34}\text{S}^{13}\text{C}^{34}\text{S}$ sowie die asymmetrischen Moleküle $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{36}\text{S}$ und $^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{36}\text{S}$. Diese Moleküle haben sehr ähnliche Trägheitsmomente und Rotationskonstanten, zeigen jedoch aufgrund ihrer Symmetrie unterschiedliche Besetzungstaktiken der Rotationszustände. Dies erlaubt eine eindeutige Zuordnung der Banden. Ungerade Rotationsquantenzahlen J lassen sich den asymmetrischen, weniger häufigen Isotopologen mit Schwefel ^{36}S Atomen zuordnen, da in den symmetrischen Isotopologen ungerade Zustände nicht besetzt sind.

Übergänge mit geraden Rotationsquantenzahlen J überlagern sich, wobei aufgrund der Isotopologenhäufigkeit der Anteil der symmetrischen Isotopologe gegenüber dem Anteil der asymmetrischen Isotopologen überwiegt. Demnach können die Banden den Molekülen $^{34}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ und $^{34}\text{S}^{13}\text{C}^{34}\text{S}$ zugeordnet werden. Durch Auftragen der Rotationsfrequenzen gegen die Rotationsquantenzahlen J lassen sich nach Abbildung 3.15 wieder die Rotationskonstanten ermitteln. Diese sind in den Tabellen 3.7 und 3.8 zusammengefasst. Die ermittelten Werte für die sym-

Isotopolog	$^{34}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$	$^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{36}\text{S}$
Rotationskonstante B_0 :	3.078 6(7) GHz	3.084 3(13) GHz
Literatur:	3.079 357(39) GHz	nicht bekannt

Tabelle 3.7 – Grundzustandsrotationskonstanten der Schwefelkohlenstoffisotopologe im Massekanal 80 u: Der Tabellenwert der Literaturkonstante ist der Quelle [135] entnommen.

Isotopolog	$^{34}\text{S}^{13}\text{C}^{34}\text{S}$	$^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{36}\text{S}$
Rotationskonstante B_0 :	3.078 6(11) GHz	3.082 0(37) GHz
Literatur:	3.079 20(20) GHz	nicht bekannt

Tabelle 3.8 – Grundzustandsrotationskonstanten der Schwefelkohlenstoffisotopologe im Massekanal 81 u: Der Tabellenwert der Literaturkonstante ist der Quelle [135] entnommen.

metrischen Isotopologe $^{34}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ und $^{34}\text{S}^{13}\text{C}^{34}\text{S}$ sind in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten. Für die asymmetrischen Isotopologe $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{36}\text{S}$ und $^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{36}\text{S}$ existieren keine Vergleichswerte in der Literatur. Im Massenkanal 82 u sind keine deutlichen Progressionen erkennbar, die eine Zuordnung zu Isotopologen erlauben. Demnach können für diese Masse keine Rotationskonstanten ermittelt werden.

Es konnten Rotationskonstanten für 10 von 20 stabilen Schwefelkohlenstoffisotopologen in nur einer einzigen Messung an einer Probe mit natürlichem Isotopenverhältnis ermittelt werden, auch wenn hier der Anschaulichkeit halber (soweit möglich) auf Signale ohne Detektorsättigung zurückgegriffen wurde. Der große Informationsgehalt einer CRASY-Messung lässt sich eindrucksvoll anhand der Korrelationskarte demonstrieren, welche von der Massen- und Frequenzachse aufgespannt wird.

Die Korrelationskarte ist in Abbildung 3.23 dargestellt. Sie zeigt Signale, welche gleichzeitig zu einem Rotationsübergang und einer Masse zugeordnet werden können. Durch Schnitte entlang der Achsen werden entweder massenselektierte Raman-Rotationspektren oder frequenz- und damit strukturselektive Massenspektren ermittelt. Aufgrund der Normierung der Frequenzspektren auf die Rauschamplitude für jeden Massenkanal der Korrelationskarte sind auch kleine Massensignale in der Karte deutlich erkennbar. Die Massenkanäle 76 u bis 82 u zeigen die bislang diskutierten Signale der CS_2 -Isotopologe mit negativer Phase (schwarz), sowie die Sättigungsartefakte aufgrund des $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$ mit positiver Phase (rot). Signale im Bereich kleinerer Ionenmassen sind Fragmenten des Schwefelkohlenstoffs zuzuordnen, welche im ionischen Zustand gebildet werden.

3.3.2 Fragmentationkanäle des Schwefelkohlenstoffs

Eine Betrachtung des Massenspektrums in Abbildung 3.10 zeigt Signale in den Massenkanälen der Schwefelkohlenstofffragmente. Diese sind der atomare Kohlenstoff C, der atomare Schwefel S, sowie die Fragmentmoleküle Kohlenstoffmonosulfid CS und molekularer Schwefel S_2 .

In der Korrelationskarte 3.23 wird ersichtlich, dass die detektierten Fragmente Raman-Rotationsbanden zeigen, die denen der Mutterionen identisch sind. Die Rotation des intakten molekularen Ensembles moduliert die Wahrscheinlichkeit für die Anregung eines resonanten elektronischen Übergangs. Die Population des angeregten Zustandes ist damit von der Orientierung der Moleküle im anregenden Laserfeld abhängig. Bei der Ionisation wird die Population des angeregten Zustandes auf die ionischen Zustände abgebildet, wodurch auch deren Population zeitlich moduliert wird. Die nachfolgende Fragmentation führt zur anteiligen Detektion der Ladungsträger in den Fragmentkanälen, welche daher die gleiche Modulation zeigen, wie die eigentlich erzeugten Mutterionen. Die Fragmentmassen zeigen daher die Raman-Rotationspektren der Muttermoleküle.

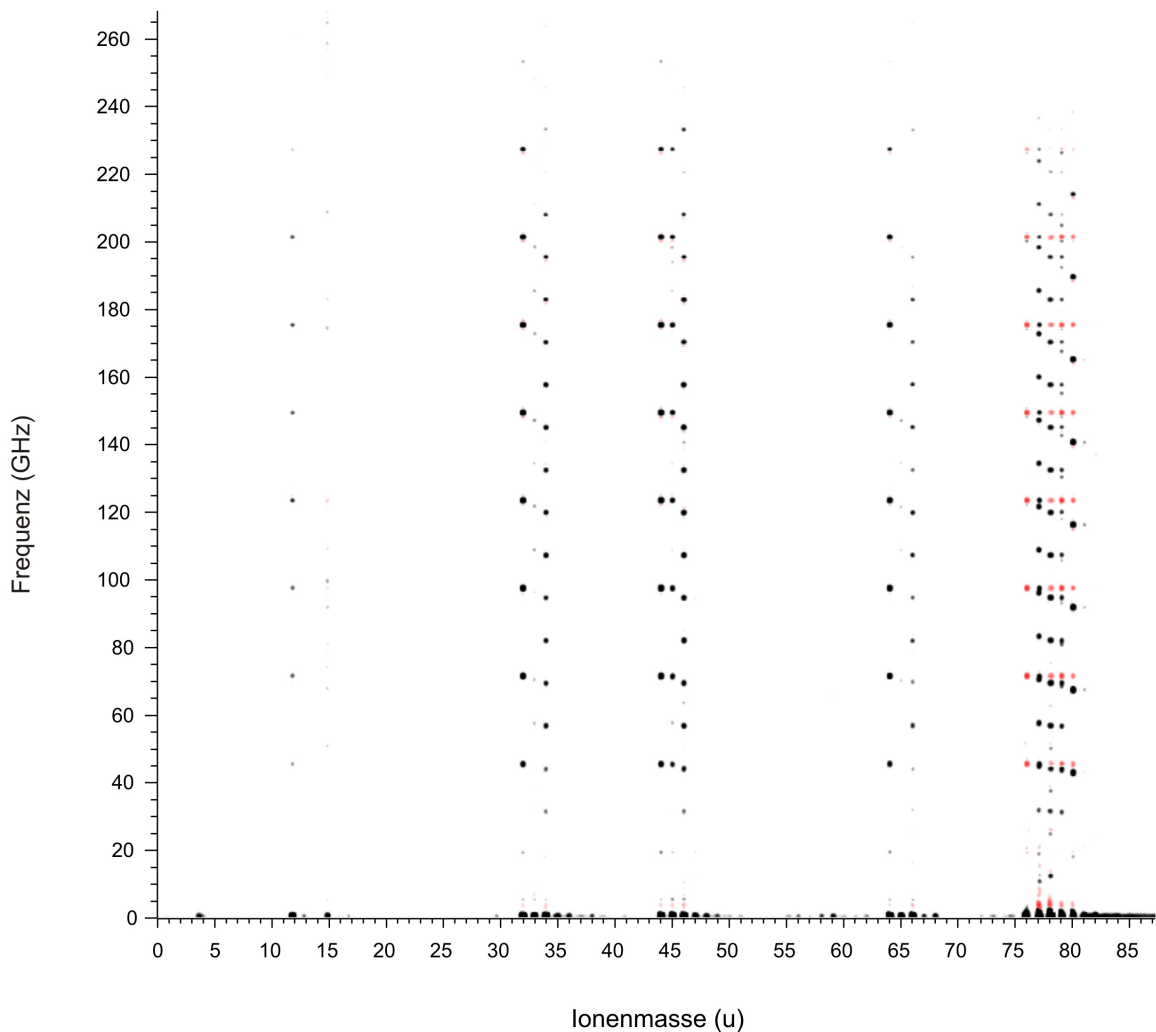


Abbildung 3.23 – Korrelationskarte von Ionenmassen und Raman-Rotationsfrequenzen: Eine einzelne Massen-CRASY Messung ergibt eine Korrelationskarte, welche von der Ionenmassen- und Frequenzachse aufgespannt wird. Jedes Signal lässt sich einer Rotationsübergangsfrequenz und einer spezifischen Massen zuordnen. Es können massenselektierte Raman-Rotationsspektren oder frequenz- und damit strukturselektive Massenspektren ermittelt werden, indem entlang der Karte entsprechende Schnitte gelegt werden. Für die Darstellung wurden alle Raman-Rotationsspektren auf die Rauschamplitude normiert und die Signale entlang der Massenachse und Frequenzachse verbreitert. Dadurch können selbst kleine Signalamplituden in der Korrelationskarte sichtbar gemacht werden.

Fragmentation des $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$

Betrachtet wird zunächst das Isotopolog $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$ im Massenkanal 76 u. Bei Fragmentation können die Fragmente ^{12}C , ^{32}S , $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ und $^{32}\text{S}_2$ gebildet werden, welche in den Massekanälen 12 u, 32 u, 44 u und 64 u zu beobachten sind. Die Raman-Rotationsspektren für die genannten Fragmente, sowie dem Mutterion $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$ sind in der Abbildung 3.24 gezeigt. Spektren in den Fragmentkanälen zeigen wie erwartet die Bandenprogressionen des Raman-Rotationsspektrums vom Mutterion im Massenkanal 76 u.

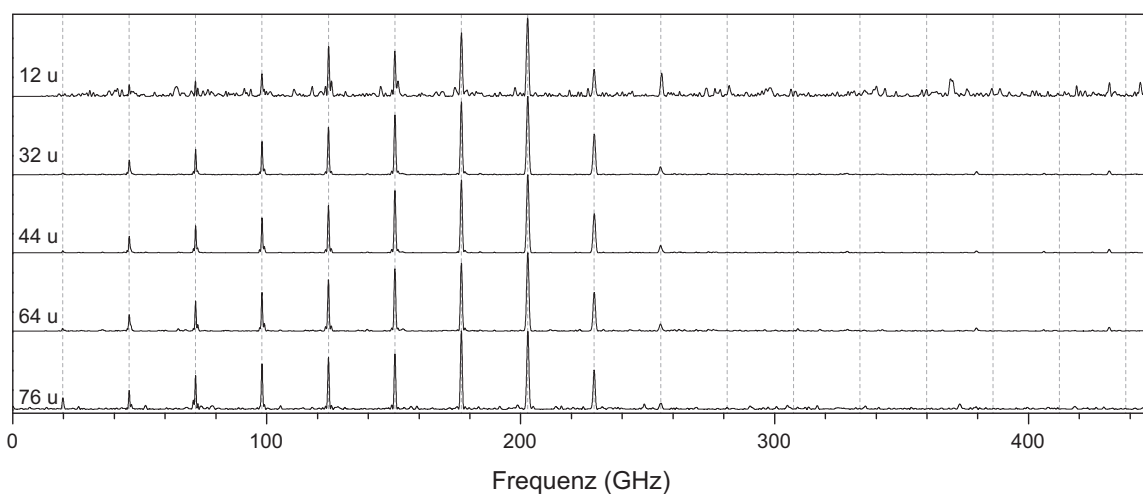


Abbildung 3.24 – Fragmentationsprodukte des Hauptisotopologs $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$ Die Fourier-transformierten Zeitsignale der Fragmentkanäle 12 u, 32 u, 44 u und 64 u zeigen im Wesentlichen das gleiche Raman-Rotationsspektrum wie das Mutterion im Massekanal 76 u. Hierbei handelt es sich um das $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$. Die vertikalen Linien dienen dem Führen des Auges und sind an den entsprechenden Bandenpositionen des $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$ fixiert.

Fragmentation der Masse 77 u Isotopologe

Bei Molekülmasse 77 u tritt der Schwefelkohlenstoff in zwei Isotopologenformen auf, dem symmetrischen $^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ Isotopolog und dem asymmetrischen $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ Isotopolog. Die Fragmente des symmetrischen Isotopologs sind ^{13}C , ^{32}S , $^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ und $^{32}\text{S}_2$, die Fragmente des asymmetrischen Isotopologs sind ^{12}C , ^{32}S , ^{33}S , $^{12}\text{C}^{33}\text{S}$, $^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ und $^{32}\text{S}^{33}\text{S}$. Einige dieser Fragmente wurden bereits als Produkte der Fragmentation des $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$ -Moleküls beobachtet. Aufgrund der größeren Häufigkeit dieses Isotopologs überwiegen in den Massekanälen 12 u, 32 u, 44 u und 64 u die Signale der $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$ -Fragmente und bestimmen damit die Rauschamplitude in den Kanälen. Eine Identifizierung schwacher Fragmentsignale anderer Isotopologe in Anwesenheit des dominierenden $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$ -Signals ist leider nicht möglich. Signale des Kohlenstoff ^{13}C lassen aufgrund der geringen Amplitude keine Interpretation zu.

Die Raman-Rotationsspektren in den Massekanälen der (m+1) Fragmente 33 u, 45 u und 65 u sowie des Mutterions bei Masse 77 u sind in Abbildung 3.25 dargestellt. Im Massekanal 77 u sind die Progressionen der Isotopologe $^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ und $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ zu identifizieren. Im Massekanal 65 u wird das Fragment $^{32}\text{S}^{33}\text{S}$ beobachtet, erwartungsgemäß ist daher die Frequenzprogression des $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ Isotopologs zu identifizieren. Gleiches gilt für den Massekanal 33 u, indem das ^{33}S Fragment beobachtet wird. Im Massekanal 45 u werden die Fragmente $^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ und $^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ beobachtet, daher lassen sich die Progressionen beider Isotopologe des Massekanals 77 u identifizieren, wobei die Progression des $^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ Isotopologs überwiegt.

Das unterschiedliche Verhältnis zwischen den Amplituden der Banden des Fragmentes bei Masse 45 u zum Kanal des Mutterions bei Masse 77 u lässt sich unter Betrachtung verschiedener Aspekte erklären. Die Häufigkeiten der ^{33}S und ^{13}C Isotope sind vergleichbar und liegen bei etwa einem Prozent. Auch die Häufigkeiten der Isotopologe $^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ und $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ sind damit vergleichbar. Aufgrund der Symmetrie des $^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ Isotopologs besitzen die geraden Rotationszustände des Moleküls daher die doppelte Amplitude, da sich die Population auf weniger Zustände verteilt. Im Massekanal 77 u lässt sich jedoch ein anderes

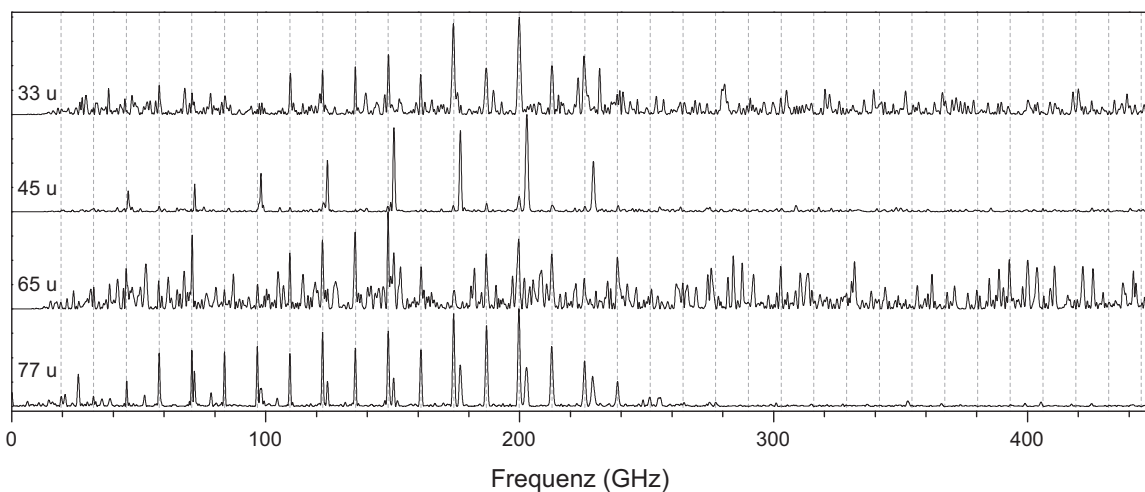


Abbildung 3.25 – Fragmentationsprodukte der Isotopologe $^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ und $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{33}\text{S}$: Die Fourier-transformierten Zeitsignale der Fragmentkanäle der Massen $m+1$ (33 u, 45 u und 65 u) zeigen je nach Fragmentzusammensetzung Bandenprogressionen von einem oder beider Isotopologe des Massenkansals 77 u. In den Schwefelfragmenten ^{33}S und $^{33}\text{S}^{32}\text{S}$ überwiegen Rotationslinien des asymmetrischen $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ -Moleküls (vertikale Linien). Im Fragmentkanal 45 u sind die Banden beider Isotopologe zu identifizieren.

Amplitudenverhältnis beobachten. Hier wird das Verhältnis der Amplituden durch die Sättigung des Detektors gestört. Im Raman-Rotationsspektrum ist die Amplitude der Zustände des symmetrischen Moleküls durch die Sättigung unterdrückt, da das Hauptisotopolog $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$ und das symmetrische $^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ Isotopolog sehr ähnliche Revivalzeiten haben.

Der Massekanal der beiden Masse 45 u Fragmente ist davon nicht betroffen. Hier spielen jedoch statistische Argumente eine zusätzliche Rolle für das Amplitudenverhältnis. Fragmente mit ^{33}S Atomen werden auf zwei Massekanäle verteilt, wodurch sich das Verhältnis der detektierten Fragmente $^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ und $^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ um einen weiteren Faktor 2 unterscheidet. Der Faktor 4^2 in der Population der Zustände (aufgrund der Darstellung von Powerspektren) wird im Frequenzspektrum des Fragmentmassekanals 45 u reproduziert.

Fragmentation des $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$

In den Fragmentkanälen der Masse $m+2$, in welchen die Fragmente ^{34}S , $^{12}\text{C}^{34}\text{S}$, $^{13}\text{C}^{33}\text{S}$, $^{33}\text{S}^{33}\text{S}$ und $^{32}\text{S}^{34}\text{S}$ zu erwarten sind, wird aufgrund der Isotopenhäufigkeit des ^{34}S nur das Spektrum des $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ Isotopologs beobachtet. Die entsprechenden Schnitte entlang der Frequenzachse bei Masse 34 u, 46 u und 66 u, sowie Masse 78 u sind in Abbildung 3.26 gezeigt. Das Mutterion ist im Massekanal 78 u zu beobachten. Das entsprechende Raman-Rotationsspektrum unterscheidet sich von dem bereits in Abbildung 3.14 dargestellten Spektrum aufgrund der Sättigungsartefakte, die auch in diesem Massenkanal zu beobachten sind. Die entsprechenden Artefakte sind fernab der Progression zu finden, welche mit vertikalen Linien markiert ist und in allen Massekanälen identifiziert werden kann. Damit lässt sich die Herkunft dieser Fragmente zweifelsfrei zuordnen.

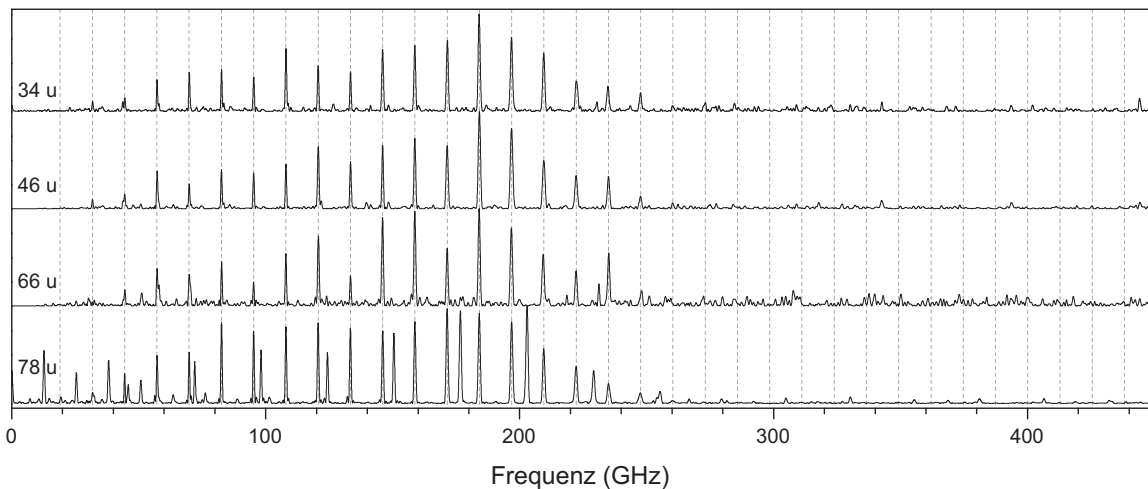


Abbildung 3.26 – Fragmentationsprodukte des $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ -Isotopologs: Die Fourier-transformierten Zeitsignale der Fragmentkanäle der Massen $m+2$ (34 u, 46 u und 66 u) zeigen die Bandenprogression des Mutterions im Massenkanal 78 u. Die vertikalen Linien markieren die entsprechenden Raman-Rotationsfrequenzen in den Spektren. Die zusätzliche Bandenprogression im Massenkanal 78 u stammt von dem bereits diskutierten Sättigungseffekt des Detektors durch Ionen des Hauptisotopologs, was ein „Einbrennen“ des inversen Zeitsignals in den Massekanälen $m > 76$ u zur Folge hat.

Isotopenselektive Massenspektren

Jetzt lassen sich in den Massekanälen der Fragmente die Raman-Rotationsspektren der entsprechenden Mutterionen identifizieren. Selektiert man dementsprechend eine charakteristische Raman-Rotationsübergangsfrequenz in der Korrelationskarte, erhält man ein Massenspektrum, welches die Mutterionen und häufigsten Fragmente einer Spezies zeigt. Solche Spektren können über Schnitte entlang der Massenachse der Korrelationskarte gewonnen werden. Die Massenspektren enthalten strukturselektive Daten über die Fragmentation von Molekülen und Clustern.

Die Abbildung 3.27 zeigt zwei Beispiele für Massenspektren bei den Frequenzen 184.08 GHz und 199.71 GHz. An diesen Frequenzen werden nur Massensignale erwartet, die Isotopologen einer bestimmten Struktur zugeordnet werden können. Bei 199.71 GHz finden wir Beiträge des asymmetrischen $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ -Isotopologs. Die Fragmente ^{33}S (33 u), $^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ (45 u) und $^{32}\text{S}^{33}\text{S}$ (65 u), sowie die Masse des Mutterions (77 u) treten deutlich im Massenspektrum hervor. Hingegen treten bei der Frequenz 184.08 GHz die Massensignale der Fragmente und Mutterionen von den Isotopologen $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ und $^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{34}\text{S}$ auf, welche innerhalb der Auflösung die gleichen Raman-Rotationsprogression zeigen. Entsprechend erkennt man deutliche Signale des ^{34}S (34 u), des $^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ Fragments (46 u) des $^{32}\text{S}^{34}\text{S}$ Fragments 66 u, sowie der beiden Mutterionen bei Masse 78 u und 79 u. Zudem ist ein kleines Signal des $^{13}\text{C}^{34}\text{S}$ Fragmentes bei Masse 47 u zu beobachten. Andere kleine Massensignale sind aufgrund ihrer Formgebung und Amplitude auf die Rauschamplitude in den Massekanälen der häufigeren Isotopologe und Fragmente zurückzuführen. An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass aufgrund der Normierung der Korrelationskarte auf die Rauschamplituden ein Schnitt entlang der Massenachse bei einer bestimmten Frequenz ein Massenspektrum liefert, welches nicht die realen Massenamplituden widerspiegelt.

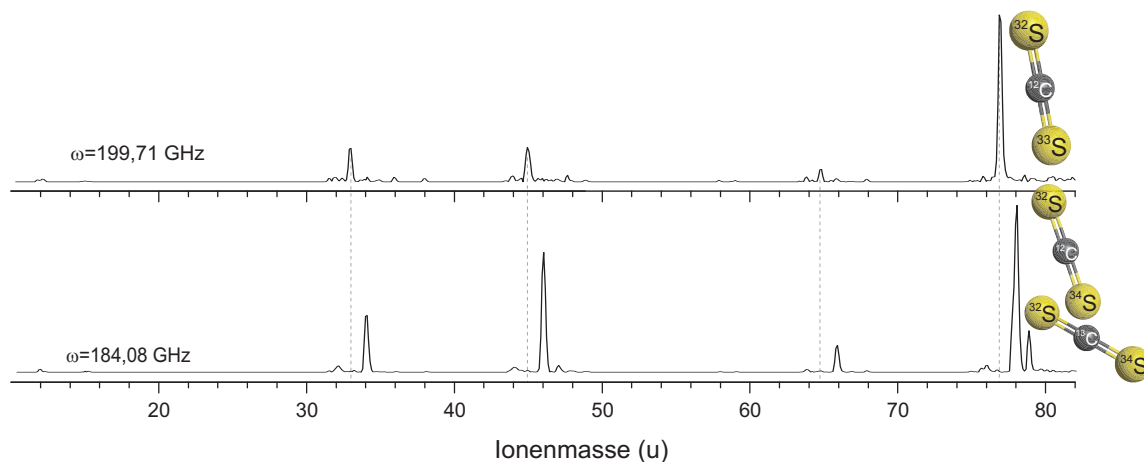


Abbildung 3.27 – Frequenzselektive Massenspektren der Mutterionen $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{33}\text{S}$, $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ und $^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{34}\text{S}$: Die Abbildung zeigt Massenspektren bei den Frequenzen 184.08 GHz und 199.71 GHz. Im oberen Spektrum sind hauptsächlich Massen zu identifizieren, die Reaktionsprodukte des asymmetrischen $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ -Isotopologs sind. Dazu zählen die Massen 33 u, 45 u und 65 u, sowie die Masse des Mutterions 77 u. Im unteren Spektrum hingegen findet man die Fragmentationsprodukte der Moleküle $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ und $^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{34}\text{S}$ in den Massekanälen 34 u, 46 u, 47 u und 66 u, sowie die Mutterionen bei den Massen 78 u und 79 u. Die anderen Signale lassen sich aufgrund der Formgebung und Amplitude dem Signalrauschen in den Kanälen der häufigeren Isotopologe und deren Fragmenten zurechnen.

Diskussion des Informationsgehaltes eines Massen-CRASY Experimentes

Im Abschluss wird der Informationsgehalt einer Korrelationskarte diskutiert, die über die Ionenmassenachse und die Frequenzachse aufgespannt wird. Jede einzelne Raman-Rotationsübergangsfrequenz lässt sich eindeutig einer Ionenmasse zuordnen. Dadurch ist es zunächst einmal möglich, massenselektierte Rotationsspektren zu generieren. Der Vorteil relativ zur herkömmlichen Rotationsspektroskopie liegt in der Separation der Moleküle über ihre Masse. Dies ermöglicht Signale verschiedener Moleküle zu trennen, wie z.B. die natürlich auftretenden Isotopologe des Schwefelkohlenstoffs, die sich ansonsten in den Signalen überlagern. Proben müssen damit nicht in einer hohen Reinheit vorliegen.

Der Vergleich von CRASY mit anderen spektroskopischen Methoden illustriert den Vorteil der korrelierten Messung von Ionenmassen und Rotationsstruktur. Die entartete Vier-Wellen-Mischung mit Femtosekunden-Laserimpulsen an dem hier diskutierten Molekül CS₂ misst Rotationskohärenzsignale, welche eine Überlagerung von Signalen aller natürlich auftretenden Isotopologe darstellt. Eine solche Messung wurde im Jahr 2006 von Kummler et al. veröffentlicht [34]. Für das CS₂-Molekül konnten mit dieser Methodik Rotationskonstanten und Zentrifugalauftreibung für den molekularen Grundzustand sowie für den ersten angeregten Vibrationszustand mit einer Präzision vermessen werden, welche die der hochauflösenden Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie übersteigt. Innerhalb der Rotationskohärenzsignale lassen sich jedoch nur Beiträge der zwei häufigsten Isotopologe des CS₂ identifizieren. Dies erlaubte die Bestimmung der molekularen Konstanten für die Isotopologe $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$ sowie $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$, also die Charakterisierung von 2 der 20 Isotopologen. Im Unterschied dazu kann ein Großteil der Isotopologe in CRASY Messungen bereits über die Massenachse aufgetrennt werden. Innerhalb der einzelnen Massekanäle können bei gutem Signal-Rausch-Verhältnis Signale mit relativen Häufigkeiten von größer 5% identifiziert und verschiedenen Strukturen

zugeordnet werden. In zukünftigen Experimenten kann ein erhöhter Modulationskontrast über ein parallel aufgezeichnetes Referenzsignal erzeugt werden, welches Schwankungen in der Molekularstrahldichte und der Laserintensität aufzeichnet.

In der diskutierten Massen-CRASY Messung ließen sich Fragmente eindeutig den vier häufigsten Isotopologen des Schwefelkohlenstoff zuordnen. Mit der Information über die Fragmentation von Molekülen ist es möglich, den Fragmentanteil und die Fragmentationskanäle von Clustern in Clusterspektren zu bestimmen, da beobachtete Rotationsbanden eindeutig einem Mutterion zugeordnet werden können.

Die Korrelation zwischen Grundzustandskernstruktur (in Form der Raman-Rotationspektren) und Ionenmasse liefert einen deutliche Steigerung des Informationsgehaltes relativ zur herkömmlichen Massenspektroskopie mit Femtosekundenlaserimpulsen. Aus den Raman-Rotationsprogressionen in einem Massenkanal lässt sich die Struktur der Moleküle ableiten, die einen wesentlichen Beitrag zu diesem Massenkanal liefern. Gleichzeitig erlaubt die Strukturinformation eine Zuordnung von Fragmenten, welche ihre Herkunft über die Rotationsprogressionen im Massenkanal anzeigen. Selbst bei kompletter Fragmentation können damit aus den einzelnen Bruchstücken noch Informationen über das Mutterion gewonnen werden.

Durch eine einzelne Massen-CRASY Messung erhält man Informationen über alle in der untersuchten Probe enthaltenden Strukturen, die bei einer bestimmten Wellenlänge eine resonante Absorption zeigen. Mögliche Hintergrundsignale von Molekülen, die nicht Teil des Molekularstrahls sind, liefern in der Regel äußerst geringe bis keine Signalmodulation, da die breite thermische Verteilung der Zustände keine Beobachtung eines wohldefinierten Wellenpaketes im Grundzustand zulässt. Nach Fouriertransformation verteilt sich die Rauschamplitude dieser Massen auf die Basislinie der Frequenzachse, wodurch Signale intrinsisch hintergrundfrei gemessen werden.

3.3.3 Elektronen–CRASY

Die Analyse der Elektronenenergie erlaubt eine Zuordnung der gebildeten ionischen Endzustände: Aufgrund von Energieerhaltung gilt für die Ionisation eines Moleküls mit Ionisationspotential E_{IP} durch Photonen der Energie $h\nu_i$ der folgende Zusammenhang zwischen kinetischer Energie E_{kin} des Elektrons und interner Energie E_{int} im Ion:

$$\sum_i h\nu = E_{IP} + E_{kin}^{e^-} + E_{int}^{Ion} \quad (3.3.3)$$

Durch Bestimmung der inneren Energie des Ions lässt sich in der Regel der elektronische Charakter und in manchen Fällen auch der Schwingungscharakter des Ions bestimmen. Die Auswahlregeln für Ionisationsprozesse sind in der Regel einfach zu ermitteln und erlauben Rückschlüsse über die Eigenschaften des angeregten Zustandes vor Ionisation [136, 137]. Elektronenspektroskopie ist damit eine nützliche Technologie, insbesondere zur Untersuchung dynamischer Prozesse in angeregten elektronischen Zuständen [138].

In Elektronen–CRASY Experimenten erfolgt die Analyse der Elektronenenergie in einer magnetischen Flasche. Aus den Flugzeiten der Elektronen, welche entlang der magnetischen

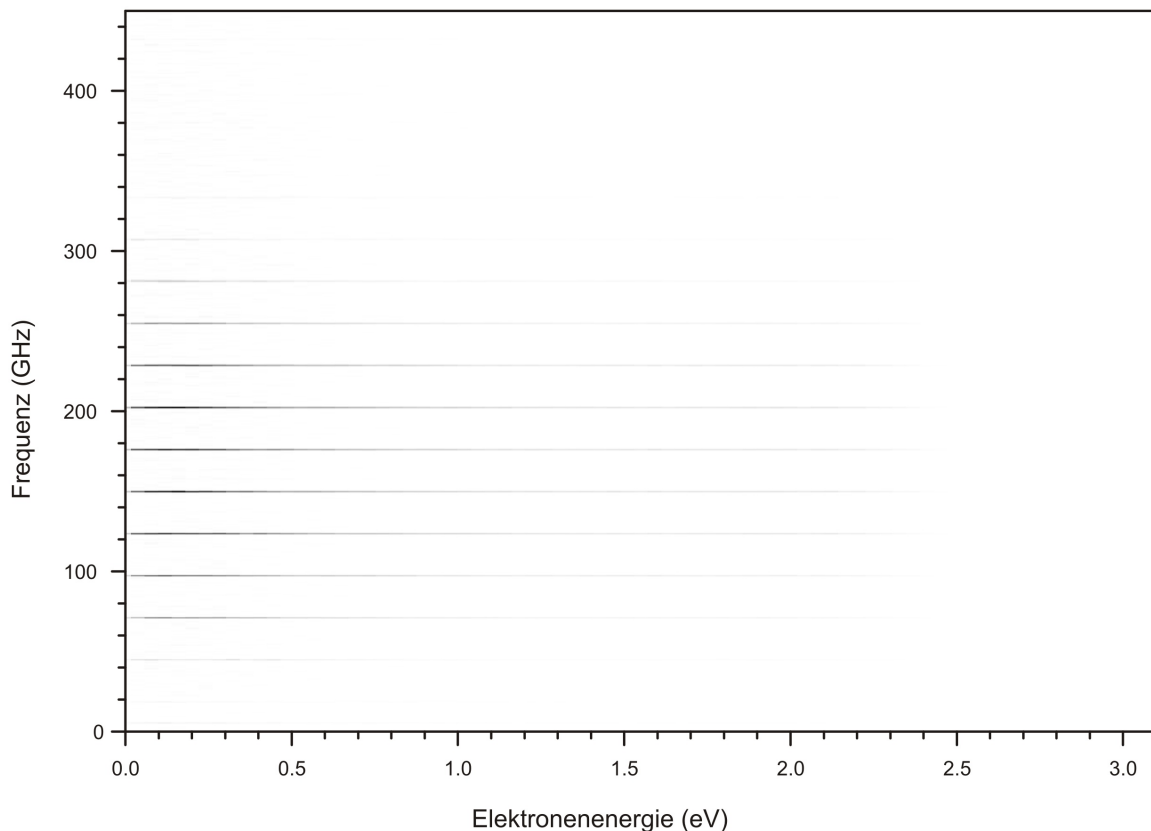


Abbildung 3.28 – Korrelationskarte von Elektronenenergien und Raman–Rotationsfrequenzen: Eine Elektronen–CRASY Messung resultiert in einer Korrelationskarte, welche von der Elektronenenergie- und Frequenzachse aufgespannt wird. Jede Photoelektronenenergie ist aufgrund der zeitlichen Modulation des Messsignals mit einem Raman–Rotationsspektrum korreliert. Elektronischen Banden lassen sich damit über die Frequenzachse auftrennen und einzelnen strukturspezifischen Übergangsfrequenzen zuordnen.

Feldlinien zum Detektor geführt werden, lassen sich die kinetischen Energien der Elektronen bestimmen. In gleichem Maße wie die Ionenausbeute in Massen-CRASY Experimenten wird auch die Ausbeute an Elektronen eine zeitabhängige Signalmodulation aufgrund der Evolution des Rotationswellenpaketes zeigen. Verzögert man den Abfrageimpuls relativ zum Ausrichteimpuls, so lässt sich die Ionenausbeute in Abhängigkeit des rotierenden molekularen Ensembles vermessen. Nach Fouriertransformation wird eine Korrelationskarte über die Elektronenenergieachse und über die Frequenzachse der Raman-Rotationspektren aufgespannt.

Eine solche Karte ist in Abbildung 3.28 gezeigt. Jedes Energiesignal ist über eine entsprechende Raman-Rotationsprogression mit der Grundzustandskernstruktur korreliert. Mit den bekannten Übergangsfrequenzen der CS_2 -Isotopologe lassen sich jetzt strukturselektive Photoelektronenspektren ermitteln. Zur Demonstration wurden Massen-CRASY und Elektronen-CRASY Daten für die amplitudenstärksten Rotationsbanden der zwei häufigsten Isotopologe, dem $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$ und dem $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ aufsummiert. Die entsprechenden Massen- und Photoelektronenspektren sind in Abbildung 3.29 gezeigt. Da der elektronische Charakter der Isotopologe identisch ist, unterscheiden sich die Photoelektronenspektren ③ und ④ nicht. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist jedoch aufgrund der besseren Messstatistik für das häufigere Isotopolog $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$ besser.

Die Gegenüberstellung der Massen- und Elektronenspektren illustriert die indirekte Korrelation von Ionenmassen und Elektronenenergien über die Rotationsübergangsfrequenzen. Hierbei bedarf es für eine Korrelation der Spektren keiner Kenntnis über die Rotationsstruktur. CRASY Experimente erlauben demnach eine Korrelation an Informationen, die bislang nur über Koinzidenzexperimente (siehe Kapitel 2.8) möglich war. Im Vergleich zur Messung von Koinzidenzen können CRASY-Daten jedoch mit hohen Zählraten und besserer Statistik gemessen werden um so auch kleine Signale zu korrelieren.

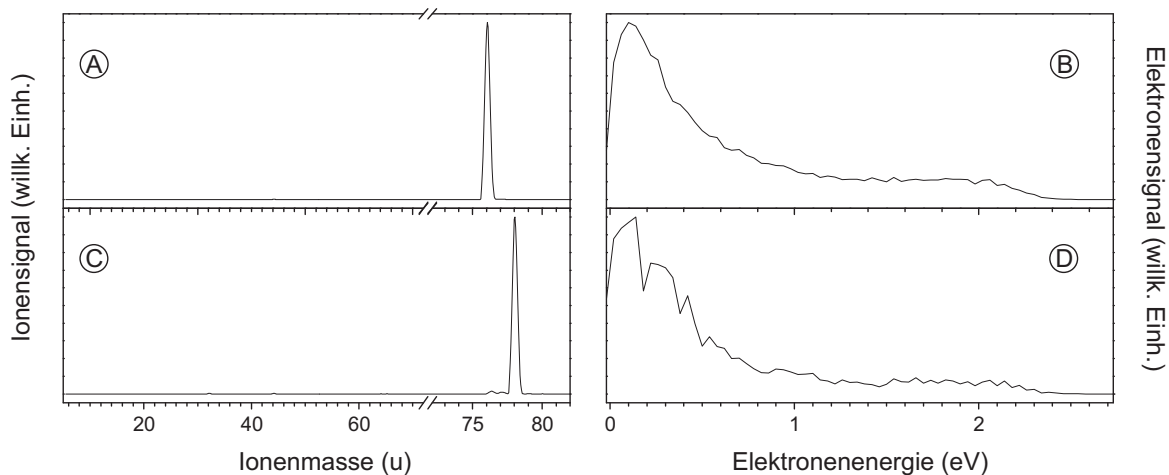


Abbildung 3.29 – Frequenzselektive Ionenmassen- und Photoelektronenspektren der Mutterionen $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$ und $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$: Der obere Teil der Abbildung zeigt das Ionenmassenspektrum ①, welches durch Integration über die amplitudenstärksten Banden des $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$ gewonnen wurde. Gleiche Integrationsgrenzen wurden verwendet um das entsprechende Photoelektronenspektrum ② zu ermitteln. Im unteren Bereich der Abbildung ist das Ionenmassenspektrum ③ und das Photoelektronenspektrum ④ des $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ zu sehen. Hierfür wurde gleichermaßen über die stärksten Banden des Isotopologs integriert. Da sich der elektronische Charakter der Isotopologe nicht unterscheidet, gleichen sich auch die Elektronenspektren.

3.3.4 Statistik und Auflösung

Das Verhältnis zwischen Signal- und Rauschamplitude ist bei statistischem Rauschen proportional zu \sqrt{n} , wobei n der Anzahl der Messungen entspricht. Zusätzlich zum statistischen Rauschen zeigen Lasersysteme Instabilitäten aufgrund von thermischen, akustischen, elektronischen oder atmosphärischen Störungen. Letztere Verursachen Schwankungen auf Zeitskalen von Mikrosekunden bis hin zu Tagen und begrenzen so das erreichbare Signal-Rausch-Verhältnis in den meisten Laserexperimenten. In CRASY Experimenten geben temporäre, nicht periodische Schwankungen nach Fouriertransformation keine ausgeprägten Frequenzsignale, da deren Amplitude auf die gesamte Frequenzachse verteilt wird. Das Signal-Rausch-Verhältnis beschränkt sich damit weitgehend auf das statistische Rauschen und kann durch erhöhte Anzahl an Messungen n reduziert werden. Gauß'sches Rauschen skaliert in der Frequenzdomäne mit der inversen Wurzel der Anzahl an Messpunkten \sqrt{N} . Das Signal-Rausch-Verhältnis der Raman-Rotationspektren (Powerspektren) ist demnach proportional zu $(1/\sqrt{nN})^2 = (nN)^{-1}$.

Die Rauschamplitude der Raman-Rotationspektren kann demnach verringert werden, indem man entweder die maximale Verzögerungszeit zwischen den Laserimpulsen bei gleichbleibender Schrittweite erhöht, die Schrittweite bei gleichbleibender maximaler Verzögerungszeit verringert oder bei der Akquisition von Massenspektren höhere Statistik erzielt. Die Vor- und Nachteile einer erhöhten Statistik bei der Akquisition der Massenspektren wurden bereits im Rahmen der Isotopologenauswertung in Kapitel 3.3 diskutiert. Die Wahl kleiner Verzögerungsschritte ermöglicht in der Frequenzdomäne die Analyse höherer Frequenzen bei abnehmender Rauschamplitude. Die Vergrößerung der maximalen Verzögerungszeit bei gleichbleibender Schrittweite erhöht die Auflösung entlang der Frequenzachse und reduziert ebenfalls die Rauschamplitude.

Die Rotationskonstante des $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$ liegt bei etwa 3.271 GHz. Betrachtet man einen relativ warmen Molekularstrahl mit einer Temperatur von 50 K, so ist die Rotationsquantenzahl J aller signifikant besetzten Rotationsniveaus im molekularen Grundzustand des CS₂ kleiner $J = 40$. Ein Frequenzintervall von 0 GHz bis 500 GHz reicht in diesem Fall aus, um alle angeregten Rotationsübergänge zu beobachten. In keiner der bisher durchgeführten Messungen wurden Populationen für Zustände mit Rotationsquantenzahlen größer $J = 40$ beobachtet. Mit einer Schrittweite von 2 ps wird damit das gesamte Frequenzintervall abgedeckt. Kürzere Schrittweiten sind für Schwefelkohlenstoff daher nicht sinnvoll. Für größere Moleküle nimmt das Trägheitsmoment zu und verlangsamt die Rotationsbewegung. Die Rotationsfrequenzen werden kleiner. Es ist daher sinnvoll die Beobachtungszeit zu vergrößern um so die Auflösung in der Frequenzebene zu steigern.

Zur Verlängerung der Beobachtungszeit wurde eine Strahlfaltung entworfen und im Experiment eingesetzt. Ein Foto der Strahlfaltung ist in Abbildung 3.30 gezeigt. Der 800 nm Laserstrahl wurde dazu mit 8 Spiegelpaaren gefaltet und jeweils über das optomechanische Verzögerungsmodul (PI MD-531.DD) geführt. Daraus ergibt sich ein 16-faches Durchlaufen der Verzögerungseinheit, wodurch eine Änderung der Verzögerungsstrecke von 16×30 cm und eine maximale Verzögerungszeit von 16 ns erreicht wird. Daraus ergibt sich eine rechnerische Frequenzauflösung von 62,5 MHz, die in Experimenten aufgrund der Detektion des zeitlichen Überlappens beider Laserimpulse bei Zeiten $t > 0$ nicht ganz erreicht wird.

In Abbildung 3.1 wurde illustriert, auf welchen Zeitskalen sich die molekulare Rotationsbewegung abspielt. Diese reicht von sub-Picosekunden im Wasserstoff bis hin zu mehreren Nanosekunden in Makromolekülen. Mit einer maximalen Verzögerungszeit von 16 ns und Schrittweiten kleiner 1 ps ist ein Großteil der Bandbreite molekularer Rotationen abgedeckt.

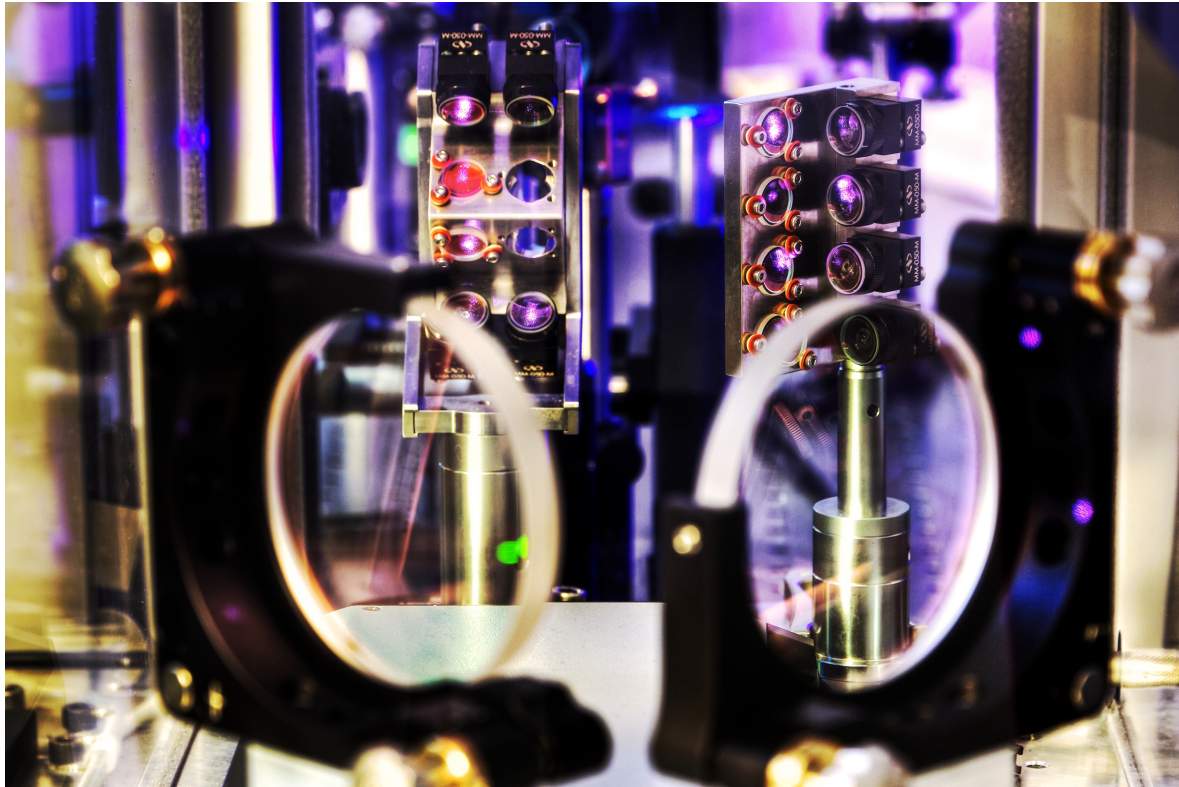


Abbildung 3.30 – Fotografie Strahlfaltung: *Im Vordergrund sind zwei 2-Zoll-Spiegel zu erkennen, die gemeinsam mit zwei Spiegelarrays (Hintergrund) benutzt werden, um einen Laserstrahl 16-mal über eine Verfahreinheit zu führen. Dadurch wird mit einem Verfahrensweg von 30 cm eine maximale Verzögerung von etwa 16 ns erreicht.*

Dies erlaubt die rotationsspektroskopische Analyse einer Vielzahl an molekularen Systemen.

Um den Effekt verschiedener Beobachtungsfenster auf die Qualität einer Messungen zu demonstrieren, werden im folgenden Abschnitt Messungen an Kohlenstoffdisulfid verglichen, die im Laufe dieser Arbeit entstanden sind. Erste Messungen wurden mit einer Verfahrestrecke von 10 cm durchgeführt. Dies entspricht bei einfacher Faltung einer maximalen Verzögerung von 667 ps und einer Auflösung von 1,5 GHz. Im Vergleich dazu werden Messungen mit Verfahrestrecken von 30 cm bei einfacher und 8-facher Faltung präsentiert. Mit diesen Aufbauten ließ sich die Beobachtungszeit von 666 ps über 2 ns auf 16 ns steigern. Damit erhöhte sich die rechnerische Auflösung von CRASY-Messungen von 1.5 GHz über 500 MHz auf 62.5 MHz. Die entsprechenden Messungen sind in Abbildung 3.31 dargestellt.

Mit steigender Beobachtungszeit ist eine deutliche Reduzierung der Linienbreite zu erkennen. Das Spektrum mit einer rechnerischen Auflösung von 62,5 MHz zeigt scharfe Linien mit großer Amplitude. Die Linienbreite beträgt etwa 67 MHz. Weiterhin sieht man anhand des Vergleiches der Raman-Spektren, dass eine Abnahme der Rauschamplitude zu verzeichnen ist. Dieser Aspekt ist auf die gesteigerte Statistik zurückzuführen. Im September 2009 wurde mit Schrittweiten von 0.5 ps ein Bereich von 2 ns abgefahren, wobei für jede Verzögerungszeit ein Massenspektrum jeweils über 2500 Laserimpulse gemittelt wurde. Im November 2011 wurde mit der gleichen Schrittweite ein Bereich von 16 ns abgefahren und über nur 500 Laserimpulse gemittelt. Die Ionenzählraten beider Messungen sind vergleichbar. Damit wurden im September

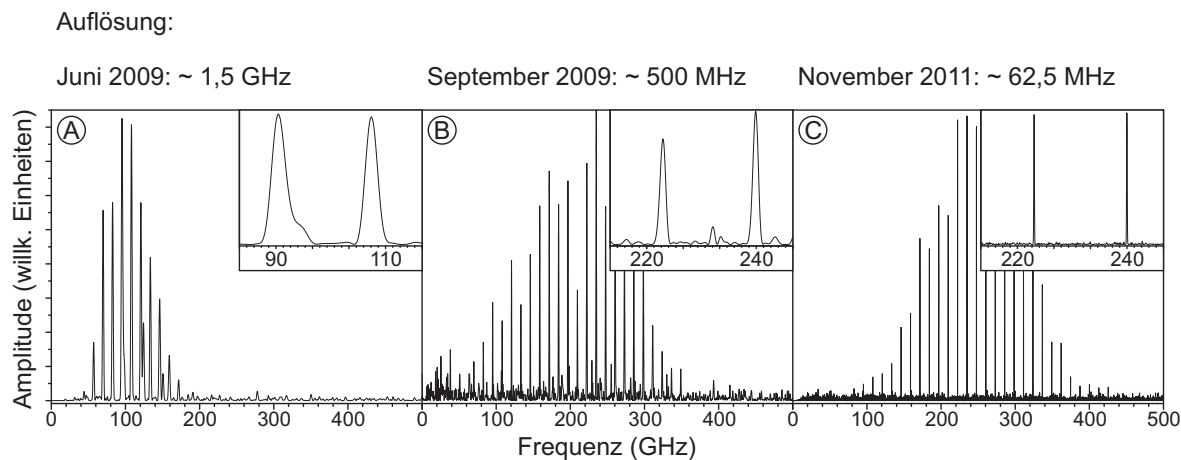


Abbildung 3.31 – Frequenzauflösung im Vergleich: Die Abbildung illustriert den Zusammenhang zwischen abgefahrener Verzögerungszeit und Frequenzauflösung im Fourier-transformiertem Spektrum. Messung **A** wurde im Juni 2009 aufgenommen, wobei die Verzögerungseinheit um 10 cm verfahren werden konnte. Dies entspricht einer Beobachtungszeit des Wellenpaketes von etwa 667 ps. Die Auflösung entlang der Frequenzachse ist invers proportional zur maximalen Verzögerung und damit etwa 1.5 GHz. Messung **B** vom September gleichen Jahres zeigt bereits eine deutlich verbesserte Auflösung. Hier wurde die Verzögerungseinheit getauscht um eine Strecke von 30 cm abzufahren. Dies entspricht einer maximalen Verzögerung beider Laserimpulse von 2 ns und damit verbunden einer Auflösung von 500 MHz. Die letzte Messung **C** ist vom November 2011 datiert. Mit dem Implementieren einer zusätzlichen 7-fachen Strahlfaltung ist mit dem Verfahren von 30 cm Verzögerung eine Beobachtungszeit von 16 ns möglich. Damit wurde die Auflösung um fast eine Größenordnung verbessert, was man deutlich im Vergleich zwischen den vergrößerten Bereichen sehen kann.

insgesamt 10 000 000 Laserimpulse für eine Messung berücksichtigt, im November waren es mit 16 000 000 Impulsen über 50% mehr. Die höhere Statistik ermöglicht ein deutlich besseres Signal-Rausch-Verhältnis. Zudem wird durch Anwendung einer Fouriertransformation auf die zeitaufgelösten Messdaten das zufällige Signalrauschen der Zeitdomäne gleichmäßig auf die Basislinie der Frequenzspektren verteilt. Das Signal-Rausch-Verhältnis wird zusätzlich erhöht.

Mit einer Auflösung von unter 100 MHz lassen sich molekulare Rotationen für eine Vielzahl an Chromophoren auflösen, darunter die vier Watson-Crick-Basen der DNA und deren Basenpaare. Da Rotationszustände in kollisionsfreien Molekularstrahlen langlebig sind, können Rotationswellenpakete sehr lang beobachtet werden. Die mittlere freie Weglänge im Hochvakuum liegt bereits zwischen 0.1 km und 1 km und übersteigt bei weitem die Größe typischer Vakuumapparaturen im Labor. Bei Geschwindigkeiten von mehreren 100 m/s lassen sich die Moleküle bei Flugstrecken von 1 m theoretisch über Millisekunden beobachten. Einer weiteren Vergrößerung der Auflösung steht damit theoretisch nichts im Wege. Eine technische Umsetzung wird im Abschluss dieser Arbeit im Teil IV diskutiert.

3.4 CRASY von Butadien C_4H_6

Butadien ist ein Polyen und besteht aus einer vieratomigen Kohlenstoffkette. Es kann in den Konfigurationen 1,2-Butadien und 1,3-Butadien auftreten. Die Indizierung gibt an, zwischen welchen Kohlenstoffatomen die Doppelbindungen bestehen. In diesem Teil der Arbeit wird die Spektroskopie der 1,3-Konfiguration besprochen. In dieser Konfiguration sind die äußeren Kohlenstoffe über eine Doppelbindung und die zentralen Kohlenstoffe über eine Einfachbindung gebunden. Die restlichen freien Elektronen gehen kovalente Bindungen mit Wasserstoffatomen ein.

1,3-Butadien existiert in der *cis*- und *trans*-Struktur. Experimente an kalten Molekularstrahlen haben gezeigt, dass die dominierende Form in der Gasphase das *trans*-1,3-Butadien ist [140, 141]. Das entsprechende Molekül ist in Abbildung 3.32(a) dargestellt. In diesem Molekül sind die vier Kohlenstoffatome und die sechs Wasserstoffatome planar angeordnet. Die so aufgespannte *xz*-Ebene ist gleichzeitig die einzige Spiegelebene im Molekül. Die entsprechende Achsdefinition ist in Abbildung 3.33 (A) dargestellt. Im Schwerpunkt des Butadien befindet sich ein Inversionszentrum: Eine 180° -Drehung des Moleküls in der Ebene um die *y*-Achse, welche durch den Molekülschwerpunkt verläuft, resultiert in einer identischen Abbildung. Mit diesen zwei Symmetrieoperationen wird Butadien in die C_{2h} -Punktgruppe eingeordnet.

Die Kohlenstoffatome im Butadien sind sp^2 -hybridisiert und die resultierenden π -Orbitale überlappen sich parallel zur Ebene. Die energetisch tiefsten elektronischen Zustände sind $\pi\pi^*$ -Zustände, welche zu starker Absorption im Energiebereich größer 45000 cm^{-1} führen

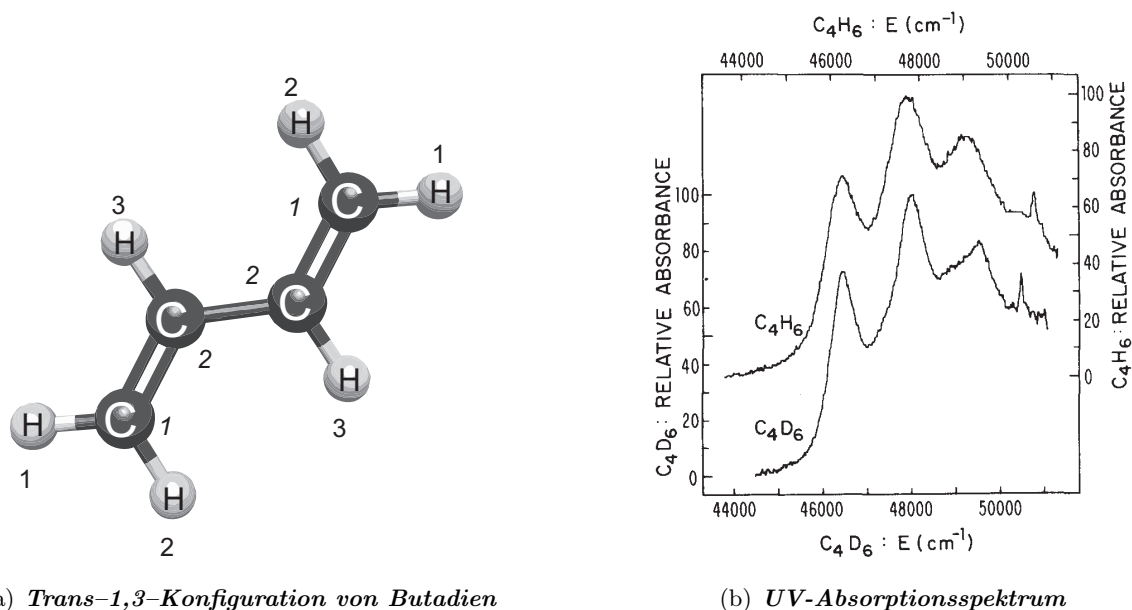


Abbildung 3.32 – Struktur und UV-Absorption des *trans*-1,3-Butadien: (a) Butadien gehört zu den Polyenen. In der 1,3-Konfiguration sind die äußeren Kohlenstoffe über eine Doppelbindung, die zentralen Kohlenstoffe über eine Einfachbindung gebunden. Die Nummerierung indiziert im Rahmen der Symmetrie unterscheidbare Atome. (b) Das Molekül zeigt eine Absorption elektromagnetischer Strahlung im UV-Wellenlängenbereich. Die gezeigten Absorptionsspektren des $1^1B_u^+ \leftarrow 1^1A_g^-$ Übergangs in *trans*-1,3-Butadien und dem vollständig deuterierten *trans*-1,3-Butadien- d_6 sind der Quelle [139] entnommen.

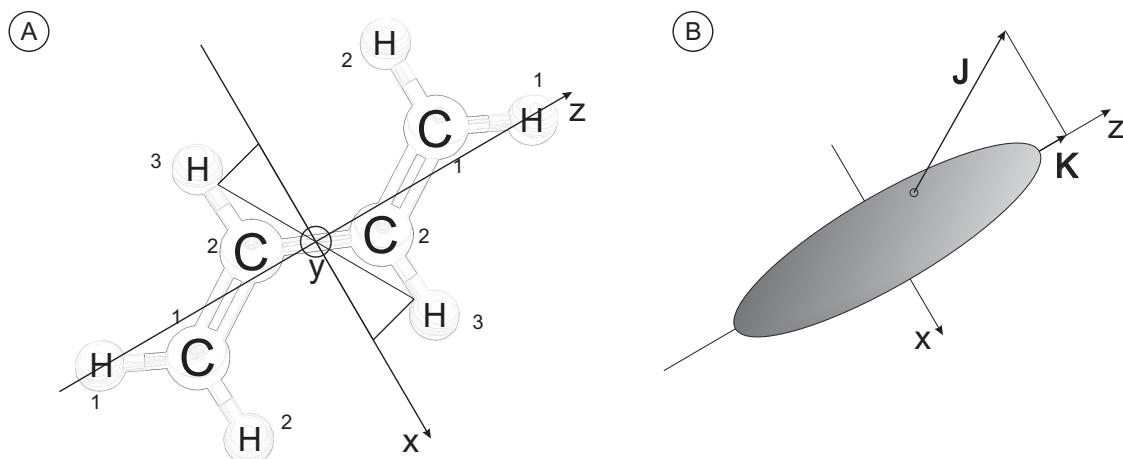


Abbildung 3.33 – Definition der Symmetrie und Rotationsachsen von Butadien: Im linken Teil der Abbildung (A) sind die molekularen Achsen definiert. Die y -Achse entspricht der C_{2h} -Symmetrieachse. Eine Rotation um diese Achse geht mit dem größten Trägheitsmoment einher. Die molekulare z -Achse ist die Rotationsachse mit dem geringsten Trägheitsmoment. Diese spannt gleichzeitig zusammen mit der x -Achse die Symmetrieebene im Butadienmolekül auf. Im Rahmen der Symmetrie unterscheidbare Atome sind nummeriert. Rechts in der Darstellung (B) ist die Projektion des Drehimpulses J auf die körperfeste z -Achse veranschaulicht.

(siehe Abb. 3.32(b)).

Butadien zeigt aufgrund der delokalisierten π -Elektronen eine hohe Polarisierbarkeit, hat aufgrund der Molekülsymmetrie jedoch kein permanentes Dipolmoment. Das interessante an diesem Molekül ist, dass die Koordinatenachsen des Polarisierbarkeitstensors nicht mit den Trägheitsachsen übereinstimmen [140]. Dadurch zeigt der Polarisierbarkeitstensor nicht-diagonale Komponenten, welche die tatsächliche Polarisierbarkeit im Molekül und damit die Anregung von Rotationen durch nichtresonante Raman-Prozesse beeinflussen können.

Die Auswahlregeln für die Raman-Anregung von Rotationsübergängen in asymmetrischen Molekülen zeichnen sich durch $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ und $\Delta K = 0, \pm 2$ aus. Für Moleküle der C_{2h} -Punktgruppe sind zusätzlich $\Delta K = \pm 1$ Übergänge erlaubt. Inwiefern diese Übergänge spektroskopisch beobachtbar sind, hängt von der Größe der nichtdiagonalen Matrixelemente im Polarisierbarkeitstensor ab. Im Allgemeinen ist neben dem Gesamtdrehimpuls J jetzt auch die Rotationsquantenzahl K für asymmetrische Rotationsellipsoide keine Erhaltungsgröße mehr. K beschreibt die Projektion des Drehimpulses J auf die z -Achse des molekularen Koordinatensystems, wie in Abbildung 3.33(B) gezeigt. Eine solche Projektion existiert jedoch nur für asymmetrische Rotationsellipsoide, die im Grenzfall eines symmetrischen Kreisels beschrieben werden können. Das Butadienmolekül ist so ein Fall.

Butadien wurde bereits 1975 mittels Raman-Spektroskopie untersucht [140]. In diesem Experiment wurden sowohl $\Delta J = \pm 1, \pm 2; \Delta K = 0$ Übergänge (die in der Literatur als R-Zweig und S-Zweig beschrieben werden) als auch die $\Delta J = 0; \Delta K = \pm 2$ Übergänge beobachtet (siehe Abbildung 3.34). Letztere zählen zu dem sogenannten Q-Zweig, welcher nur bei asymmetrischen Rotationsellipsoiden beobachtet werden kann. Symmetrische Kreisel können aufgrund der homogenen Polarisierbarkeit α_{\perp} (siehe Kapitel 2.4) nicht über die x -Achse und y -Achse mit dem Laserfeld wechselwirken. Übergänge mit $\Delta K = \pm 1$ wurden nicht beobachtet, folglich lassen sich die nichtdiagonalen Elemente im Polarisierbarkeitstensor des

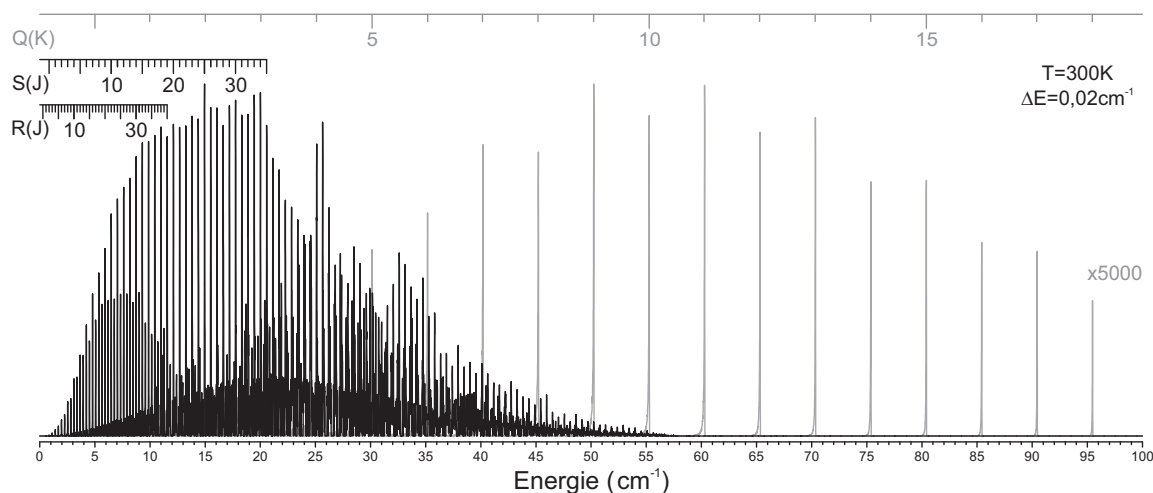


Abbildung 3.34 – Simuliertes Raman–Rotationspektrum von Butadien: Die gezeigte Simulation reproduziert die gemessenen Raman–Rotationspektren des Butadiens von Hill et al. aus dem Jahr 1975 [140]. Die schwarze Spur zeigt deutlich den R- und den S-Zweig. Dies entspricht Daten, welche bei kurzer Belichtungsdauer (2h) aufgenommen wurden. Die Übergangsfrequenzen zeichnen sich durch regelmäßige Linienabstände aufgrund der $\Delta J = \pm 1$ und $\Delta J = \pm 2$ mit $\Delta K = 0$ Auswahlregeln aus. Die graue Spur zeigt den Q-Zweig des vibrationslosen Grundzustandes in 5000-facher Vergrößerung ($\Delta J = \pm 0$, $\Delta K = \pm 2$). Dieser wurde nach einer Belichtungszeit von 5h sichtbar. Die Q-Zweige angeregter Vibrationszustände konnten ebenfalls beobachtet werden, werden hier jedoch nicht gezeigt.

Moleküls vernachlässigen.

Das ein äquidistanter Q-Zweig ($\Delta K = \pm 2$) zu beobachten ist, lässt sich über die Betrachtung der Struktur erschließen. Unter Verwendung der Rotationskonstanten aus Quelle [142] berechneten Hills et al. einen Asymmetrieparameter von $\kappa = -0,977$. Der Wert von κ gibt an, inwiefern ein asymmetrischer Rotationsellipsoid sich dem Grenzfall eines gestreckten (zigarrenförmigen) Kreisels mit $\kappa = -1$ oder eines gestauchten (oblatenförmigen) Kreisels mit $\kappa = +1$ annähert. Butadien kann demnach im Grenzfall eines gestreckten Rotationsellipsoides behandelt werden. Die Projektion des Drehimpulses J auf die körperfesten Achsen ist bei Rotation eine nahezu konstante Größe. Wie bei einem Kreisel, der aus der Gleichgewichtslage gebracht wird, kann eine Nutationsbewegung vom Drehimpulsvektor K um den Gesamtdrehimpuls J auftreten. Das System lässt sich über die Wellenfunktionen des symmetrischen Kreisels beschreiben. Durch die anisotrope senkrechte Polarisierbarkeit ist K jedoch bei Raman–Übergängen, im Gegensatz zum Fall eines symmetrischen Kreisels, keine Erhaltungsgröße. CRASY–Messungen sollten dahingehend ebenfalls charakteristische Merkmale eines asymmetrischen Rotationsellipsoid zeigen, der im Grenzfall eines symmetrischen gestreckten Kreisels beschrieben werden kann.

Butadien zeigt im Vergleich zum Schwefelkohlenstoff eine kleinere Anisotropie in der Polarisierbarkeit, die mit derjenigen vieler aromatischer Chromophore vergleichbar ist. Die Anisotropie in der Polarisierbarkeit erlaubt uns mit einem kurzen und intensiven linear polarisierten Laserimpuls über die stimulierte Raman–Anregung von Rotationsniveaus ein Rotationswellenpaket im elektronischen Grundzustand zu erzeugen.

Butadien ist bei Raumtemperatur ein farbloses Gas. Die Absorptionsbanden des Moleküls liegen, ähnlich wie beim Kohlenstoffdisulfid, fern des sichtbaren Bereiches. In molekularen Überschallstrahlen wurde eine breite Absorptionsbande ermittelt, welche sich von Wellenlängen um

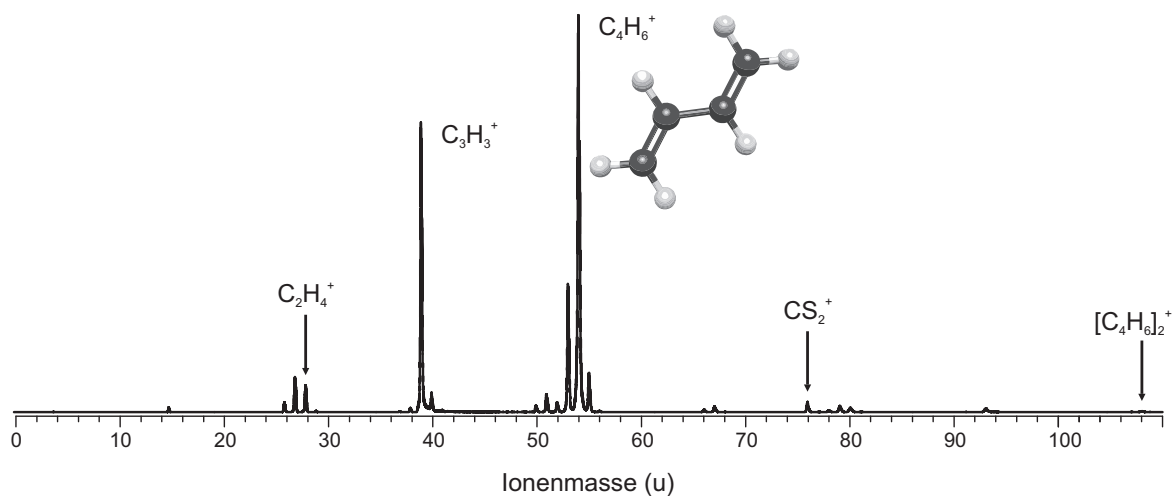


Abbildung 3.35 – Massenspektrum von Butadien: Bei resonanter Mehrphotonenionisation von Butadien mit Photonen einer Wellenlänge von 200 nm werden im Molekül etwa 12.4 eV Energie eingebracht. Im ionischen Zustand findet, je nach Energieüberschuss, Fragmentation über verschiedene Kanäle statt [146]. Im Massenspektrum lassen sich die entsprechenden Produkte identifizieren. Im Falle des Butadien treten dominant die Fragmente C₂H₂⁺, C₂H₃⁺, C₂H₄⁺, C₃H₃⁺, und C₄H₅⁺ auf. Diese sind bei den Massen 26-28 u, 39 u und 53 u zu beobachten.

230 nm bis hin zu Wellenlängen kleiner 200 nm erstreckt (siehe Abbildung 3.32(b)) [139]. Das Maximum der Absorption liegt bei etwa 209 nm. Eine elektronische Anregung ist demnach auch bei Butadien mit der vierten Harmonischen (200 nm) der Grundwellenlänge des Ti:Sa-Lasers möglich. Mit einem Femtosekundenlaserimpuls dieser Wellenlänge lässt sich zeitverzögert die Evolution des Rotationswellenpaketes im Grundzustand abfragen. Ein zweites Photon des gleichen Laserimpulses ionisiert das Molekül.

Mit der vierten Harmonischen findet eine Anregung vom $1^1A_g^-$ Grundzustand des Moleküls in den $1^1B_u^+$ Zustand statt [139, 143]. Dies entspricht einer $\pi \rightarrow \pi^*$ Valenzanregung im Molekül. Aus dem $1^1B_u^+$ -Zustand findet eine strahlungslose Konversion in den optisch nicht aktiven $2^1A_g^-$ -Zustand statt. Von dort relaxiert das Molekül aufgrund einer konische Überschneidung der Potentialflächen in den Grundzustand [144]. Die Relaxation findet auf Zeitskalen unter 200 Femtosekunden statt [143, 145].

Nach Mehrphotonenionisation (MPI) mit Photonen einer Wellenlänge von 200 nm tritt mit hoher Wahrscheinlichkeit Fragmentation im ionischen Zustand auf [100, 146]. In einem Massenspektrum lassen sich die zugehörigen Fragmentationsprodukte identifiziert. Ein entsprechendes Spektrum ist in Abbildung 3.35 gezeigt. Die Ionen des Butadienmoleküls sind im Massekanal 54 u zu beobachten. Aufgrund der vier Kohlenstoffatome und der sechs Wasserstoffatome tritt das (m+1) Isotopologensignal von Butadien bei Masse 55 u mit einer Amplitude von etwa 5% auf. Neben diesen Massesignalen lassen sich die folgenden Fragmentationsprodukte identifizieren: CH₃⁺, C₂H₂⁺, C₂H₃⁺, C₂H₄⁺, C₃H₂⁺, C₃H₃⁺, C₄H₃⁺, C₄H₄⁺ und C₄H₅⁺. Zusätzlich ist bei Masse 76 u das Kation des Kohlenstoffdisulfids präsent. Weitere kleinere Massesignale stammen von Clusternfragmenten des Butadiens oder von Verunreinigungen der Probe.

Für Massen-CRASY Experimente wurden Massenspektren im Abstand von 1 ps über eine Gesamtverzögerungszeit von 2 ns bei 2000 Laserimpulsen pro Verzögerung aufgenommen. Die folgenden Daten entstammen einem summierten Datensatz von vier Messungen. Jedes Massensignal wird durch die Rotationsbewegung der Moleküle moduliert. Abbildung 3.36 zeigt

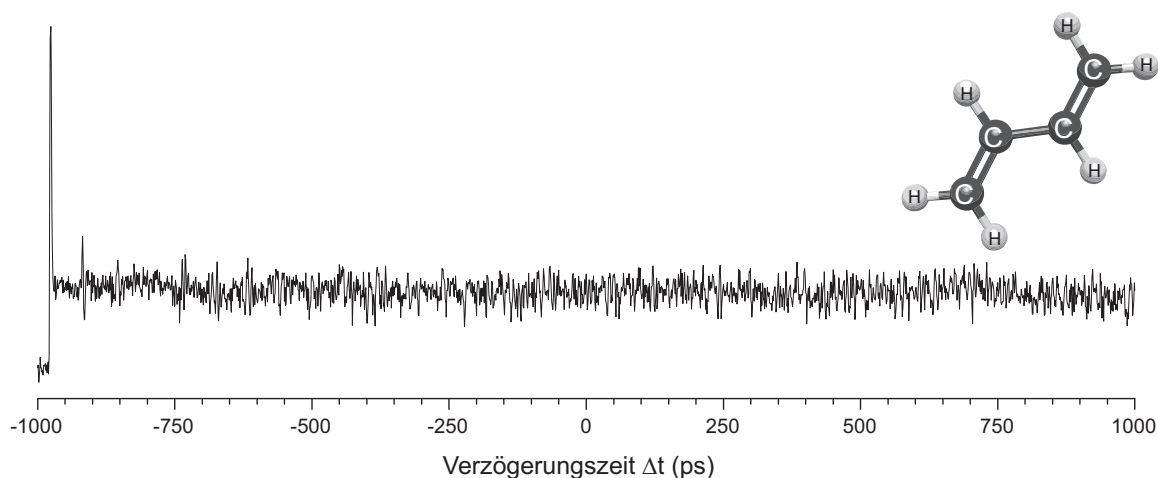


Abbildung 3.36 – Massensignal 54 u in Abhängigkeit der Verzögerungszeit Δt : Das zeitliche Massensignal vom Butadienmutterion zeigt eine Modulation aufgrund der orientierungsabhängigen Anregungswahrscheinlichkeit des molekularen Ensembles.

das zeitaufgelöste Massensignal des Kations von Butadien im Massekanal 54 u.

Im zeitabhängigen Massensignal ist zunächst deutlich der Zeitnullpunkt bei einer Verzögerung von -976 ps zu erkennen. Im weiteren Verlauf sieht man einen Anstieg der Basislinie mit ausgeprägten Modulationen auf dem Signal. Hier sei angemerkt, dass zu größeren Verzögerungszeiten hin die Rauschamplitude und die Signalmodulation vergleichbare Amplituden besitzen. Das Signalrauschen in der Zeitdomäne sollte sich durch Fourier-Transformation auf die Basislinie des Frequenzspektrums verteilen, sodass die Rotationsübergangsfrequenzen deutlich hervortreten.

Informationen über die entsprechenden Frequenzen und die damit verbundenen Trägheitsmomente lassen sich durch Analyse des Raman-Rotationsspektrums ermitteln. Dazu werden die Zeitsignale der einzelnen Massenkanäle Fourier-transformiert. Die Massenachse und die Frequenzachse spannen, analog zu den CRASY-Daten des Schwefelkohlenstoff, eine Korrelationskarte auf, welche die Information über die Grundzustandskernstruktur an die Massenobservable der Mehrphotonenionisation koppelt. Die entsprechende Karte ist in Abbildung 3.37 gezeigt.

In der Korrelationskarte sind die Signale von verschiedenen Reaktionsprodukten der MPI zu beobachten. Die größten Signalamplituden treten bei dem Kation von Butadien $C_4H_6^+$ (54 u) und dessen Hauptfragmenten $C_3H_3^+$ (39 u) und $C_4H_5^+$ (53 u) auf. Ein weiteres Signal mit großer Amplitude kann im Massekanal 76 u identifiziert werden und lässt sich dem Schwefelkohlenstoffisotopolog $^{12}C^{32}S_2$ zuordnen, welches das aus Kapitel 3.3 bekannte Raman-Rotationsspektrum zeigt.

Im Massenspektrum tritt der Schwefelkohlenstoff als Signal mit geringer Amplitude auf, in der Korrelationskarte hingegen ist ein ausgeprägtes Signal zu beobachten. Dieser Aspekt ist den unterschiedlichen Eigenschaften der Moleküle geschuldet: Zum einen besitzt Schwefelkohlenstoff eine höhere Anisotropie der Polarisierbarkeit als Butadien, zum anderen erlaubt die lineare Struktur des Moleküls einen höheren Grad der Ausrichtung und damit eine größere Amplitude in der Signalmodulation. Beim Schwefelkohlenstoff bedarf es daher an weniger Statistik, um Signalmodulationen sichtbar zu machen. In der Auswertung der Raman-Rotationsspektren des Butadienmoleküls kann das Signal des Schwefelkohlenstoffs genutzt werden, um die

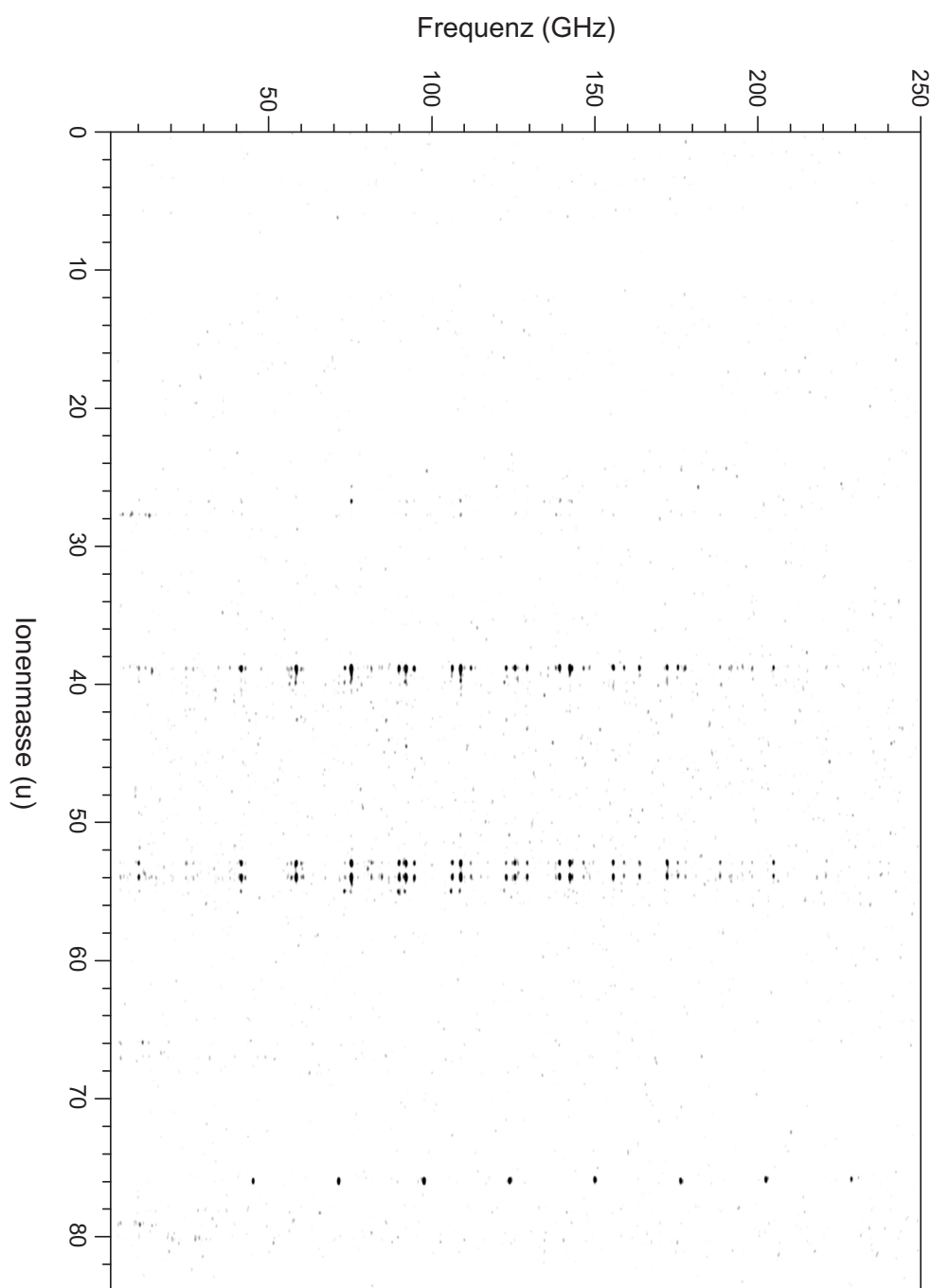


Abbildung 3.37 – Korrelationskarte von Ionenmassen und Raman-Rotationsfrequenzen:

Die Reaktionsprodukte der resonanten Mehrphotonenionisation lassen sich entlang der Massenachse identifizieren. Die einzelnen Massen sind über die rotationsmodulierten Signale des molekularen Ensembles mit der entsprechenden Information über die Grundzustandskernstruktur des neutralen Muttermoleküls verbunden. Bei resonanter Mehrphotonenionisation von Butadien findet im ionischen Zustand Fragmentation statt. Im Falle des Butadien treten in der Korrelationskarte dominant die Fragmente C₃H₃⁺ (39 u), und C₄H₅⁺ (53 u) auf. Zudem lassen sich Signale der Isotopologe des Butadiens bei Masse 54 u und bei Masse 55 u beobachten. Neben den Fragmentationsprodukten und Mutterionen des Butadien ist zusätzlich ein Restsignal vom Schwefelkohlenstoff (76 u) zu identifizieren.

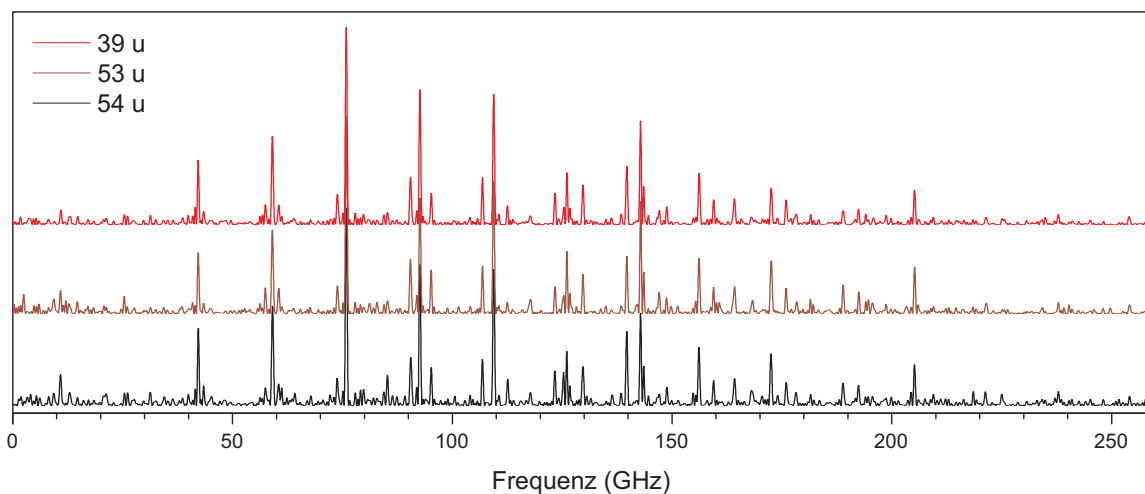


Abbildung 3.38 – Raman–Rotationsspektren der Massenkanäle 39 u, 53 u und 54 u: Die einzelnen Spektren resultieren aus der Fourier-Transformation der entsprechenden Zeitspuren der Fragmente C_3H_3^+ (39 u), C_4H_5^+ (53 u) sowie dem Kation von Butadien C_4H_6^+ (54 u). Die beobachteten Frequenzen entsprechen den Raman–Rotationsübergängen eines gestreckten asymmetrischen Kreisels mit den Auswahlregeln $\Delta J = \pm 1, \pm 2$ mit $\Delta K = 0$, wobei $\Delta J = \pm 2$ Übergänge dominieren.

Frequenzachse über die bekannten Raman–Übergangsfrequenzen des CS_2 zu kalibrieren.

In der Korrelationskarte (Abbildung 3.37) gleichen sich die Raman–Rotationsspektren aller Reaktionsprodukte der MPI von Butadien. Fragmentationsprodukte eines Mutterions müssen, wie zuvor beim linearen CS_2 -Molekül, identische Spektren zeigen. In Abbildung 3.38 werden die Raman–Rotationsspektren der Massenkanäle der Hauptfragmente 39 u, 53 u und 54 u für einen genaueren Vergleich herangezogen.

Es treten nur marginale Unterschiede zwischen den Massenkanäle 39 u, 53 u und 54 u auf, welche sich auf die unterschiedlichen Signal–Rausch–Verhältnisse zurückführen lassen. Daher können die Reaktionsprodukte bei Masse 39 u und 53 u eindeutig dem Mutterion *trans*-1,3-Butadien ($^{12}\text{C}_4\text{H}_6$) zugeordnet werden und wir beobachten den Verlust von CH_3^\bullet und H^\bullet im ionischen Zustand des Butadiens.

Die im Spektrum identifizierbaren Übergangsfrequenzen sind charakteristisch für Zweiphotonen–Rotationsübergänge eines asymmetrischen Moleküls mit den Raman–Auswahlregeln $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ und $\Delta K = 0, \pm 2$. Mit einem Asymmetrieparameter von $\kappa = -0,977$ ist Butadien in sehr guter Näherung ein gestreckter symmetrischer Kreisel (Zigarrenform). Verbunden damit überwiegen in den gezeigten Spektren Übergänge mit den Raman–Auswahlregeln $\Delta J = \pm 2$ und $\Delta K = 0$. Die Wahrscheinlichkeit für Raman–Übergänge mit $\Delta K \neq 0$ scheint daher gering. Ungeachtet dessen sind im molekularen Grundzustand Rotationszustände mit unterschiedlicher K -Quantenzahl besetzt. Dadurch sind für einen Rotationsübergang mit $\Delta J = \pm 2$ mehrere Rotationsübergangsfrequenzen für verschiedene K -Quantenzahlen zu beobachten (siehe Kapitel 2.2).

Durch die Abfrage des Rotationswellenpaketes lässt sich jetzt die Überlagerung der Drehimpulse J und K messen. Die Rotationsenergien für asymmetrische Rotationsellipsoide berechnen sich für die Grenzfälle einer länglichen symmetrischen Struktur (Zigarrenform) \textcircled{A} und einer

abgeflachten symmetrischen Struktur (Oblate) \textcircled{B} über die Gleichungen:

$$\textcircled{A} E_{J,K} = B \cdot J(J+1)\hbar + (A-B)K^2\hbar \quad (3.4.1)$$

$$\textcircled{B} E_{J,K} = B \cdot J(J+1)\hbar + (C-B)K^2\hbar . \quad (3.4.2)$$

A, B, C entsprechen den jeweiligen Rotationskonstanten der Trägheitsachsen. Es gelten die Beziehungen

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_A}, \quad B = \frac{h}{8\pi^2 c I_B}, \quad C = \frac{h}{8\pi^2 c I_C}, \quad (3.4.3)$$

wobei h das Plancksche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit beschreibt. I_A , I_B und I_C sind die Trägheitsmomente des Moleküls im körperfesten Koordinatensystem. Die Energien der Rotationsniveaus von asymmetrischen Molekülen werden im Vergleich zu Gleichung 3.4.2 über einen Energieterm korrigiert, welcher eine komplizierte Funktion von J und dem bereits erwähnten Asymmetrieparameter κ darstellt (siehe Kapitel 2.2 und Quelle [32]). Der Asymmetrieparameter berechnet sich über

$$\kappa = \frac{2 [B - \frac{1}{2}(A+C)]}{A-C} . \quad (3.4.4)$$

Butadien ist mit einem Asymmetrieparameter $\kappa = -0,977$ in sehr guter Näherung ein gestreckter symmetrischer Kreisel. Bei Kenntnis der Rotationskonstanten lassen sich die Übergangsfrequenzen simulieren.

Die Rotationskonstanten für den elektronischen Grundzustand von Butadien wurden der Quelle [147] entnommen. Mittels hochauflösender Infrarotspektroskopie wurden die Werte von

$$A = 41.6700(4) \text{ GHz}, \quad B = 4.4321(1) \text{ GHz}, \quad C = 4.0068(1) \text{ GHz} \quad (3.4.5)$$

ermittelt. Mit diesen Konstanten lassen sich die Übergangsfrequenzen bestimmen. Um das komplette Rotationswellenpaket zu rekonstruieren sind jedoch weitere Parameter nötig. Dies sind Laserintensität, Temperatur des molekularen Ensembles und die Einträge des Polarisierbarkeitstensors. Alle Parameter spielen für die Zustandsbesetzungen des Rotationswellenpaketes eine wichtige Rolle. Die Elemente des Polarisierbarkeitstensors wurden von Maroulis et al. theoretisch bestimmt und mit experimentellen Werten verglichen [148]. Die beste Übereinstimmung lieferten die berechneten Polarisierbarkeiten

$$\alpha_{xx} = 48.38, \quad \alpha_{yy} = 37.27, \quad \alpha_{zz} = 78.19 \quad (3.4.6)$$

in atomaren Einheiten a_0^3 . Diese Werte wurden in einem Matlab Simulationsskript⁴ benutzt, um das Zeitsignal zu rekonstruieren [40]. Die beste Übereinstimmung zwischen Simulation und gemessenen Daten wurde für eine Rotationstemperatur von 8 K und einer Laserintensität von 80 GW/cm² erreicht. Hierbei wurde zunächst der Einfluss der Symmetrie auf die Grundzustandsbesetzung vernachlässigt. Die entsprechende Zeitspur ist zusammen mit den Messdaten in der Abbildung 3.39 gezeigt. Die Simulation reproduziert die Zeitspur in guter Übereinstimmung. Die benutzten Parameter scheinen daher die experimentellen Daten gut zu reproduzieren.

Ein Vergleich der Fourier-transformierten Spuren soll zeigen, inwiefern die Übergangsfrequenzen durch die berechneten Rotationsübergänge reproduziert werden können. Die

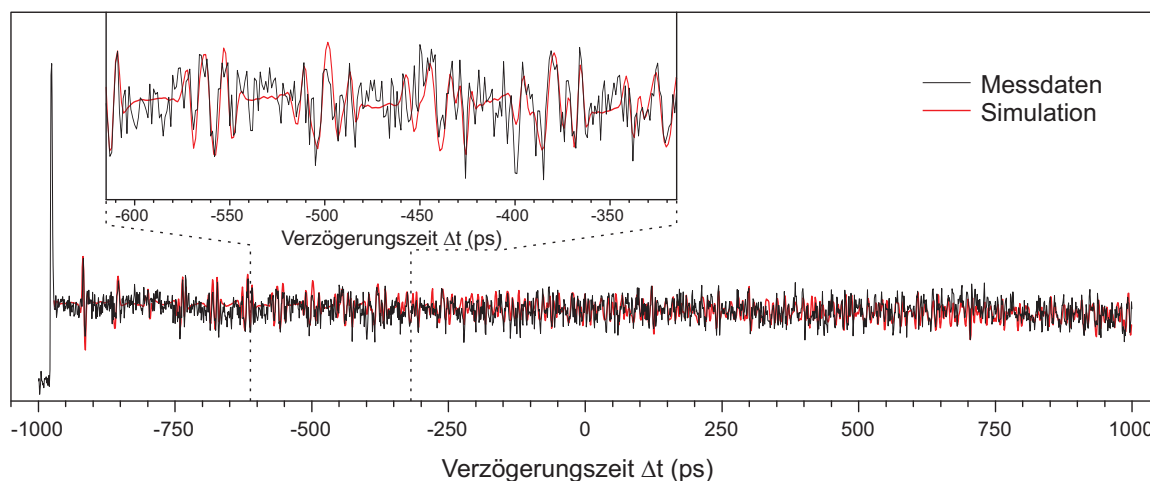


Abbildung 3.39 – Simulation des Massensignals 54 u in Abhängigkeit der Verzögerungszeit Δt : Das Massensignal des Butadienmutterions (schwarz) zeigt eine Modulation aufgrund der orientierungsabhängigen Anregungswahrscheinlichkeit des molekularen Ensembles. Eine Simulation der Daten in der Näherung eines symmetrischen gestreckten starren Rotators (Polarisierbarkeitstensor zeigt nur diagonale Einträge) unter Verwendung der Molekülkonstanten (3.4.5) und (3.4.6) reproduziert die Zeitspur in guter Übereinstimmung (rot).

entsprechenden Raman-Spektren sind in Abbildung 3.40 dargestellt. Im direkten Vergleich erkennt man ausgeprägte Differenzen in den Amplituden der Übergangsfrequenzen. Diese treten bei jedem zweiten Frequenzsignal, sprich den geraden J Zuständen mit $K = 0$, auf. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass symmetrische und asymmetrische Zustände unterschiedliche Gewichtung in der Grundzustandsbesetzung haben.

Mit dem Inversionszentrum in der Ebene des Moleküls liegt C_{2h} -Symmetrie vor. Bei Drehung in der (x,z) -Ebene um 180° werden alle Atome des Moleküls auf identische Atome abgebildet. Daher wird im Folgenden der Einfluss der Symmetrie des Moleküls auf die Zustandsbesetzung des elektronischen Grundzustandes diskutiert.

Mit den Wasserstoffatomen liegen Atome mit Kernspin $I = 1/2$ vor. Da sich jeweils drei Wasserstoffatome im Bezug auf das Inversionszentrum gegenüber liegen, gilt für Butadien die Fermistatistik. Die Kohlenstoffatome mit einem Kernspin von $I = 0$ haben keinen Einfluss auf die Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktion. Die Fermistatistik fordert die Asymmetrie der Gesamtwellenfunktion φ des Moleküls in Bezug auf die Ersetzung identischer Teilchen.

$$P\varphi = -\varphi \quad (3.4.7)$$

P ist der Paritätsoperator. Die Gesamtwellenfunktion lässt sich über einen Produktansatz der elektronischen Wellenfunktion φ_e , der Vibrationswellenfunktion φ_v , der Rotationswellenfunktion φ_r und der Kernspinwellenfunktion φ_i beschreiben,

$$\varphi = \varphi_e \varphi_v \varphi_r \varphi_i . \quad (3.4.8)$$

Der Vibrationsgrundzustand ist symmetrisch. Der elektronische Grundzustand hat die Be-

⁴Das Matlab Simulationsskript wurde im Jahr 2005 von Arnaud Rouzée im Rahmen seiner Dissertation geschrieben und an Ethen getestet.

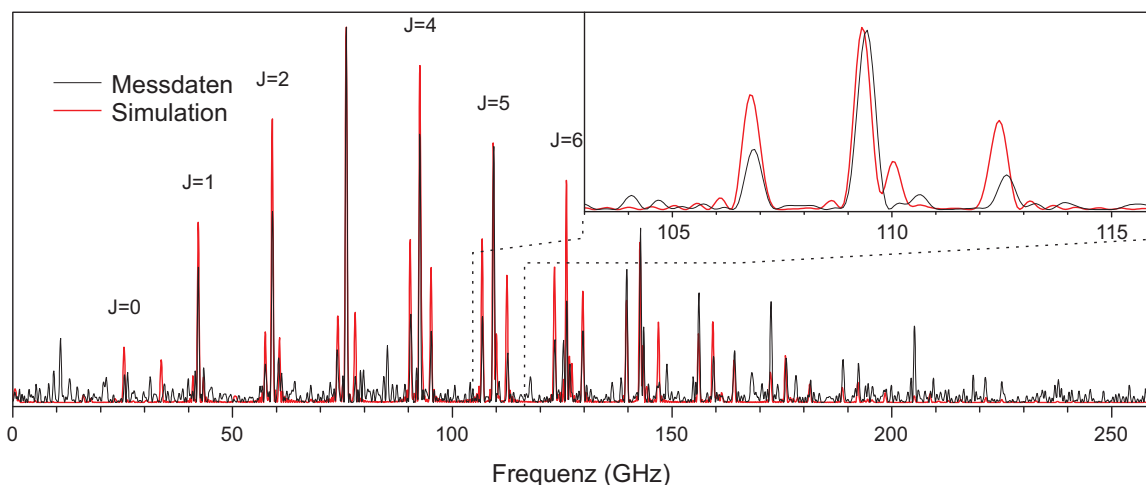


Abbildung 3.40 – Raman–Rotationsspektrum des Massenkanals 54 u und FFT der simulierten Zeitspur: Das Raman–Rotationsspektrum des Butadienmutterions $^{12}\text{C}_4\text{H}_6^+$ (schwarz) zeigt im Vergleich mit der Simulation der Daten (rot) eine gute Übereinstimmung. Man erkennt bei jedem zweiten Frequenzsignal, sprich Zuständen mit geradem J , Abweichungen in den Amplituden. Dies lässt auf unterschiedlich Besetzungswahrscheinlichkeiten für symmetrische und asymmetrisch Zustände schließen. Im vergrößerten Ausschnitt ist zudem zu beobachten, dass ein Großteil der gemessenen Frequenzen zu größeren Werten hin verschoben sind.

zeichnung $1^1A_g^-$ und ist ebenfalls symmetrisch⁵. Daher verbleibt die Betrachtung der Rotationswellenfunktionen, der Kernspinwellenfunktion und deren Produkt $\varphi_r\varphi_i$.

Entscheidend ist hier die Symmetrie der Kernspinwellenfunktion. Es gibt 64 Möglichkeiten, die halbzahligen Kernspins im Molekül zu verteilen. Davon sind 36 Zustände symmetrisch und 28 Zustände asymmetrisch bezüglich der C_{2h} Operation. Um die Gesamtwellenfunktion asymmetrisch zu machen sind entsprechend die ungeraden Rotationszustände bei den 36 symmetrischen Kernspinzuständen und die geraden Zustände bei den 28 asymmetrischen Kernspinzuständen besetzt. Die Besetzungsstatistik zeigt daher ein Verhältnis von 36 : 28 zwischen ungeraden und geraden Rotationszuständen und muss in der Simulation berücksichtigt werden.

Der Vergleich der simulierten Daten mit den Messdaten in Abbildung 3.40 zeigt auch, dass sich die Messungen nicht exakt mit den aus der Literatur bekannten Rotationskonstanten reproduzieren lassen. Die hier gemessenen Übergangsfrequenzen sind zu geringfügig kleineren Werten hin verschoben. Um mögliche experimentelle Fehler bei der Bestimmung der Frequenzen ausschließen zu können, wurde das Signal des Schwefelkohlenstoffs analysiert. Dazu wurde das entsprechende Raman–Rotationsspektrum des Massekanals 76 u in das Programm PGOPHER [35] geladen und mit einer Simulation der Spektren für CS₂ überlagert. Diese Software wurde später auch für die Analyse der Butadienbanden herangezogen. Eine Anpassung der Simulation an die gemessenen Frequenzen ergab für $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$ eine Rotationskonstante von $B = 3.2716(9)$ GHz. Die Standardabweichung der letzten Nachkommastelle ist in Klammern gegeben. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit der bereits ermittelten Rotationskonstante und den Literaturwerten aus Tabelle 3.3. Die Simulation ist zusammen

⁵Die erste Zahl bei der Zustandsbezeichnung $1^1A_g^-$ ist der Index des Zustandes, 1 bedeutet in diesem Fall tiefster Zustand dieser Art. Die hochgestellte Zahl gibt den Charakter des Zustandes an, 1 steht für Singulett, 3 für Triplett. Das Symbol A bezeichnet einen symmetrischen Zustand bezüglich der C_{2h} Operation. Das tiefgestellte g indiziert eine gerade Symmetrie bezüglich Inversion. Das hochgestellte „-“ Zeichen gibt die Pseudoparität des Zustandes an, welche die Paarungseigenschaften der Molekülorbitale in alternierenden Kohlenstoffketten beschreibt.

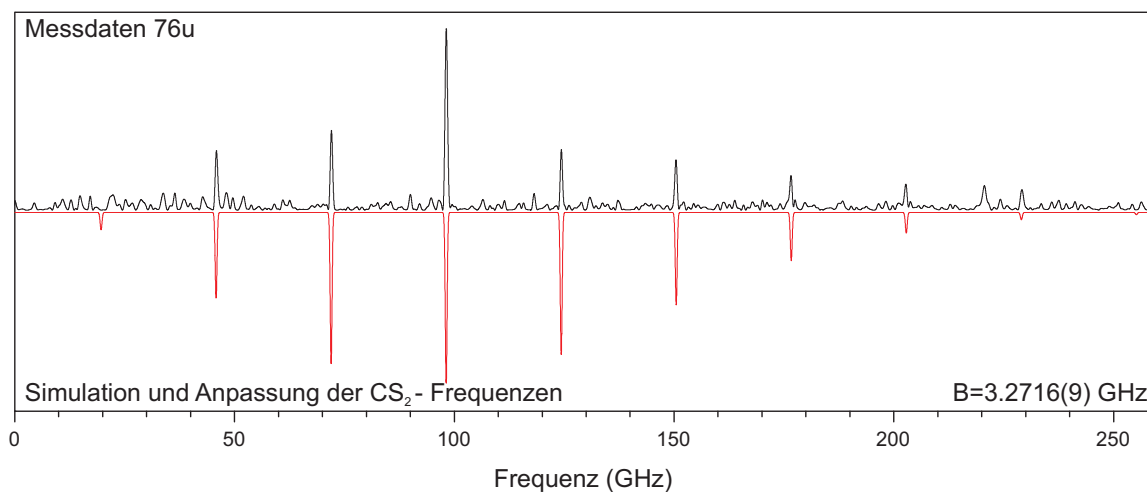


Abbildung 3.41 – Kalibrationsprüfung unter Verwendung des Schwefelkohlenstoffsignals: Um mögliche apparaturbedingte Fehler in beobachteten Raman-Übergangsfrequenzen auszuschließen, wurde die Rotationskonstante von Kohlenstoffdisulfid mit dem Programm PGOPHER ermittelt. Der Wert von 3.2716(9) GHz stimmt mit dem experimentellen Wert und den Literaturwerten aus Tabelle 3.3 überein.

mit den Messdaten in Abbildung 3.41 dargestellt. Die Analyse des CS_2 -Signals zeigt, dass die gemessenen Übergangsfrequenzen nicht korrigiert werden müssen.

Eine Analyse des Raman-Rotationsspektrums von Butadien erfolgte nach dem gleichen Prinzip. Dazu wurde das entsprechende Frequenzspektrum des Massenkanals 54 u in das PGOPHER Programm geladen und die Simulation des Raman-Rotationsspektrums an die Messdaten angepasst. Die aus der Literatur bekannten Rotationskonstanten (siehe 3.4.5) wurden dem Programm als Startparameter der Anpassung übergeben.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass das Simulationsprogramm lediglich die Frequenzen der einzelnen Übergänge berechnet und anpasst. Die simulierten Amplituden weichen von den experimentellen Amplituden ab, da der Prozess der stimulierten nichtresonanten Raman-Anregung der Rotationszustände nicht im Programm implementiert ist. Verschiedene hier nicht betrachteten Parameter (Polarisierbarkeit des Moleküls, Laserfeldstärke, ...) müssten für eine Reproduktion der Amplituden berücksichtigt werden. Eine anschließende Simulation der Raman-Rotationsspektren mit MatLab erlaubt eine nachträgliche Analyse der Amplituden.

Das Ergebnis der Anpassung ist in Abbildung 3.42 gezeigt. Die Rotationsübergangsfrequenzen können mit PGOPHER gut reproduziert werden. Eine Anpassung der Frequenzen ergab für Butadien die folgenden Rotationskonstanten für den elektronischen und vibronischen Grundzustand des Moleküls:

$$A = 41(2) \text{ GHz}, \quad B = 4.438(2) \text{ GHz}, \quad C = 4.005(2) \text{ GHz} . \quad (3.4.9)$$

Mit der korrekten Besetzungsstatistik von asymmetrisch:symmetrisch (36:28) und den ermittelten Werten für die Grundzustandsrotationskonstanten von Butadien wurde erneut eine Simulation der Zeitspur in MatLab durchgeführt. Dazu wurde die Besetzung und Wechselwirkung von Zuständen mit $J \leq 15$ berücksichtigt. Die Fourier-Transformationen der Simulation und der gemessenen Daten sind in Abbildung 3.43 dargestellt.

Die Simulation reproduziert die Amplituden im Raman-Rotationsspektrum mit der bereits angesprochenen alternierenden Besetzung der geraden und ungeraden J -Zuständen mit $K = 0$

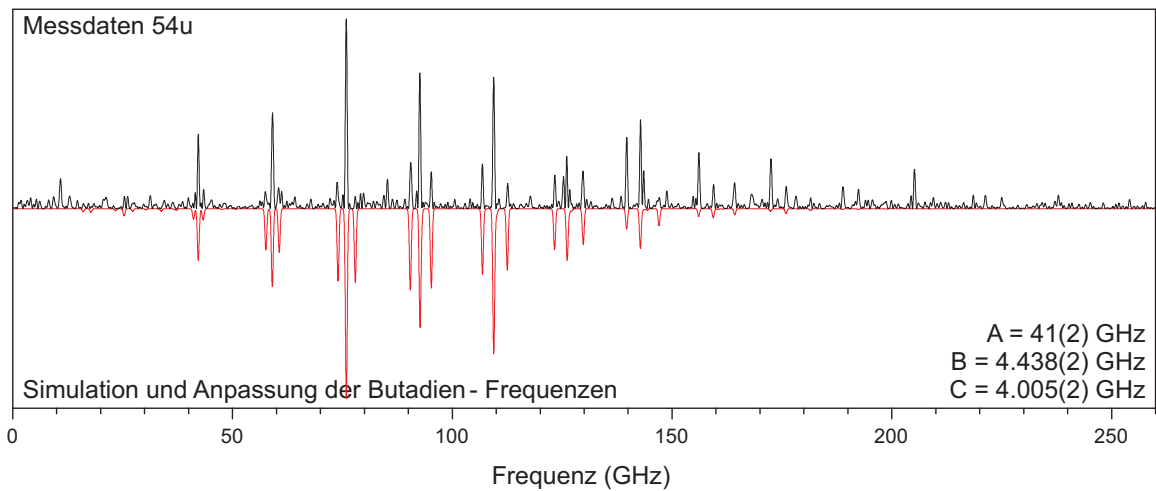


Abbildung 3.42 – PGOPHER-Simulation und Anpassung des Raman-Rotationsspektrums von Butadien: Die gemessenen Raman-Übergangsfrequenzen (schwarz) konnten durch Anpassung der Rotationskonstanten in guter Übereinstimmung reproduziert werden (rot). Die so ermittelten Werte für den elektronischen Grundzustand des Butadiens sind in (3.4.9) zu finden. Die Amplituden der Rotationsbanden können aufgrund der nicht berücksichtigten Wechselwirkungsparameter nicht reproduziert werden.

geringfügig besser. In den Frequenzbanden mit der Quantenzahl $K = 1$ sind noch deutliche Abweichungen der Amplituden zu erkennen. Vermutlich ist die Rotationstemperatur im Molekularstrahl geringer als angenommen und die entsprechenden Zustände werden thermisch nicht so stark besetzt. Zudem ist trotz der Korrektur der ermittelten Rotationskonstanten erneut eine kleine Frequenzverschiebung zwischen simulierten und experimentell ermittelten Banden

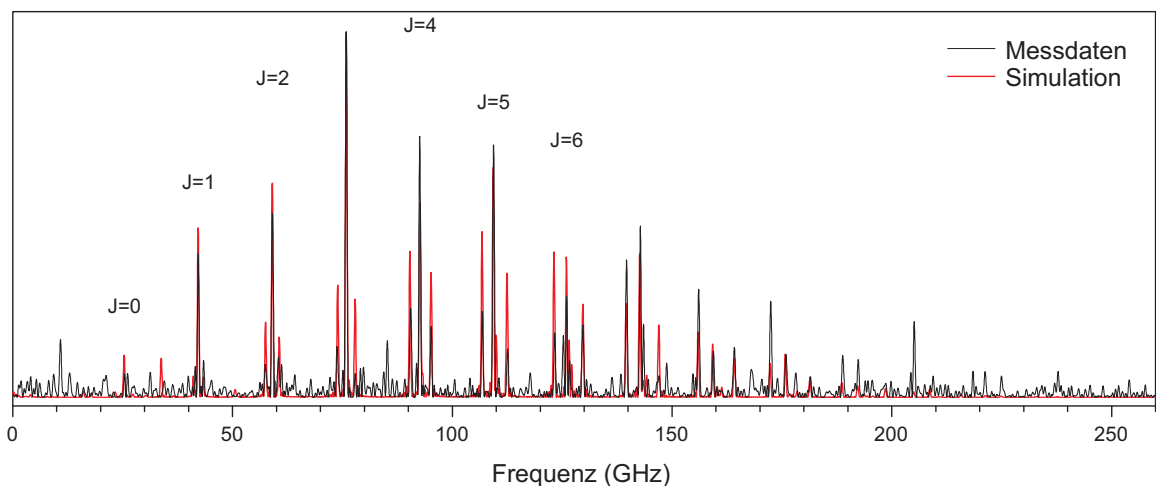


Abbildung 3.43 – Raman-Rotationsspektrum des Massenkanals 54 u und FFT der simulierten Zeitspur unter Beachtung der Besetzungsstatistik: Das Raman-Rotationsspektrum des Butadienmutterions $^{12}\text{C}_4\text{H}_6^+$ (schwarz) zeigt jetzt im Vergleich mit den simulierten Daten (rot) eine bessere Übereinstimmung in den Amplituden. Eine Verschiebung der Frequenzen (vergrößerter Ausschnitt) wird erneut beobachtet. Diese ist jedoch kleiner als die spektroskopische Auflösung, welche durch die maximale Verzögerungszeit limitiert wird.

zu beobachten. Diese liegt jedoch nahe der experimentell erzielten Auflösung. Im Rahmen der Genauigkeit der Frequenzanalyse kann daher keine präzise Aussage über Abweichungen der ermittelten Rotationskonstanten zu den Literaturwerten gemacht werden.

Für den Massenkanal 54 u konnten zusammenfassend die Rotationskonstanten des elektronischen Grundzustandes von Butadien $^{12}\text{C}_4\text{H}_6$ ermittelt werden (siehe 3.4.9). Diese sind in hinreichend guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten (siehe 3.4.5). Identische Raman-Rotationsspektren traten in den Massekanälen 39 u, 53 u und 54 u auf. Die Fragmente können damit eindeutig als Fragmente des *trans*-1,3-Butadien identifiziert werden. Eine Vermessung von Butadien mit höherer Auflösung hätte die Übergangslinien mit unterschiedlichen K -Quantenzahlen besser separieren können, um eine genauere Bestimmung der Molekülkonstanten zu erzielen. Eine solche Messung war im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich. Die Amplituden der Raman-Rotationsspektren konnten unter Benutzung der molekülspezifischen Konstanten simuliert (MatLab) und mit guter Genauigkeit für $K = 0$ Zustände und hinreichender Genauigkeit für $K = 1$ Zustände reproduziert werden. Die Amplitudenalternation wurde anhand der unterschiedlichen Besetzungswahrscheinlichkeiten für gerade und ungerade Rotationszustände erklärt.

Im Massenkanal 55 u treten die Signale von fünf verschiedenen natürlich auftretenden Isotopologen des Butadien überlagert auf. Aufgrund der Symmetrie im Molekül ergibt der Austausch der jeweils inneren oder äußeren Kohlenstoffe mit einem schwereren ^{13}C Isotop identische Strukturen. Gleiches gilt für die sechs Wasserstoffatome, bei denen durch einfache natürliche Isotopenersetzung mit Deuterium drei unterschiedliche Isotopologe gebildet werden. Durch die Isotopensubstitution eines einzelnen Atoms wird die Symmetrie im Molekül gebrochen und es treten symmetrische und asymmetrischen Zustände im Verhältnis 1:1 auf. Die Spiegelung an der Ebene, die durch die Molekülatome aufgespannt wird, verbleibt die einzige Symmetrie der Isotopologe. Eine solcher Fall wird als σ -Symmetrie bezeichnet und in die C_s Punktgruppe eingeordnet. Das Raman-Rotationsspektrum sollte aufgrund der Überlagerung der Signale von fünf Isotopologen eine komplexere Struktur zeigen.

In Abbildung 3.44 sind die Spektren von den Butadienisotopologen mit Masse 54 u und 55 u im Vergleich dargestellt. Auf den ersten Blick erkennt man, dass sich die Spektren deutlich unterscheiden. Es sind wesentlich mehr Linien im Spektrum des Massenkanals 55 u zu beobachten, da sich hier die Signale verschiedener Isotopologe überlagern. Mit der Isotopensubstitution nimmt das Rotationsträgheitsmoment des Butadiens zu, wodurch die Übergangsfrequenzen zu kleineren Werten hin verschoben werden. Die Wahrscheinlichkeit, ein einfach deuteriertes Butadienmolekül zu beobachten, liegt bei etwa $6 \times 0,012\%$. Im Vergleich zu natürlich isotopenersetzten ^{13}C Molekülen, die mit einer Wahrscheinlichkeit von $4 \times 1,1\%$ auftreten, beträgt der Anteil der Butadienisotopologe mit Deuterium ersetzten Wasserstoffen im Massenkanal 55 u daher etwa 1,7%. Es ist zu erwarten, dass sich der Großteil der Linien anhand der beiden ^{13}C Isotopologenstrukturen erklären lässt. Mit Hilfe des Programms PGOPHER lassen sich die beobachteten Banden mit simulierten Raman-Spektren der Isotopologe vergleichen.

Dazu wurden aus der Literatur die Rotationskonstanten für einige einfach und mehrfach isotopenersetzte Butadienisotopologe entnommen [147, 149, 150, 151]. Die symmetrische Ersetzung von Isotopen (doppelte Isotopensubstitution) in den zitierten Veröffentlichungen wurde genutzt, um die in der Literatur fehlende Rotationskonstanten für Isotopologe mit einfacher Isotopensubstitution zu interpolieren. Daraus ergaben sich die in Tabelle 3.9 gelistet Werte. Alle Rotationskonstanten werden hier auf die dritte Nachkommastelle genau angegeben, da diese Genauigkeit für Simulation und Vergleich mit dem Experiment ausreichend ist. Zudem liefert eine Interpolation der Rotationskonstanten nur näherungsweise korrekte Werte.

Mit den ermittelten Rotationskonstanten wurde unter der Annahme, dass jedes Atom die gleiche natürliche Isotopenverteilung eines Elements reproduziert, die einzelnen Isotopologenspektren simuliert und vor dem Aufsummieren mit der entsprechenden Wahrscheinlichkeit gewichtet. Die Spektren sind zusammen mit den Messdaten in Abbildung 3.45 dargestellt. Vertikale Linien dienen zur Führung des Auges.

Die beobachteten Übergangsfrequenzen im Messsignal werden mit guter Genauigkeit durch die gewichtete Summation (Isotopenhäufigkeiten) der simulierten Spektren reproduziert. Die Bandenpositionen der beiden ¹³C–Isotopologe stimmen mit den beobachteten überein. Die Amplituden der simulierten Spektren weichen jedoch deutlich von den gemessenen ab, was erneut auf die fehlende Implementierung stimulierter Raman–Anregung in PGOPHER zurückzuführen ist. Die Übergangsfrequenzen der Butadienisotopologe mit den schweren Wasserstoffisotopen können aufgrund der niedrigen Isotopenhäufigkeit nicht beobachtet werden. Wie für das Hauptisotopolog ¹²C₄¹H₆ werden für die isotoneretzten ¹³C Moleküle zudem keine Raman–Rotationsübergänge mit $\Delta K = \pm 2$ beobachtet. Der Asymmetrieparameter dieser Moleküle weicht nur unwesentlich von dem des Hauptisotopologs ab, sodass auch in diesen Fällen die Beobachtung von $\Delta K = \pm 2$ Übergänge unwahrscheinlich ist. Eine höhere Auflösung wäre hier zur eindeutigeren Trennung der ¹³C ersetzten Isotopologenanteile und zur Identifizierung von Übergangsfrequenzen verschiedener *K*–Quantenzahlen hilfreich. Die ¹³C Isotope lassen sich in den (*m*+1) Fragmenten der ¹³C–ersetzten Butadienisotopologe beobachten. Diese finden sich in den Massekanälen 16 u, 28 u, 29 u, 40 u und 54 u wieder. Das Massenspektrum in Abbildung 3.35 zeigt, dass in den Massekanälen 16 u und 29 u keine ausreichende Amplitude für eine Analyse existiert. In den Massekanälen 28 u und 54 u überlagern Signale der Isotopologenfragmente mit Signalen des isotoneren Butadien. Das einzig analysierbare Fragment mit größerer Amplitude tritt bei einer Masse 40 u auf. Im Anschluss wird daher der Fragmentkanal 40 u einer Identifizierung der Fragmentensignale dienen.

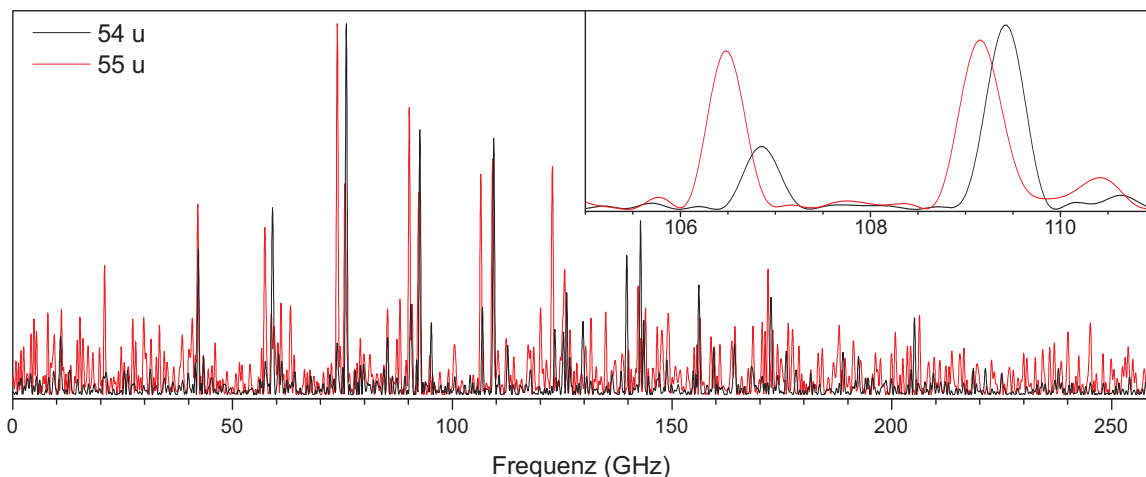


Abbildung 3.44 – Raman–Rotationsspektren der Massenkanäle 54 u und 55 u im Vergleich: Die gezeigten Spektren entsprechen dem Hauptisotopolog ¹²C₄¹H₆ (54 u) und den Butadienisotopologen mit einfachem Isotopenaustausch von ¹³C oder ²D (55 u). Die Massenkanäle zeigen unterschiedliche Übergangprogressionen. Im Massenkanal 55 u überlagern die Spektren von 5 verschiedenen Isotopologen, wodurch eine Vielzahl an Banden erklärt werden können. Diese Isotopologe sind *trans*-1,3-Butadien-*R* mit *R* = 1-¹³C, 2-¹³C, 1-²D, 2-²D und 3-²D. Die Wasserstoffatome 1 und 2 befinden sich am äußeren Kohlenstoffatom, das Wasserstoffatom 3 am inneren Kohlenstoffatom.

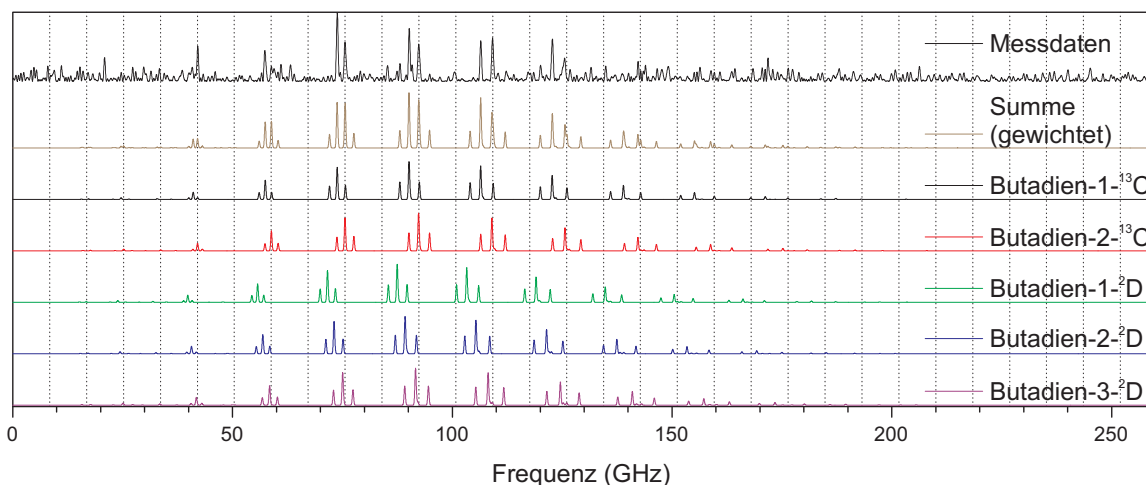


Abbildung 3.45 – Raman-Rotationspektrum des Massenkanals 55 u im Vergleich mit simulierten Signalen der einzelnen Isotopologe: Die simulierten Spektren entsprechen den Butadienisotopologen mit Isotopenaustausch von ^{13}C oder ^2D . Diese sind wie zuvor *trans*-1,3-Butadien- R mit $R = 1-^{13}\text{C}$, $2-^{13}\text{C}$, $1-^2\text{D}$, $2-^2\text{D}$ und $3-^2\text{D}$. Mit steigender Indizierung nähern sich die Positionen dem Masseschwerpunkt an. Die Wasserstoffatome 1 und 2 befinden sich jeweils an einem der äußeren Kohlenstoffe, das Wasserstoffatom 3 an einem der inneren Kohlenstoffatome. Die gewichtete Summation (Isotopenhäufigkeit) aller simulierten Spektren (braun) reproduziert das Messsignal (oben) in hinreichend guter Übereinstimmung.

Das Spektrum des Massekanals 40 u ist zusammen mit dem der Masse 55 u in Abbildung 3.46 gezeigt. Die beobachteten Raman-Übergangsfrequenzen der beiden ^{13}C ersetzten Isotopologe lassen sich in beiden Spektren beobachten und stimmen überein. Die Amplituden der beobachteten Übergangsfrequenzen unterscheiden sich jedoch deutlich. Die Raman-Übergangsfrequenzen geben hier Auskunft über die Struktur des Muttermoleküls vor Fragmentation und erlaubt somit die Unterscheidung zwischen Signalen von Butadien- $1-^{13}\text{C}$ und Butadien- $2-^{13}\text{C}$. Die relativen Amplituden der Frequenzbanden spiegeln die Wahrscheinlichkeiten für Fragmentation der verschiedenen Isotopologe in den betrachteten Massekanal wider. Die deutlichen Amplitudenunterschiede zwischen den beiden dargestellten Spektren weisen auf eine erhöhte Fragmentationswahrscheinlichkeit für das Butadien- $2-^{13}\text{C}$ Isotopolog hin.

Fang et al. haben die Fragmentation von Butadien nach Photoionisation durch Synchrotronstrahlung im Energiebereich zwischen 8,5 eV und 17 eV untersucht und mit theoretischen

Butadien- R , $R =$	$1-^{13}\text{C}$	$2-^{13}\text{C}$	$1-\text{d}$	$2-\text{d}$	$3-\text{d}$	*
A (GHz)	41.622	41.133	40.911	37.916	36.125	41(2)
B (GHz)	4.306	4.418	4.175	4.284	4.423	4.438(2)
C (GHz)	3.903	3.990	3.788	3.848	3.932	4.005(2)

Tabelle 3.9 – Rotationskonstanten der Butadienisotopologe: Aus der Literatur konnten Rotationskonstanten für die Isotopologe Butadien- $1-^{13}\text{C}$, Butadien- $2, 3-^{13}\text{C}$, Butadien- $1, 6-^2\text{D}$, Butadien- $2, 5-^2\text{D}$ und Butadien- $3, 4-^2\text{D}$ entnommen werden. Die symmetrische Ersetzung der Isotopologe wurde ausgenutzt, um die gelisteten Rotationskonstanten zu interpolieren. In der letzten Spalte der Tabelle sind zum Vergleich experimentell ermittelte Werte (*) für das isotoopenreine Molekül angegeben.

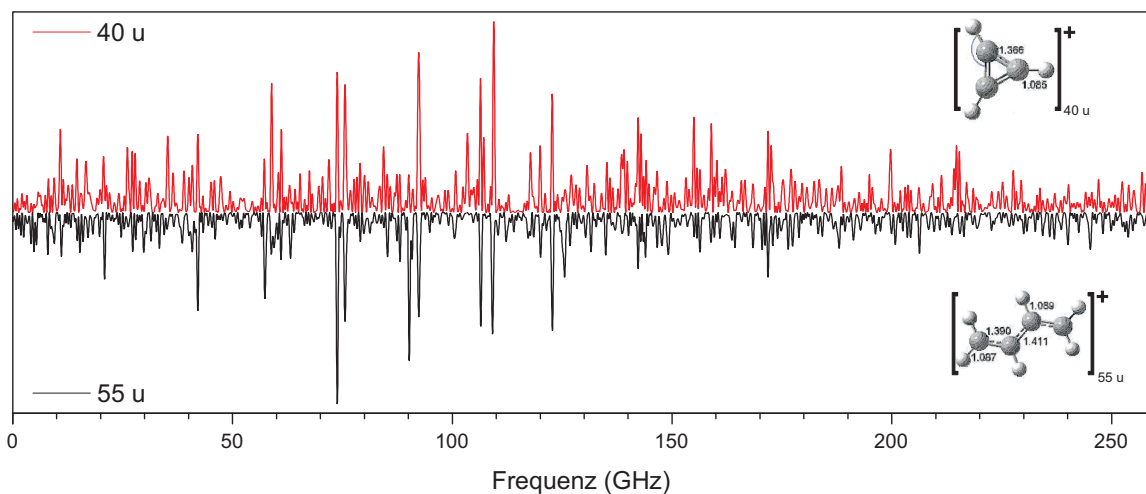


Abbildung 3.46 – Raman–Rotationspektren der Massenkanäle 40 u und 55 u: Durch Mehrphotonenionisation der Butadienisotopologe tritt im ionischen Zustand Fragmentation auf. Die Reaktionsprodukte sind unter anderem im Massenkanal 40 u zu finden. Im Vergleich mit dem Signal der Mutterionen aus Massenkanal 55 u stellt man fest, dass die Amplituden der Übergangsfrequenzen zwischen Fragmenten und Mutterionen nicht übereinstimmen. Aufgrund der Dissoziation im ionischen Zustand sind die einzelnen Isotopologfragmente mit unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten in diesem Massekanal zu detektieren. Ein äußeres Kohlenstoff- oder Wasserstoffatom wird bei Fragmentation mit der gleichen Wahrscheinlichkeit auf dem leichteren Fragment CH₃ der Masse 16 u (einfache Isotopenersetzung) zu finden sein. Die Verhältnisse der Amplituden der verschiedenen Isotopologe im Massenkanal 40 u sind demnach bei Vernachlässigung der deuterierten Isotopologe, die einen Anteil von etwa 1% ausmachen, Butadien-1-¹³C : Butadien-2-¹³C = 1 : 2. Die dargestellten Strukturen wurden von Fang et al. berechnet [100].

Modellen verglichen [100]. Verschiedene Fragmentationskanäle werden für die Bildung der Fragmente diskutiert: Das Cyclopropenyl 39 u entsteht nach der Abspaltung eines CH₃• Radikals in einem ionischen Zwischenzustand von Butadien (1-Methylcyclopropen). Dieser Fragmentationskanal des Butadienkations zeigt eine Energiebarriere von etwa 11,5 eV relativ zum Grundzustand des neutralen Butadienmoleküls (siehe Abbildung 3.47). Entsprechend der theoretischen Vorhersage geht ein äußeres Kohlenstoff des Butadienkations bei dieser Fragmentation verloren. Die Wahrscheinlichkeit ein isotopenersetztes äußeres Kohlenstoff bei der Abspaltung des Radikals zu verlieren liegt in diesem Fall bei 50%, die Wahrscheinlichkeit ein inneres isotopenersetztes Kohlenstoff zu verlieren hingegen bei 0%. Im Fragment sollte demnach die Hälfte des Butadien-1-¹³C Signals verloren gehen. Das erwartete Verhältnis der Amplituden im Raman–Rotationspektrum des Fragmentes ist dementsprechend Butadien-1-¹³C : Butadien-2-¹³C = 1 : 2. Nach Fang et al. existieren jedoch auch Zwischenzustände mit zyklischer Struktur. Ändern in diesem ionischen Zwischenzustand Wasserstoffatome ihre Positionen lassen sich auch die atomaren ¹³C Positionen nicht mehr unterscheiden. Das erwartete Amplitudenverhältnis zwischen Signalen der Butadien-1-¹³C und Butadien-2-¹³C Isotopologe wäre in diesem Fall 1 : 1 und identisch zum Amplitudenverhältnis der nichtfragmentierten Kationen der Masse 55 u.

Ein Vergleich der Raman–Rotationspektren in Abbildung 3.46 zeigt deutliche Unterschiede in den Amplituden von Mutterionen (55 u) und Isotopologfragmenten (40 u) der beiden ¹³C-ersetzten Isotopologe. Dementsprechend scheint eine Fragmentation über den von Fang et al. diskutierten 1-Methylcyclopropen Zwischenzustand wahrscheinlich. Um diese Beobach-

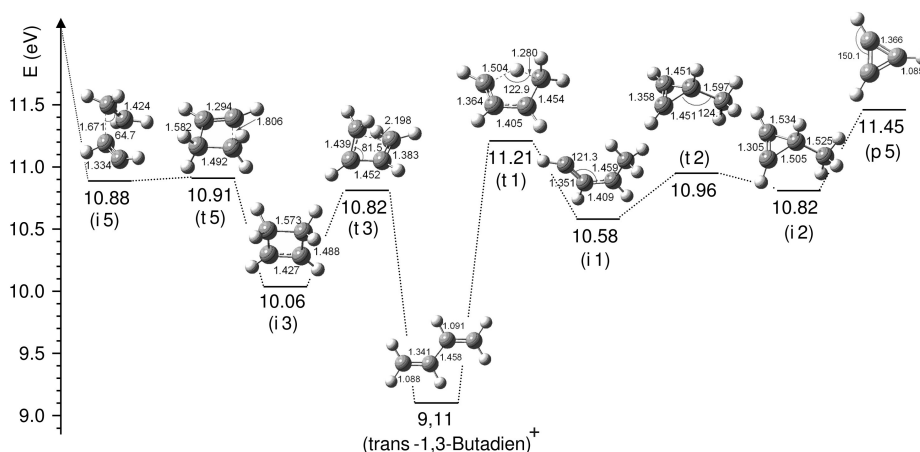


Abbildung 3.47 – Fragmentationskanäle für Butadien: Ein durch *ab-initio*-Theorie vorhergesagter Fragmentationskanal im Butadien Kation führt über zwei Übergangszustände ($t1$, $t2$) und zwei Zwischenprodukte ($i1$, $i2$) zur Bildung von Cyclopropenyl Kation ($p5$). Eine Verwürfelung äußerer und innerer Kohlenstoffatome ist aufgrund vieler zyklischer Übergangszustände (z.B. $t3$, $t5$) und Zwischenzustände (z.B. $i3$, $i5$) vorstellbar. Energien, Strukturen und Nomenklatur wurden aus [100] übernommen.

tung zu hinterlegen, wurden erneut Simulationen der einzelnen Raman–Rotationsspektren der Isotopologe mit PGOPHER vorgenommen, diesmal wurde jedoch das zuvor diskutierte Verhältnis der einzelnen Fragmentanteile berücksichtigt. Die simulierten Spektren sind zusammen mit dem Raman–Rotationsspektrum des Massekanals 40 u in Abbildung 3.48 gezeigt. Mit den gewichteten Fragmentationswahrscheinlichkeiten der ^{13}C ersetzten Isotopologe lassen sich die dominanten Übergangsfrequenzen reproduzieren. Das Amplitudenverhältnis zwischen den einzelnen Übergangsfrequenzen der Simulation und der Messdaten unterscheiden sich jedoch aufgrund der fehlenden Berücksichtigung stimulierter Raman–Anregungsprozesse durch PGOPHER und möglicherweise auch durch die starke Rauschamplitude.

Auch wenn die beobachteten Amplituden eine deutliche Aussage zum Fragmentationsmechanismus zulassen sollten die Messungen mit höherer Auflösung wiederholt werden, um aussagekräftigere Raman–Rotationsspektren für die Identifikation von Fragmentationskanälen und Fragmentationsmechanismen zu erzeugen. Möglicherweise kann es im Massekanal 40 u innerhalb der Frequenzaufösung zur Überlagerung mit Signalen des isotonen Cyclopropenyl Fragmentes kommen. Das Massenspektrum zeigt diesbezüglich einen kleinen Schwanz des Massesignals 39 u, welcher über langsame Fragmentation des ionischen Zustands erklärt werden kann. Inwiefern dieser Anteil die Beobachtungen beeinflusst, muss in hochaufgelösten CRASY–Messungen geklärt werden.

Die Detektion natürlich auftretender Isotopologe in CRASY Experimenten ermöglicht demnach die gleichzeitige Untersuchung von möglichen Reaktionsmechanismen in Molekülen und Clustern sowohl im ionischen (Mehrphotonenionisation) als auch im angeregten Zustand (Pump–Probe–Ionisation). Solche Untersuchungen waren in der Vergangenheit nur durch aufwendige massenspektrometrische Untersuchungen an gezielt isotopensubstituierten Molekülen möglich [152].

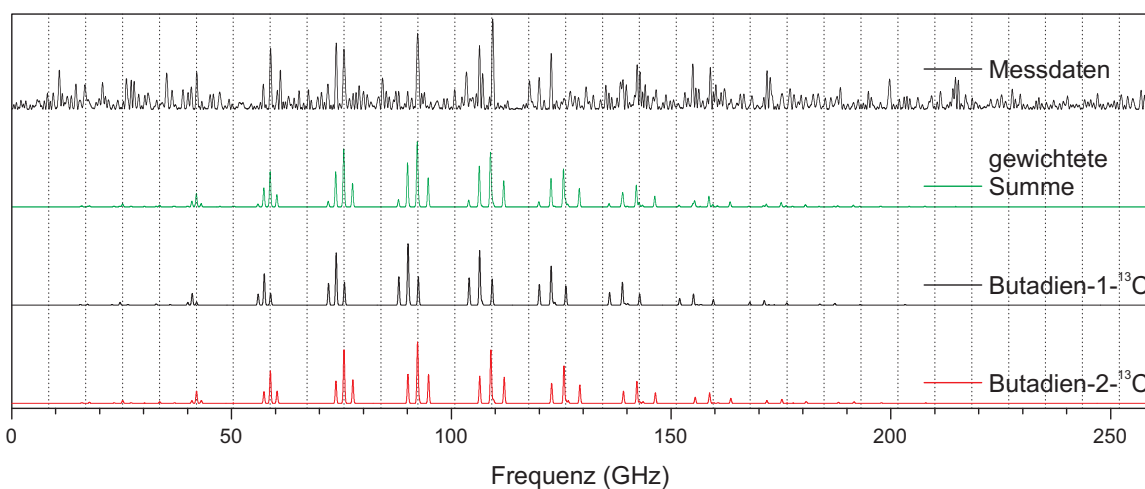


Abbildung 3.48 – Raman–Rotationsspektrum des Massenkanals 40 u im Vergleich mit gewichteten simulierten Signalen der einzelnen Isotopologe: Die simulierten Spektren entsprechen *trans*-1,3-Butadien-*R* mit $R=1\text{-}^{13}\text{C}$, $2\text{-}^{13}\text{C}$. Mit steigender Indizierung nähern sich die Positionen dem Masseschwerpunkt an. Die Summation aller simulierten Spektren (braun) zeigt ein Amplitudenverhältnis, welches das Messsignal (oben) nur bedingt reproduziert. Viele Übergangsfrequenzen lassen sich durch die simulierten Spektren zuordnen. Die Amplitudendiskrepanz kann zum Teil über unterschiedliche Fragmentationskanäle geklärt werden. Die unterschiedliche Gewichtung der simulierten Signale in der Summe führt zur Verifizierung der Dominanz der Beiträge des Butadien-2-¹³C Isotopologs.

Teil IV

Zusammenfassung und Ausblick

Die Heisenberg'sche Unschärferelation ($\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar/2$) limitiert die Genauigkeit, mit der bei einer Messung die Energie eines Teilchens in einem bestimmten Zeitintervall bestimmt werden kann [8]. Dies hat fundamentale Auswirkungen auf die Spektroskopie. Femtosekundenlaserimpulse ermöglichen z.B. Experimente mit präziser Zeitauflösung, die Unschärfe in der Energie steigt jedoch mit abnehmender Impulsdauer an. Spektroskopisch beobachtete Energieniveaus erscheinen durch die Unschärferelation verbreitert. Während elektronische Zustände in vielen Fällen aufgelöst werden können, kommt es innerhalb der Unschärfe zu einer Überlagerung der Vibrations- und Rotationsniveaus. Letztere Zustände enthalten strukturelle Informationen über die untersuchten Moleküle. Der Informationsgehalt traditioneller Femtosekundenspektroskopie ist damit grundlegend beschränkt und erlaubt nur selten eine molekulare Strukturaufklärung.

Entsprechende Beschränkungen gelten auch für andere Zweige der Spektroskopie. In der hochauflösenden Rotationspektroskopie können mit extrem hoher Genauigkeit die Rotationszustände von Molekülen vermessen werden. So lassen sich Strukturen verschiedener Isomere in einer natürlichen Probe ermitteln. Perez et al. berichten z.B. in einer Publikation aus dem Jahr 2012 über Isomere des Wasser-Hexamers, welche in einer Käfigkonfiguration, in einer Buchkonfiguration und in einer Prismenkonfiguration auftreten können [17]. Für solche Messungen müssen die detektierten Radio- und Mikrowellensignale jedoch über mehrere Sekunden gemittelt werden, was wiederum eine Untersuchung von transienten Strukturen unmöglich macht.

Die grundlegende Beschränkung der einzelnen spektroskopischen Methoden durch die Heisenberg'sche Unschärferelation führt zu einer Vielzahl ungeklärter Fragestellungen in der Molekülspektroskopie, insbesondere wenn Struktur und transiente Eigenschaften intrinsisch gekoppelt sind. Um solche Fragestellungen zu beantworten, bedarf es eines grundlegend neuen spektroskopischen Ansatzes. Die in dieser Arbeit vorgestellte korrelierte Rotationsausrichtungsspektroskopie (engl.: correlated rotational alignment spectroscopy - kurz: CRASY) bildet solch einen Ansatz und umgeht die grundlegende Beschränkung durch die Unschärferelation, indem zwei unabhängige aber korrelierte Messungen durchgeführt werden.

In der ersten Messung wird mittels zeitaufgelöster optischer Rotationspektroskopie die Struktur der untersuchten Moleküle bestimmt. Dazu wird zunächst eine kohärente Rotationsbewegung der Moleküle angeregt, ein sogenanntes Rotationswellenpaket, welches sich durch optische Anregung zeitlich abfragen lässt. Durch Fourieranalyse lassen sich die Raman-Rotationspektren ermitteln. Mit einer langen Beobachtungszeit des Rotationswellenpaketes liefert solch eine Messung ausreichende Energieauflösung um Molekülstrukturen zuzuordnen. Die Messung ist jedoch auf Systeme limitiert, die keine höhere Symmetrie und damit eine Anisotropie der Polarisierbarkeit zeigen.

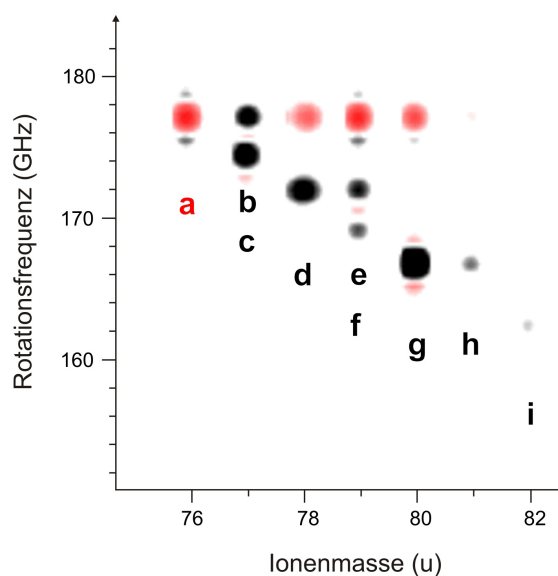
In der zweiten Messung werden mit einem Femtosekundenexperiment photochemische Eigenschaften der Moleküle untersucht. Die Abfrage des Rotationswellenpaketes in Messung ① ist gleichzeitig der erste Schritt in der Beobachtung der Photochemie in Messung ②, wodurch beide Messungen korreliert werden. Der Informationsgehalt der gewonnenen Daten übersteigt den Informationsgehalt der Einzelmessungen um ein Vielfaches. Mit CRASY ist es so möglich, viele offene Fragestellungen in der Gasphasenspektroskopie zu beantworten. Einige Möglichkeiten der Anwendung dieser neuen Methode werden im Folgenden diskutiert.

Viele Fragestellungen sind auf die strukturelle Vielfalt von Molekülen in der Gasphase zurückzuführen. Wie kann man z.B. Signalanteile einzelner Isotopologe trennen? Eine Vielzahl solcher Isotopologe tritt in den in Kapitel 3.3 behandelten Schwefelkohlenstoffmolekülen auf.

Abbildung 4.1 – Isotopologe des CS₂:

Die Abbildung zeigt einen Ausschnitt der in Kapitel 3.3.2 gezeigten Korrelationskarte (Abbildung 3.23). Diese wird über Massenachse der Massenspektren und Frequenzachse der Raman-Rotationsspektren aufgespannt. Die dargestellten Signale in diesem Ausschnitt lassen sich neun verschiedenen Isotopologen zuordnen. Korrelations-signale mit positiver Frequenzphase (rot) sind dem $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$ zuzuordnen. Aufgrund der Detektorsättigung wird das Signal des Hauptisotopologs (a) in den nachfolgenden Massekanälen „eingebrennt“. Im Massekanal 77u dominiert das asymmetrische $^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ Isotopolog (b) über dem Sättigungsanteil. Korrelations-signale mit negativer Phase (schwarz) sind von der Sättigung unbetroffene Signale anderer Isotopologe des Schwefelkohlenstoffs:

(c) $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ (d) $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ (e) $^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{34}\text{S}$
 (f) $^{33}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ (g) $^{34}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ (h) $^{34}\text{S}^{13}\text{C}^{34}\text{S}$
 (i) $^{34}\text{S}^{12}\text{C}^{36}\text{S}$.



Die Trennung der Signalanteile dieser molekularen Systeme ist über eine korrelierte Messung von Raman-Rotationsspektren und Massenspektren möglich. Im Falle des Schwefelkohlenstoffs existieren z.B. verschiedene Isotopologe, von denen einige identische Massen aufweisen (z.B. $^{33}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ & $^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{34}\text{S}$) und massenspektrometrisch ununterscheidbar sind. Andere Isotopologe haben ähnliche Rotationsübergangsfrequenzen (z.B. $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ & $^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{32}\text{S}$) und lassen sich daher nicht in Rotationsspektren auflösen [34]. Mit Massen-korrelierter Rotationsausrichtungsspektroskopie (Massen-CRASY) können diese Isotopologe unterschieden werden. Abbildung 4.1 zeigt beispielhaft die Zuordnung von CS₂ Isotopensignalen in einem kleinen Ausschnitt aus der Korrelationskarte von CS₂ (vollständige Abbildung ist in Kapitel 3.3.2 in Abbildung 3.23 gezeigt).

In einem einzelnen CRASY Experiment an einer CS₂-Probe mit natürlicher Isotopenverteilung war die Bestimmung der Rotationskonstanten von 50% aller stabilen Schwefelkohlenstoff-Isotopologe möglich, darunter drei noch nicht dokumentierte Konstanten [133].

Andere rotationsspektroskopische Methoden haben nicht die Möglichkeit der Massenseparation und sind nicht empfindlich genug, um die Signale der weniger häufigen Isotopologe aufzulösen. Selbst typische Signal-Rausch-Verhältnisse von neuen hochauflösenden Rotationsspektrometern liegen bei 10^3 [153], wodurch Signale der weniger häufigen Isotopologe im Rauschen verschwinden. Isotopenangereicherte Proben schaffen hier Abhilfe, deren Synthese ist jedoch aufwendig und kostenintensiv. Mit CRASY kann eine Analyse kleiner Isotopologensignale durch die Auftrennung der verschiedenen Signale entlang der Massenachse erfolgen. Als Beispiel sei hier das $^{34}\text{S}^{13}\text{C}^{34}\text{S}$ Isotopolog genannt, welches mit einer natürlichen Häufigkeit von etwa 0,00002 auftritt. In Abbildung 4.1 ist das entsprechende Signal (h) noch deutlich zu erkennen. Zudem können Messungen an verunreinigten Proben durchgeführt werden, da Signale entlang einer der spektroskopischen Achsen aufgetrennt werden können. Dies macht CRASY z.B. zu einer günstigeren Alternative für die Rotationsspektroskopie an isotopeneretzten Proben.

Zur Auflösung vieler Isotopensignale in einer natürlichen Probe ist eine hohe Empfindlichkeit und eine gute Auflösung entlang der Massen- und Frequenzachse nötig. Die Auflösung des verwendeten Massenspektrometers beträgt $\Delta m/m \approx 1/300$. Damit war die Trennung einzelner Massensignale unterschiedlicher Isotopologe ($\Delta m = 1$) von Schwefelkohlenstoff (siehe Kapitel 3.3) und Butadien (siehe Kapitel 3.4) ohne Weiteres möglich. Für die Untersuchung großer Moleküle mit $m > 300$ u müsste die Auflösung des verwendeten Massenspektrometers erhöht werden. Dies wäre z.B. mit einem Umbau des Flugzeitmassenspektrometers auf Reflektron Geometrie möglich (typische Reflektron Auflösung $\Delta m/m > 1000$ [154]).

Die Auflösung der Raman-Rotationsspektren ist durch die Beobachtungszeit des Rotationswellenpaketes begrenzt. Die typische Beobachtungszeit der in dieser Arbeit präsentierten Daten liegt bei 2 ns, wodurch Banden mit einem Frequenzabstand von 500 MHz auflösbar sind. Diese Auflösung war ausreichend zur Trennung von Signalen unterschiedlicher Schwefelkohlenstoffisotopologe, sowie Signalen verschiedener Butadien Isotopologe gleicher Masse. Mit einer im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Strahlfaltung wurde die Frequenzauflösung um fast eine Größenordnung auf 62,5 MHz erhöht (siehe Abbildung 4.2 und Kapitel 3.3.4). Die Auflösung ist damit ausreichend um Isotopologe auch in großen Chromophoren zu unterscheiden. Weitere substantielle Verbesserungen der Auflösung sind nur mit erheblichen finanziellen Aufwand möglich⁶.

Die bisher erreichte Auflösung in CRASY Experimenten ist noch einige Größenordnungen unterhalb der besten erreichten Auflösung in der Rotationsspektroskopie mit Fouriertransformations-Mikrowellen (FTMW) Spektrometern. Aktuelle FTMW Experimente erreichen sub-100 kHz Auflösung in einem Frequenzfenster von 7 – 18 GHz [153, 155]. CRASY hat jedoch im Vergleich zu Experimenten mit FTMW Spektrometern den Vorteil, dass das komplette Rotationsspektrum erfasst werden kann (ein typisches Frequenzfenster ist 0 – 500 GHz, größere Frequenzbereiche bis 10 THz sind unter Verwendung von Femtosekunden Ausrichteimpulsen möglich).

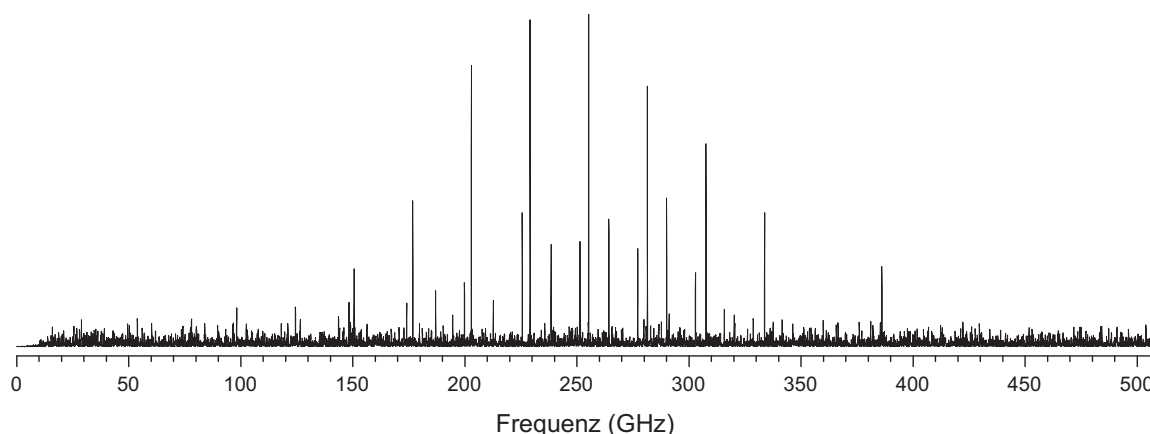


Abbildung 4.2 – Hochauflösende CRASY-Raman-Rotationsspektren: *Das Spektrum zeigt ein hochaufgelöstes Raman-Rotationsspektrum der Schwefelkohlenstoffisotopologe im Massekanal 77 u. Die Halbwertsbreite der Frequenzsignale beträgt etwa 67 MHz und liegt damit knapp über der maximalen Auflösung von 62,5 MHz. Es sind deutlich die Progressionen des symmetrischen $^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ und asymmetrischen $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ Isotopologs zu beobachten.*

⁶Die Benutzung separater Laserverstärker zur Erzeugung der Ausrichte- und Ionisationsimpulse würde eine elektronische Erweiterung der Verzögerungszeit bis in den Millisekundenbereich und damit Auflösungen von 1 kHz erlauben.

Die Empfindlichkeit einer CRASY Messung hängt von der Anregungsdichte der Rotationszustände, sowie von der Anzahl der nach Pump–Probe–Ionisation detektierten Ionen ab. Letztere ist durch den verwendeten Detektor begrenzt, da dieser bereits bei Zählraten von 10-100 Ionen pro Laserimpuls Sättigungsartefakte zeigt (siehe Abbildung 4.1). Die Anregungsdichte der Rotationszustände bestimmt die Modulationstiefe der Zeitsignale und wird durch die Raman–Absorptionsquerschnitte (Moleküleigenschaft) und Laserparameter wie Impulsenergie und Impulsintensität (experimentelle Parameter) kontrolliert. Eine beliebige Erhöhung der Impulsintensität ist leider nicht sinnvoll, da unerwünschte Absorptionsprozesse höherer Ordnung auftreten können.

Die Anwendung von CRASY zur Bestimmung von Strukturkonstanten verschiedener Isotopologe kann der experimentellen Bestimmung der absoluten Struktur eines Moleküls in nur einer Messung dienen. In ihren Veröffentlichungen diskutieren Kraitchman und Chutjian eine Methode zur Bestimmung der atomaren Positionen in Molekülen aus rotationsspektroskopischen Messungen an verschieden isotopeneretzten Proben [156, 157]. Mit den Daten aller Isotopologe eines Moleküls lässt sich rechnerisch die absolute Struktur bestimmen. Die hohe Präzision der ermittelten Bindungsabstände und Bindungswinkel erlaubt aussagekräftige Vergleiche mit der Theorie und kann so dazu beitragen, die bestehenden Modelle zur Berechnung von Strukturen zu verbessern. Ein solcher Ansatz wird z.B. von Norman C. Craig et al. in den letzten Jahren verfolgt [147, 149, 150, 151, 158]. Mit CRASY Messungen an natürlichen oder schwach isotopenangereicherten Proben ist eine gleichzeitige Strukturanalyse vieler Isotopologe möglich, um die nötigen Daten für die Bestimmung der absoluten Struktur eines Moleküls zu gewinnen.

Rotationsspektroskopie kann mit CRASY auch an seltenen, kurzlebigen Molekülen durchgeführt werden, welche experimentell bisher unzugänglich waren. In der Zeitschrift *Science* beschreibt Brooks H. Pate die Perspektiven von CRASY im Zusammenhang mit den Neuerungen auf dem Feld der Rotationsspektroskopie [159]. Seit dem Jahr 1968 werden in Rotationsspektren interstellarer Medien die „Fingerabdrücke“ von Molekülen identifiziert, wie z.B. Ammoniak und Wasser [160, 161]. Mit dem Einzug von Breitbandtechniken in der Radiowellenastronomie stieg die Akquisitionsrate von Spektren dramatisch an. Neben der Entwicklung theoretischer Modelle zur Vorhersage von Spektren mit hoher Treffsicherheit [159], dienen auch die in den letzten Jahren entwickelten rotationsspektroskopischen Methoden der Erzeugung von Daten für den Vergleich interstellarer und terrestrischer Spektren und unterstützen damit die Molekülidentifikation in der Astronomie. In interstellaren Räumen herrschen extreme Bedingungen und viele beobachtete Moleküle oder Radikale sind hochreaktiv [162]. Solche Moleküle lassen sich daher nicht synthetisieren, können jedoch in Pyrolysequellen erzeugt und in der Gasphasen–Femtosekundenspektroskopie untersucht werden [163, 164]. Massen–CRASY wird daher durch die hochempfindliche korrelierte Messung von Masse und Raman–Rotationsübergangsfrequenzen die Strukturaufklärung solch seltener Moleküle ermöglichen.

CRASY erweitert nicht nur das Feld der Rotationsspektroskopie, sondern auch das der Femtosekundenspektroskopie. Ein häufig auftretendes Problem in der Femtosekunden–Ionisationsspektroskopie ist die Fragmentation der untersuchten Moleküle. In diesem Fall stellt sich die Frage nach der Herkunft der verschiedenen Fragmentationen und, daran gekoppelt, die Frage nach den Fragmentationskanälen und Fragmentationsmechanismen. CRASY ermöglicht jedes Fragmentationsprodukt einem Muttermolekül zuzuordnen. Die kohärente Rotationsbewegung der intakten Moleküle moduliert die Wahrscheinlichkeit für die optische Anregung eines Ensembles aus dem molekularen Grundzustand in einen angeregten elektroni-

schen Zustand. Die Population des angeregten Zustandes reflektiert damit die modulierten Anregungswahrscheinlichkeiten. Eine Fragmentation des Moleküls im angeregten oder im ionischen Zustand transferiert die Modulation auf die Fragmentkanäle. Die Fragmentationsprodukte zeigen demnach das Raman-Rotationsspektrum des Muttermoleküls und lassen sich so eindeutig zuordnen.

In Massen-CRASY Messungen an 1,3-Butadien wurde der Verlust von CH_3^\bullet als dominanter Fragmentationskanal im Kation beobachtet. Die Übergangsamplituden in den Raman-Rotationsspektren von Fragmentationsprodukten der ^{13}C Isotopologe zeigten, dass ein randständiges Kohlenstoffatom verloren geht und bestätigt damit einen theoretisch vorhergesagten intramolekularen Fragmentationsmechanismus im Ion [100].

Die Untersuchung intermolekularer Reaktionen ist ein attraktives Feld der Femtosekundspektroskopie, ist jedoch nur in molekularen Clustern möglich. Molekulare Cluster sind in der Regel nur schwach gebunden Systeme. Sobald Energie in das System eingebracht wird, z.B. durch optische Anregung, kann es zum Auseinanderbrechen der Strukturen kommen. Die Bruchstücke der Molekülcluster sind in der Regel kleinere Molekülcluster oder die Moleküle an sich. Die Zuordnung der Signale wird durch die Fragmentation stark erschwert und fehlgeleitete Interpretationen führten in manchen Fällen zu ausufernden Diskussionen in der wissenschaftlichen Literatur. Jahrzehntelange Diskussionen über Protonentransfer in Phenol-Wasser Molekülen wurden zum Beispiel von David et al. zusammengefasst [165]. Mit CRASY können durch die Korrelation der Ionenmassen mit den Raman-Rotationsspektren der Muttermoleküle Signalanteile der Fragmente und der eigentlichen Cluster separiert werden. Erste Experimente an Butadienclustern wurden bereits durchgeführt und zeigen viel versprechende Ergebnisse. Im Rahmen dieser Arbeit konnte jedoch keine ausführliche Auswertung stattfinden.

Ein anderes Beispiel sind molekulare Cluster der DNA-Basen, die von Thomas Schultz et al. mittels Femtosekundspektroskopie untersucht wurden [21, 103]. Die Produkte der Clusterfragmentation sind unter anderem in den Massekanälen der DNA-Basen zu beobachten und werden sich in Zukunft mit CRASY trennen lassen.

Schnelle photochemische Prozesse in Molekülen und Clustern gehen oft mit nichtadiabatischen elektronischen Strukturänderungen einher. Die Beobachtung von transienter elektronischer Struktur durch Photoelektronenspektroskopie erlaubt die direkte Beobachtung beteiligter elektronischer Zustände und spielt eine wichtige Rolle für die Untersuchung photochemischer Reaktionen [138].

In der Massenspektrometrie können sich Signale von verschiedenen Isomeren (siehe Kapitel 1.1) und Fragmenten in einem Massenkanal überlagern. In der Photoelektronenspektroskopie überlagern sich die Signale aller ionisierten Moleküle. Traditionelle Methoden der Elektronenspektroskopie erfordern deswegen reine Proben. Eine Möglichkeit zur Trennung von Elektronensignalen verschiedener Moleküle ist die Koinzidenzspektroskopie, die gleichzeitige Messung von Ionenmassen und Elektronenenergien. Die zeitgleiche Detektion der Ladungsträger erlaubt es, das Elektron einem Molekülion oder einem Fragment zuzuordnen. Eine Voraussetzung für solche Messungen ist die Detektion von Einzelevents. Für das Sammeln von Daten mit ausreichender Statistik sind demnach Lasersysteme mit hoher Wiederholrate und lange Messzeiten notwendig. Am Max-Born-Institut durchgeführte Experimente an Basenpaaren zeigen die Grenzen von Femtosekunden-Koinzidenzexperimente auf [166, 102]. Moleküle, Cluster und ihre Fragmente können zwar mit der Energieinformation der emittierten Elektronen analysiert werden, können jedoch in vielen Fällen (und besonders bei Anwesenheit von Clustersignalen) nicht ihrem Mutterion zugeordnet werden. Durch die Korrelation der Elektronensignale mit Raman-

Rotationsspektren der Mutterionen können in einem Elektronen-CRASY Experiment die Signalanteile von verschiedenen Molekülen getrennt werden. Die Herangehensweise ist identisch zur bereits betrachteten Fragmentationsproblematik: Die Wahrscheinlichkeit, Elektronen zu erzeugen und anschließend zu detektieren, hängt von der Population der angeregten Zustände ab. Da diese durch die Anregungswahrscheinlichkeit des rotierenden Ensembles moduliert wird, zeigt auch die Elektronenausbeute eine Modulation, die von der zeitlichen Orientierung der Moleküle abhängt. Über die entsprechenden Rotationsübergangsfrequenzen kann eine Trennung der Signale erfolgen. Als Beispiel wurde in Kapitel 3.3.3 eine entsprechende Korrelationskarte für Schwefelkohlenstoff dargestellt, die über die Elektronenenergie- und Frequenzachse der Raman-Rotationsspektren aufgespannt wird. In der Karte selbst lassen sich Anteile der Hauptisotopologe $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$ und $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ identifizieren. Das Signal-Rausch-Verhältnis reicht in diesem Fall nicht für die Identifizierung weiterer Isotopologe aus.

Der Informationsgehalt einer Elektronen-CRASY Messung hängt von der Statistik bei der Akquisition der Elektronenspektren, der Auflösung des Elektronenspektrometers, von der Modulationstiefe in den Energiebanden und erneut von der Auflösung der Raman-Rotationsspektren ab. Die Modulationstiefe der Elektronensignale und die Rotationsauflösung entlang der Frequenzachse unterscheidet sich nicht von derjenigen der Massensignale. Die Auflösung des Elektronenspektrometers liegt bei etwa 30 meV und damit in der gleichen Größenordnung wie die Heisenberg'sche Energieunschärfe beim Verwenden von 60 fs Laserimpulsen.

Mit Massen-CRASY und Elektronen-CRASY erhält man strukturselektive spektroskopische Informationen. Über die gemeinsamen Raman-Rotationsspektren kann eine Korrelation von Elektronenenergien und Ionenmassen erfolgen. Die für eine Masse beobachteten Raman-Rotationsübergangsfrequenzen können genutzt werden, um strukturselektive Photoelektronenspektren zu ermitteln. Für Schwefelkohlenstoff wurden so die Elektronenspektren der Isotopologe $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$ und $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ ermittelt.

Dies führt zu einem weiteren Anwendungsgebiet der korrelierten Rotationsausrichtungsspektroskopie: Zeitaufwendige Koinzidenzmessungen können in manchen Fällen durch Massen-CRASY und Elektronen-CRASY mit deutlich besserer Statistik ersetzt werden. Liegt der Forschungsschwerpunkt auf der Beobachtung elektronischer Zustände, die in der Photochemie involviert sind, ist CRASY das Mittel der Wahl um mit hoher Statistik auch kleine Elektronen und Massensignale mit der Struktur eines Muttermoleküls zu korrelieren und so strukturselektive Daten zu erhalten. Wenn jedoch Fragment-Ionen mit den entsprechenden Photoelektronen korreliert werden sollen, um z.B. die Starkfeldionisation von Molekülen zu untersuchen [167], so liefert ein CRASY-Experiment nicht die gewünschten Informationen: Alle Produktzustände sind in CRASY-Messungen mit dem vibrationslosen Grundzustand der Muttermoleküle korreliert.

Biologische Moleküle treten oftmals in mehreren Isomerenformen auf. Ob die Isomerenform einen prägenden Einfluss auf photochemischen Eigenschaften hat, ist in der Regel unklar. Die in Kapitel 2.7 vorgestellten zeitaufgelösten Messungen zur Photochemie von Cytosin verdeutlichen die Problematik: Die Bandbreite der Laserimpulse erlaubt es nicht, strukturelle Informationen über die untersuchten Moleküle zu gewinnen und die Signale verschiedener Strukturen überlagern in den dynamischen Messungen [20]. Informationen über photochemische Prozesse und über molekulare Struktur sind jedoch für das Ableiten von Struktur-Funktionsbeziehungen unerlässlich. Solche Struktur-Funktionsbeziehungen können uns in Zukunft vielleicht Auskunft über die Photochemie biologisch relevanter Systeme geben und dabei helfen die komplexen energetischen Vorgänge in der Natur zu verstehen. Mit einem zeitaufgelösten Pump-Probe CRASY Experiment (Dynamik-CRASY) können in Zukunft strukturselektiv photochemische

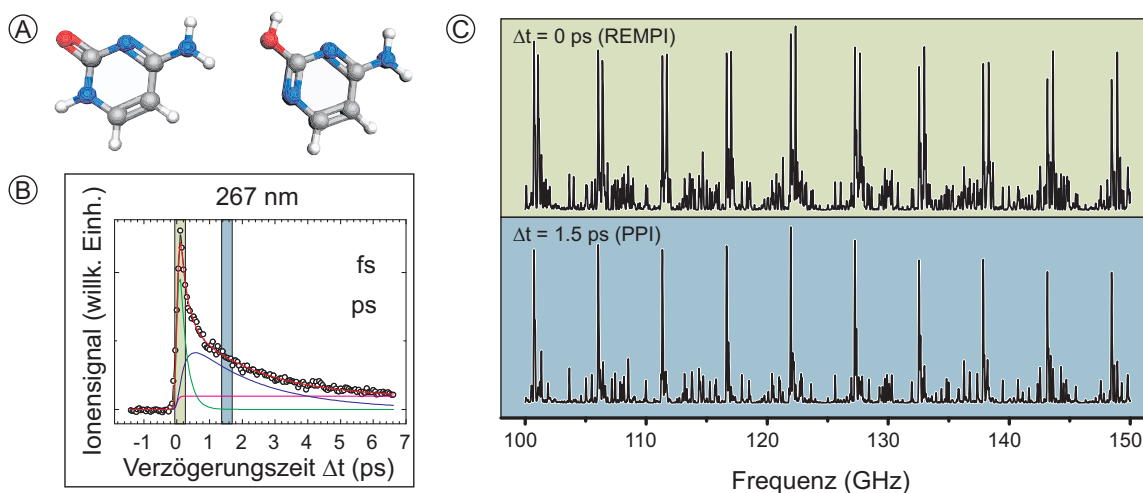


Abbildung 4.3 – Veranschaulichung eines zeitaufgelösten CRASY-Experiments: (A) Abgebildet sind zwei der drei Cytosin-Tautomere, welche vermutlich den Hauptanteil des (B) gemessenen Pump-Probe-Signals bei Anregung mit Photonen einer Wellenlänge von 267 nm ausmachen. Zum Zeitnullpunkt $\Delta t_2 = 0$ ps findet eine resonanzverstärkte Multiphotonenionisation (REMPI) statt und beide Tautomere tragen zum Signal bei. In (C) ist daher ein Raman-Rotationsspektrum simuliert worden, welches Progressionen beider Tautomere enthält (oben). Zu einer Verzögerungszeit $\Delta t_2 = 1,5$ ps ist eines der beiden Tautomere relaxiert. Die Pump-Probe-Ionisation (PPI) detektiert hauptsächlich noch Ionen des verbleibenden Tautomers. Im Raman-Rotationsspektrum verschwindet entsprechend eine Progression (unten).

Prozesse in überlagerten Signalen beobachtet werden. Hierfür muss zusätzlich zur Verzögerung (Δt_1) zwischen Ausrichtimpuls und optischem Anregeimpuls eine Verzögerung (Δt_2) zwischen optischem Anregeimpuls und Ionisationsimpuls erfolgen. Durch separates Durchfahren der Verzögerungszeit Δt_2 bei jeder Verzögerung Δt_1 lässt sich die Rotationsstruktur (Δt_1 -Messung) mit der Lebensdauer angeregter Zustände (Δt_2 -Messung) korrelieren. In vielen Fällen dürfte die Analyse einer geringen Zahl an Δt_2 -Verzögerungszeiten genügen um eine strukturelle Analyse prägnanter Signalanteile einer unabhängigen Δt_2 -Messung (Messung ohne Ausrichtimpuls) durchzuführen.

Als Demonstrationsbeispiel wurde für zwei der drei Cytosin-Tautomere das Raman-Rotationsspektrum simuliert und zusammen mit der gemessenen Dynamik bei Photoanregung mit Photonen einer Wellenlänge von 267 nm (siehe Kapitel 2.7.1) in Abbildung 4.3 dargestellt. Unter der Annahme, dass sich die exponentiellen Transienten jeweils einem der Tautomere zuordnen lassen, dann genügt die zeitverzögerte Ionisation zu zwei Verzögerungszeiten (Δt_2) für die Zuordnung der Signale zu ihren Isomerenstrukturen. Am Beispiel von Cytosin erwarten wir, dass zu einer Verzögerungszeit von $\Delta t_2 = 1,5$ ps der angeregte Zustand des keto Tautomers zerfallen ist und hauptsächlich das enol Tautomer zum Signal beiträgt. Das gemessene Raman-Rotationsspektrum zeigt in diesem Fall nur die Banden des enol-Tautomers. Zu einer Verzögerungszeit $\Delta t_2 = 0$ ps tragen hingegen beide Tautomere zum Signal bei und das Rotationsspektrum zeigt entsprechend zwei Progressionen. Die Rotationsspektren verschiedener Moleküle lassen sich in solch einem Fall leicht separieren, da das Signal eines Moleküls mit langer Lebensdauer bei entsprechender Verzögerungszeit isoliert gemessen werden kann.

Die Korrelation verschiedener Observablen in einer Massen-Elektronen-Dynamik-CRASY Messung liefert große Datenmengen für die Charakterisierung von Molekülen und Clustern,

wobei sich mehrere Systeme gleichzeitig untersuchen lassen. Die Korrelation der Observablen kann gleichzeitig als spektroskopisches Werkzeug dienen, um Signalanteile über verschiedene Observablen zu filtern und zu separieren. Viele offensichtliche Problemstellungen für zukünftige Experimente finden sich in biologischen Systemen, deren Größe und strukturelle Komplexität eine eindeutige Charakterisierung mit traditionellen Methoden erschwert. Im Folgenden sollen die absehbaren Grenzen und weitere zukünftige Möglichkeiten für CRASY Messungen an großen Moleküle angesprochen werden.

Mit der Größe eines Moleküls steigt auch dessen Zustandsdichte an. Um aussagekräftige Rotationspektren zu erhalten muss die Frequenzauflösung entsprechend groß sein. In Kapitel 3.3.4 wurde gezeigt, dass die Auflösung eines CRASY Raman–Rotationspektrums bereits auf 62.5 MHz erhöht werden konnte. Rotationszustände sind sehr langlebig und können bis hin zu Sekunden beobachtet werden. Molekularstrahlen zeichnen sich jedoch durch hohe Geschwindigkeiten von bis zu 1000 m/s aus. Die Moleküle über eine Strecke von einem Kilometer zu beobachten, ist unrealistisch. Eine Beobachtung über eine Strecke von einem Zentimeter lässt sich jedoch experimentell realisieren. Umgerechnet entspräche dies einer Beobachtungszeit von 10 μ s und einer Frequenzauflösung von 100 kHz. Um optisch eine solche Verzögerungszeit zu generieren, müsste ein variabler Lichtwegunterschied von drei Kilometern erzeugt werden. Dies ist nicht über mechanische Verfahrstrecken realisierbar. Die aktuelle Verzögerungsstrecke (16 ns $\hat{=}$ 4.8 m) reicht jedoch aus, um die Verzögerungszeit zwischen zwei Laserimpulsen eines 82 MHz Oszillators abzufahren. Mit zwei 1 kHz Verstärkern, die jeweils synchronisiert zeitverzögerte Laserimpulse des gleichen Oszillators verstärken, ließen sich so z.B. Verzögerungszeiten von 1 ms erreichen. Mit dem aktuellen experimentellen Aufbau ist es bereits möglich, den Laserfokus über eine Strecke von einem Zentimeter nachzufahren. Ein kleiner Anteil des Laserstrahls bildet hierfür den Fokus auf eine Kamera ab und erlaubt die kontrollierte Abbildung der Fokuspositionen in der Ionisationskammer. Einer Erhöhung der Auflösung steht demnach nur der beträchtliche Preis für ein Femtosekundenlasersystem im Weg.

Ein weiteres Problem liegt in der Erzeugung großer rotationskalter Moleküle. Moleküle mit einem Gewicht von über 1000 Dalton lassen sich in der Regel nicht mehr thermisch verdampfen und in einen Überschallstrahl überführen. Hier müssen alternative Molekülquellen, wie z.B. Elektrosprayquellen verwendet werden. Diese erzeugen geladenen Moleküle, die in nachgeschalteten Ionenfallen gekühlt und untersucht werden können [168].

Die nächste Problematik ist die Anregung eines Rotationswellenpaketes in solchen Molekülen. In den vorgestellten Experimenten wurden Rotationswellenpakete mit Laserimpulsen einer Wellenlänge von 800 nm angeregt. Unter Umständen können mit dieser Wellenlänge resonante Übergänge stattfinden [169]. Dies würde eine Charakterisierung der Grundzustandskernstruktur verhindern. Hier besteht die Möglichkeit, langwellige Laserimpulse zu benutzen oder dipolerlaubte Rotationsübergänge mit ultrakurzen Terahertz–Impulsen (THz–Impulse) anzuregen [170, 171, 172, 173]. Für CRASY–Experimente ist dies ein vielversprechender Ansatz, da auf dem Gebiet der THz–Impulserzeugung viel Forschung betrieben wird (nicht zuletzt durch die Entwicklung neuer Halbleitertechnologien), um die sogenannte THz–Lücke im elektromagnetischen Spektrum zu schließen.

Eine dritte Problematik liegt in der Detektion. Große Moleküle lassen sich nicht sehr effizient mit Ionendetektoren nachweisen. Eine Lösung diese Problems ist die Detektion von Elektronen, welche durch Ionisation eines ausgewählten Chromophors im Makromolekül (z.B. ein Tryptophan in einem Protein) zu erzeugen wäre. Der Nachweis von Photofragmentation in hochempfindlichen Massenspektrometern, wie z.B. der relativ jungen Orbitrap, bieten eine

weitere Alternative. In diesem Fall ist die experimentelle Wiederholrate durch eine relativ lange Verweildauer der Ionen im Spektrometer auf <1 Hz begrenzt [174]. Die Anzahl der analysierbaren Ionen wird in diesem Fall durch Raumladungseffekte beschränkt und ist mit bis zu 10^5 Ionen ausreichend für eine sinnvolle Messstatistik [106].

Abschließend soll darauf hingewiesen werden, dass rotationskorrelierte Spektroskopie auch mit weiteren spektroskopischen Methoden verknüpft werden kann, um neuartige Information zu generieren. Die Abfrage des Rotationswellenpakets mit den neu entwickelten Methoden zur Femtosekunden-Röntgenbeugung [175, 176] oder Femtosekunden Elektronenstreuung [177, 178] würde zustandsselektive Messungen ermöglichen. Die zeitliche Beobachtung des Rotationswellenpakets in Beugungsmessungen würde die Erzeugung strukturselektiver Beugungsbilder mit hoher Statistik erlauben und den Informationsgehalt von Beugungsmessungen in die Nähe dessen von Kristallbeugungsexperimenten bringen.

Die Entwicklung der CRASY-Technik eröffnet neue Experimente für ein breites Forschungsgebiet. Spektroskopische Observablen werden direkt an die Struktur des untersuchten Moleküls geknüpft und dienen bei der Analyse der Daten gemeinsam einer ausführlichen Beschreibung eines Systems. Der Informationsgehalt in solch korrelierten Messungen wird im Vergleich zu traditionellen spektroskopischen Methoden potenziert. Ein einzelnes Experiment kann damit viele einst separate Experimente ersetzen, um ein Molekül oder sogar ein molekulares Ensemble ausführlich zu charakterisieren.

Literaturverzeichnis

- [1] MINTON, A. P.: *Oxygen Binding in Cyanmet Hybrid and Normal Hemoglobins: Applicability of Sequential and Two-State Concerted Models*. *Science*, 184(4136):577–579, 1974.
- [2] MESECAR, A. D., STODDARD, B. L. und KOSHLAND, D. E.: *Orbital Steering in the Catalytic Power of Enzymes: Small Structural Changes with Large Catalytic Consequences*. *Science*, 277(5323):202–206, 1997.
- [3] WESTFALL, C. S., ZUBIETA, C., HERRMANN, J., KAPP, U., NANAQ, M. H. und JEZ, J. M.: *Structural Basis for Prereceptor Modulation of Plant Hormones by GH3 Proteins*. *Science*, 336(6089):1708–1711, 2012.
- [4] JOCKUSCH, W. J., SPEIDEL, D., SIGLER, A., SØRENSEN, J. B., VAROQUEAUX, F., RHEE, J. SE und BROSE, N.: *CAPS-1 and CAPS-2 Are Essential Synaptic Vesicle Priming Proteins*. *Cell*, 131(4):796–808, 2007.
- [5] EIGEN, M.: *Nobel Lecture: Immeasurably Fast Reactions*, 1967. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1967/eigen-lecture.html.
- [6] SHANK, C. V.: *Measurement of Ultrafast Phenomena in the Femtosecond Time Domain*. *Science*, 219(4588):1027–1031, 1983.
- [7] ZEWAİL, A. H.: *Femtochemistry: Recent progress in studies of dynamics and control of reactions and their transition states*. *Journal of Physical Chemistry*, 100(31):12701–12724, 1996.
- [8] HEISENBERG, W.: *Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik*. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 43(3):172–198, 1927.
- [9] BERNSTEIN, F. C., KOETZLE, T. F., WILLIAMS, G. J., MEYER JR., E. F., BRICE, M. D., RODGERS, J. R., KENNARD, O., SHIMANOUCI, T. und TASUMI, M.: *The protein data bank: A computer-based archival file for macromolecular structures*. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 185(2):584–591, 1978.
- [10] CHAPMAN, H. N., FROMME, P., BARTY, A., WHITE, T. A., KIRIAN, R. A., AQUILA, A., HUNTER, M. S., SCHULZ, J., DEPONTE, D. P., WEIERSTALL, U., DOAK, R. BR, MAIA, F. R., MARTIN, A. V., SCHLICHTING, I., LOMB, L., COPPOLA, N., SHOEMAN, R. L., EPP, S. W., HARTMANN, R., ROLLES, D., RUDENKO, A., FOUCAR, L., KIMMEL, N., WEIDENSPÖTNER, G., HOLL, P., LIANG, M., BARTHELMESS, M., CALEMAN, C., BOUTET, S., BOGAN, M. J., KRZYWINSKI, J., BOSTEDT, C., BAJT, S., GUMPRECHT,

- L., RUDEK, B., ERK, B., SCHMIDT, C., HOMKE, A., REICH, C., PIETSCHNER, D., STRUDER, L., HAUSER, G., GORKE, H., ULLRICH, J., HERRMANN, S., SCHALLER, G., SCHOPPER, F., SOLTAU, H., KUHNEL, K. UW, MESSERSCHMIDT, M., BOZEK, J. D., HAU-RIEGE, S. P., FRANK, M., HAMPTON, C. Y., SIERRA, R. G., STARODUB, D., WILLIAMS, G. J., HAJDU, J., TIMNEANU, N., SEIBERT, M. MA, ANDREASSON, J., ROCKER, A., JONSSON, O., SVENDA, M., STERN, S., NASS, K., ANDRITSCHKE, R., SCHROTER, C. DI, KRASNIQI, F., BOTT, M., SCHMIDT, K. E., WANG, X., GROTJOHANN, I., HOLTON, J. M., BARENDT, T. R., NEUTZE, R., MARCHESINI, S., FROMME, R., SCHORB, S., RUPP, D., ADOLPH, M., GORKHOVER, T., ANDERSSON, I., HIRSEMANN, H., POTDEVIN, G., GRAAFSMA, H., NILSSON, B. und SPENCE, J. C.: *Femtosecond X-ray protein nanocrystallography*. *Nature*, 470(7332):73–77, 2011.
- [11] BOUTET, S., LOMB, L., WILLIAMS, G. J., BARENDT, T. R., AQUILA, A., DOAK, R. BR, WEIERSTALL, U., DEPONTE, D. P., STEINBRENER, J., SHOEMAN, R. L., MESSERSCHMIDT, M., BARTY, A., WHITE, T. A., KASSEMAYER, S., KIRIAN, R. A., SEIBERT, M. MA, MONTANEZ, P. A., KENNEY, C., HERBST, R., HART, P., PINES, J., HALLER, G., GRUNER, S. M., PHILIPP, H. T., TATE, M. W., HROMALIK, M., KOERNER, L. J., BAKEL, N. VAN, MORSE, J., GHONSALVES, W., ARNLUND, D., BOGAN, M. J., CALEMAN, C., FROMME, R., HAMPTON, C. Y., HUNTER, M. S., JOHANSSON, L. C., KATONA, G., KUPITZ, C., LIANG, M., MARTIN, A. V., NASS, K., REDECKE, L., STELLATO, F., TIMNEANU, N., WANG, D., ZATSEPIN, N. A., SCHAFFER, D., DEFEVER, J., NEUTZE, R., FROMME, P., SPENCE, J. C., CHAPMAN, H. N. und SCHLICHTING, I.: *High-Resolution Protein Structure Determination by Serial Femtosecond Crystallography*. *Science*, 337(6092):362–364, 2012.
- [12] SCHULTZ, T., ULLRICH, S., QUENNEVILLE, J., MARTINEZ, T. J., ZGIERSKI, M. Z. und STOLOW, A.: *Azobenzene photoisomerization: Two states and two relaxation pathways explain the violation of Kasha's rule*. *Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Events in Molecular Science*, Seiten 45–48, 2004.
- [13] WATSON, J. D. und CRICK, F. H.: *Molecular structure of nucleic acids - A structure for deoxyribose nucleic acid (Reprinted from Nature vol 171, pg 737, 1953)*. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, (462):3–5, 2007.
- [14] BROWN, R. D., GODFREY, P. D., MCNAUGHTON, D. und PIERLOT, A. P.: *Tautomers of Cytosine by Microwave Spectroscopy*. *Journal of the American Chemical Society*, 111(6):2308–2310, 1989.
- [15] BROWN, R. D., GODFREY, P. D., MCNAUGHTON, D. und PIERLOT, A. P.: *A Study of the Major Gas-Phase Tautomer of Adenine by Microwave Spectroscopy*. *Chemical Physics Letters*, 156(1):61–63, 1989.
- [16] BROWN, R. D., GODFREY, P. D., MCNAUGHTON, D. und PIERLOT, A. P.: *Microwave-Spectrum of the Major Gas-Phase Tautomer of Thymine*. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, (1):37–38, 1989.
- [17] PÉREZ, C., MUCKLE, M. T., ZALESKI, D. P., SEIFERT, N. A., TEMELSO, B., SHIELDS, G. C., KISIEL, Z. und PATE, B. H.: *Structures of Cage, Prism, and Book Isomers of Water Hexamer from Broadband Rotational Spectroscopy*. *Science*, 336(6083):897–901, 2012.

- [18] RAMAN, C. V.: *A change of wave-length in light scattering*. Nature, 121:619–619, 1928.
- [19] BISGAARD, C. Z., CLARKIN, O. J., WU, G. R., LEE, A. M., GESSNER, O., HAYDEN, C. C. und STOLOW, A.: *Time-Resolved Molecular Frame Dynamics of Fixed-in-Space CS₂ Molecules*. Science, 323(5920):1464–1468, 2009.
- [20] KOSMA, K., SCHRÖTER, C., SAMOYLOVA, E., HERTEL, I. V. und SCHULTZ, T.: *Excited-State Dynamics of Cytosine Tautomers*. Journal of the American Chemical Society, 131(46):16939–16943, 2009.
- [21] SAMOYLOVA, E., LIPPERT, H., ULLRICH, S., HERTEL, I. V., RADLOFF, W. und SCHULTZ, T.: *Dynamics of photoinduced processes in adenine and thymine base pairs*. Journal of the American Chemical Society, 127(6):1782–1786, 2005.
- [22] ASTON, J. G., SZASZ, G., WOOLLEY, H. W., BRICKWEDDE, F. und G.: *Thermodynamic Properties of Gaseous 1,3-Butadiene and the Normal Butenes above 25° C Equilibria in the System 1,3-Butadiene, n-Butenes, and n-Butane*. The Journal of Chemical Physics, 14(2):67–79, 1946.
- [23] BRANSDEN, B. H. und JOACHAIN, C. J.: *Physics of Atoms and Molecules*. Longman, 2. Auflage, 1984.
- [24] HAKEN, H. und WOLF, H. C.: *Atom- und Quantenphysik*. Springer, 8. Auflage, 2004.
- [25] HERTEL, I. V. und SCHULTZ, C. P.: *Atome, Moleküle und Optische Physik*, Band 1. Springer, Berlin, 1. Auflage, 2008.
- [26] BORN, M. und OPPENHEIMER, R.: *Zur Quantentheorie der Molekeln*. Annalen der Physik, 389(20):457–484, 1927.
- [27] RAMAN, C. V.: *The colour of the sea*. Nature, 108:367, 1921.
- [28] SMEKAL, A.: *Zur Quantentheorie der Dispersion*. Naturwissenschaften, 11(43):873–875, 1923.
- [29] RAMDAS, L. A.: *The scattering of light by gaseous mixtures at high pressures*. Physical Review, 28(5):1030–1033, 1926.
- [30] LANDSBERG, G. und MANDELSTAM, L.: *Eine neue Erscheinung bei der Lichtzerstreuung in Kristallen*. Naturwissenschaften, 16(28):557–558, 1928.
- [31] RAMAN, C. V.: *Nobel Lecture: The Molecular Scattering of Light*, 1930. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1930/raman-lecture.html.
- [32] HERZBERG, G.: *Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*, Band 2. D. Van Nostrand, 1960.
- [33] BENDTSEN, J.: *The rotational and rotation-vibrational Raman spectra of ¹⁴N₂, ¹⁴N¹⁵N and ¹⁵N₂*. Journal of Raman Spectroscopy, 2(2):133–145, 1974.
- [34] KUMMLI, D. S., FREY, H. M. und LEUTWYLER, S.: *Femtosecond degenerate four-wave mixing of carbon disulfide: High-accuracy rotational constants*. Journal of Chemical Physics, 124(14), 2006.

- [35] WESTERN, C. M.: *PGOPHER - a Program for Simulating Rotational Structure*, 2010. <http://pgopher.chm.bris.ac.uk>.
- [36] BRASSINGTON, N. J., EDWARDS, H. G., FARWELL, D. W., LONG, D. A. und MANSOUR, H. R.: *The pure rotational Raman spectrum of sulphur trioxide*. *Journal of Raman Spectroscopy*, 7(3):154–157, 1978.
- [37] WANG, S. C.: *On the Asymmetrical Top in Quantum Mechanics*. *Physical Review*, 34(2):243–252, 1929.
- [38] WEBER, A.: *High-resolution Raman Spectroscopy of Gases*. In: *Handbook of High-resolution Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
- [39] RAY, B. SA: *Über die Eigenwerte des asymmetrischen Kreisels*. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 78(1):74–91, 1932.
- [40] ROUZÉE, A., GUERIN, S., BOUDON, V., LAVOREL, B. und FAUCHER, O.: *Field-free one-dimensional alignment of ethylene molecule*. *Physical Review A*, 73(3):033418, 2006.
- [41] KAISER, W. und GARRETT, C. G.: *Two-Photon Excitation in $\text{CaF}_2: \text{Eu}^{2+}$* . *Physical Review Letters*, 7(6):229–231, 1961.
- [42] ECKHARDT, G., HELLWARTH, R. W., MCCLUNG, F. J., SCHWARZ, S. E., WEINER, D. und WOODBURY, E. J.: *Stimulated Raman Scattering From Organic Liquids*. *Physical Review Letters*, 9(11):455–457, 1962.
- [43] MAKER, P. D. und TERHUNE, R. W.: *Study of Optical Effects Due to an Induced Polarization Third Order in the Electric Field Strength*. *Physical Review*, 137(3A):A801–A818, 1965.
- [44] BEGLEY, R. F., HARVEY, A. B. und BYER, R. L.: *Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy*. *Applied Physics Letters*, 25(7):387–390, 1974.
- [45] LALLEMAND, P., SIMOVA, P. und BRET, G.: *Pressure-Induced Line Shift and Collisional Narrowing in Hydrogen Gas Determined by Stimulated Raman Emission*. *Physical Review Letters*, 17(25):1239–1241, 1966.
- [46] BOHR, N.: *On the Constitution of Atoms and Molecules*. *Philosophical Magazine*, 26(151):1–25, 1913.
- [47] BOHR, N.: *Nobel Lecture: The Structure of the Atom*, 1922. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1922/bohr-lecture.html.
- [48] SOMMERFELD, A.: *Zur Quantentheorie der Spektrallinien*. *Annalen Der Physik*, 51(17):1–94, 1916.
- [49] DUGUAY, M. A. und HANSEN, J. W.: *An Ultrafast Light Gate*. *Applied Physics Letters*, 15(6):192–194, 1969.
- [50] LIN, C. H., HERITAGE, J. P. und GUSTAFSON, T. K.: *Susceptibility Echos in Linear Molecular Gases*. *Applied Physics Letters*, 19(10):397–400, 1971.

- [51] ROST, J. M., GRIFFIN, J. C., FRIEDRICH, B. und HERSCHBACH, D. R.: *Pendular states and spectra of oriented linear molecules*. Physical Review Letters, 68(9):1299–1302, 1992.
- [52] HERITAGE, J. P., GUSTAFSON, T. K. und LIN, C. H.: *Observation of Coherent Transient Birefringence in CS₂ Vapor*. Physical Review Letters, 34(21):1299–1302, 1975.
- [53] FELKER, P. M., BASKIN, J. S. und ZEWEIL, A. H.: *Rephasing of collisionless molecular rotational coherence in large molecules*. The Journal of Physical Chemistry J. Phys. Chem., 90(5):724–728, 1986.
- [54] RIEHN, C.: *High-resolution pump-probe rotational coherence spectroscopy - rotational constants and structure of ground and electronically excited states of large molecular systems*. Chemical Physics, 283(1-2):297–329, 2002.
- [55] FRÖHLICH, U., ROTH, B., ANTONINI, P., LÄMMERZAHN, C., WICHT, A. und SCHILLER, S.: *Ultracold Trapped Molecules: Novel Systems for Tests of the Time-Independence of the Electron-to-Proton Mass Ratio*. Lecture Notes in Physics, 648:297–307, 2004.
- [56] MORGEN, M., PRICE, W., HUNZIKER, L., LUDOWISE, P., BLACKWELL, M. und CHEN, Y.: *Femtosecond Raman-induced polarization spectroscopy studies of rotational coherence in O₂, N₂ and CO₂*. Chemical Physics Letters, 209(1-2):1–9, 1993.
- [57] HARDE, H. und GRISCHKOWSKY, D.: *Coherent transients excited by subpicosecond pulses of terahertz radiation*. J. Opt. Soc. Am. B Journal of the Optical Society of America B, 8(8):1642–1651, 1991.
- [58] HATHERLY, P. A., FRASINSKI, L. J., CODLING, K., LANGLEY, A. J und SHAIKH, W.: *The angular distribution of atomic ions following the multiphoton ionisation of carbon monoxide*. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 23(13):L291, 1990.
- [59] STRICKLAND, D. T., BEAUDOIN, Y., DIETRICH, P. und CORKUM, P. B.: *Optical studies of inertially confined molecular iodine ions*. Physical Review Letters, 68(18):2755–2758, 1992.
- [60] NORMAND, D., LOMPRES, L. A. und CORNAGGIA, C.: *Laser-Induced Molecular Alignment Probed by a Double-Pulse Experiment*. Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics, 25(20):L497–L503, 1992.
- [61] AUBANEL, E. E. und BANDRAUK, A. D.: *Orbital alignment and electron control in photodissociation products by two-color laser interference*. Chemical Physics Letters, 229(1-2):169–174, 1994.
- [62] FRIEDRICH, B. und HERSCHBACH, D.: *Alignment and Trapping of Molecules in Intense Laser Fields*. Physical Review Letters, 74(23):4623–4626, 1995.
- [63] NUMICO, R., KELLER, A. und ATABEK, O.: *Laser-induced molecular alignment in dissociation dynamics*. Physical Review A, 52(2):1298–1309, 1995.
- [64] SEIDEMAN, T.: *Rotational excitation and molecular alignment in intense laser fields*. The Journal of Chemical Physics, 103(18):7887–7896, 1995.

- [65] KIM, W. und FELKER, P. M.: *Spectroscopy of pendular states in optical-field-aligned species*. The Journal of Chemical Physics, 104(3):1147–1150, 1996.
- [66] VRAKING, M. J. und STOLTE, S.: *Coherent control of molecular orientation*. Chemical Physics Letters, 271(4-6):209–215, 1997.
- [67] SEIDEMAN, T.: *Revival Structure of Aligned Rotational Wave Packets*. Physical Review Letters, 83(24):4971–4974, 1999.
- [68] HERTZ, E., FAUCHER, O., LAVOREL, B. und CHAUX, R.: *Controlling molecular alignment rephasing through interference of Raman-induced rotational coherence*. The Journal of Chemical Physics, 113(15):6132–6138, 2000.
- [69] ROSCA-PRUNA, F. und VRAKING, M. J.: *Experimental Observation of Revival Structures in Picosecond Laser-Induced Alignment of I_2* . Physical Review Letters, 87(15):153902, 2001.
- [70] POULSEN, M. D., BISGAARD, C. Z., STAPELFELDT, H. und SEIDEMAN, T.: *Nonadiabatic Alignment of Asymmetric Top Molecules: Field-Free Alignment of Iodobenzene*. 91(4), 2003.
- [71] POULSEN, M. D., PÉRONNE, E., STAPELFELDT, H., BISGAARD, C. Z., VIFTRUP, S. S., HAMILTON, E. und SEIDEMAN, T.: *Nonadiabatic alignment of asymmetric top molecules: Rotational revivals*. Journal of Chemical Physics, 121:783–791, 2004.
- [72] HAMILTON, E., SEIDEMAN, T., EJDROP, T., POULSEN, M. D., BISGAARD, C. Z., VIFTRUP, S. S. und STAPELFELDT, H.: *Alignment of symmetric top molecules by short laser pulses*. Physical Review A, 72(4), 2005.
- [73] BISGAARD, C. Z., POULSEN, M. D., PÉRONNE, E., VIFTRUP, S. S. und STAPELFELDT, H.: *Observation of Enhanced Field-Free Molecular Alignment by Two Laser Pulses*. Physical Review Letters, 92(17):173004, 2004.
- [74] SALOMON, J., DION, C. M. und TURINICI, G.: *Optimal molecular alignment and orientation through rotational ladder climbing*. The Journal of Chemical Physics, 123(14):144310, 2005.
- [75] HERTZ, E., ROUZÉE, A., GUERIN, S., LAVOREL, B. und FAUCHER, O.: *Optimization of field-free molecular alignment by phase-shaped laser pulses*. Physical Review A, 75(3):031403, 2007.
- [76] WU, J. und ZENG, H.: *Field-free molecular orientation control by two ultrashort dual-color laser pulses*. Physical Review A, 81(5):053401, 2010.
- [77] STAPELFELDT, H.: *Laser aligned molecules: Applications in physics and chemistry*. Physica Scripta, T110:132–136, 2004.
- [78] LORIOT, V., HERTZ, E., LAVOREL, B. und FAUCHER, O.: *Field-free molecular alignment for measuring ionization probability*. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 41(1):015604, 2008.

- [79] ROUZÉE, A.: *Alignement Uni et Tridimensionnel de Molécules par Impulsion Laser Femtoseconde*. Doktorarbeit, Université de Bourgogne, 2005.
- [80] SPANNER, M.: *Field-free alignment and strong field control of molecular rotors*. Doktorarbeit, University of Waterloo, 2004.
- [81] ZARE, R. N.: *Angular Momentum - Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics*. John Wiley & Sons, Inc., 1988.
- [82] SCHUTTE, C. J.: *Angular Momentum and Euler Angle Conventions in Molecular Spectroscopy*. Applied Spectroscopy Reviews, 20(3-4):347–371, 1984.
- [83] OHSHIMA, Y. und HASEGAWA, H.: *Coherent rotational excitation by intense nonresonant laser fields*. International Reviews in Physical Chemistry, 29(4):619–663, 2010.
- [84] BUCKINGHAM, A. D.: *Permanent and Induced Molecular Moments and Long-Range Intermolecular Forces*. In: *Advances in Chemical Physics*, Seiten 107–142. John Wiley & Sons, Inc., 1967.
- [85] SHAFFER, W. H. und LOUCK, J. D.: *Operational procedure for the determination of the matrix elements of the direction cosines for a rigid symmetrical rotator*. Journal of Molecular Spectroscopy, 3(1-6):123–131, 1959.
- [86] KUMARAPPAN, V., BISGAARD, C. Z., VIFTRUP, S. S., HOLMEGAARD, L. und STAPELFELDT, H.: *Role of rotational temperature in adiabatic molecular alignment*. The Journal of Chemical Physics, 125(19):194309, 2006.
- [87] KUMARAPPAN, V., VIFTRUP, S. S., HOLMEGAARD, L., BISGAARD, C. Z. und STAPELFELDT, H.: *Aligning molecules with long or short laser pulses*. Physica Scripta, 76(3):C63, 2007.
- [88] HAGENA, O. F. und OBERT, W.: *Cluster Formation in Expanding Supersonic Jets - Effect of Pressure, Temperature, Nozzle Size, and Test Gas*. Journal of Chemical Physics, 56(5):1793, 1972.
- [89] HAGENA, O. F.: *Nucleation and Growth of Clusters in Expanding Nozzle Flows*. Surface Science, 106(1-3):101–116, 1981.
- [90] HABERLAND, H.: *Cluster*. In: BERGMANN/SCHAEFER (Herausgeber): *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Band 5. 1992.
- [91] TOMIC, K., TATCHEN, J. und MARIAN, C. M.: *Quantum chemical investigation of the electronic spectra of the keto, enol, and keto-imine tautomers of cytosine*. Journal of Physical Chemistry A, 109(37):8410–8418, 2005.
- [92] MERCHAN, M. und SERRANO-ANDRES, L.: *Ultrafast internal conversion of excited cytosine via the lowest pi-pi* electronic singlet state*. Journal of the American Chemical Society, 125(27):8108–8109, 2003.
- [93] MERCHAN, M., GONZALEZ-LUQUE, R., CLIMENT, T., SERRANO-ANDRES, L., RODRIGUEZ, E., REGUERO, M. und PELAEZ, D.: *Unified model for the ultrafast decay of pyrimidine nucleobases*. Journal of Physical Chemistry B, 110(51):26471–26476, 2006.

- [94] BLANCAFORT, L. und MIGANI, A.: *Modeling thymine photodimerizations in DNA: Mechanism and correlation diagrams*. Journal of the American Chemical Society, 129(47):14540, 2007.
- [95] MERCHAN, M., SERRANO-ANDRES, L., ROBB, M. A. und BLANCAFORT, L.: *Triplet-state formation along the ultrafast decay of excited singlet cytosine*. Journal of the American Chemical Society, 127(6):1820–1825, 2005.
- [96] PODOLYAN, Y., GORB, L. und LESZCZYNSKI, J.: *Ab initio study of the prototropic tautomerism of cytosine and guanine and their contribution to spontaneous point mutations*. International Journal of Molecular Sciences, 4(7):410–421, 2003.
- [97] MAZZUEA, D., MARINO, T., RUSSO, N. und TOSCANO, M.: *A theoretical study on tautomerization processes of dehydrated and monohydrated cytosine*. Journal of Molecular Structure-Theochem, 811(1-3):161–167, 2007.
- [98] FOGARASI, G.: *Water-mediated tautomerization of cytosine to the rare imino form: An ab initio dynamics study*. Chemical Physics, 349(1-3):204–209, 2008.
- [99] DIAN, B. C., BROWN, G. G., DOUGLASS, K. O., REES, F. S., JOHNS, J. E., NAIR, P., SUENRAM, R. D. und PATE, B. H.: *Conformational isomerization kinetics of pent-1-en-4-yne with $3,330\text{ cm}^{-1}$ of internal energy measured by dynamic rotational spectroscopy*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 105(35):12696–12700, 2008.
- [100] FANG, W., GONG, L., ZHANG, Q., SHAN, X., LIU, F., WANG, Z. und SHENG, L.: *Dissociative photoionization of 1,3-butadiene: Experimental and theoretical insights*. The Journal of Chemical Physics, 134(17):174306, 2011.
- [101] LIU, H. T., MÜLLER, J. P., BEUTLER, M., GHOTBI, M., NOACK, F., RADLOFF, W., ZHAVORONKOV, N., SCHULZ, C. P. und HERTEL, I. V.: *Ultrafast photo-excitation dynamics in isolated, neutral water clusters*. The Journal of Chemical Physics, 134(9):094305, 2011.
- [102] GADOR, N., SAMOYLOVA, E., SMITH, V. R., STOLOW, A., RAYNER, D. M., RADLOFF, W. G., HERTEL, I. V. und SCHULTZ, T.: *Electronic structure of adenine and thymine base pairs studied by femtosecond electron-ion coincidence spectroscopy*. Journal of Physical Chemistry A, 111(46):11743–11749, 2007.
- [103] SAMOYLOVA, E., SCHULTZ, T., HERTEL, I. V. und RADLOFF, W.: *Analysis of ultrafast relaxation in photoexcited DNA base pairs of adenine and thymine*. Chemical Physics, 347(1-3):376–382, 2008.
- [104] SPONER, J., LESZCZYNSKI, J. und HOBZA, P.: *Structures and energies of hydrogen-bonded DNA base pairs. A nonempirical study with inclusion of electron correlation*. Journal of Physical Chemistry, 100(5):1965–1974, 1996.
- [105] BRUNNÉE, C.: *The ideal mass analyzer: Fact or fiction?* International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 76(2):125–237, 1987.

- [106] YATES, J. R., COCIORVA, D., LIAO, L. und ZABROUSKOV, V.: *Performance of a Linear Ion Trap-Orbitrap Hybrid for Peptide Analysis*. Analytical Chemistry Anal. Chem., 78(2):493–500, 2005.
- [107] WILEY, W. C. und MCLAREN, I. H.: *Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution*. Review of Scientific Instruments, 26(12):1150–1157, 1955.
- [108] KRUIT, P., VANDERWIEL, M. J. und READ, F. H.: *2-Pi Electron Spectrometer for Multi-Photon Ionization Studies*. Aip Conference Proceedings, (90):390–394, 1982.
- [109] STERT, V., RADLOFF, W., SCHULZ, C. P. und HERTEL, I. V.: *Ultrafast photoelectron spectroscopy: Femtosecond pump-probe coincidence detection of ammonia cluster ions and electrons*. European Physical Journal D, 5(1):97–106, 1999.
- [110] RADLOFF, W.: *Laser in Wissenschaft und Technik*. Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, 2010.
- [111] CHIN, C. TI, LANCEE, C., BORSBOOM, J., MASTIK, F., FRIJLINK, M. E., JONG, N. DE, VERSLUIS, M. und LOHSE, D.: *Brandaris 128: A digital 25 million frames per second camera with 128 highly sensitive frames*. Review of Scientific Instruments, 74(12):5026–5034, 2003.
- [112] KAFALAS, P., MASTERS, J. I. und MURRAY, E. M.: *Photosensitive Liquid used as a Nondestructive Passive Q-Switch in a Ruby Laser*. Journal of Applied Physics, 35(8):2349–2350, 1964.
- [113] IPPEN, E. P., SHANK, C. V. und DIENES, A.: *Passive mode locking of the cw dye laser*. Applied Physics Letters, 21(8):348–350, 1972.
- [114] FORK, R. L., GREENE, B. I. und SHANK, C. V.: *Generation of optical pulses shorter than 0.1 psec by colliding pulse mode locking*. Applied Physics Letters, 38(9):671–672, 1981.
- [115] LEWENSTEIN, M., BALCOU, P., IVANOV, M. YU, L’HUILIER, A. und CORKUM, P. B.: *Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields*. Physical Review A, 49(3):2117–2132, 1994.
- [116] ZHAO, K., ZHANG, Q., CHINI, M., WU, Y., WANG, X. und CHANG, Z.: *Tailoring a 67 attosecond pulse through advantageous phase-mismatch*. Optical Letters, Doc. ID 169268 (posted 13 August 2012, in press), 2012.
- [117] MAURITSSON, J., JOHNSSON, P., MANSTEN, E., SWOBODA, M., RUCHON, T., L’HUILIER, A. und SCHAFFER, K. J.: *Coherent Electron Scattering Captured by an Attosecond Quantum Stroboscope*. Physical Review Letters, 100(7):073003, 2008.
- [118] ZEWAHL, A. H.: *Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond*. The Journal of Physical Chemistry A, 104(24):5660–5694, 2000.
- [119] PRZYSTAWIK, A., KICKERMANN, A., AL-SHEMMARY, A., DÜSTERER, S., ELLIS, A. M., HAEFTEN, K. VON, HARMAND, M., RAMAKRISHNA, S., REDLIN, H., SCHROEDTER, L., SCHULZ, M., SEIDEMAN, T., STOJANOVIC, N., SZEKELY, J., TAVELLA, F., TOLEIKIS,

- S. und LAARMANN, T.: *Generation of the simplest rotational wave packet in a diatomic molecule: Tracing a two-level superposition in the time domain*. *Physical Review A*, 85(5):052503, 2012.
- [120] SPONER, J., LESZCZYNSKI, J., VETTERL, V. und HOBZA, P.: *Base stacking and hydrogen bonding in protonated cytosine dimer: The role of molecular ion-dipole and induction interactions*. *Journal of Biomolecular Structure & Dynamics*, 13(4):695–706, 1996.
- [121] EVEN, U., JORTNER, J., NOY, D., LAVIE, N. und COSSART-MAGOS, C.: *Cooling of large molecules below 1 K and He clusters formation*. *The Journal of Chemical Physics*, 112(18):8068–8071, 2000.
- [122] MAGUIRE, L. P., SZILAGYI, S. und SCHOLTEN, R. E.: *High performance laser shutter using a hard disk drive voice-coil actuator*. *Review of Scientific Instruments*, 75(9):3077–3079, 2004.
- [123] HEMLEY, R. J., LEOPOLD, D. G., ROEBBER, J. L. und VAIDA, V.: *The direct ultraviolet absorption spectrum of the ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1B_2 ({}^1\Sigma_u^+)$ transition of jet-cooled CS_2* . *The Journal of Chemical Physics*, 79(11):5219–5227, 1983.
- [124] FARMANARA, P., STERT, V. und RADLOFF, W.: *Ultrafast predissociation and coherent phenomena in CS_2 excited by femtosecond laser pulses at 194–207 nm*. *The Journal of Chemical Physics*, 111(12):5338–5343, 1999.
- [125] TOWNSEND, D., SATZGER, H., EJDRUP, T., LEE, A. M., STAPELFELDT, H. und STOLOW, A.: *${}^1B_2 ({}^1\Sigma_u^+)$ excited state decay dynamics in CS_2* . *The Journal of Chemical Physics*, 125(23):234302–10, 2006.
- [126] YANG, S. C., FREEDMAN, A., KAWASAKI, M. und BERSOHN, R.: *Energy distribution of the fragments produced by photodissociation of CS_2 at 193 nm*. *The Journal of Chemical Physics*, 72(7):4058–4062, 1980.
- [127] BUTLER, J. E., DROZDOSKI, W. S. und McDONALD, J. R.: *193 nm Laser dissociation of CS_2 : prompt emission from CS and internal energy distribution of $CS(X{}^1\Sigma^+)$* . *Chemical Physics*, 50(3):413–421, 1980.
- [128] NIST: *NIST Chemistry WebBook*, Band 69 der Reihe *NIST Standard Reference Database*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 2010.
- [129] KOUDOUMAS, E., DE NALDA, R., FOTAKIS, C. und COURIS, S.: *Multiphoton Ionization and Fragmentation of CS_2 Under Intense Short Pulse Laser Radiation*. *Laser Chemistry*, 18(3):129–142, 1999.
- [130] DOOLEY, P. W., LITVINYUK, I. V., LEE, K. F., RAYNER, D. M., SPANNER, M., VILLENEUVE, D. M. und CORKUM, P. B.: *Direct imaging of rotational wave-packet dynamics of diatomic molecules*. *Physical Review A*, 68(2):023406, 2003.
- [131] WALKER, W. J. und WEBER, A.: *The pure rotational Raman spectrum of CS_2 in the ground and $01{}^1_0$ vibrational states*. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 39(1):57–64, 1971.

- [132] AHONEN, T., ALANKO, S., HORNE MAN, V. M., KOIVUSAARI, M., PASO, R., TOLONEN, A. M. und ANTTILA, R.: *A Long Path Cell for the Fourier Spectrometer Bruker IFS 120 HR: Application to the Weak $\nu_1 + \nu_2$ and $3\nu_2$ Bands of Carbon Disulfide*. Journal of Molecular Spectroscopy, 181(2):279–286, 1997.
- [133] SCHRÖTER, C., KOSMA, K. und SCHULTZ, T.: *CRASY: Mass- or Electron-Correlated Rotational Alignment Spectroscopy*. Science, 333(6045):1011–1015, 2011.
- [134] HORNE MAN, V. M., ANTTILA, R., ALANKO, S. und PIETILA, J.: *Transferring calibration from CO_2 laser lines to far infrared water lines with the aid of the $\nu(2)$ band of OCS and the $\nu(2)$, $\nu(1)-\nu(2)$, and $\nu(1)+\nu(2)$ bands of $(\text{CS}_2)\text{-C-13}$: Molecular constants of $(\text{CS}_2)\text{-C-13}$* . Journal of Molecular Spectroscopy, 234(2):238–254, 2005.
- [135] CHENG, C. LI, HARDWICK, J. L. und DYKE, T. R.: *High-Resolution Vibration-Rotation Spectroscopy of $^{12}\text{C}^{34}\text{S}_2$ and $^{13}\text{C}^{34}\text{S}_2$ at 400 cm^{-1}* . Journal of Molecular Spectroscopy, 179(2):205–218, 1996.
- [136] BLANCHET, V., ZGIERSKI, M. Z. und STOLOW, A.: *Electronic continua in time-resolved photoelectron spectroscopy. I. Complementary ionization correlations*. Journal of Chemical Physics, 114(3):1194–1205, 2001.
- [137] SCHMITT, M., LOCHBRUNNER, S., SHAFFER, J. P., LARSEN, J. J., ZGIERSKI, M. Z. und STOLOW, A.: *Electronic continua in time-resolved photoelectron spectroscopy. II. Corresponding ionization correlations*. The Journal of Chemical Physics, 114(3):1206–1213, 2001.
- [138] STOLOW, A., BRAGG, A. E. und NEUMARK, D. M.: *Femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy*. Chemical Reviews, 104(4):1719–1757, 2004.
- [139] LEOPOLD, D. G., PENDLEY, R. D., ROEBBER, J. L., HEMLEY, R. J. und VAIDA, V.: *Direct absorption spectroscopy of jet-cooled polyenes. II. The $1^1B_u^+ \leftarrow 1^1A_g^-$ transitions of butadienes and hexatrienes*. The Journal of Chemical Physics, 81(10):4218–4229, 1984.
- [140] HILLS, G. W. und JONES, W. JE: *Raman spectra of asymmetric top molecules. Part 1. -The pure rotational spectrum of ethylene*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 71:812–826, 1975.
- [141] ZANDEE, L. und BERNSTEIN, R. B.: *Resonance-enhanced multiphoton ionization and fragmentation of molecular beams: NO, I_2 , benzene, and butadiene*. The Journal of Chemical Physics, 71(3):1359–1371, 1979.
- [142] COLE, A. R., MOHAY, G. M. und OSBORNE, G. A.: *Rotational fine structure of an infra-red of butadiene and the length of the central C-C bond*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 23(4):909–920, 1967.
- [143] ASSENMACHER, F., GUTMANN, M., HOHLNEICHER, G., STERT, V. und RADLOFF, W.: *Ultrafast dynamics of the 1^1B_u -state of 1,3-butadiene after excitation at 204 nm*. Physical Chemistry Chemical Physics Phys. Chem. Chem. Phys., 3(15):2981–2982, 2001.

- [144] HANF, A., VOLPP, H. R., SHARMA, P., MITTAL, J. P. und VATSA, R. K.: *Ultraviolet photochemistry of buta-1,3- and buta-1,2-dienes: Laser spectroscopic absolute hydrogen atom quantum yield and translational energy distribution measurements*. The Journal of Chemical Physics, 133(2):024308, 2010.
- [145] FUSS, W., SCHMID, W. E. und TRUSHIN, S. A.: *Ultrafast electronic relaxation of s-trans-butadiene*. Chemical Physics Letters, 342:91–98, 2001.
- [146] DANNACHER, J., FLAMME, J. PA, STADELMANN, J. PI und VOGT, J.: *Unimolecular fragmentations of internal energy selected 1,3-butadiene cations*. Chemical Physics, 51:189–195, 1980.
- [147] CRAIG, N. C. und SAMS, R. L.: *An Investigation of the Rotamers of Butadiene by High-Resolution Infrared Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry A J. Phys. Chem. A, 112(49):12637–12646, 2008.
- [148] MAROULIS, G., MAKRIS, C., HOHM, U. und WACHSMUTH, U.: *Determination of the Complete Polarizability Tensor of 1,3-Butadiene by Combination of Refractive Index and Light Scattering Measurements and Accurate Quantum Chemical ab Initio Calculations*. The Journal of Physical Chemistry A J. Phys. Chem. A, 103(22):4359–4367, 1999.
- [149] CRAIG, N. C., HANSON, K. A., PIERCE, R. W., SAYLOR, S. D. und SAMS, R. L.: *Rotational analysis of bands in the high-resolution infrared spectra of the three species of butadiene-1,4-d₂; refinement of the assignments of the vibrational fundamentals*. Journal of Molecular Spectroscopy Special Issue Dedicated to Dr. Jon T. Hougen on the Occasion of His 68th Birthday, 228(2):401–413, 2004.
- [150] CRAIG, N. C., DAVIS, J. L., HANSON, K. A., MOORE, M. C., WEIDENBAUM, K. J. und LOCK, M.: *Analysis of the rotational structure in bands in the high-resolution infrared spectra of butadiene and butadiene-2,3-d₂: refinement in assignments of fundamentals*. Journal of Molecular Structure Winnewisser Special Issue, 695(0):59–69, 2004.
- [151] CRAIG, N. C., MOORE, M. C., PATCHEN, A. K. und SAMS, R. L.: *Analysis of rotational structure in the high-resolution infrared spectrum and assignment of vibrational fundamentals of butadiene-2,3-¹³C₂*. Journal of Molecular Spectroscopy, 235(2):181–189, 2006.
- [152] DEYERL, H. JU, FISCHER, I. und CHEN, P.: *Photodissociation dynamics of the allyl radical*. The Journal of Chemical Physics, 110(3):1450–1462, 1999.
- [153] BROWN, G. G., DIAN, B. C., DOUGLASS, K. O., GEYER, S. M., SHIPMAN, S. T. und PATE, B. H.: *A broadband Fourier transform microwave spectrometer based on chirped pulse excitation*. Review of Scientific Instruments, 79(5):053103, 2008.
- [154] MAMYRIN, B. A.: *Time-of-flight mass spectrometry (concepts, achievements, and prospects)*. International Journal of Mass Spectrometry, 206(3):251–266, 2001.
- [155] NEILL, J. L., DOUGLASS, K. O., PATE, B. H. und PRATT, D. W.: *Next generation techniques in the high resolution spectroscopy of biologically relevant molecules*. Physical Chemistry Chemical Physics Phys. Chem. Chem. Phys., 13(16):7253–7262, 2011.

- [156] KRAITCHMAN, J.: *Determination of Molecular Structure from Microwave Spectroscopic Data*. American Journal of Physics, 21(1):17–24, 1953.
- [157] CHUTJIAN, A.: *Determination of structure by isotopic substitution in molecules with symmetrically equivalent atoms*. Journal of Molecular Spectroscopy, 14(1-4):361–370, 1964.
- [158] FELLER, D. und CRAIG, N. C.: *High Level ab Initio Energies and Structures for the Rotamers of 1,3-Butadiene*. The Journal of Physical Chemistry A J. Phys. Chem. A, 113(8):1601–1607, 2009.
- [159] PATE, B. H.: *Taking the Pulse of Molecular Rotational Spectroscopy*. Science, 333(6045):947–948, 2011.
- [160] CHEUNG, A. C., RANK, D. M., TOWNES, C. H., THORNTON, D. D. und WELCH, W. J.: *Detection of NH₃ Molecules in the Interstellar Medium by Their Microwave Emission*. Physical Review Letters, 21(25):1701–1705, 1968.
- [161] CHEUNG, A. C., RANK, D. M., TOWNES, C. H., THORNTON, D. D. und WELCH, W. J.: *Detection of Water in Interstellar Regions by its Microwave Radiation*. 221(5181):626–628, 1969.
- [162] WENTRUP, C.: *From Reactive Intermediates to Stable Compounds*. Science, 295(5561):1846–1847, 2002.
- [163] NÖLLER, B., MARGRAF, M., SCHRÖTER, C., SCHULTZ, T. und FISCHER, I.: *Excited-state lifetime of propadienylidene, 1-C₃H₂*. Physical Chemistry Chemical Physics, 11(26):5353–5357, 2009.
- [164] MARGRAF, M., NÖLLER, B., SCHRÖTER, C., SCHULTZ, T. und FISCHER, I.: *Time- and frequency-resolved photoionization of the C₂A₂ state of the benzyl radical, C₇H₇*. The Journal of Chemical Physics, 133(7):074304, 2010.
- [165] DAVID, O., DEDONDER-LARDEUX, C. und JOUVET, C.: *Is there an Excited State Proton Transfer in phenol (or 1-naphthol)-ammonia clusters? Hydrogen Detachment and Transfer to Solvent: A key for non-radiative processes in clusters*. International Reviews in Physical Chemistry, 21(3):499–523, 2002.
- [166] SAMOYLOVA, E., RADLOFF, W., RITZE, H. H. und SCHULTZ, T.: *Observation of Proton Transfer in 2-Aminopyridine Dimer by Electron and Mass Spectroscopy*. Journal of Physical Chemistry A, 113(29):8195–8201, 2009.
- [167] BOGUSLAVSKIY, A. E., MIKOSCH, J., GIJSBERTSEN, A., SPANNER, M., PATCHKOVSKII, S., GADOR, N., VRAKING, M. J. und STOLOW, A.: *The Multielectron Ionization Dynamics Underlying Attosecond Strong-Field Spectroscopies*. Science, 335(6074):1336–1340, 2012.
- [168] SVENDSEN, A., LORENZ, U. J., BOYARKIN, O. V. und RIZZO, T. R.: *A new tandem mass spectrometer for photofragment spectroscopy of cold, gas-phase molecular ions*. Review of Scientific Instruments, 81(7):073107, 2010.

- [169] ALDEN, R. G., JOHNSON, E., NAGARAJAN, V., PARSON, W. W., LAW, C. J. und COGDELL, R. G.: *Calculations of Spectroscopic Properties of the LH2 Bacteriochlorophyll - Protein Antenna Complex from Rhodospseudomonas acidophila*. The Journal of Physical Chemistry B J. Phys. Chem. B, 101(23):4667–4680, 1997.
- [170] TAMBORENEA, P. I. und METIU, H.: *Coherent control of multisubband wavepackets with terahertz (THz) pulses*. The Journal of Chemical Physics, 110(18):9202–9213, 1999.
- [171] WARMUTH, C., TORTSCHANOFF, A., MILOTA, F., LEIBSCHER, M., SHAPIRO, M., PRIOR, Y., AVERBUKH, I. SH, SCHLEICH, W., JAKUBETZ, W. und KAUFFMANN, H. F.: *Molecular quantum dynamics in a thermal system: Fractional wave packet revivals probed by random-phase fluorescence interferometry*. The Journal of Chemical Physics, 114(22):9901–9910, 2001.
- [172] KÖHLER, R., TREDICUCCI, A. ANDRO, BELTRAM, F., BEERE, H. E., LINFIELD, E. H., DAVIES, A. GI, RITCHIE, D. A., IOTTI, R. C. und ROSSI, F.: *Terahertz semiconductor-heterostructure laser*. 417(6885):156–159, 2002.
- [173] REIMANN, K.: *Table-top sources of ultrashort THz pulses*. Reports on Progress in Physics, 70(10):1597, 2007.
- [174] HU, Q., NOLL, R. J., LI, H., MAKAROV, A. ANDER, HARDMAN, M. und GRAHAM COOKS, R.: *The Orbitrap: a new mass spectrometer*. Journal of Mass Spectrometry, 40(4):430–443, 2005.
- [175] CHAPMAN, H. N., BARTY, A., BOGAN, M. J., BOUTET, S., FRANK, M., HAU-RIEGE, S. P., MARCHESINI, S., WOODS, B. W., BAJT, S., BENNER, W. HE, LONDON, R. A., PLONJES, E., KUHLMANN, M., TREUSCH, R., DUSTERER, S., TSCHENTSCHER, T., SCHNEIDER, J. R., SPILLER, E., MOLLER, T., BOSTEDT, C., HOENER, M., SHAPIRO, D. A., HODGSON, K. O., SPOEL, D. VAN DER, BURMEISTER, F., BERGH, M., CALEMAN, C., HULDT, G., SEIBERT, M. MA, MAIA, F. R., LEE, R. W., SZOKE, A., TIMNEANU, N. und HAJDU, J.: *Femtosecond diffractive imaging with a soft-X-ray free-electron laser*. 2(12):839–843, 2006.
- [176] WÖRNER, M., ZAMPONI, F., ANSARI, Z., DREYER, J., FREYER, B., PREMONT-SCHWARZ, M. und ELSAESSER, T.: *Concerted electron and proton transfer in ionic crystals mapped by femtosecond x-ray powder diffraction*. The Journal of Chemical Physics, 133(6):064509, 2010.
- [177] OUDHEUSDEN, T. VAN, JONG, E. F. DE, GEER, S. B. VAN DER, ROOT, W. P. 'T, LUITEN, O. J. und SIWICK, B. J.: *Electron source concept for single-shot sub-100 fs electron diffraction in the 100 keV range*. Journal of Applied Physics, 102(9):093501, 2007.
- [178] GAHLMANN, A., TAE PARK, S. und ZEWAİL, A. H.: *Ultrashort electron pulses for diffraction, crystallography and microscopy: theoretical and experimental resolutions*. Physical Chemistry Chemical Physics Phys. Chem. Chem. Phys., 10(20):2894–2909, 2008.

Danksagung

An dieser Stelle sei den Personen gedankt, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen und mich während meiner Zeit am Max-Born-Institut unterstützt haben:

- An erster Stelle sei ein herzlicher Dank an Prof. Dr. Ingolf Volker Hertel entrichtet, der die Dissertation am Max-Born-Institut ermöglichte. Ihm sei auch für das Vertrauen gedankt, welches unser kleinen Projektgruppe selbstständiges und kontinuierliches Arbeiten möglich machte.
- Prof. Dr. Marc J.J. Vrakking, dem Nachfolger von Prof. Dr. Ingolf Volker Hertel sei herzlichst für detaillierte Korrekturen und hilfreiche Anmerkungen zur Dissertation gedankt.
- Der größte Dank gebührt Dr. Thomas Schultz, meinem Betreuer auf dem Projekt der korrelierten Rotationsausrichtungsspektroskopie. Ihm sei für das Vertrauen gedankt, dass er mir in den vier Jahren meiner Doktorarbeit entgegen brachte. Gedankt sei ihm für seine zahlreichen Hilfestellungen nicht nur zu Beginn der Dissertation, die einen raschen Einstieg in die experimentelle Femtosekundenspektroskopie von biologischen Molekülen und Clustern ermöglichten. Bereits nach wenigen Wochen konnte ich so eine Kooperation mit der Universität Würzburg in einem der Laserapplikationslabore des Max-Born-Instituts mitbetreuen. Innerhalb eines Jahres zwang mich die Beschäftigung mit seinen LabView-Programmen und zahlreichen Unterroutinen dazu, zu einem Spezialisten in der LabView-Programmierung heranzureifen, auch dafür sei ihm gedankt. So konnten zunächst die Messungen und Auswertungen zur Photochemie von Cytosin durchgeführt werden, bevor es zum eigentlichen Einstieg in die korrelierte Rotationsausrichtungsspektroskopie kam. Ihm als Ideengeber des CRASY-Projektes sei auch für seine abfärbende Motivation für das Vorhaben gedankt, welche mich erst dazu veranlasst hat, die Stelle am Max-Born-Institut anzutreten. Die kontinuierliche Automatisierung des Projektes ermöglichte es zudem, ein grundlegendes Verständnis für Elektronik zu entwickeln. Für die aktive und passive Unterstützung am Lötplatz sei ihm erneut gedankt. Ein weiterer Dank gebührt ihm aufgrund seiner unzulässigen Arbeitszeiten, die mir mitunter auch nach Mitternacht noch freundliche Gesellschaft ermöglichten. Ihm ist für vieles mehr zu danken, besonders aber auch für die akribische Korrektur meiner Niederschrift.
- Danken will ich an dieser Stelle auch Christian Neidel, der mich seit dem Studium an der Freien Universität Berlin, wenn auch mit kurzen Unterbrechungen, beruflich begleitet. Es ist stets ein Vergnügen gewesen, im Laufe der Dissertation neben Thomas einen weiteren Freund als Kollegen zu haben. Selbst wenn die Forschungsprojekte stets unterschiedlich waren, führten uns aktuelle Problemstellungen in unseren Projekten zur gemeinsamen

Problemlösung zusammen. Ein Großteil meiner Forschungszeit waren er und Thomas Schultz die Personen, die mehr Zeit mit mir verbringen durften, als meine Familie und anderen Freunde.

- Für die erfolgreiche Zusammenarbeit nicht nur bei den Cytosin-Messungen und der harmonische Zeit im Labor sei Dr. Kyriaki Kosma gedankt. Die langen Messungen zu Zeiten, zu denen normale Angestellte längst Feierabend haben, wurden mit Musik und Gesellschaft zu einem angenehmen Messerlebnis.
- Ein herzliches Dankeschön gebührt Dr. Frank Noack und Gabi Mügge für den Support im Multicolor-Labor. Dieser Support ermöglichte erst die erfolgreichen CRASY-Messungen an dem bereitgestellten Multicolor 1 Lasersystem und die letztendlich erfolgreiche Publikation der Daten.
- Gedankt sei der ganzen Abteilung A2 des Max-Born-Instituts für die angenehme Zusammenarbeit in all den Jahren. Hier sind besonders Helga Gromilovich und Andreas Hentschel, aber auch Hans-Hermann Ritze und Claus Peter Schulz hervorzuheben, die mich die längste Zeit in der Arbeitsgruppe begleitet haben.
- Vielen Dank auch an meine Bürokollegen Sascha Birkner, Axel Hundertmark, Martin Eckstein und Martin Floegel für das angenehme Büroklima.
- Dr. Arnaud Rouzée danke ich für das Bereitstellen seines MatLab Skriptes für die Simulation des impulsiven molekularen Alignments und den Anwendersupport, sowie seiner ausführlichen theoretischen Beschreibung der Ausrichtung von Molekülen in seiner Dissertation, die auch mit Grundkenntnissen in der französischen Sprache nachvollziehbar war.
- Dr. Chung-Hsin Yang sei für die Organisation der informellen Projektseminare gedankt, die stets erfolgreich Informations- und Getränkefluss in einer ungezwungenen Atmosphäre gewährleisteten.
- Ein Dank gebührt auch der Unterstützung durch die neueingegliederten A2 Kollegen, besonders hervorzuheben sind hier Roman Peslin, Kathrein Bäurich, Arkadi Rosenfeld und Sandra Höhm.
- Aus der Abteilung A3 sei auch Armin Loudovici (neben Roman Peslin) für den Support in der Hauswerkstatt gedankt.
- Der Institutswerkstatt danke ich für die effiziente Zusammenarbeit, nicht zuletzt für die Konstruktion und Fertigung der Strahlfaltung und des „Stickstoffaquariums“.
- Der Verwaltung des MBI möchte ich für die „unsichtbare“ Arbeit im Hintergrund danken.
- Ein herzlicher Dank gilt auch dem Sekretariat in Person von Sabine Winter und Catrin Damm.

Zuletzt möchte ich der Deutschen Forschung Gemeinschaft für die finanzielle Unterstützung des Projektes im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 450 danken.

Lebenslauf

Aus Gründen des Datenschutzes ist der Lebenslauf in der elektronischen Version dieser Dissertation nicht enthalten.

For reasons of data-protection, the curriculum vitae is not included in the online version of this thesis.

Eidesstattliche Erklärung

(gemäß §7, Ziffer (4) der Promotionsordnung vom 05.02.2010 des Fachbereichs Physik an der Freien Universität Berlin)

Die Dissertation wurde von mir selbstständig angefertigt. Alle Hilfen und Hilfsmittel, die beim Erstellen der Arbeit verwendet wurden, habe ich an den entsprechenden Stellen angegeben. Alle Textstellen, die wörtlich oder dem Sinn nach auf Publikationen oder Werken anderer Autoren beruhen, sind als solche kenntlich gemacht.

Die Dissertation hat bisher weder in der gegenwärtigen noch in einer anderen Fassung dem Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin oder einer anderen Universitätsfakultät vorgelegen.

Ort, Datum

Unterschrift