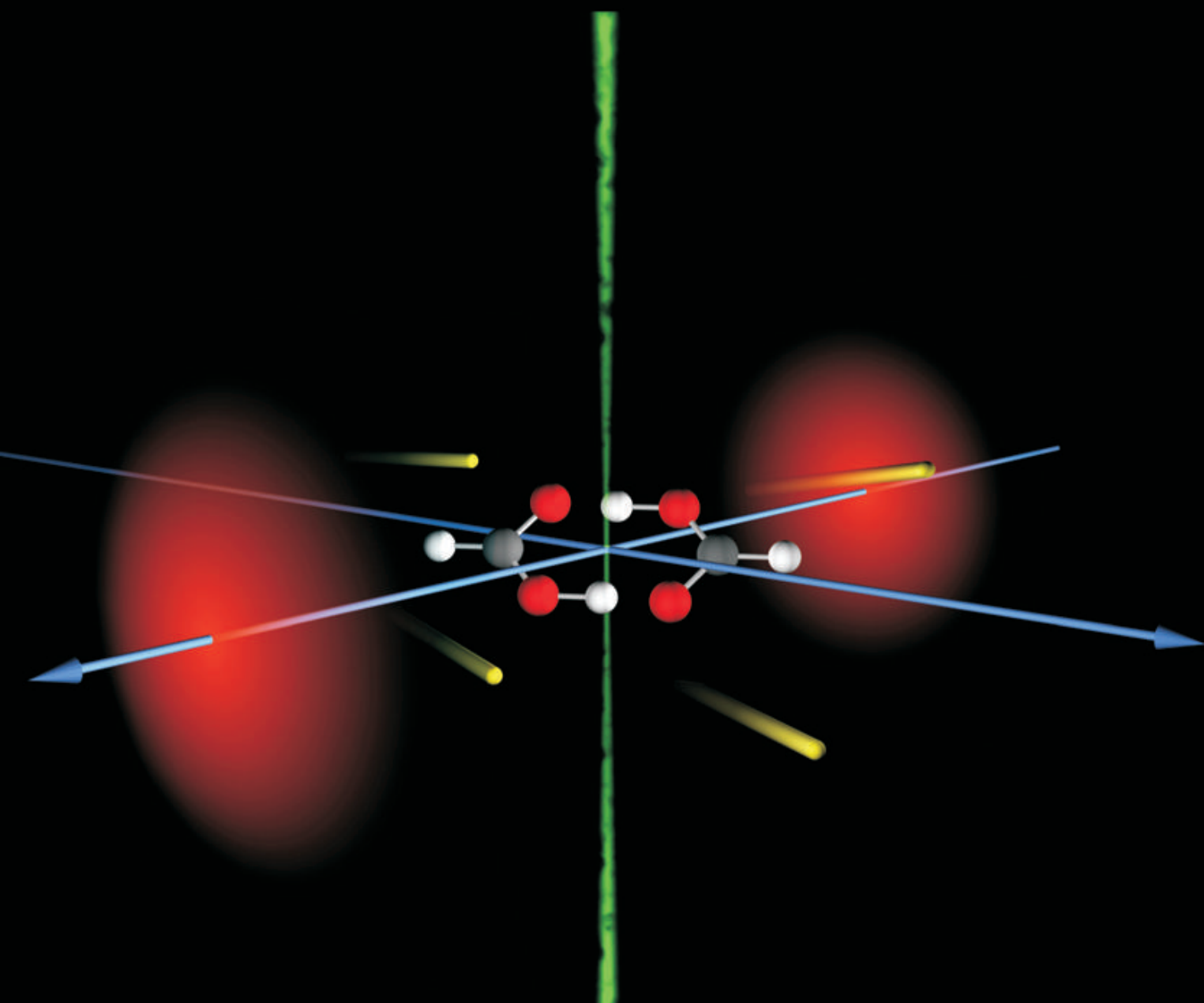


Philipp Zielke

Ramanstreuung am
Überschallstrahl:
Wasserstoffbrückendynamik aus
neuer Perspektive



Cuvillier Verlag Göttingen

Ramanstreuung am Überschallstrahl: Wasserstoffbrückendynamik aus neuer Perspektive

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Philipp Zielke
aus
Flensburg

Göttingen 2006

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2007

Zugl.: Göttingen, Univ., Diss., 2007

978-3-86727-244-5

D7

Referent: Prof. Dr. M. A. Suhm

Korreferent: Prof. Dr. G. Eckold

Tag der mündlichen Prüfung: 17.01.2007

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2007

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2007

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86727-244-5

Denn was fängt man am Jüngsten Tag, wenn die menschlichen Werke gewogen werden, mit drei Abhandlungen über die Ameisensäure an, und wenn es ihrer dreißig wären?! Andererseits, was weiß man vom Jüngsten Tag, wenn man nicht einmal weiß, was alles bis dahin aus der Ameisensäure werden kann?!

R. Musil, Der Mann ohne Eigenschaften

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. A. Suhm für die hervorragende Betreuung. Seine vielen Anregungen sowie die stete Diskussionsbereitschaft haben entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Dr. G. Eckold danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Der gesamten Arbeitsgruppe Suhm möchte ich für das schöne Arbeitsklima danken. Viele Menschen haben mir Unmengen von IR-Spektren zu Verfügung gestellt und mit ihrer Diskussionsbereitschaft viel zur Interpretation der Ramanspektren beigetragen. Dank dafür geht an Rene Wugt Larsen (Methanol und *tert*-Butanol), Corinna Emmeluth (Ethanol), Tina Scharge (halogenierte Alkohole), Tobias Wassermann (*n*-Alkohole), Merwe Albrecht (Oxime), Nicole Borho (α -Hydroxymethylester), Ingo Dauster und Corey Rice (Pyrrol). Christine Cézard danke ich für die Unterstützung bei Gaussian-Problemen und den vielen Café. Tina Scharge danke ich weiterhin für das Korrekturlesen einiger Kapitel dieser Arbeit. Ich danke Susanne Hesse für das klaglose Ertragen meiner oft auf ihren Schreibtisch quellenden Forschung.

Ich danke Herrn Prof. Dr. U. Buck herzlichst für die Bereitstellung des McPherson Monochromators, ohne den viele der gezeigten Spektren nicht möglich gewesen wären.

Ich danke den Mitarbeitern der Institutswerkstätten und dem Personal des Instituts. Ohne die kompetente Beratung, Hilfe von Herrn V. Meyer, Herrn A. Knorr und Herrn H.-J. Schlette sowie deren Mitarbeitern wäre diese Arbeit undenkbar gewesen. Herrn W. Noack danke ich für seine stete Hilfsbereitschaft bei jeglicher Art von technischen Problemen.

Ich möchte mich auch bei Herrn Prof. Dr. S. Montero bedanken, der mir bereitwillig die Geheimnisse der Ramanspektroskopie im Überschallstrahl offenbart hat.

Weiterhin danke ich Herrn Schäfer von der S & I GmbH, Herrn van Nunen von Coherent, Herrn Jung von Spectra Physics und Herrn Koschützke von L.O.T. Oriel für freundliche Bereitstellung diverser Spektrographen, CCD-Kameras und Lasersysteme zu Testzwecken.

Ganz herzlich möchte ich meinen Eltern danken, die mir mein Studium überhaupt erst ermöglicht haben.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einführung | 1 |
| 2 | Grundlagen | 5 |
| 2.1 | Ramanspektroskopie an Clustern | 5 |
| 2.1.1 | Stimulierte Ramanspektroskopie | 5 |
| 2.1.2 | Ionendetektierte stimulierte Ramanspektroskopie (IDSRS) | 7 |
| 2.1.3 | Fluoreszenzdetektierte stimulierte Ramanspektroskopie (FDSRS) | 9 |
| 2.1.4 | Kohärente anti-Stokes Ramanspektroskopie (CARS) | 9 |
| 2.1.5 | Lineare, spontane Ramanstreuung | 11 |
| 2.2 | Streugeometrie | 13 |
| 2.3 | Bestimmung der Rotationstemperatur | 16 |
| 2.4 | Quantenmechanische Rechnungen | 18 |
| 2.4.1 | Berechnung des Streuquerschnitts | 18 |
| 2.5 | Davydov Aufspaltung | 21 |
| 3 | Experimentelles | 27 |
| 3.1 | Raman-Jet-Spektrometer | 27 |
| 3.1.1 | Anregungslaser | 28 |
| 3.1.2 | Sammeloptik und Raman-Spektrometer | 30 |
| 3.2 | Synchronisation und Datenaufnahme | 34 |
| 3.3 | Bearbeitung der Rohdaten | 35 |
| 3.3.1 | Bedienung von SpecTool | 36 |
| 3.3.2 | Kalibrierung der Spektren | 39 |
| 3.4 | Charakterisierung der Expansion | 40 |
| 3.5 | Erstellung der Gasmischungen | 43 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 3.6 | Chemikalien und Gase | 45 |
| 4 | Wasser | 47 |
| 4.1 | Experimentelle Ergebnisse | 47 |
| 4.2 | Diskussion | 48 |
| 5 | Alkohole | 53 |
| 5.1 | Methanol | 53 |
| 5.1.1 | Quantenmechanische Rechnungen | 54 |
| 5.1.2 | Experimentelle Ergebnisse | 54 |
| 5.1.3 | Diskussion | 65 |
| 5.2 | Ethanol | 76 |
| 5.2.1 | Experimentelle Ergebnisse | 76 |
| 5.2.2 | Quantenmechanische Rechnungen | 77 |
| 5.2.3 | Diskussion | 79 |
| 5.3 | <i>iso</i> -Propanol | 80 |
| 5.3.1 | Experimentelle Ergebnisse | 80 |
| 5.3.2 | Diskussion | 81 |
| 5.4 | <i>tert</i> -Butanol | 83 |
| 5.4.1 | Experimentelle Ergebnisse | 83 |
| 5.4.2 | Diskussion | 84 |
| 5.5 | 2,2,2-Trifluorethanol | 87 |
| 5.5.1 | Experimentelle Ergebnisse | 88 |
| 5.5.2 | Diskussion | 90 |
| 5.6 | 2,2,2-Trichlorethanol | 91 |
| 5.6.1 | Experimentelle Ergebnisse | 91 |
| 5.6.2 | Diskussion | 93 |
| 5.7 | <i>n</i> -Alkohole | 94 |
| 5.7.1 | Experimentelle Ergebnisse | 94 |
| 5.7.2 | Diskussion | 97 |
| 6 | Pyrrrol | 101 |
| 6.1 | Experimentelle Ergebnisse | 101 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 6.2 | Diskussion | 104 |
| 7 | Carbonsäuren | 107 |
| 7.1 | Ameisensäuredimer | 107 |
| 7.1.1 | Quantenmechanische Rechnungen | 108 |
| 7.1.2 | Experimentelle Ergebnisse | 110 |
| 7.1.3 | Diskussion | 121 |
| 7.2 | Essigsäuredimere | 139 |
| 7.2.1 | Experimentelle Ergebnisse | 140 |
| 7.2.2 | Diskussion | 144 |
| 8 | Oxime | 147 |
| 8.1 | Acetoxim | 147 |
| 8.1.1 | Experimentelle Ergebnisse | 148 |
| 8.1.2 | Diskussion | 150 |
| 8.2 | Acetaldoxim | 151 |
| 8.2.1 | Experimentelle Ergebnisse | 151 |
| 8.2.2 | Diskussion | 152 |
| 9 | α-Hydroxymethylester | 155 |
| 9.1 | Methylglykolat | 156 |
| 9.1.1 | Experimentelle Ergebnisse | 156 |
| 9.1.2 | Diskussion | 157 |
| 9.2 | Methyl- α -Hydroxy- <i>iso</i> -Butyrat | 161 |
| 9.2.1 | Experimentelle Ergebnisse | 161 |
| 9.2.2 | Diskussion | 162 |
| 9.3 | Methylaktat | 163 |
| 9.3.1 | Experimentelle Ergebnisse | 164 |
| 9.3.2 | Diskussion | 166 |
| 10 | Zusammenfassung und Ausblick | 173 |
| A | AndorBasic Skripte | 181 |
| A.1 | Messprogramm für Jetmessungen | 181 |

| | |
|---|------------|
| A.2 Messprogramm für Gasphasenmessungen | 183 |
| B Literaturverzeichnis | 187 |

1 Einführung

Intermolekulare Wechselwirkungen spielen für den Aufbau der uns bekannten Materie eine bedeutende Rolle. Ohne sie bestünde unsere Umwelt wie auch wir lediglich aus Gasen und vernetzten Makromolekülen. Neben ungerichteten van der Waals-Wechselwirkungen stellen Wasserstoffbrücken nicht zuletzt durch ihre elektrostatisch dominierte Richtwirkung die wichtigste Klasse dieser Kräfte dar.

Wasserstoffbrücken sind verantwortlich für eine enorme Vielfalt von Phänomenen und Prozessen in Chemie, Physik und Biologie. So sind die Dichteanomalie des Wassers sowie die regelmäßigen Strukturen von Schneeflocken auf Wasserstoffbrücken zurückzuführen. Ihre biologische Relevanz verdanken die Wasserstoffbrücken ihrer mittleren Stärke von etwa $10\text{-}30\text{ kJ mol}^{-1}$. Unter physiologischen Bedingungen können Bindungen dieser Stärke leicht gebrochen und neu gebildet werden. Richtung und Kooperativität von Wasserstoffbrücken mehrfach verbrückter Systeme führen zur Bevorzugung bestimmter Konformationen und legen den Grundstein der molekularen Erkennung. Dies zeigt sich unter anderem bei der DNS-Basenpaarung und der Ausbildung der Sekundär-, Tertiär- und Quartärstruktur von Proteinen. Von chemischem Interesse sind die Wasserstoffbrücken beispielsweise bei der Beschreibung von Eigenschaften protischer Lösungsmittel. Auch werden für die Wirkungsweise von Katalysatoren, im Besonderen bei Enzymen [1–3], beschleunigte Reduktions- bzw. Oxidationsvorgänge aufgrund von Tunnelprozessen entlang der Wasserstoffbrücke [4, 5] diskutiert.

Für das Verständnis und die Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen komplexen Molekülen und in der kondensierten Phase ist die Untersuchung einfacher Modellsysteme und ihr Verhalten bei zunehmender Komplexität ein wichtiger Ansatz. Die Schwingungsspektroskopie in freien Expansionen hat sich als exzellente Sonde für die Wasserstoffbrückendynamik von Molekülaggregaten erwiesen. Experimentell hat es auf diesem Gebiet in den letzten beiden Jahrzehnten enorme Fortschritte ge-

ben. Dabei standen infrarotspektroskopische Methoden wie direkte Absorptionsmethoden [6–15], (V)UV-IR-Doppelresonanzmethoden [16–22] oder multidimensionale IR-Spektroskopie [23–27] im Vordergrund. Ramanspektroskopische Methoden spielen bis heute eine eher untergeordnete Rolle, obwohl eine Vielzahl leistungsfähiger und eleganter Techniken entwickelt wurde. Fluoreszenz- und massendetektierte, an stimulierte Ramanübergänge gekoppelte Methoden zeigen eine sehr hohe Nachweisempfindlichkeit, sind aber auf Systeme mit geeigneten Chromophoren begrenzt [28–36]. Die CARS-Spektroskopie [37–41] besitzt eine solche Einschränkung nicht, hat sich aber auch nicht als eine Routinemethode zur Untersuchung von Molekülaggregaten entwickelt. Gründe dafür mögen die quadratische Abhängigkeit der CARS-Signale von der Teilchendichte und der Streuaktivität sowie nichtresonante Streuanteile sein. Als universell einsetzbare Methode zum Studium von Molekülaggregaten verbleibt somit die klassische Ramanstreuung. Sie wird zwar häufig für Untersuchungen in Überschallexpansionen als zu wenig empfindlich eingeschätzt, doch da die Intensität der Streusignale linear mit der Teilchendichte skaliert, gewinnt sie bei genügend geringen Konzentrationen gegenüber der CARS-Spektroskopie beim Vergleich der Nachweisempfindlichkeit. Die erwähnten Raman-spektroskopischen Methoden werden in Kapitel 2 dieser Arbeit eingehender erläutert.

Aufgrund des technischen Fortschritts auf Anregungs- (leistungsstarke Laser mit Leistungen bis zu 18 W) und Detektionsseite (hochempfindliche CCD-Kameras mit Quanteneffizienzen von 90% und mehr) sind heutzutage Ramanspektren bei Teilchendichten $< 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ möglich [42]. Auf Molekülaggregate mit klassischen Wasserstoffbrücken wurde die spontane Ramanstreuung bis zum Beginn dieser Arbeit jedoch nicht angewandt. Der Grund dafür ist in der Konkurrenz durch die leistungsstarken Infrarot-Absorptionsmethoden zu finden. Da diese in den letzten Jahren zahlreiche offene Fragen hinterlassen haben, wurde, motiviert durch die Fortschritte auf dem Gebiet der Charakterisierung von Überschallexpansionen mittels spontaner Ramanstreuung [42–47], im Rahmen dieser Arbeit ein entsprechendes Raman-Expansions-Spektrometer geplant und konstruiert. Eine Beschreibung des Aufbaus findet sich in Kapitel 3.

Das Aggregationsverhalten von Wasser spielt eine Schlüsselrolle beim Verstehen der Lösungsmitelegenschaften dieses allgegenwärtigen Lösungsmittels. Es ist bereits seit

mehr als zwei Jahrzehnten Gegenstand infrarotspektroskopischer Untersuchungen im Molekularstrahl [48–52] und theoretischer Studien [53–55]. Von Ramanspektren schwingungskalter Wasseraggregate wurde jedoch bisher nur ein einziges Mal berichtet [37], obwohl bei diesen Messungen Phänomene wie die Abwesenheit von Dimerbanden ungeklärt blieben. Kapitel 4 zeigt erste mit dem neuen Raman-Jet-Spektrometer gewonnene Erkenntnisse zu H₂O-Aggregaten sowie die ersten Ramanspektren von D₂O-Clustern überhaupt.

Kapitel 5 beschäftigt sich mit den Raman-Expansionsspektren von Alkoholen. Hier werden Vorteile gegenüber den Absorptionsmethoden erkennbar. Die Dominanz der Q-Zweige im Ramanspektrum der Monomere führt zu deutlich schärferen Banden verglichen mit IR-Absorptionsbanden, die meist von der Rotationsfeinstruktur dominiert werden. Durch die geringe Halbwertsbreite ist eine genauere Bestimmung der Bandenzentren sowie die Differenzierung zwischen nahe beieinander liegenden Banden möglich. Dies wird an Beispielen wie Methanol und den *n*-Alkoholen gezeigt. Die Abwesenheit breiter Rotationsstrukturen ermöglicht weiterhin eine bessere Zuordnung der Akzeptorbanden offenkettiger Dimerstrukturen. Konzertierte Streckschwingungen zyklischer Aggregate, die nur geringe oder gar keine IR-Aktivität zeigen, können mittels der Ramanspektroskopie eindeutig zugeordnet werden. Zusammen mit IR-Daten wird so anhand zahlreicher Beispiele die Aufspaltung der Moden aufgrund der Oszillatorkopplung für Alkoholtrimere bestimmt. Im Fall von Methanol werden die Banden des S₄-symmetrischen Tetramers zugeordnet. Es wird eine vorläufige Obergrenze für die Veränderung der Tunnelaufspaltung durch den konzertierten Protonentransfer bei Anregung der totalsymmetrischen O–H-Streckschwingung angegeben, die Gegenstand theoretischer Untersuchungen ist [4]. Weiterhin wurde zur Klärung der Wasserstoffbrückentopologie halogenierter Alkohole beigetragen, die in FTIR-Studien Anzeichen chiraler Synchronisation zeigten [56].

Dass Ramanspektroskopie auch auf Systeme mit unkonventionellen Wasserstoffbrücken wie der N–H···π-Bindung angewandt werden kann, zeigt Kapitel 6 am Beispiel des Pyrrols. Es konnte zum ersten Mal die symmetrische N–H-Streckschwingungswellenzahl des C_{3h}-symmetrischen Trimers bestimmt werden. Die Größe der gefundenen Davydov-Aufspaltung zur asymmetrischen Schwingung deutet auf eine ungewöhnlich starke Schwingungskopplung hin, wenn man den räumlichen Abstand der Oszillatoren

und die sehr indirekte Kopplung über das π -System bedenkt.

Niederfrequente Schwingungsmoden im fernen Infrarot stellen für die FTIR-Spektroskopie oft ein Problem dar, da keine günstigen, einfach handhabbaren, brillanten Lichtquellen für diesen Bereich existieren. Die klassische Ramanspektroskopie ist lediglich durch die Streustrahlung des Anregungslasers begrenzt. Kapitel 7 zeigt anhand der intermolekularen Moden des Ameisensäuredimers, dass problemlos Spektren bis hinunter zu 100 cm^{-1} aufgenommen werden können. Dimere der Ameisen- und Essigsäuredimere stellen weiterhin Systeme mit Inversionssymmetrie dar, bei denen das Alternativverbot greift. Banden können demnach nicht gleichzeitig Raman- und IR-aktiv sein. Um komplexe Kopplungsmuster im Bereich der O–H-Streckschwingung interpretieren zu können, sind die Bandenpositionen der möglichen Kopplungspartner unverzichtbar. Es werden in diesem Kapitel die ersten Ramanspektren schwingungskalter Carbonsäuredimere im Freistrahlfeld präsentiert. Das Ameisensäuredimer stellt weiterhin ein prototypisches System zur Untersuchung der Tunneldynamik des konzertierten Protonentransfers dar, der durch die Anregung der O–H-Streckschwingung erheblich beschleunigt werden sollte [5, 57, 58].

Ein weiterer Typ inversionssymmetrischer Dimere wird in Kapitel 8 vorgestellt. Einfache Oxime formen unter Ausbildung von zwei O–H \cdots N-Wasserstoffbrücken C_{2h} -symmetrische Dimere. Auch hier konnte die Davydov-Aufspaltung zwischen symmetrischer und antisymmetrischer O–H-Streckschwingung bestimmt werden.

Kapitel 9 beschäftigt sich mit den Aggregaten von α -Hydroxymethylestern. Durch den direkten Vergleich von IR- und Ramanspektren wurde es möglich, die ungeklärten Wasserstoffbrückentopologien der Cluster dieser multifunktionellen Moleküle aufzuklären. Ein besonderer Vertreter dieser Klasse ist das Methyllaktat, das bei der Aggregation ausgeprägte chirale Erkennungseffekte zeigt [59–61, 61–66].

2 Grundlagen

2.1 Ramanspektroskopie an Clustern

Die klassische Ramanspektroskopie (spontane inelastische Lichtstreuung) ist eine universell einsetzbare spektroskopische Methode. Es werden keine Voraussetzungen an das Molekül gestellt außer der allgemeinen Ramanauswahlregel, nämlich der Änderung der Polarisierbarkeit mit der zu beobachtenden Rotations- oder Schwingungsbewegung. Da es sich jedoch um einen sehr schwachen Effekt handelt, wurden in der Vergangenheit zahlreiche alternative Methoden entwickelt, um trotz der geringen Teilchendichte in Überschallexpansionen Spektren zu erhalten.

All diesen Techniken ist gemein, dass sie auf dem stimulierten Ramaneffekt basieren. Daher soll dieser zunächst erläutert werden, bevor im folgenden auf die daraus entstandenen Techniken eingegangen wird.

2.1.1 Stimulierte Ramanspektroskopie

Bei der stimulierten Ramanspektroskopie handelt es sich um einen kohärenten, nicht-linearen optischen Effekt. Dabei befindet sich die Probe nicht mehr nur im Strahlungsfeld einer (klassischer Fall) sondern zweier monochromatischer Lichtquellen (i.A. Laser). In der Regel ist eine der beiden festfrequent (ν_1), während die andere (ν_2) in ihrer Frequenz durchstimmbare ist. Ist ν_2 nun so eingestellt, dass die Differenz der Photonenenergien $\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2$ einem Schwingungsübergang der Probe entspricht, kann in einer 3-Wellen-Mischung ein Photon mit ν_1 ausgelöscht werden, während gleichzeitig ein Photon der Frequenz ν_2 entsteht. Das neu entstandene Photon ist kohärent zur einfallenden Strahlung der Frequenz ν_2 . Die Energiedifferenz $h \cdot \Delta\nu$ wird dabei von

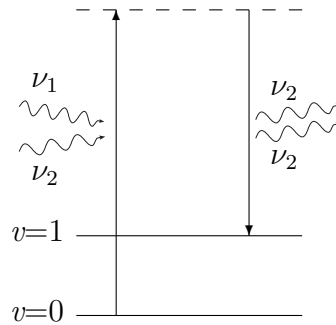


Abbildung 2.1: Energieniveaudiagramm des stimulierten Ramanprozesses

der Probe aufgenommen ($\Delta\nu > 0$) bzw. abgegeben ($\Delta\nu < 0$). Durch den stimulierten Ramanprozess lassen sich Moleküle sehr viel effizienter in andere Energieniveaus überführen als durch spontane Ramanstreuung. Die Intensität des Übergangs ist direkt proportional zur Teilchendichte sowie der Strahlungsintensitäten der einfallenden Strahlungen der Frequenzen ν_1 und ν_2 . Die Auflösung ist dabei durch die Bandbreiten der verwendeten Lichtquellen begrenzt.

Der durch den Übergang hervorgerufene Energieübertrag vom Strahlungsfeld der einen auf das der anderen Frequenz ist sehr gering gegenüber der Gesamtenergie der einfallenden Strahlung und somit schwer detektierbar. Bei Messungen in freien Expansionen wird daher mit hohen Konzentrationen und Stagnationsdrücken gemessen [41, 67].

Eine Modifikation dieses Verfahrens bietet die RIKE-Spektroskopie (**R**aman **I**nduced **K**ERR-**E**ffect). Hierbei macht man sich zu nutze, dass man während eines stimulierten Ramanübergangs einen ausgeprägten KERR-Effekt findet. Dabei ändern sich die optischen Eigenschaften der Probe dahingehend, dass es zur Doppelbrechung kommt und die Polarisation der einfallenden Strahlung verändert wird. Dies kann für einen empfindlichen Nachweis ausgenutzt werden.

In der Vergangenheit wurde diese Methode als Möglichkeit zur Untersuchung von Molekülaggregaten diskutiert [68], und es wurden große Fortschritte in Hinblick auf die Empfindlichkeit erzielt [69]. Tatsächlich angewandt wurde diese Methode jedoch bisher noch nicht.

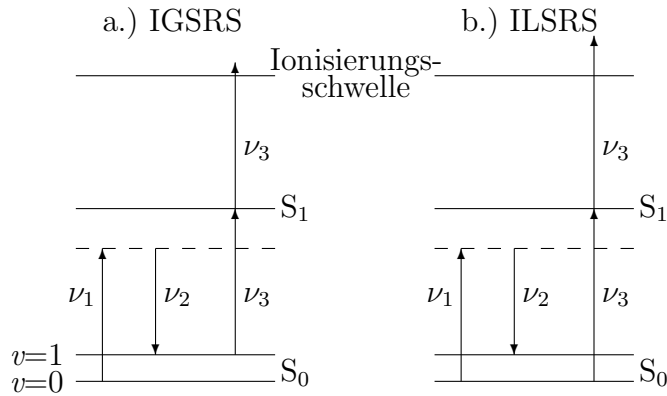


Abbildung 2.2: Energieniveauschema der ionendetektierten Ramanspektroskopie. a.) Ionization **G**ain **S**timulated **R**aman **S**pectroscopy b.) Ionization **L**oss **S**timulated **R**aman **S**pectroscopy

2.1.2 Ionendetektierte stimulierte Ramanspektroskopie (IDSRS)

Die IDSRS ist eine Kombination aus stimulierter Ramanspektroskopie und Massenspektrometrie. Das ursprüngliche Verfahren wurde von 1983 von Esherick *et al.* [70] zum ersten Mal vorgestellt. Das entsprechende Energieniveaudiagramm ist in Abb. 2.2.a dargestellt.

Durch zwei Laser der Frequenzen ν_1 und ν_2 wird die Probe durch einen stimulierten Ramanprozess in ein höheres Schwingungsniveau angeregt, wenn dieser Übergang der Energiedifferenz $\Delta E_{12} = h \cdot (\nu_1 - \nu_2)$ entspricht. Der Laser der Frequenz ν_1 ist dabei festfrequent, während ν_2 während der Messung variiert wird. Ein dritter Laser wird so eingestellt, dass seine Frequenz $\nu_3 = (E_{S_1 \leftarrow S_0} - \Delta E_{12}) / h$ entspricht. $E_{S_1 \leftarrow S_0}$ ist hierbei die Anregungsenergie vom Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands S_0 in ein Niveau des S_1 -Zustands des Probemoleküls. ν_3 entspricht also genau der Anregungsenergie des Übergangs aus dem angeregten Schwingungszustand in S_0 in ein S_1 -Niveau und liegt somit im allgemeinen im UV- bis VUV-Bereich. Das so angeregte Probemolekül kann nun unter Aufnahme eines weiteren Photons der Energie $h \cdot \nu_3$ ionisiert werden. Man spricht hierbei von einer resonanzverstärkten (1+1)-Multiphotonenionisation ((1+1)-REMPI-Prozess). Da ein stimulierter Ramanübergang durch einen Anstieg des Ionensignals gekennzeichnet ist, bezeichnet man diese Technik auch als **I**onization **G**ain **S**timulated **R**aman **S**pectroscopy

(IGSRS).

Die hohe Nachweisempfindlichkeit dieser Methode liegt in der Effizienz des stimulierten Ramaneffekts sowie der hohen Nachweisempfindlichkeit massenspektrometrischer Detektoren. Ein weiterer Vorteil dieser Technik ist die Selektivität des REMPI-Prozesses. Es ist damit möglich, Konformere einer Clustergröße einzeln zu untersuchen. Das Probenmolekül muss jedoch einen entsprechenden UV-Chromophoren enthalten, damit mit einem UV-Laser gearbeitet werden kann. Somit ist diese Methode auf große Systeme, die beispielsweise aromatische Gruppen enthalten beschränkt. Einfache Modellsysteme wie Wasser- oder Methanolcluster, die mit quantenmechanischen Rechnungen auf hohem Niveau erfasst werden können, sind der ionisationsdetektierten Ramanspektroskopie nur unter Einsatz einer VUV- oder XUV-Lichtquelle zugänglich [19–22], aber noch nicht erprobt.

Erschwert wird die IGSRS-Spektroskopie dadurch, dass während der Messung die Frequenzen ν_2 und ν_3 simultan und gleichmäßig variiert werden müssen. Um dieses zu vereinfachen, führten Bronner *et al.* [36] die Ion-Dip Raman Spektroskopie ein, die später in **I**onization **L**oss **S**timulated **R**aman **S**pectroscopy (ILSRS) umbenannt wurde. Hierbei erfolgt der REMPI-Prozess nicht aus einem schwingungsangeregten, sondern dem Grundzustand. Somit kann der Ionisationslaser bei fester Frequenz benutzt werden. Ein stimulierter Raman Effekt zeigt sich bei der ILSR-Spektroskopie als Einbruch im Ionensignal. Das entsprechende Energieniveauschema ist in Abb. 2.2.b dargestellt.

Die Auflösung eines ILSR-Spektrums ist im allgemeinen durch die Bandbreite der für den stimulierten Ramanprozess verantwortlichen Laser bestimmt. Um die Auflösung weiter zu erhöhen, kombinierten Hartland *et al.* [33, 71] die ILSRS mit einer Fouriertransformationstechnik. Die Lichtstrahlen der Frequenzen ν_1 und ν_2 werden dabei zunächst durch ein Michelson-Interferometer gesandt. Durch Variation des Gangunterschieds im Interferometer kommt es in periodischen Abständen zu konstruktiver bzw. destruktiver Interferenz. Die Strahlungsintensitäten hinter dem Interferometer lassen sich zu $S(\nu, \tau) = \frac{1}{2}S_0(\nu)(1 + \cos(2\pi\nu\tau))$ berechnen. S_0 ist hierbei die Strahlungsintensität vor dem Interferometer und τ der Gangunterschied der zwei Interferometerarme. Da der stimulierte Ramaneffekt vom Produkt der Intensitäten der Strahlungsfelder abhängt, gilt für die Intensität des detektierten Ionensignals $I_{\text{FT-ILSRS}}(\tau) \propto S(\nu_1, \tau) \cdot S(\nu_2, \tau) = S_0(\nu_1)S_0(\nu_2) [1 + \cos(2\pi\nu_1\tau) + \cos(2\pi\nu_2\tau) + \cos(2\pi\nu_1\tau)\cos(2\pi\nu_2\tau)]$. Desweite-

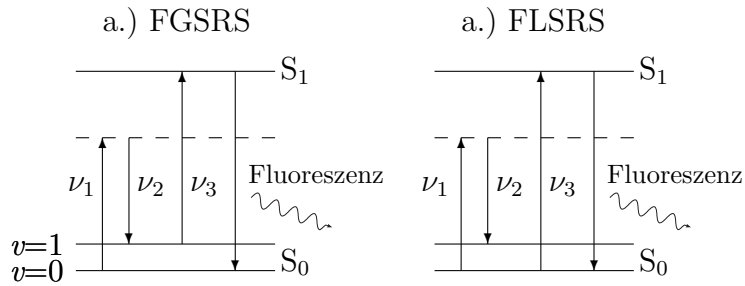


Abbildung 2.3: Energieniveauschema der fluoreszenzdetektierten Ramanspektroskopie. a.) **F**luorescence **G**ain **S**timulated **R**aman **S**pectroscopy b.) **F**luorescence **L**oss **S**timulated **R**aman **S**pectroscopy

ren gilt $\cos(2\pi\nu_1)\cos(2\pi\nu_2) = \frac{1}{2} [\cos(2\pi(\nu_1 + \nu_2)) + \cos(2\pi(\nu_1 - \nu_2))]$. Die Fouriertransformation des Ionensignals zeigt daher neben anderen ein Signal bei $\nu_1 - \nu_2$, der Frequenz des Ramanübergangs, dessen Halbwertsbreite unabhängig von der spektralen Breite der eingesetzten Laser ist. Die Auflösung ist nur durch τ_{max} , die maximale Auslenkung des Interferometerspiegels begrenzt.

2.1.3 Fluoreszenzdetektierte stimulierte Ramanspektroskopie (FDSRS)

Eine der IDSRS sehr verwandte Technik ist die fluoreszenzdetektierte stimulierte Ramanspektroskopie [72]. Sie beruht auf dem selben Prinzip der Schwingungsanregung durch einen stimulierten Ramanprozess und darauffolgender elektronischer Anregung aus dem Grundzustand (Fluorescence Loss SRS) oder dem angeregten Schwingungszustand (Fluorescence Gain SRS). Die Detektion erfolgt über die Fluoreszenz beim Übergang vom S₁- zurück in den S₀-Zustand. Das entsprechende Energieniveauschema ist in Abb. 2.3 abgebildet.

2.1.4 Kohärente anti-Stokes Ramanspektroskopie (CARS)

Die kohärente anti-Stokes Ramanspektroskopie basiert auf einer 4-Wellenmischung, bei der zwei Photonen der Frequenz ν_1 zu je einem Photon der Frequenzen ν_2 und

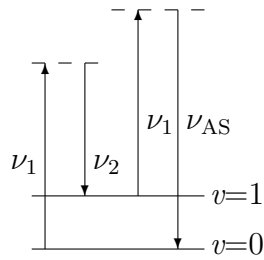


Abbildung 2.4: Energieniveauschema kohärenter anti-Stokes Ramanspektroskopie (CARS)

ν_{AS} disproportionieren. ν_1 und ν_2 sind dabei die Frequenzen zweier eingestrahelter Laser, ν_{AS} die Frequenz, die einem anti-Stokesübergang der zu untersuchenden Substanz entspricht. Das Energieniveauschema ist in Abbildung 2.4 gezeigt. Die darin eingezeichneten Übergänge laufen völlig simultan ab. Das bedeutet, dass während des CARS-Prozesses keine transiente Besetzung höherer Energieniveaus auftritt. Die spektroskopierten Moleküle ändern ihre Energie nicht, sie dienen lediglich als nicht-lineares optisches Medium für die Frequenzmischung $2\nu_1 - 1\nu_2 = \nu_{AS}$. Wie der Name bereits sagt, handelt es sich bei CARS um einen kohärenten Prozess. Die Ausbreitungsrichtung des dabei erzeugten Lichts hängt von der Orientierung der Vektoren des einfallenden Lichts zueinander ab. Die Intensität der CARS-Strahlung resultiert aus kohärenter Addition von Amplituden und nicht aus nicht-kohärenter Addition von Intensitäten. Daraus resultiert eine quadratische Abhängigkeit der Intensität von der Teilchendichte. Der starke Abfall der Teilchendichte entlang einer Überschallexpansion bedingt, dass hierbei nur in unmittelbarer Nähe der Düsenöffnung oder mit hoher Probenkonzentration gemessen werden kann [40]. Die Abhängigkeit der Intensität vom Streuquerschnitt ist ebenfalls quadratisch. Das bedeutet eine Verstärkung starker Signale auf Kosten schwacher Banden mit geringer Streuintensität.

CARS wurde erstmals 1982 von König *et al.* [73] zur Untersuchung von schwach gebundenen Molekülaggregaten angewandt.

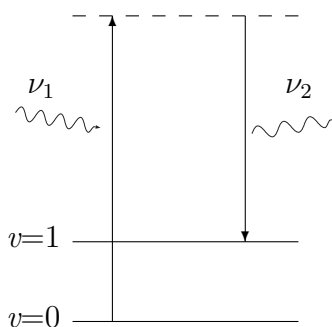


Abbildung 2.5: Energieniveaudiagramm des spontanen, linearen Ramanprozesses

2.1.5 Lineare, spontane Ramanstreuung

Der große Vorteil der linearen, spontanen Ramanstreuung liegt in der universellen Anwendbarkeit auf nahezu jedes System. Es werden keine UV-Chromophoren wie bei fluoreszenz- oder massendetektierten Methoden benötigt. Desweiteren skaliert der klassische Ramaneffekt linear mit der Teilchendichte.

Für jede der bisher vorgestellten spektroskopischen Methoden war der Einsatz mehrerer Laser, von denen zumindest einer durchstimmbare zu sein hatte, unumgänglich. Für die klassische Ramanspektroskopie wird lediglich eine Lichtquelle fester Frequenz benötigt. Das entsprechende Energieniveauschema ist in Abbildung 2.5 gezeigt.

Der größte Nachteil der spontanen Ramanspektroskopie ist die geringe Effizienz des Streuprozesses im Vergleich zu stimulierten Techniken. Hierin liegt auch der Grund, warum direkte Ramanspektroskopie in der Vergangenheit nur selten für Untersuchungen in Überschallexpansionen eingesetzt wurde. 1994 schrieben Felker *et al.* [34]: „The inherent weakness of the Raman effect and the general sparseness of seeded molecular-beam samples effectively preclude the use of spontaneous Raman methods in almost all such studies.“

Dass diese Aussage relativiert oder sogar revidiert werden kann, zeigt die Existenz der vorliegenden Arbeit.

Die ersten mit klassischer Ramanspektroskopie aufgezeichneten Spektren van-der-Waals-gebundener Moleküle wurden 1982 von Godfried und Silvera [74] aufgezeichnet. In einer Expansion von reinem Argon konnte zum ersten mal das Argondimer spektroskopiert werden.

Die Expansionskammer mitsamt der Düse befand sich bei diesen Messungen innerhalb der Kavität eines Argon-Ionen-Lasers. Die Laserleistung innerhalb der Kavität betrug etwa 50 W. Als dispersive Elemente dienten ein Fabry-Pérot Etalon und ein Tandem-Gittermonochromator. Die Detektion erfolgte über eine Sekundärelektronenvervielfacherröhre. Es konnten Rotations- sowie Schwingungsübergänge beobachtet werden. Arbeiten über weitere mit dieser Apparatur untersuchte Systeme sind nicht veröffentlicht worden.

Die spontane Ramanspektroskopie wurde erst mehr als ein Jahrzehnt später wieder für die Untersuchung von Gasexpansionen aufgegriffen. 1996 veröffentlichten Tejada *et al.* [75] erste Ergebnisse zur Temperatur- und Dichtekartographie von Überschallgasstrahlen mittels linearer Ramanspektroskopie. Bei dem verwendeten Spektrometer [47] handelte es sich um einen modifizierten Doppelmonochromator mit einer Brennweite von 1000 mm und einem Öffnungsverhältnis von $f/8.7$. Als Detektor konnte zwischen einem Sekundärelektronenvervielfacher und einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten CCD-Kamera gewählt werden. 1999 wurden von Montero *et al.* Spektren des NO-Dimers veröffentlicht. $(\text{NO})_2$ stellt somit den zweiten überhaupt mittels linearer Ramanspektroskopie gemessenen schwach gebundenen Komplex dar.

Weitere Arbeiten der Arbeitsgruppe befassen sich hauptsächlich mit der Charakterisierung von Expansionen und Ratenkonstanten für den Rotations-Schwingungs-Energietransfer in Kollisionsprozessen [43, 44]. In jüngster Zeit wurden Ergebnisse zur Bildung kleiner Para-Wasserstoffcluster im Freistrahls sowie deren Eigenschaften veröffentlicht [76]. Die spektroskopische Untersuchung von Aggregaten größerer, organischer Moleküle mittels linearer Ramanspektroskopie blieb jedoch bis zum Beginn dieser Arbeit aus.

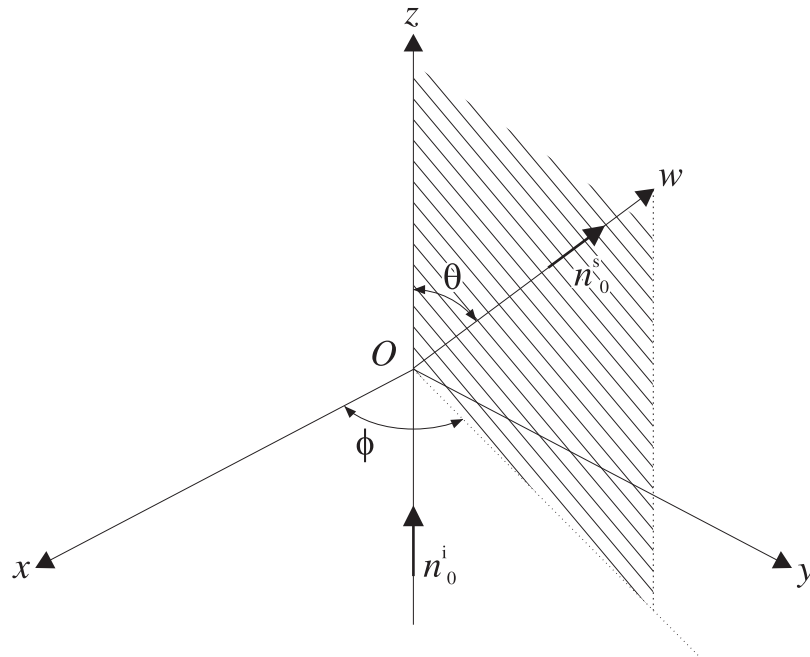


Abbildung 2.6: Definition der Streugeometrie

2.2 Streugeometrie

Die Intensität und das Depolarisationsverhältnis von Ramanbanden hängen stark von der Orientierung der Vektoren der eingestrahnten und der beobachteten Strahlung sowie deren Polarisation ab. Üblicherweise wird diese Geometrie in einem kartesischen, raumfesten Koordinatensystem beschrieben. Die Ausbreitungsrichtung des Anregungslasers liegt dabei auf der z -Achse. Die sogenannte Streuebene wird durch den Einstrahlungsvektor n_0^i und den Beobachtungsvektor n_0^s (siehe Abb. 2.6) aufgespannt. Die Orientierung der Vektoren zueinander wird durch die Winkel θ und ϕ eindeutig beschrieben.

Durch Rotation des Koordinatensystems um dessen z -Achse um den Winkel ϕ lässt sich die Streuebene in die xz -Ebene überführen, wodurch die folgenden Überlegungen vereinfacht werden. Für ϕ gilt somit $\phi = 0$. Es muss also nur θ angegeben werden. Üblicherweise beträgt $\theta = \pi/2$ (90° -Geometrie), bei der Rück- und Vorwärtsstreuung wird unter $\theta = \pi$ bzw. $\theta = 0$ detektiert. Betrachtet man den Fall $\theta = \pi/2$, muss zur vollständigen Beschreibung noch die Polarisation der einfallenden und detektierten

Strahlung angegeben werden. Bei senkrecht zur Streuebene (\perp^i) einfallender Strahlung sind die Fälle senkrecht (\perp^s) und parallel (\parallel^s) polarisiert detektierter Streustrahlung zu unterscheiden.

Die Intensität der Streustrahlung ist proportional zum Quadrat des induzierten Dipolmoments $\vec{p} = \underline{\alpha} \cdot \vec{E}$. Für $\vec{E}(\perp^i)$ gilt:

$$\vec{E}_{\perp^i}(t) = \begin{pmatrix} 0 \\ E_{y0} \\ 0 \end{pmatrix} \cos(\omega t)$$

Da die Orientierung der Moleküle statistisch ist, müssen die Komponenten des Polarisierbarkeitstensors isotrop gemittelt werden. Für einen symmetrischen Tensor, der bei nichtresonanter Ramanspektroskopie angenommen werden kann, gilt

$$\begin{pmatrix} \langle \alpha_{xx} \rangle & \langle \alpha_{yx} \rangle & \langle \alpha_{zx} \rangle \\ \langle \alpha_{xy} \rangle & \langle \alpha_{yy} \rangle & \langle \alpha_{zy} \rangle \\ \langle \alpha_{xz} \rangle & \langle \alpha_{yz} \rangle & \langle \alpha_{zz} \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle \alpha_{xx} \rangle & \langle \alpha_{xy} \rangle & \langle \alpha_{xy} \rangle \\ \langle \alpha_{xy} \rangle & \langle \alpha_{xx} \rangle & \langle \alpha_{xy} \rangle \\ \langle \alpha_{xy} \rangle & \langle \alpha_{xy} \rangle & \langle \alpha_{xx} \rangle \end{pmatrix},$$

da die Diagonal- und Nichtdiagonalelemente durch die Mittelung jeweils den gleichen Wert annehmen.

Für die in y-Richtung polarisierte Streustrahlung (\perp^s) ist die y-Komponente p_y des induzierten Dipolmoments zu betrachten. Für diese gilt

$$p_y = E_x \langle \alpha_{yx} \rangle + E_y \langle \alpha_{yy} \rangle + E_z \langle \alpha_{yz} \rangle = E_y \langle \alpha_{yy} \rangle = E_y \langle \alpha_{xx} \rangle$$

Daraus folgt:

$$I(\pi/2; \perp^i, \perp^s) \propto \langle (\alpha_{xx})^2 \rangle$$

Für die in z-Richtung (\parallel^s) polarisiert detektierte Streustrahlung gilt:

$$p_z = E_x \langle \alpha_{zx} \rangle + E_y \langle \alpha_{zy} \rangle + E_z \langle \alpha_{zz} \rangle = E_y \langle \alpha_{zy} \rangle = E_y \langle \alpha_{xy} \rangle$$

$$I(\pi/2; \perp^i, \parallel^s) \propto \langle (\alpha_{xy})^2 \rangle$$

Für eine nichtpolarisationsabhängige Messung folgt:

$$I(\pi/2; \perp^i, \perp^s + \parallel^s) \propto \langle (\alpha_{xx})^2 \rangle + \langle (\alpha_{xy})^2 \rangle$$

Die Mittelungen der Tensorkomponenten lassen sich durch die Invarianten α , die mittlere Polarisierbarkeit, und γ , die (symmetrische) Anisotropie der Polarisierbarkeit, wie folgt beschreiben:

$$\begin{aligned} \langle \alpha_{xx}^2 \rangle &= \frac{45\alpha^2 + 4\gamma^2}{45} \\ \langle \alpha_{xy}^2 \rangle &= \frac{3\gamma^2}{45} \end{aligned}$$

Für das Depolarisationsverhältnis $\delta = \frac{I(\pi/2; \perp^i, \parallel^s)}{I(\pi/2; \perp^i, \perp^s)}$ gilt $0 \leq \delta \leq 0.75$.

Dreht man die Polarisation der einfallenden Strahlung um $\pi/2$ (\parallel^i), erhält man durch ähnliche Überlegungen folgendes Ergebnis:

$$I(\pi/2; \parallel^i, \perp^s) = I(\pi/2; \parallel^i, \parallel^s) \propto \langle (\alpha_{xy})^2 \rangle = \frac{3\gamma^2}{45}$$

Man hat so die Möglichkeit der Messung der Anisotropie der Polarisierbarkeit, ohne einen Polarisator, der einen Verlust von Streuintensität bedeutet, zu verwenden.

2.3 Bestimmung der Rotationstemperatur

Die Effizienz der durch die Expansion hervorgerufenen Abkühlung der Moleküle im Molekularstrahl hängt stark von der Geometrie der verwendeten Düse sowie dem Druckgradienten zwischen Hoch- und Niederdruckbereich ab. Die unterschiedlichen Effizienzen des stoßinduzierten Rotations-Translations- und Schwingungs-Translations-Energieübertrags und die mit der Teilchendichte abnehmende Kollisionsrate führen in der Ruhezone der Expansion zum Zusammenbruch der Gleichverteilung der Energie zwischen Rotation und Vibration. Eine Möglichkeit, die Schwingungstemperatur zu bestimmen, ist beim Pyrrol diskutiert (siehe Kapitel 6). Die Berechnung der Rotationstemperatur aus den Rotationsbanden zweiatomiger Moleküle soll im Folgenden erläutert werden.

Die Rotationslinienintensität ist für Stokes-Übergänge bei zweiatomigen Molekülen nach C. Manneback wie folgt mit der Population der Rotationsniveaus verknüpft [77, 78]:

$$I_{J \rightarrow J+2}^{\text{rot}} = G \cdot P_J \frac{(J+1)(J+2)}{(2J+1)(2J+3)}$$

Der Faktor G ist dabei abhängig von der Wellenlänge und Strahlungsdichte des Anregungslasers, der Streugeometrie und der Anisotropie der Polarisierbarkeit. Für die Messung relativer Populationen ist G als Konstante zu vernachlässigen. P_J ist die auf eins normierte Population des Rotationsniveaus mit der Quantenzahl J . Es gilt $\sum_{J=0}^{\infty} P_J = 1$. Mehratomige Moleküle erfordern eine komplexere Betrachtung [79], auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll.

Im thermodynamischen Gleichgewicht der Rotationsniveaus gilt für die Besetzung der Zustände eine Boltzmannverteilung:

$$P_J = \frac{g_J(2J+1)}{Z_{\text{rot}}} \exp\left(-\frac{h \cdot c \cdot \tilde{B} \cdot J(J+1)}{k \cdot T_{\text{rot}}}\right)$$

Z_{rot} ist die Rotationszustandssumme, g_J das statistische Gewicht (Kernspinstatistik), \tilde{B} die Rotationskonstante (als Wellenzahl ausgedrückt) und T_{rot} die Rotationstemperatur. Für Z_{rot} gilt im Falle eines zweiatomigen, homonuklearen Moleküls im Hochtemperaturgrenzfall $Z_{\text{rot}} = \frac{1}{2hc\tilde{B}}kT_{\text{rot}}$. Da für die Bestimmung der Rotationstemperatur

nur die relativen Besetzungen benötigt werden, kann Z_{rot} als Konstante vernachlässigt werden.

Aus den integrierten Streuintensitäten zweier Rotationsübergänge $J_{a+2} \leftarrow J_a$ und $J_{b+2} \leftarrow J_b$ lässt sich die Rotationstemperatur wie folgt berechnen:

$$\begin{aligned} T_{\text{rot}} &= \frac{hc\tilde{B}}{k} \cdot \frac{J_b(J_b + 1) - J_a(J_a + 1)}{\ln\left(\frac{P_{J_a}}{P_{J_b}} \cdot \frac{2J_b+1}{2J_a+1}\right)} \\ &= \frac{hc\tilde{B}}{k} \cdot \frac{J_b(J_b + 1) - J_a(J_a + 1)}{\ln\left(\frac{I_a(2J_a+3)(J_b+1)(J_b+2)}{I_b(2J_b+3)(J_a+1)(J_a+2)}\right)} \end{aligned}$$

Bei zweiatomigen, homonuklearen Molekülen ist darauf zu achten, dass Moleküle mit gerader und ungerader Kernspinwellenfunktion als unterschiedliche Spezies aufzufassen und durch optische Übergänge nicht ineinander zu überführen sind. Ihre Populationen sind getrennt zu betrachten.

Bei mehr als zwei ermittelten Intensitäten empfiehlt sich eine Auftragung von $\ln \frac{(2J+3)}{(J+1)(J+2)} + \ln(I)$ gegen $J(J+1)$. Die Datenpunkte ergeben eine Gerade der Steigung $m = -\frac{hc\tilde{B}}{kT_{\text{rot}}}$. Aus dieser lässt sich die Rotationstemperatur berechnen.

2.4 Quantenmechanische Rechnungen

Der Vergleich theoretisch berechneter mit gemessenen Spektren ist neben dem Vergleich mit Absorptionsspektren das wichtigste Werkzeug zur Bandenzuordnung. In dieser Arbeit wurden hauptsächlich B3LYP-Dichtefunktionalrechnungen mit Hilfe des Programmpakets GAUSSIAN03 [80] berechnet. Da zu den meisten der in dieser Arbeit betrachteten Systemen schon ausführliche quantenmechanische Studien durchgeführt wurden, lag bei den Rechnungen das Hauptinteresse in den theoretischen Streuquerschnitten und den Depolarisationseigenschaften der Schwingungsmoden. Hierzu mussten Frequenzrechnungen mit analytischen Gradienten durchgeführt werden, da in diesem Fall nicht nur die erste sondern auch die zweite Ableitung der Energie nach den Ortskoordinaten berechnet werden muss. Aus technischen Gründen konnten solche Rechnungen nicht mit dem störungstheoretischen MP2-Verfahren für Systeme durchgeführt werden, die zu groß für die Behandlung auf einem 32-Bit Computersystem sind.

Die mit GAUSSIAN03 angestellten Raman-Frequenzrechnungen liefern als Ergebnis nicht direkt die relativen Bandenintensitäten oder Streuquerschnitte sondern eine Ramanstreuaktivität. Dabei handelt es sich um die Ableitung des Polarisierbarkeitsvolumens nach der Normalkoordinate der Schwingung. Wie aus diesem Wert der Streuquerschnitt eines Ramanübergangs berechnet werden kann, soll im Folgenden gezeigt werden.

2.4.1 Berechnung des Streuquerschnitts

Um die Intensität eines Ramanübergangs in Flüssigkeiten und Gasen zu beschreiben, werden die Parameter α'_k und γ'_k verwendet. Sie beschreiben die isotrope bzw. anisotrope Änderung der Polarisierbarkeit während der Normalmode k mit der Frequenz ν_k . Man erhält sie aus einer isotropen Mittelung der nach der Normalkoordinaten q_k abgeleiteten Polarisierbarkeit α über alle Raumrichtungen als sogenannte Invarianten des Tensors (siehe [81] Kapitel A14). Hierbei gilt:

$$a'^2 = \frac{1}{9} \left\{ |\alpha'_{xx} + \alpha'_{yy} + \alpha'_{zz}|^2 \right\}$$

$$\gamma'^2 = \frac{1}{2} \left\{ |\alpha'_{xx} - \alpha'_{yy}|^2 + |\alpha'_{xx} - \alpha'_{zz}|^2 + |\alpha'_{yy} - \alpha'_{zz}|^2 \right\} + 3 \left\{ |\alpha'_{xy}|^2 + |\alpha'_{yz}|^2 + |\alpha'_{zx}|^2 \right\}$$

Der Index k wurde in den Gleichungen der Übersicht halber weggelassen. Die Gleichungen gelten für den Fall symmetrischer Polarisierbarkeitstensoren, der für nichtresonante Ramanspektroskopie angenommen werden kann. α' beschreibt die Änderung der mittleren Polarisierbarkeit, γ' die der (symmetrischen) Anisotropie.

Für den differentiellen Streuquerschnitt gilt bei senkrecht zur Streuebene polarisiert eingestrahlem, senkrecht und waagrecht zur Streuebene detektiertem Licht und 90° Geometrie (siehe Kapitel 2.2):

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) (90^\circ; \perp^s + \parallel^s, \perp^i) = \frac{\pi^2}{45\epsilon_0^2} \cdot \frac{b_k^2(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_k)^4}{1 - \exp(-hc\tilde{\nu}_k/kT)} \cdot g_k (45a_k'^2 + 7\gamma_k'^2)$$

Der Term $(45a_k'^2 + 7\gamma_k'^2)$ gibt die Summe der isotropen Mittelungen der Quadrate der Ableitung der für die Streuung unter $(\pi/2; \perp^i, \perp^s + \parallel^s)$ -Geometrie verantwortlichen Tensorcomponenten nach der Normalkoordinate an. Dieser wird als Ramanoder Streuaktivität (A_{Streu}) bezeichnet und ist in den Ausgabedateien von GAUSSIAN03 in $\text{\AA}^4/\text{amu}$ angegeben [82]. Um diese in SI-Einheiten zu erhalten muss noch mit $(4\pi\epsilon_0)^2$ multipliziert werden. g_k gibt die Entartung der Schwingung an. Diese wird in den GAUSSIAN03-Ausgabedateien nicht angegeben. Entartete Schwingungen werden als mehrere Schwingungen gleicher Wellenzahl, Symmetrie und Intensität aufgelistet. $(45a_k'^2 + 7\gamma_k'^2)$ ergibt sich aus den Überlegungen, die im Kapitel zur Streugeometrie angestellt wurden. Mit den isotropen Mittelungen der Tensorcomponenten $\langle |\alpha'_{xx}|^2 \rangle$ und $\langle |\alpha'_{xy}|^2 \rangle$ [81]:

$$\begin{aligned} \langle |\alpha'_{xx}|^2 \rangle &= \frac{45a'^2 + 4\gamma'^2}{45} \\ \langle |\alpha'_{xy}|^2 \rangle &= \frac{3\gamma'^2}{45} \end{aligned}$$

ergibt sich $I(\pi/2; \perp^i, \perp^s + \parallel^s) \propto \langle |\alpha_{xx}|^2 \rangle + \langle |\alpha_{xy}|^2 \rangle \propto 45a'^2 + 7\gamma'^2$. Für b_k^2 , das Quadrat der Nullpunktsamplitude des Schwingung k gilt $b_k^2 = \frac{h}{8\pi^2 c \tilde{\nu}_k}$.

GAUSSIAN03 gibt außerdem das Depolarisationsverhältnis δ an. Über dieses lassen sich α'^2 und γ'^2 wie folgt bestimmen:

$$\delta = \frac{I(\pi/2; \perp^i, \parallel^s)}{I(\pi/2; \perp^i, \perp^s)} = \frac{3\gamma'^2}{45a'^2 + 4\gamma'^2}$$

Daraus folgt:

$$a'^2 = \frac{(3 - 4\delta)\gamma'^2}{45\delta}$$

Zusammen mit der berechneten Streuaktivität A_{Streu} ergibt sich :

$$a'^2 = \frac{1 - \left(\frac{7\delta}{3+3\delta}\right)}{45} \cdot A_{\text{Streu}}$$

$$\gamma'^2 = \frac{A_{\text{Streu}} \cdot \delta}{3 + 3\delta}$$

2.5 Davydov Aufspaltung

Die IUPAC definiert die Davydov-Aufspaltung, auch „factor-group splitting“ genannt, im Compendium of Chemical Terminology als Aufspaltung von Banden im elektromagnetischen oder Schwingungsspektrum von Kristallen aufgrund des Vorhandenseins von mehr als einer (interagierender) äquivalenter molekularer Einheit in der Einheitszelle [83]. Im Fall der Clusterbildung im Überschallgasstrahl kann jedes Aggregat als einzelner, geordneter Kristall bestehend aus einer Einheitszelle betrachtet werden. Dies rechtfertigt die Verwendung des eigentlich aus der Kristallographie stammenden Begriffs.

Die in dieser Arbeit beobachteten Davydov-Aufspaltungen von Schwingungsmoden sind auf das Vorhandensein symmetrisch äquivalenter Oszillatoren zurückzuführen. In der Praxis genügt auch eine lokale Symmetrie, die durch symmetriebrechende periphere Elemente nicht bis zur Unkenntlichkeit abgebaut ist. In Abbildung 2.7 sind das Essigsäuredimer als Beispiel für ein C_{2h} -symmetrisches System und das Methanoltrimer als Beispiel für ein pseudo- C_3 -symmetrisches System gezeigt. Die Entartung der lokalen Oszillatoren wird durch die zwischenmolekulare Kopplung aufgehoben, wobei die zueinander orthogonalen Linearkombinationen energetisch abgesenkt oder angehoben werden. Da die Oszillatoren auf getrennten Molekülen lokalisiert sind, kann die Kopplung anders als zum Beispiel bei den Streckenschwingungen des CO_2 als reine Potentialkopplung betrachtet werden. Für kooperative Wasserstoffbrückensysteme wird in der Regel die totalsymmetrische Linearkombination bei der tiefsten Energie liegen. Sie zeigt nur eine sehr geringe (z. B. C_x -Symmetrie) bzw. keine (C_1 -, C_{xh} -, S_x -Symmetrie etc.) Änderung des Dipolmoments. Die Änderung der Polarisierbarkeit und die damit



Abbildung 2.7: Systeme mit (lokaler) Rotationssymmetrie und äquivalenten Oszillatoren

einhergehende Ramanaktivität ist dafür verhältnismäßig stark. Für die systematische Untersuchung der Davydov-Aufspaltungen ist die Kombination von Absorptions- und Ramanspektroskopie erforderlich.

Die Kopplung der Oszillatoren kann über zwei Mechanismen erfolgen. Zum einen ist eine direkte Kopplung der Dipole durch den Raum möglich, zum anderen die Wasserstoffbrückendonor- und -akzeptorzentren über das molekulare Bindungsgerüst miteinander kommunizieren und die Wasserstoffbrückenstärke modulieren.

Die Kopplung durch den Raum wird durch das Schwingungs-Excitonenmodell von Hexter [84, 85] beschrieben. Basierend auf der Störungstheorie erster Ordnung kann der Schwingungs-Hamilton-Operator wie folgt zerlegt werden:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_D$$

\hat{H}_0 ist hierbei gleich der Summe aller Schwingungs-Hamilton-Operatoren der ungekoppelten Moleküle \hat{H}_{0i} . \hat{H}_D beschreibt die paarweisen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen im betrachteten System. Für \hat{H}_D gilt:

$$\hat{H}_D = \sum_{i < j} -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \vec{\mu}_i \cdot \frac{3(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij}) \cdot \vec{r}_{ij} - (\vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij}) \cdot \vec{\mu}_j}{r_{ij}^5}$$

Der Dipolmoment-Operator $\vec{\mu}_i$ wird in diesem elektrostatischen Modell nur bis zur ersten Ableitung betrachtet. Der Ausdruck für \hat{H}_D zeigt, dass die Stärke der Kopplung mit der dritten Potenz des Abstands abnimmt.

Das Schwingungs-Excitonenmodell hat sich als erfolgreicher Ansatz erwiesen, die Schwingungsbandenform in Infrarotspektren von Nanopartikeln in Abhängigkeit von Partikelform und -Größe zu beschreiben [86, 87].

Ein erweitertes Modell unter Einbeziehung der Gerüst- und Wasserstoffbrückenbindungen wurde bisher noch nicht systematisch entwickelt. Wie die in dieser Arbeit vorgestellten Daten zeigen, sind quantenchemische Dichtefunktional- (B3LYP) und *ab initio*-Rechnungen (MP2), die alle Effekte enthalten, in der Lage, die durch die Kopplung bedingten Davydov-Aufspaltungen gut zu beschreiben. In kondensierter Phase zeichnen sich die Kopplungen der Oszillatoren für den „non-coincidence“-Effekt verantwortlich [88–90].

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Systemen wäre eine Analyse der excitonischen

Dipolbeiträge zum Gesamteffekt lohnend. Molekulare Geometrieeffekte wirken sich auf elektrostatische und kovalente Beiträge ähnlich aus.

Um die Kopplungen verschiedener Clustergrößen und -geometrien vergleichen zu können, ist es hilfreich, Kopplungsmatrixelemente ähnlich wie bei der Hückel-MO-Theorie zu bestimmen. Für ein zyklisches Dimer lässt sich folgende Kopplungsdeterminante aufstellen:

$$\begin{vmatrix} X & W \\ W & X \end{vmatrix} = 0$$

X sind hierbei die Eigenwerte der Matrix, also die Schwingungswellenzahlen der gekoppelten Oszillatoren relativ zum Schwerpunkt, und W ist das Kopplungsmatrixelement. Die Determinante lässt sich leicht auflösen nach

$$X = \pm W.$$

Die Davydov-Aufspaltung beträgt also $2W$.

Betrachtet man den Fall der symmetrischen, zyklischen Trimere, so kann jeder Oszillator mit seinen beiden Nachbarn koppeln. Da die ungestörten Oszillatoren äquivalent sind, sind auch die Kopplungsmatrixelemente für jede Kopplung gleich. Die zu lösende Determinante sieht also wie folgt aus:

$$\begin{vmatrix} X & W & W \\ W & X & W \\ W & W & X \end{vmatrix} = 0$$

Als Lösung erhält man, dass die Davydov-Aufspaltung zwischen A- und E-symmetrischer Mode $3W$ beträgt.

Für die Behandlung symmetrischer, zyklischer Tetramere muss ein weiteres Kopplungsmatrixelement eingeführt werden. Jeder Oszillator hat zwei direkte Nachbarn. Die Kopplung mit diesen wird durch das Matrixelement W_1 beschrieben. W_2 beschreibt die Kopplung mit dem zweitnächsten, also gegenüberliegenden Oszillator. Die zu lösende Determinante der Kopplungsmatrix sieht wie folgt aus:

$$\begin{vmatrix} X & W_1 & W_2 & W_1 \\ W_1 & X & W_1 & W_2 \\ W_2 & W_1 & X & W_1 \\ W_1 & W_2 & W_1 & X \end{vmatrix} = 0$$

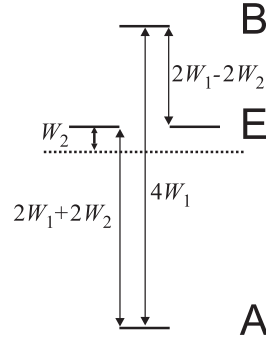


Abbildung 2.8: Energieniveaudiagramm der Davydov-Aufspaltungen der symmetrischen, zyklischen Tetramere in Abhängigkeit von den Kopplungsmatrixelementen W_1 und W_2 .

Die resultierende A/B-Aufspaltung beträgt demnach $4W_1$, die E/B-Aufspaltung $2W_1 - 2W_2$ und die A/E-Aufspaltung $2W_1 + 2W_2$. In Abbildung 2.8 ist dies noch einmal in einem Energieniveauschema verdeutlicht.

Der Bruch der Symmetrie im Trimer durch Substituenten oder den Übergang in eine kettenförmige Konformation lässt sich auch durch eine Kopplungsmatrix beschreiben. Betrachtet man ein zyklisch-verzerrtes System der Oszillatoren A, B und C, in dem die Abstände A-B und B-C identisch sind und sich vom Abstand A-C unterscheiden, so lassen sich die Kopplungen durch die Kopplungsmatrixelemente W_1 (Kopplung A-B und B-C) und W_2 (Kopplung A-C) beschreiben. Die zu lösenden Determinante der Kopplungsmatrix lautet:

$$\begin{vmatrix} X & W_1 & W_2 \\ W_1 & X & W_1 \\ W_2 & W_1 & X \end{vmatrix} = 0$$

Die Lösung der Determinante ergibt, dass der Abstand des mittleren Energieniveaus vom Schwerpunkt genau W_2 beträgt.

$$W_2 = \frac{(\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2) - (\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_3)}{3} = \frac{\tilde{\nu}_1 - 2\tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_3}{3}$$

$\tilde{\nu}_1$ steht für die Wellenzahl der höchstfrequenten Schwingung, $\tilde{\nu}_2$ für die der mittleren Mode und $\tilde{\nu}_3$ für die der Mode mit der niedrigsten Wellenzahl. W_1 lässt sich mit $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_3$, dem Abstand der höchst- und niederfrequentesten Mode wie folgt

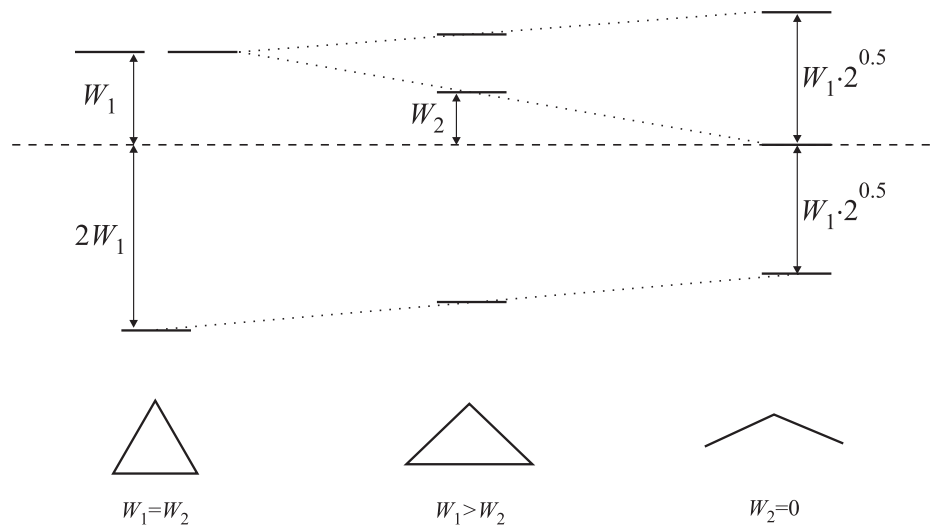


Abbildung 2.9: Energieniveaudiagramm der Aufspaltungen der Trimere bei zunehmender Asymmetrie

berechnen:

$$W_1 = \sqrt{\frac{(\Delta\tilde{\nu})^2 - W_2^2}{8}}$$

Abbildung 2.9 beschreibt den Verlauf der Aufspaltung mit abnehmendem Kopplungsmatrixelement W_2 .

3 Experimentelles

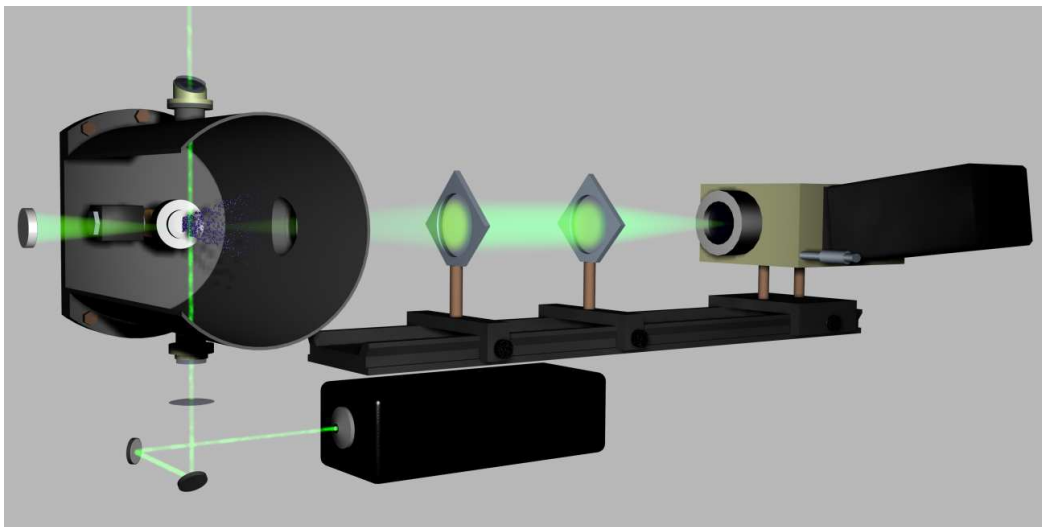


Abbildung 3.1: Raman-Überschallexpansions-Spektrometer

3.1 Raman-Jet-Spektrometer

Der schematische Aufbau des Raman-Jet-Spektrometers ist in den Abbildungen 3.1 und 3.2 dargestellt. Es besteht im wesentlichen aus einer Jetexpansions- und einer Spektrometereinheit. Die zu untersuchende Substanz befindet sich in einem temperierten Sättiger, durch den das Trägergas mit definiertem Druck geleitet wird. Die so erzeugte Mischung wird in ein Edelstahlreservoir geleitet ($V=67 \text{ dm}^3$). Der maximale Stagnationsdruck beträgt $p_s= 3.5 \text{ bar}$. Durch eine Schlitzdüse wird die Gasmischung ins Vakuum der Expansionskammer expandiert. Die Öffnung der Düse ist austauschbar. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde eine Düse

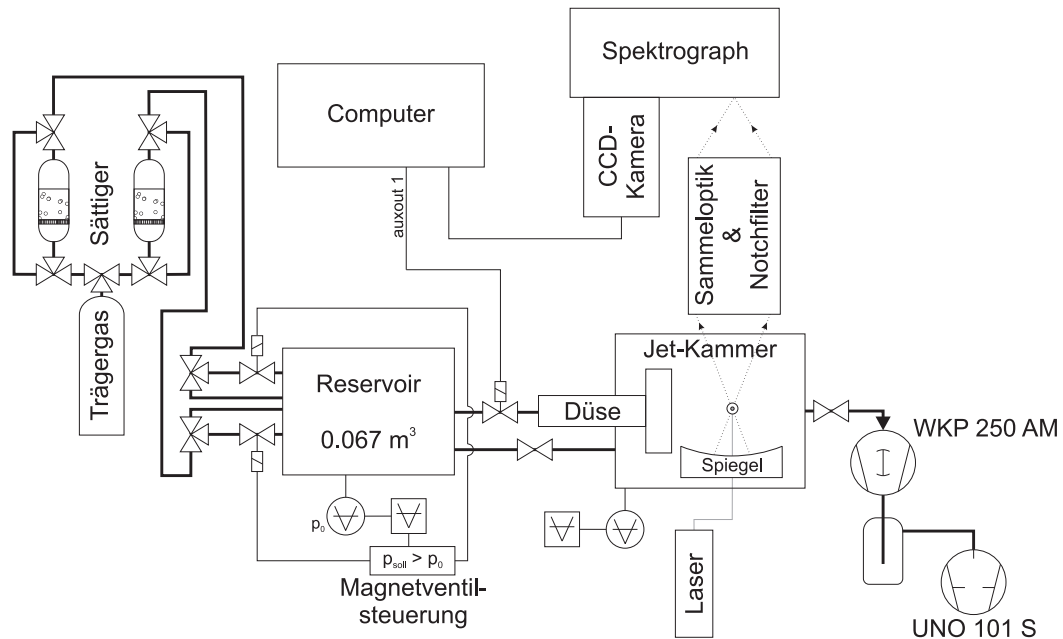


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau des Raman-Jet-Spektrometers

von $4.0 \times 0.15 \text{ mm}^2$ verwendet. Die Expansion wird über ein Magnetventil gesteuert (Fa. Parker Lucifer, Typ 221J3301E-299560-483816C2). Die Expansionskammer besteht aus einem aus Edelstahl gefertigten Zylinder mit einer Länge von 220 mm und einem Durchmesser von 140 mm. Zur besseren Streulichtunterdrückung ist die Kammer innen geschwärzt. Die Expansion verläuft horizontal entlang der Achse des Zylinders. Das für die Expansion benötigte Vakuum wird durch eine magnetgekoppelte Wälzkolbenpumpe mit einer Pumpleistung von $250 \text{ m}^3/\text{h}$ (Peiffer Vacuum, Typ WKP 250 AM) erzeugt. Als Vorpumpe dient eine Drehschieberpumpe ($100 \text{ m}^3/\text{h}$, Peiffer Vacuum, Typ UNO 101 S). Für bessere Chemikalienbeständigkeit wird für die Wälzkolbenpumpe Fomblin, ein fluoriertes Spezialöl verwendet. Um das Pumpsystem vor aggressiven Substanzen zu schützen, sind beide Pumpen über eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle miteinander verbunden.

3.1.1 Anregungslaser

Als Anregungslichtquelle wird ein Verdi V5 Laser der Firma Coherent eingesetzt. Hierbei handelt es sich um einen diodengepumpten Nd:YVO₄-Laser mit 5 W Leistung und

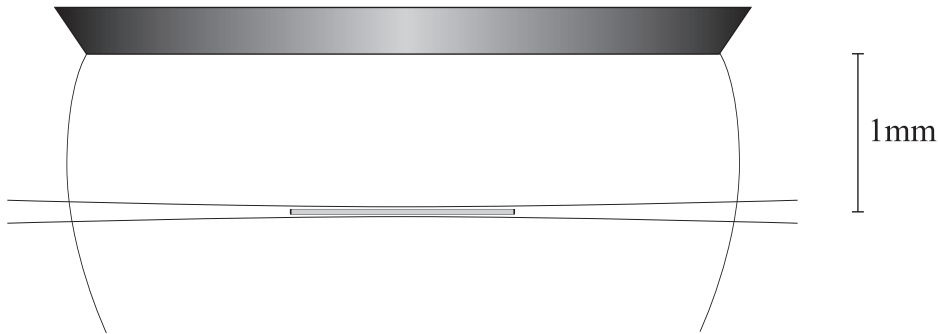


Abbildung 3.3: Maßstabsgetreue Skizze der Wechselwirkungszone von Laser und Expansion und des Beobachtungsvolumens

einer Linienbreite < 5 MHz bzw. $< 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Der Laserstrahl wird mit einer Linse (Newport GmbH, Typ KPX097AR.14, plankonvex, $\varnothing = 25.4$ mm, $f = 125$ mm, Antireflexschichtung 430-700 nm) auf den Schnittpunkt der Überschallexpansion mit der optischen Achse des Spektrometers fokussiert. Der theoretische Strahldurchmesser im Fokus berechnet sich nach $\varnothing = 2.44 \frac{\lambda f}{D}$ zu $80 \mu\text{m}$. λ ist die Wellenlänge der fokussierten Strahlung, f die effektive Fokusslänge der Linse und D der Durchmesser des unfokussierten Laserstrahls. Da diese Formel für ein gaussförmiges Strahlprofil gilt und Neodymlaser von diesem meist abweichen, ist der angegeben Wert nur als Größenordnung und nicht als Absolutwert zu betrachten. Eine schematische Darstellung der Wechselwirkungszone von Laser und Überschallstrahl zeigt die Abbildung 3.3. In das Profil des Laserstrahls ist das theoretische Beobachtungsvolumen des Spektrometers eingezeichnet. Bis auf den Strahldurchmesser und die Breite des Beobachtungsvolumens ist die Darstellung Maßstabsgetreu.

Der Laser ist senkrecht zur Streuebene polarisiert. Die Polarisation kann aber mit einem $\lambda/2$ -Verzögerungsplättchen (Edmund Optics GmbH, Typ E43-695, höhere Ordnung, $\lambda = 532$ nm) bis zur Waagerechten gedreht werden.

Für einige Messungen standen ein Coherent Verdi V18 mit einer maximalen Leistung von 18.5 W und ein Spectra Physics Millennia Pro 10s mit einer maximalen Leistung von 10 W zur Verfügung.

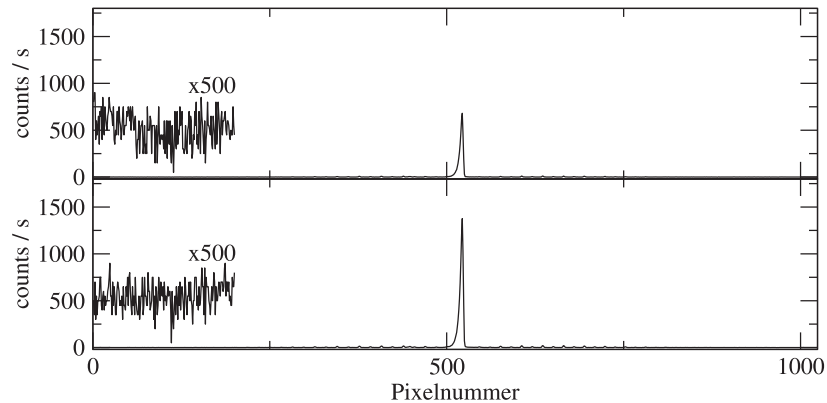


Abbildung 3.4: Effekt des rückseitigen Spiegels am Beispiel des Schwingungsübergangs von Stickstoff. Oberes Spektrum: ohne Spiegel. Unteres Spektrum: mit Spiegel.

3.1.2 Sammeloptik und Raman-Spektrometer

Die optische Achse des Raman-Spektrometers steht senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Expansion und der Achse des Anregungslasers. Das gestreute Licht wird zunächst mit einer achromatischen Linse (Edmund Optics GmbH, Typ E32-886, $\varnothing=50$ mm, $f=150$ mm, $f/3$, MgF_2 beschichtet) gesammelt und zu einem parallelen Strahl kollimiert. Auf der dem Spektrometer abgewandten Seite ist ein sphärischer Spiegel (Edmund Optics GmbH, Typ E43-538, $\varnothing=25.4$ mm, $f=50.8$ mm, $f/2$, enhanced Al beschichtet bzw. Edmund Optics GmbH, Typ E43-544, $\varnothing=50.8$ mm, $f=50.8$ mm, $f/1$, enhanced Al beschichtet) so positioniert, dass der Ursprung der Spiegelkrümmung im Streuzentrum, dem Schnittpunkt von Laser- und Gasstrahl liegt. Über drei Mikrometerschrauben lässt sich der Spiegel neigen und dessen Entfernung vom Streuzentrum einstellen. Wie Abb. 3.4 zeigt, lässt sich somit eine Signalintensitätsverdoppelung erreichen. Das Hintergrundrauschen im Spektrum wird dabei nicht signifikant verstärkt. Gestreute Photonen der Wellenlänge des Anregungslasers werden mit Hilfe eines holographischen Notchfilters der Firma Kaiser Optical Systems, Inc. ($\varnothing = 6.2$ cm, HNF 532.0-2.5) entfernt. Alternativ kann zur Unterdrückung der Rayleighstrahlung für Messungen von Rotationsübergängen mit geringen Ramanshifts ein Polarisationsfilter eingesetzt werden (Edmund Optics GmbH, Typ E36-442, $\varnothing=55$ mm). Dieser wird so positioniert, dass er nur horizontal zur Streuebene polarisiertes Licht passieren lässt.

Der kollimierte Lichtstrahl wird mit einer dem Öffnungsverhältnis des benutzten Spektrographen entsprechenden achromatischen Linse auf den Eintrittsspalt des Spektrographen fokussiert (Edmund Optics GmbH, Typ L45-179, $\varnothing=50$ mm, $f=200$ mm, $f/4$, MgF_2 beschichtet; Typ L45-354, $\varnothing=50$ mm, $f=350$ mm, $f/7$, MgF_2 beschichtet).

Im Verlauf der Arbeit wurden vier verschiedene Spektrographen verwendet. Die ersten Messungen wurden mit dem MS 125, Modell 77400 der Firma Oriol Instruments durchgeführt. Der MS 125 hat ein Öffnungsverhältnis von $f/3.7$ und eine Brennweite von 125 mm. Für diesen Spektrographen standen je ein Gitter mit 1200 Linien pro mm und eines mit 1800 Linien pro mm zur Verfügung. Die maximale Auflösung beträgt 0.6 nm (1200 gr/mm, 50 μm Eingangsspalt) bzw. 0.3 nm (1800 gr/mm, 25 μm Eingangsspalt). Es wurde fast ausschließlich das höher auflösende Gitter verwendet. Bei der höheren Auflösung konnte ein Wellenzahlenbereich von ca. 1900 cm^{-1} simultan spektroskopiert werden.

Zu Testzwecken wurde der Spektrograph Shamrock 303i der Firma Andor Technology von LOT-Oriol zur Verfügung gestellt. Dieser hat eine Fokuslänge von 303 mm und ein Öffnungsverhältnis von $f/4$. Der SR-303i verfügt über einen Gitterturm, der mit drei Gittern bestückt werden kann. Das zur Verfügung gestellte Gerät war mit einem 300 gr/mm (Blaze 500 nm), einem 1200 gr/mm (Blaze 300 nm) und einem 2400 gr/mm (Blaze 300 nm) Gitter ausgestattet. Der Eingangsspalt ist motorisiert und kann per Software von 10 μm bis 2.5 mm stufenlos eingestellt werden. Für die durchgeführten Messungen wurde meist das höchstauflösende Gitter und eine Spaltbreite von 75 μm verwendet. Dabei konnte ein Bereich von etwa 450 cm^{-1} gleichzeitig erfasst werden.

Im Verlauf der Messungen zeigte sich, dass bei den beobachteten Wellenlängen (532-650 nm) das Gitter mit 2400 Linien pro mm so schräg im Strahlengang des SR-303i stand, dass nicht mehr das volle Öffnungsverhältnis von $f/4$ ausgenutzt werden konnte. Der kollimierte Lichtstrahl war wesentlich breiter als die ihm zugewandte Gitterfläche. Die Überstrahlung des Gitters führte nicht nur zu einer Verschlechterung der Lichtstärke, sondern auch zu Artefakten im Spektrum, wie in Abb. 3.5 zu sehen ist (breite Schulter bei 3680 cm^{-1}).

Die meisten der in dieser Arbeit gezeigten Spektren wurden mit dem McPherson Inc. Model 2051 (MP2051), Baujahr 1978 aufgenommen. Der MP2051 hat eine Brennweite von 1000 mm und ein Öffnungsverhältnis von $f/8.7$. Er ist mit einem $110\times 110\text{ mm}^2$

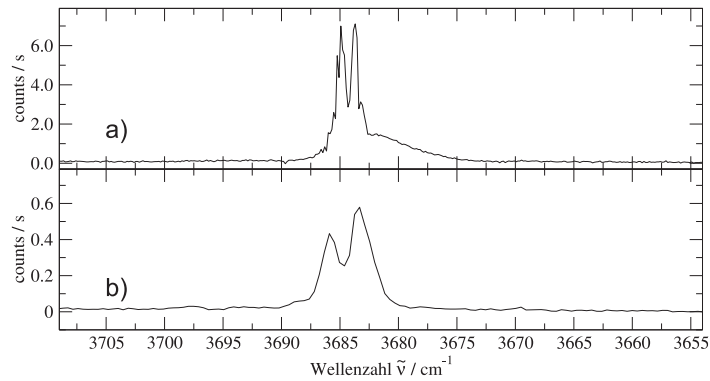


Abbildung 3.5: Vergleich der Abbildungsqualität des SR-303i (a) und des MP2051 (b). Jetspektrum der OH-Streckbande von Methanol.

großen Gitter mit 1200 Linien pro mm ausgestattet. Der Eintrittsspalt lässt sich per manueller Mikrometerschraube stufenlos einstellen. Der geringen Lichtstärke des MP2051 steht eine gute Abbildungsqualität gegenüber. Diese wird durch geringen Einfallswinkel auf das Gitter und die Verwendung außeraxialer Parabolspiegel erreicht. Bei der standardmäßig verwendeten Spaltbreite von $75 \mu\text{m}$ beträgt die Halbwertsbreite $\Delta\tilde{\nu}_{1/2} = 1 \text{ cm}^{-1}$ (Schwingungsrotationsübergang von Stickstoff, 2368 cm^{-1} , 608.9 nm). Bei dieser Auflösung kann ein spektraler Bereich von ca. 450 cm^{-1} gleichzeitig detektiert werden.

Bei dem MP2051 handelt es sich um einen Monochromator und nicht um einem Spektrographen. Das spektral zerlegte Licht wird dabei je nach Wellenlänge auf einen Kreisbogen fokussiert. Bei der Verwendung eines planen CCD-Chips als Detektor kann es zu Abbildungsfehlern in den Randbereichen kommen. Aufgrund des großen Radius' und der im Verhältnis dazu geringen Detektorgröße ($2.7 \times 0.3 \text{ cm}^2$) konnte keine daher rührende deutliche Verschlechterung der Spektren beobachtet werden. In den Spektren ist im Randbereich zu niedrigeren Wellenzahlen ein plötzlich einsetzender, fast linearer Abfall der Intensität zu beobachten. Der Strahlengang wird offensichtlich bei größeren Ablenkungswinkeln in Richtung der Mitte des Monochromators teilweise blockiert. Der MP2051 ist also nicht ideal für den Einsatz in Kombination mit einer CCD-Kamera, da der Monochromator auf die Fokussierung auf einen schmalen, zentral auf der Achse des Fokussierspiegels gelegenen Ausgangsspalt ausgelegt ist.

Als Detektor wurde eine CCD-Kamera vom Typ DV401-FI der Firma Andor Tech-

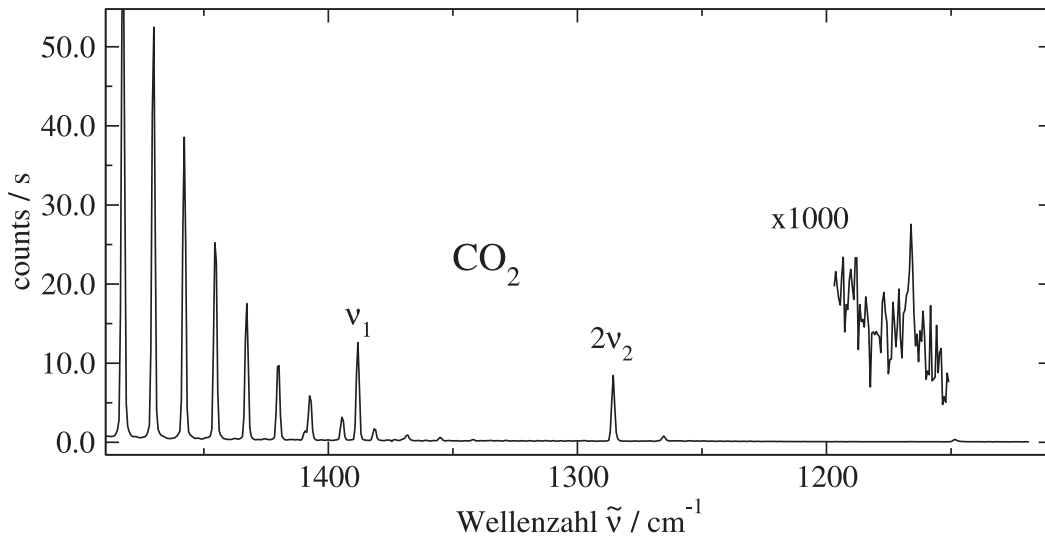


Abbildung 3.6: Abschätzung der Nachweisempfindlichkeit: Spektrum von Luft bei Atmosphärendruck, Mittelung über 10 Messungen, je 10 min Integrationszeit

nology eingesetzt. Es handelt sich hierbei um eine von der Oberseite zu beleuchtete B-Grade CCD-Kamera mit einer Detektorflächen von $2.66 \times 0.33 \text{ cm}^2$. Sie hat 1024×128 Pixel von $26 \times 26 \text{ }\mu\text{m}^2$ Größe. Der CCD-Chip lässt sich kühlwasserunterstützt thermoelektrisch auf $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ kühlen. Laut Hersteller beträgt die Quanteneffizienz im Wellenlängenbereich von $530\text{-}650 \text{ nm}$ $35\text{-}50\%$. Ein Bereich des CCD-Chips zeigt bei langen Belichtungszeiten eine geringere Intensität. Man spricht hierbei von kalten Pixeln. Der Einfluss der kalten Pixel ließ sich oft nicht durch das Subtrahieren eines Hintergrundspektrums kompensieren. Die dadurch entstandenen Artefakte im Spektrum sind durch ein # gekennzeichnet.

Um die Nachweisempfindlichkeit abzuschätzen wurde ein Spektrum von Luft bei Atmosphärendruck aufgezeichnet. Abb. 3.6 zeigt das Spektrum im Bereich der symmetrischen Streckschwingung von CO_2 . Die Intensität der Bande ist etwa um den Faktor 1000 größer als das Rauschen. Dies entspricht einer Nachweisempfindlichkeit von etwa 10^{13} Molekülen pro cm^3 . Die Messbedingungen entsprechen denen einer typischen Jet-Messung (Mittelung über 10 Messungen, 10 min Integrationszeit pro Messung). Die Auflösung des MP2051 ist bei einer Eintrittsspaltbreite von $75 \text{ }\mu\text{m}$ zu 1.34 cm^{-1} bei einer Wellenzahl von etwa 1600 cm^{-1} bestimmt worden. Dazu wurde eine Gauß-

funktion an eine Rotationsschwingungslinie von Sauerstoff (s. Abb. 3.6 $\tilde{\nu} > 1400 \text{ cm}^{-1}$) angepasst und die Breite bei halber Maximalhöhe berechnet. Mit steigender Wellenzahl nimmt die Halbwertsbreite in cm^{-1} ab.

Ein weiteres Testsystem, das für diese Arbeit zur Verfügung gestellt wurde, war der Acton SP-2500i Spektrograph zusammen mit einer Princeton Instruments Spec10:400B/LN CCD-Kamera (PI Spec10:LN). Der SP-2500i hat eine Brennweite von 500 mm und ein Öffnungsverhältnis von $f/6.5$. Es wurde ein geritztes $68 \times 68 \text{ mm}^2$ Gitter mit 1800 gr/mm verwendet, das für eine Wellenlänge von 500 nm optimiert wurde. Die PI Spec10:LN hat einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten, rückseitig zu belichtenden CCD-Chip mit einer aktiven Fläche von $26.8 \times 8.0 \text{ mm}^2$. Bei einer Pixelgröße von $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ entspricht dies 1340×400 Pixeln. Die Kamera wurde bei einer Chiptemperatur von -120°C betrieben. Laut Herstellangaben beträgt bei einer Zentralwellenlänge von 650 nm ($\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$) die Auflösung etwa 1 cm^{-1} (0.043 nm, drei Pixel Halbwertsbreite). Bei einer Eintrittsspaltweite von $75 \mu\text{m}$ wurde eine Halbwertsbreite von $\Delta\tilde{\nu}_{1/2} = 2.5 \text{ cm}^{-1}$ gemessen. Der gleichzeitig spektroskopierbare Bereich beträgt $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$.

Die Kombination aus SP-2500i und PI Spec10:LN stellt die Kombination mit dem besten Signal-Rausch-Verhältnis dar, die für diese Arbeit zu Verfügung stand.

3.2 Synchronisation und Datenaufnahme

Die Synchronisation der Ereignisse und die Datenaufnahme erfolgt über die Software Andor MCD, die unter Windows 2000 betrieben wird. Es handelt sich hierbei primär um ein Steuerprogramm für die CCD-Kamera. Über digitale TTL-Ein- und Ausgänge kann die Software mit anderen Geräten kommunizieren. Einer der Ausgänge (auxout 1) ist mit dem Steuergerät des Magnetventils verbunden. Liegt an diesem eine Spannung von 5 V an, öffnet das Ventil.

Während der Aufnahme eines Jet-Spektrums wird zunächst vor jeder Einzelmessung ein Hintergrundspektrum bei geschlossener Düse und eingeschaltetem Laser mit gleicher Belichtungszeit und gleichen Ausleseparametern aufgezeichnet. Dieses konnte durch die Skriptsprache AndorBasic automatisiert werden. Die verwendeten Skripte finden sich im Anhang (siehe Anhang A). Die Steuerung des am Reservoir angeschlos-

senen Baratron-Druckaufnehmers gibt beim Unterschreiten eines Druckschwellwerts ein positives TTL-Signal aus. Dieses Signal wird an die Magnetventilsteuerung für die Probenzufuhr geleitet, wodurch das Magnetventil geöffnet wird, bis der Soll-Druck erreicht ist. Es ist möglich, das TTL-Signal des Druckaufnehmers als Startsignal für eine neue Messung zu benutzen und so sicherzustellen, dass vor einem Puls genügend Gas im Reservoir ist. Bei Messzeiten von 10 min pro Gaspuls ist dies jedoch überflüssig, da der aus dem Sättiger nachströmende Gasfluss groß genug sein muss, um das Austreten des Gases aus der Düse zeitgleich zu kompensieren.

3.3 Bearbeitung der Rohdaten

Ein großes Problem langer Belichtungszeiten stellt die kosmische Strahlung dar. Es handelt sich dabei um eine hauptsächlich ionische Strahlung (Protonen, α -Strahlung und schwere Atomkerne) im Bereich von GeV (solare kosmische Strahlung) bis hin zu 10^{20} eV (galaktische kosmische Strahlung). Trifft ein Quant dieser Strahlung auf den CCD-Detektor, können mehrere Tausend Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband eines Pixels angeregt werden. Bei einem typischen Ramansignal mit etwa 200 Elektronen pro Pixel (10 min Belichtungszeit) dominieren diese Störsignale (Spikes) das aufgenommene Spektrum. Eine Abschirmung gegen diese Strahlung ist nur unter großem Aufwand zu realisieren.

Zur automatischen Entfernung der Spikes wurde das Programm SpecTool entwickelt. Ausgehend davon, dass die Anzahl der Spikes pro Spektrum gering ist gegenüber der Anzahl der Pixel (ca. 20 Spikes pro Spektrum) wird die Intensität der einzelnen Pixel über mehrere identische Messungen gemittelt. Ist die Abweichung der Intensität einer einzelnen Messung vom Mittelwert größer als ein bestimmter Schwellenwert (individuell gewählt, mindestens gleich der Breite des thermischen Rauschens), wird dieser auf den Mittelwert der vorhergehenden und darauffolgenden Messung gesetzt. Diese Prozedur wird dreimal durchgeführt, um Artefakte von Spikes auf dem gleichen Pixel in aufeinanderfolgenden Spektren zu minimieren. Abbildung 3.7 zeigt einen Vergleich zwischen einem so prozessierten Spektrum und den Rohdaten.

SpecTool beinhaltet weiterhin Funktionen zur Kalibrierung der Spektren auf Referenzlinien, zur Umrechnung von der Wellenlänge der detektierten Strahlung (in nm)

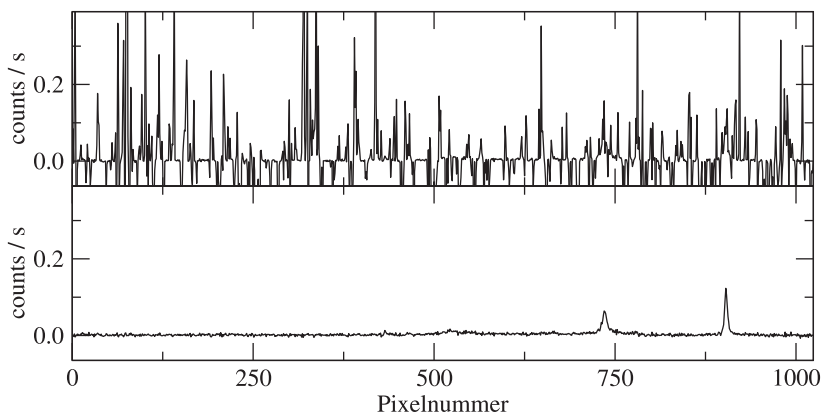


Abbildung 3.7: Entfernung kosmischer Störsignale. Beispielspektrum Methylglykolat. Das obere Spektrum zeigt die Mittelung der Rohdaten (Hintergrundspektrum abgezogen), das untere die bearbeiteten Daten.



Abbildung 3.8: Hauptfenster von SpecTool

in den Ramanshift (in cm^{-1}) und umgekehrt und zur Mittelung der Spektren. Das Programm wurde in C++ geschrieben und läuft unter Linux und Windows. Für die graphische Benutzeroberfläche wurden die freien Programmbibliotheken Qt der Firma Trolltech (Version 3.3) verwendet.

3.3.1 Bedienung von SpecTool

Abb. 3.8 zeigt das Hauptfenster von SpecTool. In diesem lassen sich Spikes aus den gemessenen Spektren entfernen und Mittelungen über mehrere Messungen erzeugen. Dazu muss zunächst die Anzahl der Spektren (Feld „Anzahl der Spektren“) und die maximal zulässige Abweichung der Signalstärke einer Pixelspalte vom Mittelwert (Feld „Despike: Max. Mittelwertabweichung“) angegeben werden.

Sowohl für die Spikeentfernung wie für die Mittelung werden als Ausgangspunkt die

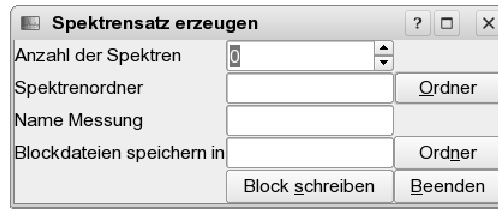


Abbildung 3.9: SpecTool Datenblock: Erzeugung der Eingabedatei aus Einzelmessungen

Werte in der Datei, die im Feld „Inputfile“ angegeben ist verwendet. Diese Datei ist so zu generieren, dass die Zeilen den Spalten der CCD-Kamera entsprechen. Zwei Spalten bilden jeweils ein Spektrum. Die erste gibt die Wellenzahl, Wellenlänge, Pixelnummer o.ä., die zweite die entsprechende Intensität an. Zwei Werte in einer Spalte müssen jeweils durch einen Tabulator getrennt sein. Nachkommastellen müssen durch einen Dezimalpunkt und nicht durch ein Komma abgetrennt werden.

Das Feld „Despike schreiben“ verarbeitet die Spektrendatei nach dem in Kapitel 3.3 angegebenen Verfahren. Die Ausgabe erfolgt in die in „Out Despike“ angegebene Zieldatei. Diese ist wie oben beschrieben aufgebaut, sodass sie wieder als Eingabedatei benutzt werden kann. „Mittelung schreiben“ erzeugt eine zweiseitige Ausgabedatei (Feld „Out Mittelung“), in der die Intensitäten der Eingabedatei gemittelt wurden.

Um aus den gemessenen Einzelspektren eine Datei zu erzeugen, die den gesamten Spektrenblock enthält und als Eingabedatei verwendet werden kann, wurde die Unterfunktion „Datenblock“ eingebaut (siehe Abb. 3.9). In diesem Fenster wird zunächst wieder die Anzahl der Spektren abgefragt, die zu einer Datei zusammengefügt werden sollen. Im zweiten Feld ist der Ordner, in dem sich die Spektrendateien befinden, anzugeben. Unter „Name Messung“ wird der allgemeine Name der Spektrendateien angegeben. Die Namen der einzulesenden Hintergrundspektren werden als *\$Name Messung\$_Back\$laufende Nummer\$.asc*, die der Probespektren als *\$Name Messung\$_Probe\$laufende Nummer\$.asc* zusammengesetzt. Wieder gilt, dass ein Tabulator zur Spaltentrennung und der Dezimalpunkt verwendet werden müssen. Das AndorBasic Messskript ist so programmiert, dass es die Einzelspektren in genau dieser Form exportiert.

Im untersten Feld des Unterfensters („Blockdateien speichern in“) wird das Ausgabe-

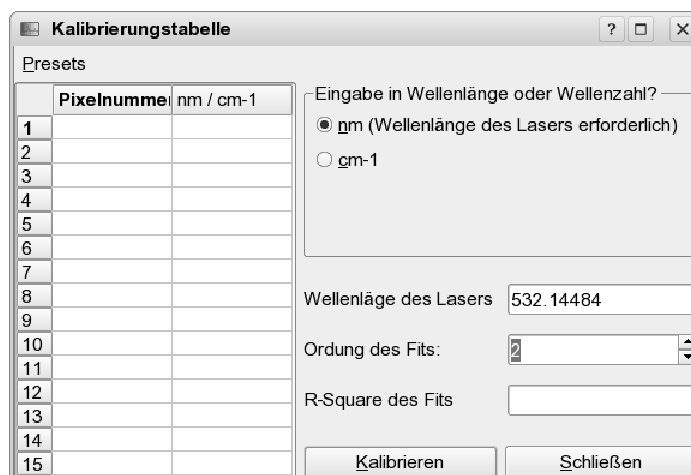


Abbildung 3.10: SpecTool Kalibrierungstabelle: Unterfenster der Kalibrierfunktion

verzeichnis angegeben, in das die Spektrenblockdateien geschrieben werden. In `proberaw_block` befinden sich die Rohdaten der Probespektren, in `backraw_block` die der Hintergrundspektren.

Standardmäßig schreibt SpecTool in die x-Spalten der Ausgabedateien eine laufende Nummer, die für die Nummer der jeweiligen Pixelspalte steht. Um diese auf den Ramanshift in cm^{-1} zu kalibrieren wurde eine weitere Funktion in SpecTool implementiert. „Kalibrieren“ im Menü „Kalibrierung“ öffnet das Unterfenster „Kalibrierungstabelle“ (siehe Abb. 3.10). In der Tabelle auf der linken Seite des Fensters können einzelnen Pixelspalten Wellenzahlen (in cm^{-1}) bzw. Wellenlängen (in nm) zugeordnet werden (Nachkommastellen mit Dezimalpunkt abgetrennt). Um welche Art von Werten es sich handelt, wird im obersten Feld der rechten Seite angegeben. Für eine Berechnung der Ramanshifts aus einer Zuordnung der Pixelnummern zu absoluten Wellenlängen ist die Eingabe der Laserwellenlänge erforderlich. Diese steht standardmäßig auf 532.14484 nm, der experimentell bestimmten Wellenlänge des verwendeten Coherent Verdi V5 Lasers. Die Umrechnung von Pixelnummer zu Wellenzahl erfolgt über ein Polynom, das durch Regression (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) berechnet wird. Die Ordnung des Polynoms ist von 2 bis 10 frei wählbar (Feld „Ordnung des Fits“). Ordnungen größer 3 haben sich in der Praxis aber als nicht sinnvoll erwiesen. Die Voreinstellung für diesen Wert ist 2.

Die durch „Kalibrieren“ erzeugten Werte werden nun bei jeder Mittelung und Spikeent-

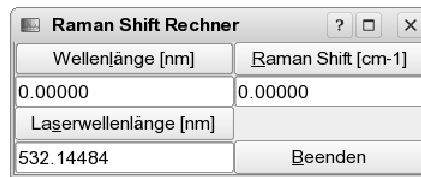


Abbildung 3.11: SpecTool Raman Shift Rechner: Umrechnung von Wellenzahl in Wellenlänge

fernung als x-Werte in die Ausgabedateien geschrieben, bis eine neue Kalibrierung durchgeführt wird. SpecTool gibt desweiteren das Bestimmtheitsmaß (R^2 -Wert) der Regression an und gibt beim Unterschreiten eines Grenzwertes ($R^2 < 0.999$) eine Warnung aus.

Über das Menü „Umrechnung“ im Hauptfenster lässt sich der Ramanshift Rechner (siehe Abb. 3.11) aufrufen. Mit diesem können unter Angabe der Laserwellenlänge (Voreinstellung $532.14484 \text{ cm}^{-1}$) Wellenlängen (in nm) in Ramanshifts (in cm^{-1}) bzw. Ramanshifts in Wellenlängen umgerechnet werden.

Im Menü „Pixel“ im Hauptfenster wird die Anzahl der Pixelspalten eingestellt. Es kann zwischen 1024 und 2048 Pixeln gewählt werden. Die Voreinstellung ist 1024.

3.3.2 Kalibrierung der Spektren

Zur Kalibrierung der Spektren wurde nach jeder Messung das Referenzspektrum eines Neon-Linienstrahlers (LOT-Oriel, LSP032) gemessen. Die exakten Wellenlängen der spektralen Linien des Neons wurden der Datenbank des National Institute of Standards and Technologies (NIST) entnommen [91]. Die dort angegebenen relativen Intensitäten stimmen nur teilweise mit den Intensitäten des verwendeten Linienstrahlers überein. Zur Kalibrierung wurden so viele Banden wie möglich zugeordnet. Mittels Regression wurde ein Polynom zweiter Ordnung bestimmt, um den Pixelzeilen Wellenlängen zuzuordnen. Mit Hilfe des Linienstrahlers wurde die Wellenlänge des Lasers zu 532.145 nm bestimmt.

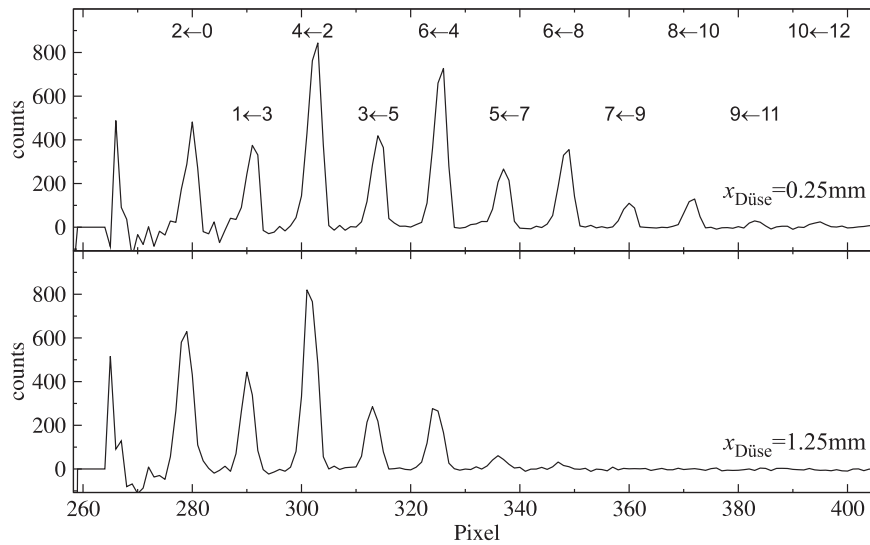


Abbildung 3.12: Expansionsspektren der Rotationsübergänge von Stickstoff (1% N_2 in Helium). Die obere Spur zeigt das Spektrum bei $x_{\text{Düse}} = 0.25 \text{ mm}$, die untere bei $x_{\text{Düse}} = 1.25 \text{ mm}$. Die Quantenzahlen der Rotationsübergänge sind eingetragen.

3.4 Charakterisierung der Expansion

Sämtliche in dieser Arbeit gezeigten Expansionsspektren wurden unter Verwendung einer $4.0 \times 0.15 \text{ mm}^2$ großen Schlitzdüse aufgezeichnet. Anhand von Expansions-Rotationsspektren von Stickstoff (Gasmischung: 1% N_2 in He) wurde die Rotationstemperatur in Abhängigkeit vom Düsenabstand $x_{\text{Düse}}$ gemessen. Abbildung 3.12 zeigt exemplarisch die Expansionsspektren bei 0.25 mm und 1.25 mm Düsenabstand. Im Spektrum sind die Rotationsquantenzahlen der Übergänge eingetragen.

Um die Rotationstemperatur entlang der Ausbreitungsrichtung der Expansion zu kartographieren, wurde das Expansionsspektrum bei Düsenabständen von 0.25 mm, 0.33 mm, 0.42 mm, 0.5 mm, 0.75 mm, 1.00 mm und 1.25 mm aufgenommen. Die integrierten Streuintensitäten und relativen Populationen der Rotationszustände sind in den Tabellen 3.1 und 3.2 aufgelistet. Mit der jeweiligen Populationen der vorherigen Messung ist der Wert der Rotationstemperatur bestimmt worden.

Die Temperaturen für die jeweiligen Düsenabstände wurden durch lineare Regressionen für die geraden und ungeraden Rotationsquantenzahlen bestimmt. Die Graphen sind

Tabelle 3.1: Bandenintensitäten der Rotationsbanden bei unterschiedlichen Düsenabständen und berechnete Rotationstemperaturen

| Rot. Übergang | rel. Intensität | rel. Population | Temperatur / K |
|----------------------|-----------------|-----------------|----------------|
| Düsenabstand 0.25 mm | | | |
| 3←1 | 1080 | 2700 | |
| 5←3 | 1270 | 4001 | 64 |
| 7←5 | 863 | 2938 | 68 |
| 9←7 | 304 | 1077 | 57 |
| 11←9 | 68 | 246 | 57 |
| 4←2 | 2590 | 7754 | |
| 6←4 | 2169 | 7156 | 63 |
| 8←6 | 1087 | 3785 | 63 |
| 10←8 | 361 | 1295 | 65 |
| Düsenabstand 0.33 mm | | | |
| 3←1 | 1188 | 2969 | |
| 5←3 | 1161 | 3657 | 45 |
| 7←5 | 657 | 2236 | 55 |
| 9←7 | 203 | 719 | 55 |
| 11←9 | 40 | 145 | 53 |
| 4←2 | 2426 | 7076 | |
| 6←4 | 1831 | 6042 | 54 |
| 8←6 | 778 | 2708 | 54 |
| 10←8 | 119 | 713 | 54 |
| Düsenabstand 0.42 mm | | | |
| 3←1 | 952 | 2380 | |
| 5←3 | 1005 | 3166 | 51 |
| 7←5 | 530 | 1803 | 51 |
| 9←7 | 149 | 529 | 49 |
| 11←9 | 22 | 79 | 46 |
| 4←2 | 2229 | 6501 | |
| 6←4 | 1560 | 5149 | 49 |
| 8←6 | 604 | 2101 | 50 |
| 10←8 | 145 | 520 | 52 |

Tabelle 3.2: Bandenintensitäten der Rotationsbanden bei unterschiedlichen Düsenabständen und berechnete Rotationstemperaturen (Fortsetzung)

| Rot. Übergang | rel. Intensität | rel. Population | Temperatur / K |
|----------------------|-----------------|-----------------|----------------|
| Düsenabstand 0.50 mm | | | |
| 3←1 | 840 | 2100 | |
| 5←3 | 896 | 2822 | 52 |
| 7←5 | 429 | 1461 | 47 |
| 9←7 | 111 | 393 | 46 |
| 4←2 | 1964 | 5728 | |
| 6←4 | 1321 | 4359 | 47 |
| 8←6 | 457 | 1591 | 46 |
| 10←8 | 94 | 337 | 48 |
| Düsenabstand 0.75 mm | | | |
| 2←0 | 1002 | 1503 | |
| 4←2 | 1725 | 5031 | 43 |
| 6←4 | 967 | 3191 | 39 |
| 8←6 | 259 | 902 | 39 |
| 3←1 | 980 | 2450 | |
| 5←3 | 726 | 2287 | 32 |
| 7←5 | 273 | 930 | 38 |
| 9←7 | 36 | 128 | 33 |
| Düsenabstand 1.00 mm | | | |
| 4←2 | 1536 | 4480 | |
| 6←4 | 667 | 2201 | 31 |
| 8←6 | 109 | 380 | 30 |
| 5←3 | 578 | 1821 | |
| 7←5 | 182 | 620 | 34 |
| Düsenabstand 1.25 mm | | | |
| 2←0 | 2079 | 3119 | |
| 4←2 | 2546 | 7426 | 23 |
| 6←4 | 886 | 2924 | 27 |
| 8←6 | 68 | 237 | 22 |
| 3←1 | 1186 | 2965 | |
| 5←3 | 880 | 2772 | 32 |
| 7←5 | 195 | 664 | 28 |

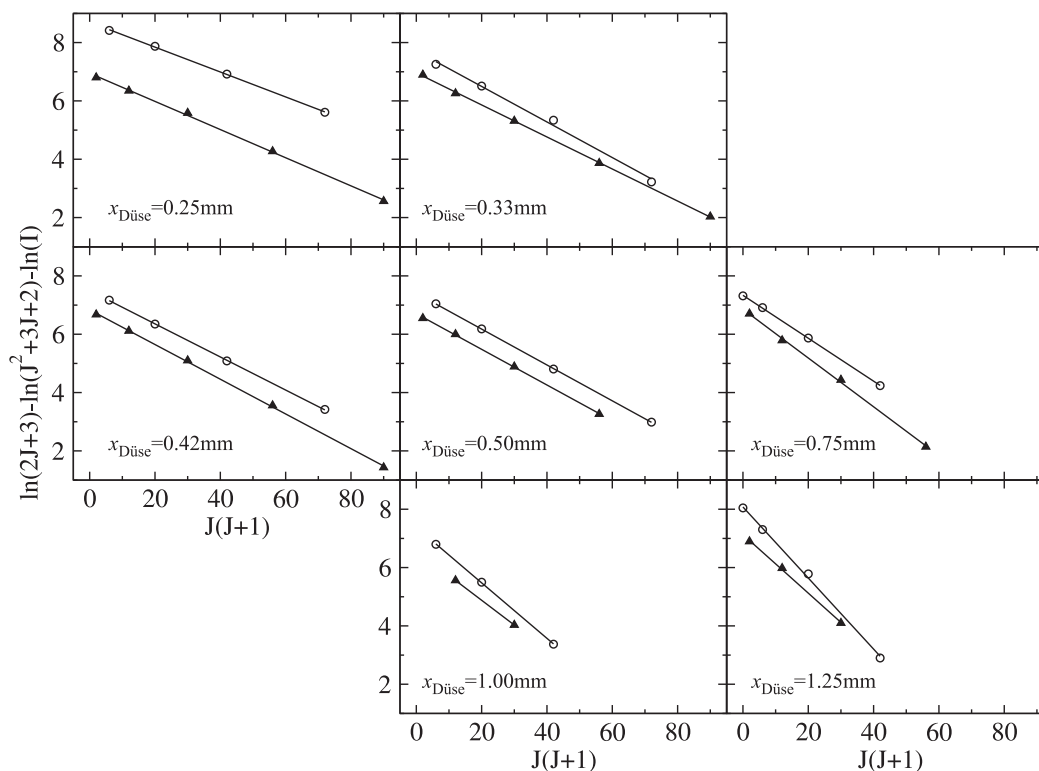


Abbildung 3.13: Lineare Regressionen zur Bestimmung der Rotationstemperaturen bei verschiedenen Düsenabständen. \circ : gerade J , \triangle : ungerade J

in Abbildung 3.13 abgebildet. Die Temperaturen sind zusammen mit dem Mittelwert und der entsprechenden Standardabweichung in Tabelle 3.3 aufgelistet. Abbildung 3.14 zeigt eine graphische Darstellung der Ergebnisse. An die Werte wurde versuchsweise eine Exponentialfunktion angepasst, um die Orientierung zu erleichtern.

Die meisten der in dieser Arbeit gezeigten Spektren wurden bei einem Düsenabstand von $x_{\text{Düse}} = 1 \text{ mm}$ aufgezeichnet. $T_{\text{Rot.}}$ beträgt bei diesem Abstand etwa 30-35 K.

3.5 Erstellung der Gasmischungen

Zur Erstellung der Gasmischungen steht ein einstufiger, von -30°C bis $+100^\circ\text{C}$ temperierbarer Sättiger zur Verfügung. Das Reservoir ist für den Anschluss zweier weiterer Sättiger ausgelegt.

Für fast alle Messungen wurde ein Heliumdruck von 1.5 bar bei geschlossenem Ma-

Tabelle 3.3: Ermittelte Rotationstemperaturen aus den geraden und ungeraden Übergängen. Der Mittelwert der beiden Werte sowie die Standardabweichungen sind angegeben.

| $x_{\text{Düse}}$ | $T_{\text{Rot.}} / \text{K}$ | | | |
|-------------------|------------------------------|------------|------------|-----------|
| | gerade J | ungerade J | Mittelwert | Std. Abw. |
| 0.25 | 67 | 60 | 63.5 | 3.5 |
| 0.33 | 47 | 52 | 49.5 | 2.5 |
| 0.42 | 51 | 48 | 49.5 | 1.5 |
| 0.50 | 47 | 47 | 47.0 | 0.0 |
| 0.75 | 39 | 34 | 36.5 | 2.5 |
| 1.00 | 30 | 34 | 32.0 | 2.0 |
| 1.25 | 24 | 29 | 26.5 | 2.5 |

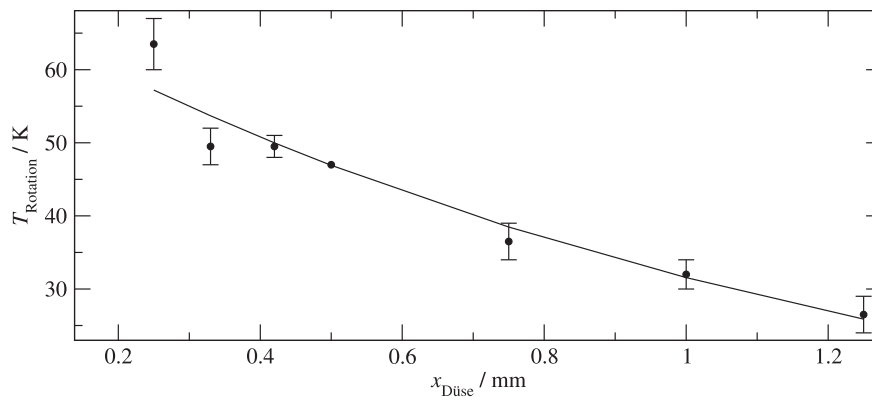


Abbildung 3.14: Graphische Darstellung der nach der Regressionsmethode experimentell bestimmten Rotationstemperatur in Abhängigkeit vom Düsenabstand $x_{\text{Düse}}$

gnetventil im Sättiger eingestellt. Während der Befüllung des Reservoirs, also bei geöffnetem Magnetventil, sank der Druck auf 1.0 bis 1.1 bar ab (bei einem Stagnationsdruck $p_s \leq 1.0$ bar). Die angegebenen Substanzkonzentrationen sind berechnet aus den Dampfdrücken der Substanzen bei den jeweiligen Temperaturen.

Der Sättiger ist über PFA-Schläuche (Trivialname: Perfluoralkoxy) mit dem Reservoir verbunden. Die Einleitung wird über ein Magnetventil (Asco Juromatic, G262.544 V) geregelt. Die Steuerung des Magnetventils ist für die Ansteuerung von bis zu drei Ventilen ausgelegt. Die Öffnungs- und Schließzeiten der Ventile sind von 0.1 bis 10 s unabhängig voneinander einstellbar. Somit können bei Verwendung mehrerer Sättiger die Konzentrationsverhältnisse reguliert werden.

3.6 Chemikalien und Gase

Die Chemikalien und Gase wurden ohne weitere Aufbereitung eingesetzt. Eine Übersicht der verwendeten Stoffe und deren Reinheit (Herstellerangaben) zeigt Tabelle 3.4.

Tabelle 3.4: Übersicht der verwendeten Chemikalien und Gase

| Substanzname | CAS | Hersteller | Reinheit |
|--|------------|------------------------|--------------|
| Ameisensäure | 64-18-6 | Merck | 98-100% |
| Ameisensäure, OD (98 Atom-%) | 64-18-6* | Cambridge Isotope Lab. | 95% |
| Ameisensäure, Formyl-D (98 Atom-%) | 917-71-5 | Cambridge Isotope Lab. | 95% |
| Ameisensäure, D ₂ (98 Atom-%) | 920-42-3 | Cambridge Isotope Lab. | 95% |
| Essigsäure | 64-19-7 | Merck | 100% |
| Essigsäure, OD (98 Atom-%) | 758-12-3 | Sigma-Aldrich | 100% |
| Wasser, H ₂ O | 7732-18-5 | Fluka | puriss. p.a. |
| Wasser, D ₂ O (99.9 Atom-%) | 7789-20-0 | Aldrich | – |
| Methanol | 67-56-1 | Merck | >99.5% |
| Methanol, OD (99 Atom-%) | 1455-13-6 | Cambridge Isotope Lab. | – |
| Ethanol | 64-17-5 | Merck | >99.8% |
| <i>iso</i> -Propanol | 67-63-0 | Fluka | ≥99.5% |
| <i>tert</i> -Butanol | 71-36-3 | Merck | ≥99.5% |
| <i>tert</i> -Butanol, OD (99 Atom-%) | 71-36-3* | Dr. Ehrenstorfer GmbH | – |
| 1-Propanol | 71-23-8 | Merck | ≥ 99.8 % |
| 1-Butanol | 71-36-3 | Acros Organics | ≥99% |
| 1-Pentanol | 71-41-0 | Acros Organics | 99% |
| 1-Hexanol | 111-27-3 | Merck | zur Synthese |
| 2,2,2-Trifluorethanol | 75-89-8 | ABCR | 99% |
| 2,2,2-Trifluorethanol, OD (99 Atom-%) | 77568-66-2 | Sigma-Aldrich | – |
| 2,2,2-Trichlorethanol | 115-20-8 | Sigma-Aldrich | ≥99% |
| S-(–)-Methylaktat | 27871-49-4 | Fluka | ≥95% |
| rac. Methylaktat | 547-64-8 | Fluka | ≥97% |
| α-Hydroxyisobuttersäure- methylester | 2110-78-3 | Fluka | ≥98% |
| Methylglykolat | 96-35-5 | Alfa Aesar | 98% |
| Pyrrol | 109-97-7 | ABCR | ≥98% |
| Helium | 7400-59-7 | Air Liquide | 4.6 |
| Stickstoff | 7727-37-9 | Air Liquide | 5.5 |

*: CAS-Nr. der nicht isotopenmarkierten Substanz

4 Wasser

Wassercluster sind prototypische Systeme zur Untersuchung der Struktur und der Dynamik wasserstoffbrückegebundener Komplexe. Ein genaues Studium der Eigenschaften und des Verhaltens der Cluster bildet die Grundlage für das Verständnis der makroskopischen Eigenschaften von Wasser in fester und flüssiger Phase sowie den Lösungsmittleigenschaften des wichtigsten Lösungsmittels überhaupt.

Es wurden in der Vergangenheit zahlreiche Untersuchungen mit absorptionsspektroskopischen Methoden wie Infrarot-Cavity-Ring-Down-Laserabsorptionsspektroskopie (IR-CRDLAS) [13, 92], Infrarot-Prädissoziationsspektroskopie [48], größenselektiver IR-Absorptions-Streuexperimente [49] und direkter FTIR-Spektroskopie [52] durchgeführt.

Ramanspektroskopisch wurden Wassercluster von Wulfert *et al.* [37] mittels CARS-Spektroskopie im Überschallgasstrahl untersucht und O–H-Streckschwingungen von Wasserdimeren und -Trimeren zugeordnet. Die aus der gemachten Zuordnung resultierende Verschiebung der symmetrischen O–H-Streckschwingung des Wasserstoffbrückendonors im Dimer von ca. 180 cm^{-1} zeigt schlechte Übereinstimmung mit quantenmechanischen Vorhersagen. Mit Bezug auf Gasphasen- und Matrixisolationsmessungen wurde dieser Zuordnung von Nelandar [93] widersprochen.

Weitere Raman-Untersuchen zu Wasserclustern sind nicht durchgeführt worden, obwohl sie gerade bei den kleinen zyklischen Aggreganten von großem Nutzen sind.

4.1 Experimentelle Ergebnisse

Es wurden Raman-Expansions- und Gasphasenspektren von H_2O und D_2O aufgezeichnet. Mit Ausnahme der Jet-Expansionsmessung von H_2O wurden alle Messungen mit

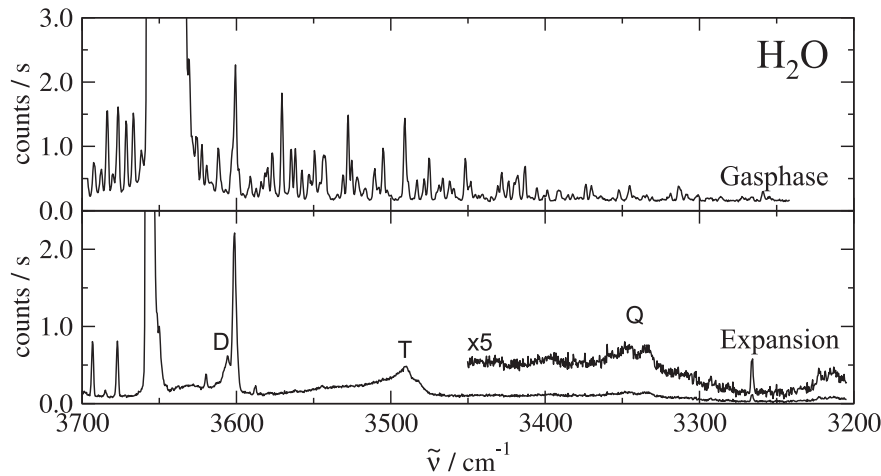


Abbildung 4.1: Ramanspektren der Gasphase und der Überschallexpansion von H_2O im Bereich der symmetrischen O–H-Streckschwingung

dem McPherson Model 2051, der Andor CCD-Kamera und dem Coherent Verdi V5 aufgenommen. Für das Expansionsspektrum von H_2O stand der Acton SP-2500i, die PI Spec10:LN CCD-Kamera und der Spectra Physics Millennia Pro 10s zur Verfügung. Für diese Messung wurde der Sättiger auf $T_{\text{Sättiger}} = 22^\circ\text{C}$ temperiert und ein Heliumdruck von $p_{\text{Helium}} = 1.5$ bar eingestellt. Die Konzentration von Wasser in Helium betrug so etwa 2.6%. Die Gasphasenmessung erfolgte bei einem H_2O -Partialdruck von 23 mbar.

Die Deuteriumoxidmessungen wurden bei einer leicht geringeren Sättigertemperatur von $T_{\text{Sättiger}} = 20^\circ\text{C}$ aufgenommen. Die D_2O -Konzentration bei der Expansionsmessung betrug 2.1%, der Partialdruck bei der Gasphasenmessung 21 mbar. Die Spektren sind in den Abbildungen 4.1 und 4.2 gezeigt.

4.2 Diskussion

In der Literatur wird die IR-aktive Bande bei 3600 cm^{-1} der Streckschwingung der wasserstoffbrückengebundenen O–H-Gruppe zugeordnet [49, 92, 93]. Zwar zeigt das Ramanspektrum hier eine intensive Bande, diese ist jedoch auch in der Gasphase zu beobachten. Das Vorhandensein einer so hohen Dimerkonzentration in der Gasphase, die eine solche Bande hervorrufen könnte, ist wenig wahrscheinlich. Eine genaue

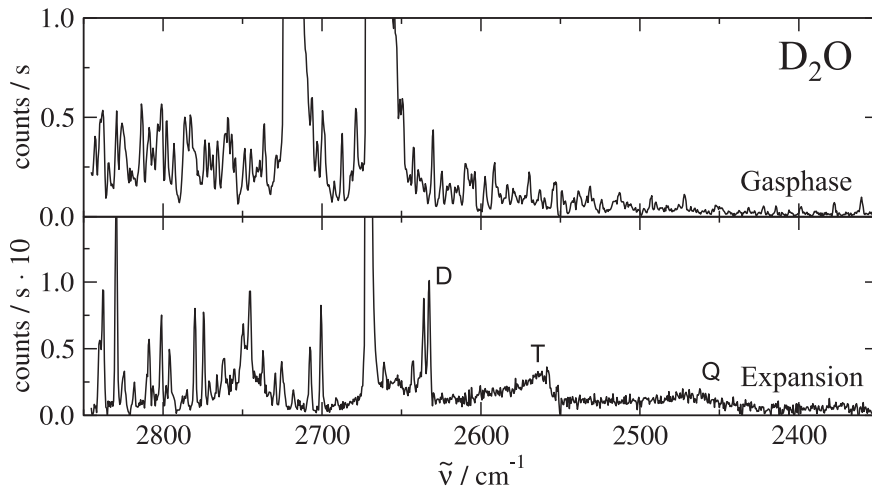


Abbildung 4.2: Ramanspektren der Gasphase und der Überschallexpansion von D_2O im Bereich der symmetrischen O–D-Streckschwingung

Analyse der Rotationsstruktur der O–H-Streckschwingungen des Wassers von Avila *et al.* [94] zeigt, dass es sich hierbei um die überlagerten Banden zweier Rotationsübergänge handelt ($\nu_3: 1 \leftarrow 0, J: 4 \rightarrow 2, K_a: 1 \rightarrow 0, K_c: 4 \rightarrow 2; \nu_3: 1 \leftarrow 0, J: 3 \rightarrow 2, K_a: 3 \rightarrow 2, K_c: 1 \rightarrow 1$).

Die Bande des im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Spektrums zeigt zu höheren Wellenzahlen eine leichte Schulter bei 3606 cm^{-1} , die nicht im Gasphasenspektrum zu beobachten ist. Hierbei könnte es sich um die besagte Donorbande handeln. Sie zeigt eine sehr geringe Intensität. Dies ist zu erwarten, da sie im CARS-Spektrum von Wuelfert *et al.* [37] nicht zu erkennen ist.

Die Bande bei $\sim 3490 \text{ cm}^{-1}$ wird der symmetrischen O–H-Streckschwingung eines zyklischen Trimers zugeordnet, wie von Nelander vorgeschlagen [93]. Die Davydov-Aufspaltung der Streckschwingung der wasserstoffbrückengebundenen O–H-Gruppe beträgt demnach ca. 45 cm^{-1} ($W = 15 \text{ cm}^{-1}$). Die Bandenposition der asymmetrischen Schwingung wurde der Literatur entnommen [49, 52, 92].

Das Dublett bei $\sim 3345 \text{ cm}^{-1}$ und $\sim 3335 \text{ cm}^{-1}$ wird einem zyklischen Tetramer zugeordnet. Es wird eine S_4 -symmetrische Struktur als wahrscheinlich angenommen. Die Aufspaltung der Bande könnte von einem konzertierten Tunneln der freien Wasserstoffatome stammen. Der Wellenzahlunterschied von 10 cm^{-1} entspricht einer Tunnelperiode von ca. 3 ps. In der Literatur wird die IR-aktive Tetramerbande in massen-

detektierten IR-Dissoziationsmethoden [49] und IR-CRDLAS-Untersuchungen [92] zu 3416 cm^{-1} bestimmt. Ragout-Jet-FTIR-Spektren [52] zeigen die Tetramerbande bei 3399 cm^{-1} . Der Unterschied ist wahrscheinlich auf eine bessere Kühlung im Ragout-Jet zurückzuführen. Die Banden im FTIR-Spektrum sind bedeutend schmaler. Die Davydov-Aufspaltung zwischen der A- und der E-symmetrischen Schwingung beträgt ca. 60 cm^{-1} basierend auf [52].

Die Clusterbanden im Ramanspektrum sind sehr breit. Dies ist wahrscheinlich auf die durch die hohe Konzentration bedingte Kondensationswärme in der Expansion und den geringen Düsenabstand zurückzuführen. Durch die Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit des Spektrometers sollten sich deutlich schärfere Banden bei geringeren Konzentrationen beobachten lassen. In weiteren Studien sollte das Verhalten des Tetramer-Dubletts bei der Beimischung von Argon zum Trägergas untersucht werden. Argon könnte auch einen signifikanten Einfluss auf die Breite der Schwingungsbanden haben.

Das Ramanspektrum von D_2O zeigt eine Bande bei 2632.5 cm^{-1} , die nicht in der Gasphase zu erkennen ist. Es könnte sich hierbei um die Streckschwingung einer wasserstoffbrückengebundenen O–D-Bindung handeln. Die Abweichungen der Positionen von Monomerbanden gleichen Ursprungs im Gasphasen- und Expansionspektrum aufgrund von Kalibrierungsfehlern sind geringer als der Abstand von besagter Bande zu benachbarten Banden im Gasphasenspektrum. Gegen diese Zuordnung spricht die sehr geringe Breite der Bande im Vergleich zu den anderen Clusterbanden. In IR-CRDLAS-Untersuchungen wurde die Bandenposition der Streckschwingung der wasserstoffbrückengebundenen O–D-Gruppe von Paul *et al.* [13] ebenfalls zu 2632 cm^{-1} bestimmt.

Sollte die Bande tatsächlich von der O–H-Streckschwingung des Dimerdonors stammen, liegt nahe, dass die Bande bei 3600 cm^{-1} im H_2O -Spektrum zu einem großen Teil von der Donorschwingung des H_2O -Dimers stammt.

Es können wie beim H_2O die symmetrischen O–D-Streckschwingungsbanden eines zyklischen Trimers ($\sim 2560\text{ cm}^{-1}$) und Tetramers ($\sim 2470\text{ cm}^{-1}$) beobachtet werden. Wie bei H_2O sind die Banden aufgrund der Expansionsbedingungen sehr breit.

Zusammen mit den von Paul *et al.* [13] bestimmten Bandenpositionen der asymmetrischen Streckschwingung ergibt sich sowohl für das Trimer als auch das Tetramer

eine Davydov-Aufspaltung von 30 cm^{-1} zwischen der A- und E-symmetrischen Streck-schwingung (Trimer: $W = 10 \text{ cm}^{-1}$). In Analogie zum H_2O wird jedoch eine Tetrame-raufspaltung erwartet, die deutlich größer als die des Trimers ist.

Die intensive Bande im Gasphasenspektrum bei etwa 2715 cm^{-1} , die nicht im Expan-sionsspektrum zu beobachten ist, wird einer HOD-Streckschwingung zugeordnet.

5 Alkohole

5.1 Methanol

Methanol ist bezogen auf die Anzahl an Schweratomen das kleinste organische Molekül, das zur Ausbildung einer starken O–H···O-Wasserstoffbrücke fähig ist. Aufgrund seiner geringen Größe von nur zwei Atomen der ersten Achterperiode und vier Wasserstoffatomen sind quantenmechanische Rechnungen auf hohem Niveau mit relativ geringem Aufwand durchführbar. Methanol stellt daher ein ausgezeichnetes Modellsystem zur Untersuchung der Wasserstoffbrückendynamik von Alkoholen dar.

Methanolcluster wurden in der Vergangenheit intensiv in Überschallgasstrahlexpansionen untersucht. In gröÙenselektiven Experimenten mit gekreuzten Molekularstrahlen wurden für (MeOH)_n-Cluster mit n=2-9 im C–O- [95–99] und O–H-Streckschwingungsbereich [49,100,101] Spektren aufgenommen. Der C–H-Streckschwingungsbereich von an Benzol assoziierten Methanolclustern wurde von Gruenloh *et al.* [102] in UV-IR-Doppelresonanzexperimenten untersucht.

Mittels massendetektierter VUV-IR-Doppelresonanzspektroskopie gewonnene Spektren bis zum Oktamer sind aus der Literatur bekannt [19]. Diese Technik liefert jedoch sehr breite, unstrukturierte Banden. Die Bandenpositionen weichen teilweise deutlich von den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen und aus der Literatur bekannten Werten ab.

In direkten, nicht gröÙenselektiven Absorptionsmethoden wie Cavity-Ring-Down-Laserabsorptions- (CRDLAS) [14] und FTIR-Spektroskopie [8,52] sind O–H-Schwingungsbanden bis zum Tetramer gut separiert und eindeutig zuzuordnen. Der Vorteil direkter Absorptionstechniken liegt neben dem geringeren apparativen Aufwand darin, dass die durch die Expansion gekühlten Moleküle und Molekülaggregate nicht durch

die Kollision mit einem Stoßgasstrahl nachträglich wieder aufgeheizt werden und somit schmälere Banden zeigen. Außerdem sind die gemessenen Bandenintensitäten direkt proportional zu den Absorptionsquerschnitten. Es ist somit eine Vergleichbarkeit mit den Absorptionsquerschnitten aus quantenmechanischen Rechnungen gegeben. Begleitet wurden diese Experimente von theoretischen Arbeiten [103–105].

Ergebnisse Raman-spektroskopischer Untersuchungen in Übeschallexpansionen sind rar. Es sind erste Arbeiten von Kulcke *et al.* [106] über kohärente anti-Stokes-Raman-Spektroskopie der C–O-Streckschwingungsbanden kleiner Methanolcluster bekannt. Diese sind jedoch nur im Rahmen einer Dissertation veröffentlicht worden.

5.1.1 Quantenmechanische Rechnungen

Es wurden harmonische Struktur- und Frequenzrechnungen auf B3LYP/6-311++G(3df,2p)-Niveau für das Methanolmonomer, -dimer, -trimer (sesselförmig) und -tetramer (S_4 , mit und ohne Symmetrieadaption) durchgeführt. Die optimierten Strukturen sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Es ist jeweils das stabilste Konformer der entsprechenden Clustergröße abgebildet.

Frequenzrechnungen wurden sowohl für Methanol als auch für Methanol-OD durchgeführt. Die harmonischen Schwingungswellenzahlen der O–H- bzw. O–D-Streckschwingungen sind in den Tabellen 5.1 und 5.2 aufgelistet. In runden Klammern sind die theoretischen Streuquerschnitte unter Annahme einer Anregungswellenlänge von 532 nm in $10^{-36}\text{m}^2\text{sr}^{-1}$ angegeben. Die integrierten Bandenstärken in km mol^{-1} der zyklischen Cluster stehen in eckigen Klammern. Die Rechnung für das S_4 -symmetrische Methanoltetramer wurde mit und ohne Symmetrieadaption durchgeführt. Die Symmetrierassen sind in der Tabelle aufgeführt. Im Vergleich der nicht symmetrieadaptierten Rechnungen mit denen mit vorgegebener Symmetrie sind die Schwingungswellenzahlen minimal geringer. Die Ramanaktivitäten variieren nur unwesentlich.

5.1.2 Experimentelle Ergebnisse

Es wurden mit verschiedenen Gerätekonfigurationen Spektren im O–H- und C–O-Streckschwingungsbereich von Methanol und Methanol-OD aufgenommen.

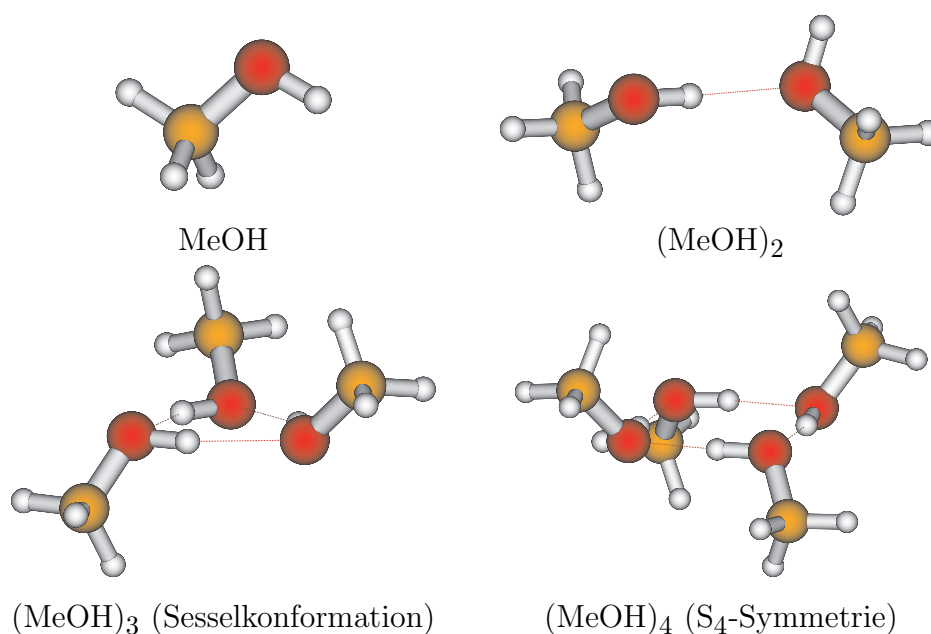


Abbildung 5.1: Auf B3LYP/6-311++G(3df,2p)-Niveau optimierte (MeOH)_n-Strukturen mit n=1-4

Tabelle 5.1: Auf B3LYP/6-311++G(3df,2p)-Niveau berechnete Normalmoden der O–H-Streckschwingung von (MeOH)_n-Clustern mit n=1-4 (unskaliert). Alle Werte sind in cm⁻¹ angegeben. In runden Klammern sind die theoretischen Streuquerschnitte in 10⁻³⁶m²sr⁻¹ angegeben, in eckigen die integrierten Bandenstärken in km mol⁻¹. Für das S₄-symmetrische Tetramer ist die Symmetrierrasse angegeben. Die Ergebnisse der symmetrieadaptierten Rechnung sind fett gedruckt.

| n | $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ | | | |
|---|--------------------------------|------------------|------------------|-------------------|
| 1 | 3856 (55) | | | |
| 2 | 3693 (149) | 3847 (48) | | |
| 3 | 3556 (272) | 3611 (61) | 3623 (59) | |
| | [25] | [850] | [773] | |
| 4 | 3356 (402) | 3445 (24) | 3446 (25) | 3482 (156) |
| | [0] A | [1841] E | [1834] E | [187] B |
| 4 | 3358 (409) | 3448 (20) | 3448 (20) | 3485 (160) |
| | [0] A | [1856] E | [1856] E | [156] B |

Tabelle 5.2: Auf B3LYP/6-311++G(3df,2p)-Niveau berechnete Normalmoden der O–D-Streckschwingung von (MeOD)_n-Clustern mit n=1-4 (unskaliert). Alle Werte sind in cm⁻¹ angegeben. In runden Klammern sind die theoretischen Streuquerschnitte in 10⁻³⁶m²sr⁻¹ angegeben, in eckigen die integrierten Bandenstärken in km mol⁻¹. Für das S₄-symmetrische Tetramer ist die Symmetrierrasse angegeben. Die Ergebnisse der symmetrieadaptierten Rechnung sind fett gedruckt.

| n | $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ | | | |
|---|--------------------------------|------------------|------------------|-------------------|
| 1 | 2807 (58) | | | |
| 2 | 2690 (146) | 2801 (49) | | |
| 3 | 2594 (261) | 2630 (56) | 2639 (56) | |
| | [16] | [484] | [436] | |
| 4 | 2452 (386) | 2512 (20) | 2512 (20) | 2536 (143) |
| | [0] A | [1006] E | [1002] E | [50] B |
| 4 | 2453 (392) | 2514 (17) | 2514 (17) | 2538 (147) |
| | [0] A | [1015] E | [1015] E | [105] B |

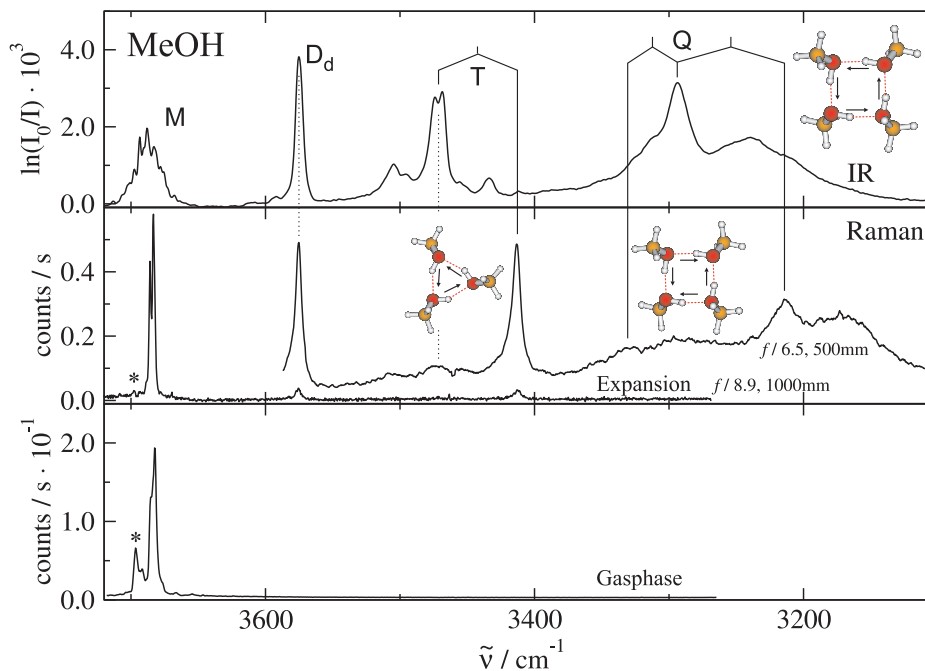


Abbildung 5.2: Methanol: Gegenüberstellung der FTIR- und Raman-Expansionsspektren des O–H-Streckschwingungsbereichs. Zusätzlich ist das Gasphasen-Ramanspektrum abgebildet.

Abbildung 5.2 stellt das Filet-Jet-FTIR-Spektrum [107] dem Raman-Jet- und -Gasphasenspektrum des O–H-Streckschwingungsbereichs von Methanol gegenüber. Für die Messungen wurde der Sättiger auf $T_{\text{Sättiger}} = -20^\circ\text{C}$ temperiert und ein Heliumdruck von $p_{\text{Helium}} = 1.5$ bar eingestellt. Dies entspricht einer Methanolkonzentration von etwa 1%.

Die höherfrequente Raman-Expansionsmessung wurde mit dem McPherson Model 2051 ($f / 8.9, 1000\text{mm}$), der Andor CCD-Kamera und dem Coherent Verdi V5 auf voller Leistung aufgenommen, die niederfrequente mit dem Acton SP-2500i Spektrographen ($f / 6.5, 500\text{mm}$), der PI Spec10:LN CCD-Kamera und einem Coherent Verdi V18. Das Gasphasenspektrum wurde mit der McPherson-Andor-VerdiV5-Konfiguration aufgezeichnet. Die Bandenpositionen sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.

In dem Bereich, in dem die B-symmetrische, höchstfrequente O–H-Streckschwingung des S_4 -symmetrischen Methanoltetramers vermutet wurde, wurde ein Raman-Expansionsspektrum mit paralleler Polarisation des Anregungslasers zur Streuebene auf-

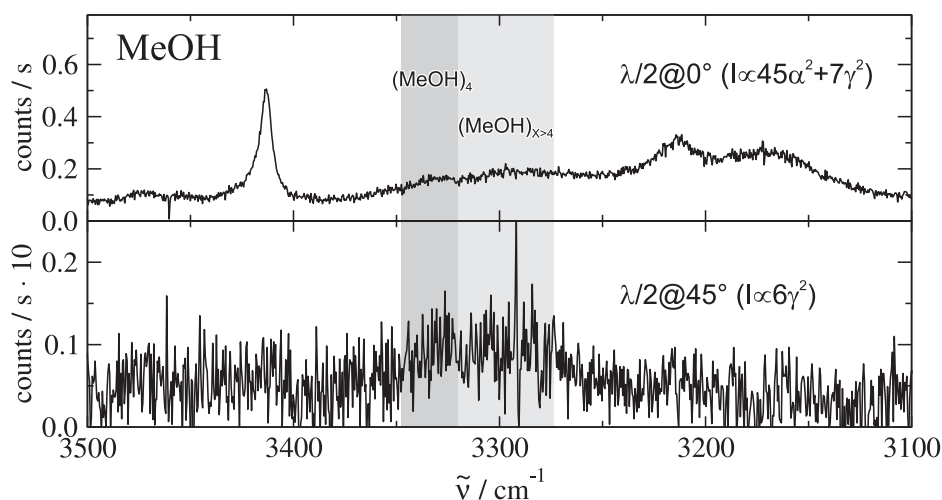


Abbildung 5.3: Methanol: Raman-Expansionsspektren des O–H-Streckschwingungsbereichs größerer Methanolcluster. Das obere Spektrum wurde mit senkrecht zur Streuebene polarisierter Anregungsstrahlung, das untere mit parallel polarisierter aufgezeichnet.

genommen (McPherson-Andor-VerdiV5-Konfiguration). Dazu wurde ein $\lambda/2$ -Verzögerungsplättchen im Strahlengang des Lasers so platziert, dass die Polarisationsachse der Laserstrahlung unter einem Winkel von 45° zur schnellen und langsamen Achse des Verzögerungsplättchens stand. Das Spektrum ist in Abbildung 5.3 dargestellt.

Spektren des O–D-Streckschwingungsbereichs von Methanol-OD sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Das FTIR-Spektrum (oben) wurde aus [107] übernommen. Das Raman-Expansionsspektrum wurde mit einer Methanol-OD-Konzentration von etwa 1% und einem Stagnationsdruck von $p_s = 1$ bar aufgenommen (McPherson, Andor CCD, Verdi V18). Das Gasphasenspektrum wurde mit dem Verdi V5 aufgenommen. Die Raman-Banden sind in Tabelle 5.4 aufgelistet.

Für die Messungen des C–O-Streckschwingungsbereichs von Methanol-OH (Abbildung 5.5) wurde mit verschiedenen Expansionsbedingungen und Spektrometerkonfigurationen gearbeitet. Diese sind in Tabelle 5.5 aufgelistet. Die Kalibrierung in den Spektren c und d wurde extrapoliert, da die Banden am Rand des beobachteten spektralen Bereichs lagen. Die Verschiebung gegenüber den anderen Spektren ist auf einen daher rührenden Eichfehler zurückzuführen. Die Expansionsspektren sind in der Abbildung dem Gasphasen- und Flüssigkeitsspektrum gegenübergestellt. Für die Mes-

Tabelle 5.3: Bandenpositionen der O–H-Streckschwingungsbanden von Methanol und seinen Aggregaten. Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben.

| Wellenzahl $\tilde{\nu}$ | Zuordnung $(\text{CH}_3\text{OH})_n$ |
|--------------------------|--------------------------------------|
| Gasphase | |
| 3697 | n=1 |
| 3691 | n=1 |
| 3685 | n=1 |
| 3682 | n=1 |
| 3666 | n=1 |
| 3654 | n=1 |
| 3646 | n=1 |
| Jet-Expansion | |
| 3680 | n=1 |
| 3686 | n=1 |
| 3683 | n=1 |
| 3575 | n=2 |
| 3507 | n=3 (?) |
| 3473 | n=3 |
| 3413 | n=3 |
| ~3331 | n=4 |
| ~3296 | n>4* |
| 3213 | n=4 |
| ~3174 | n>4 |

*: deckt sich mit der E-symmetrischen Bande des Tetramers im FTIR-Spektrum

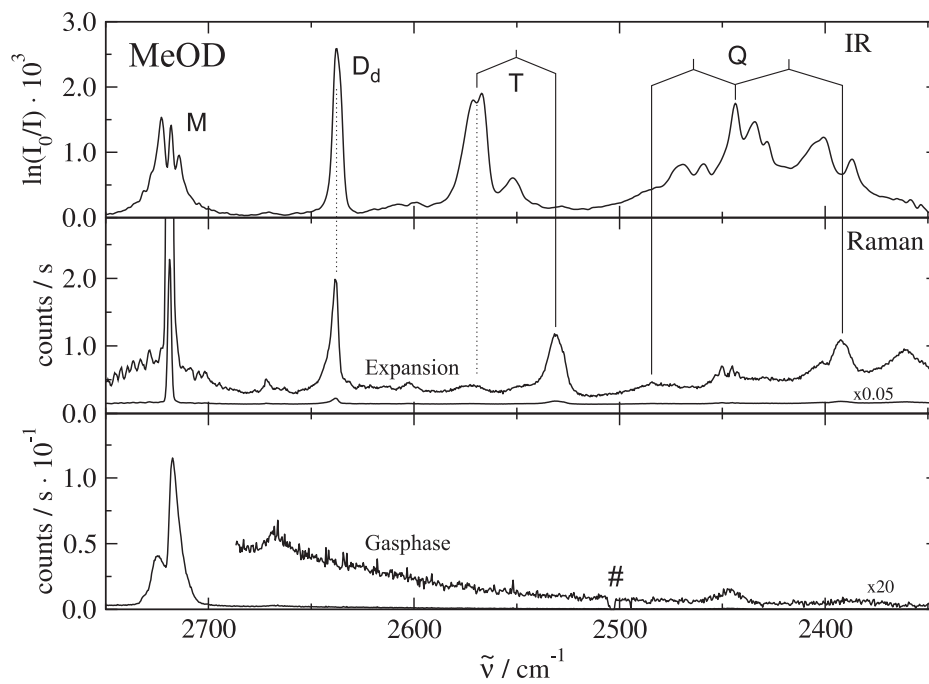


Abbildung 5.4: Methanol-OD: FTIR- und Raman-Expansionspektren (McPherson, Andor CCD, Verdi V18) des O–D-Streckschwingungsbereichs. Zusätzlich ist das Gasphasenramanspektrum abgebildet (McPherson, Andor CCD, Verdi V5).

Tabelle 5.4: Bandenpositionen der O–D-Streckschwingungsbanden von Methanol-OD und seinen Aggregaten. Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben.

| Wellenzahl $\tilde{\nu}$ | Zuordnung $(\text{CH}_3\text{OD})_n$ |
|--------------------------|--------------------------------------|
| Gasphase | |
| 2724 | n=1 |
| 2717 | n=1 |
| 2668 | n=1 |
| 2446 | n=1 |
| Jet-Expansion | |
| 2719 | n=1 |
| 2672 | n \neq 1 |
| 2667 | n=1 |
| 2663 | n \neq 1 |
| 2638 | n=2 |
| 2602 | n \neq 1 |
| 2593 | n=3 |
| \sim 2549 | n \neq 1 |
| 2531 | n=3 |
| 2484 | n=4 |
| 2450 | n \neq 1 |
| 2445 | n=1 |
| 2401 | n>4 |
| 2391 | n=4 |
| 2361 | n>4 |

Tabelle 5.5: Messbedingungen der Spektren des C–O-Streckschwingungsbereichs von Methanol in Abbildung 5.5.

| Spek. | $T_{\text{Sätt.}}$ (% in He) | p_s | $x_{\text{Düse}}$ | Laser | Spektrograph | CCD-Kamera |
|-------|------------------------------|---------|-------------------|---------------|--------------|--------------|
| a | -28°C (0.5%) | 0.7 bar | 1.0 mm | Verdi V5 | McPherson | Andor |
| b | -28°C (0.5%) | 1.0 bar | 1.0 mm | Verdi V5 | McPherson | Andor |
| c | -15°C (1.5%) | 1.0 bar | 0.5 mm | Millennia 10s | Acton | PI Spec10:LN |
| d | -20°C (1.0%) | 1.0 bar | 1.0 mm | Millennia 10s | Acton | PI Spec10:LN |

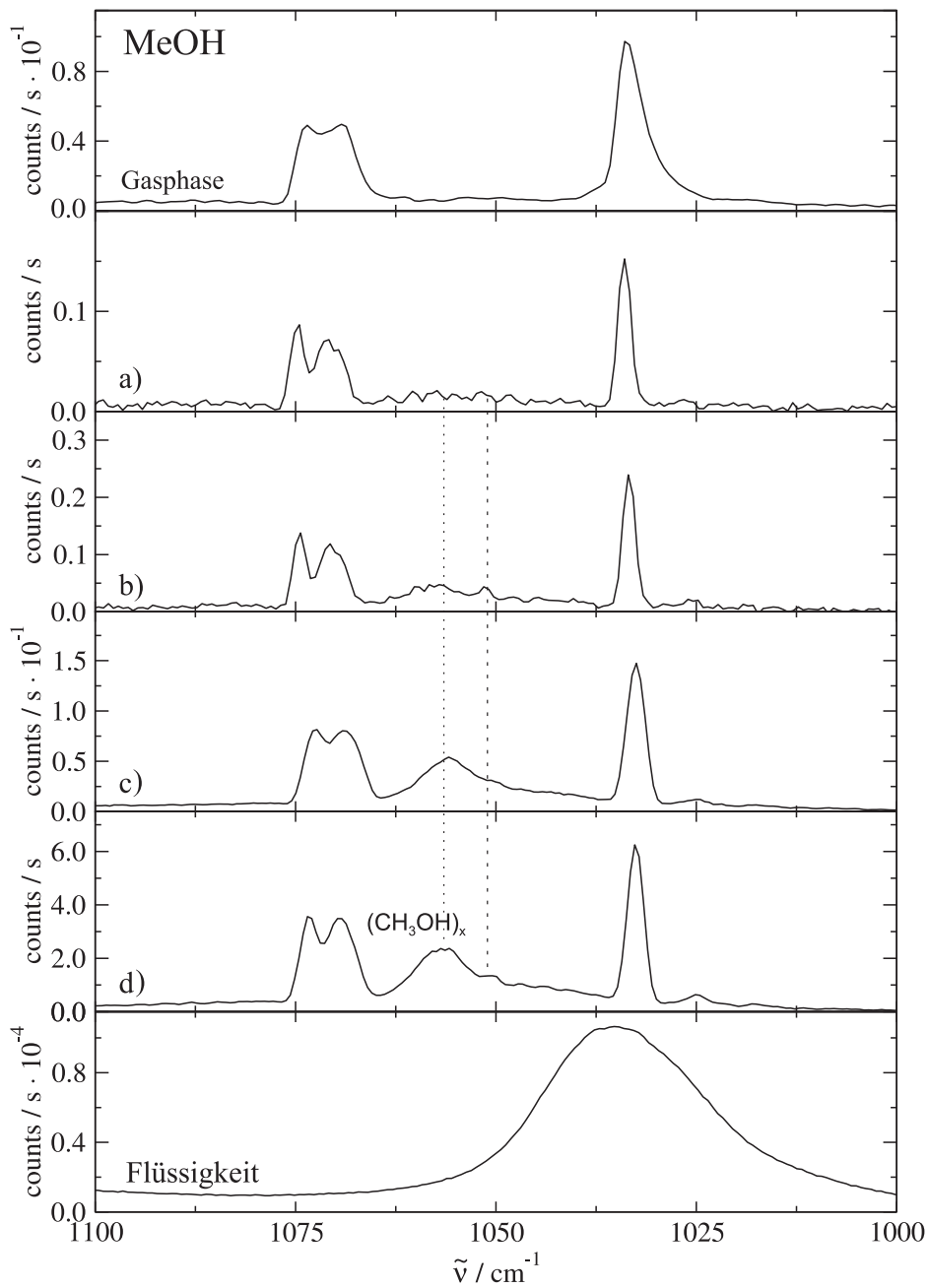


Abbildung 5.5: Methanol: C–O-Streckschwingungsbereich. Die Messbedingungen sind in Tabelle 5.5 aufgelistet.

Tabelle 5.6: Positionen der C–O-Streckschwingungsbanden von Methanol und seinen Aggregaten. Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben.

| Wellenzahl $\tilde{\nu}$ | Zuordnung $(\text{CH}_3\text{OH})_n$ |
|--------------------------|--------------------------------------|
| Gasphase | |
| 1074 | n=1 |
| 1069 | n=1 |
| 1034 | n=1 |
| Jet-Expansion | |
| 1073 | n=1 |
| 1069 | n=1 |
| 1057 | n \gg 1 |
| 1050 | n>1 |
| 1033 | n=1 |
| 1025 | n=2 |
| flüssige Phase | |
| 1035 | n $\rightarrow \infty$ |

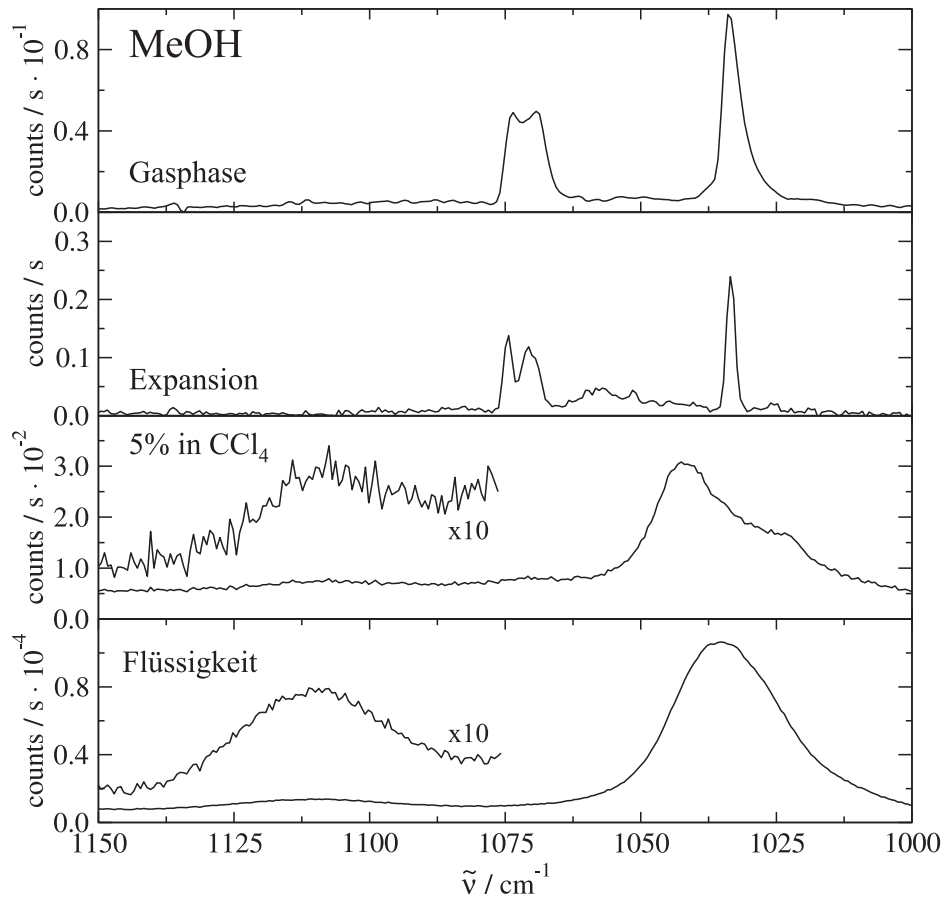


Abbildung 5.6: Methanol: C–O-Streckschwingungsbereich. Vergleich von Gasphase, Expansion, Lösung (5% in CCl₄) und Flüssigkeit.

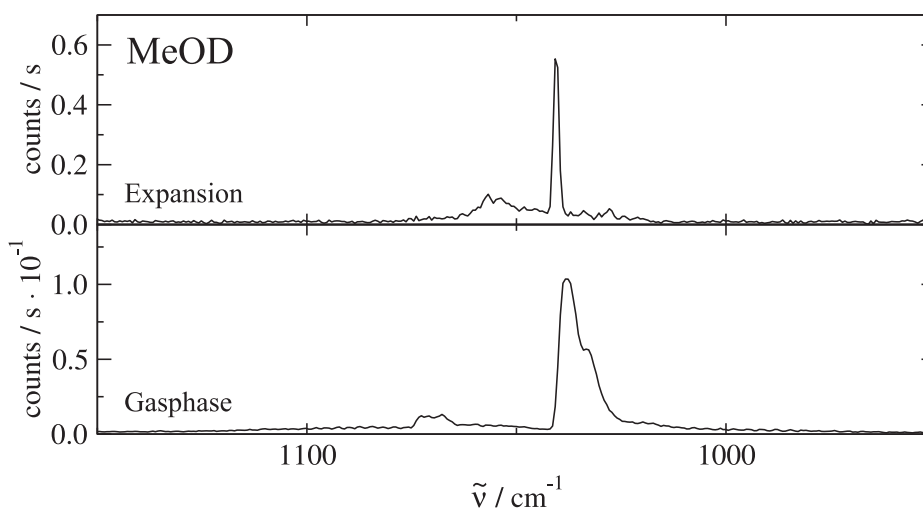


Abbildung 5.7: Methanol-OD: Raman-Expansions- und -Gasphasenspektrum des C–O-Streckschwingungsbereichs.

sung des C–O-Streckschwingungsbereich von Methanol-OD (Abbildung 5.7) wurde mit einer MeOD-Konzentration von 1% in Helium durchgeführt. Es wurde dabei die Konfiguration von Messung a und b aus Tabelle 5.5 verwendet. Die Bandenpositionen sind in Tabelle 5.6 (Methanol) bzw. 5.7 (Methanol-OD) angegeben.

Zusätzlich zu den Gasphasen- und Expansionsspektren wurden vom Methanol-OH Flüssigkeits- und Lösungsspektren (5% MeOH in CCl_4) des C–O-Streckschwingungsbereichs aufgezeichnet. Diese sind in Abbildung 5.6 der Gasphase und der Expansion gegenübergestellt.

5.1.3 Diskussion

Die Monomerbande der O–H-Streckschwingung des nicht-deuterierten Methanols zeigt sich als Dublett, dessen Banden ein Intensitätsverhältnis von etwa zwei zu eins haben. Die Ursache dafür wird klar, wenn man den Verlauf der potentiellen Energie während der Torsion um die C–O-Bindungsachse betrachtet. Dieser ist $2\pi/3$ -periodisch. Aufgrund der Barrierenhöhe zwischen den Minima kann die O–H-Gruppe nicht frei rotieren. Da das Potential symmetrisch ist und die ungestörten Niveaus somit isoenergetisch sind, kommt es aufgrund von Überlagerungen der ungestörten Wellenfunktionen zur Niveaufkopplung. Dabei entstehen aus den drei isoenergetischen Nive-

Tabelle 5.7: Bandenpositionen der C–O-Streckschwingungsbanden von Methanol-OD und seinen Aggregaten. Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben.

| Wellenzahl $\tilde{\nu}$ | Zuordnung $(\text{CH}_3\text{OH})_n$ |
|--------------------------|--------------------------------------|
| Gasphase | |
| 1073 | n=1 |
| 1071 | n=1 |
| 1068 | n=1 |
| 1038 | n=1 |
| 1033 | n=1 |
| Jet-Expansion | |
| 1057 | n>1 |
| 1054 | n>1 |
| 1041 | n=1 |
| 1028 | n=1 |

aus E_0 ein Niveau E_A mit A-Symmetrie und zwei energetisch gleiche, E-symmetrische Zustände E_E . Die E_E Zustände besitzen dabei jeweils eine Knotenebene in ihrer Wellenfunktion und liegen daher energetisch über E_A . Dies gilt für den Grundzustand sowie schwingungsangeregte Zustände. Ramanspektroskopisch sind nur A-A- bzw. E-E-Übergänge erlaubt.

Um nun zu erklären, dass die intensivere Bande des Dubletts der O–H-Streckschwingung bei geringerer Wellenzahl liegt, muss durch die Anregung dieser Schwingung die Aufspaltung zwischen E_A und E_E genau um den Betrag der Aufspaltung im Spektrum abnehmen. Der gemessene Wellenzahlenunterschied von 3 cm^{-1} entspricht genau dem Unterschied der in der Literatur [108–110] diskutierten Tunnelaufspaltungen des Grundzustands von 9.1 cm^{-1} und des ersten angeregten O–H-Streckschwingungszustands von 6.3 cm^{-1} . Das Bandenzentrum der O–H-Streckschwingung ergibt sich somit zu 3686 cm^{-1} , da dies die Wellenzahl des Schwingungsübergangs aus dem energetisch niedrigsten Niveau ist.

Die Bande bei 3697 cm^{-1} (Gasphase) bzw. 3680 cm^{-1} (Expansion) wurde von Richter *et al.* [111] der heißen Bande des Übergangs in die ersten angeregten Zustände der

O–H-Streckschwingung und der Methyltorsionsschwingung zugeordnet (in Abbildung 5.2 mit * markiert). Die Abnahme der Bandenintensität beim Übergang von der Gasphase zur Expansion weist auf eine Schwingungskühlung auf unter 100 K hin.

Das Gasphasenspektrum zeigt noch eine Vielzahl weiterer Banden, die eindeutig zum Monomer gehören. Eine Zuordnung ist derzeit nicht möglich.

Wie zu erwarten findet sich im Raman-Spektrum die Donorbande des Dimers an der selben Position wie im FTIR-Spektrum. Die Akzeptorbande ist im Raman-Spektrum nicht sichtbar.

Die intensive Raman-Bande bei 3414 cm^{-1} gehört zur symmetrischen O–H-Streckschwingung eines zyklischen MeOH-Trimers. Da es sich um die intensivste Bande im dem Wellenzahlenbereich, in dem die Schwingungsbanden des Trimers zu erwarten sind, handelt, kann diese zusammen mit den im FTIR-Spektrum dominanten Banden bei 3474 cm^{-1} und 3468 cm^{-1} dem sesselförmigen MeOH-Trimer, das in Abbildung 5.1 gezeigt ist, zugeordnet werden. In der Literatur wurde bisher die im Infrarotspektrum sehr viel intensivere Bande bei 3434 cm^{-1} der asymmetrischen Schwingung zugeordnet. Diese zeigt im Raman-Spektrum jedoch keine Intensität. Diese Zuordnung ist somit widerlegt. Die Davydov-Aufspaltung von $55\text{--}60\text{ cm}^{-1}$ ist in guter Übereinstimmung mit harmonischen quantenmechanischen Vorhersagen in der Literatur [14, 105, 112] wie auch mit den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten (siehe Tabelle 5.1). Die Banden der asymmetrischen Streckschwingung sind im Raman-Spektrum als schwache, nicht aufgelöste und breite Bande bei 3473 cm^{-1} zu erkennen. Die Breite der Bande lässt auf eine ausgeprägte Rotationsstruktur schließen. Das Methanoltrimer verhält sich ähnlich dem in Kapitel 6 besprochenen C_{3h} -symmetrischen Pyrroltrimer. Man kann daher von einer lokalen pseudo- C_{3h} -Symmetrie sprechen. Die Kopplungskonstante W beträgt 19 cm^{-1} (ermittelt mit dem Mittelwert der Wellenzahlen der IR-Banden). Betrachtet man $(\text{MeOH})_3$ als zyklisch-verzerrtes Trimer, ergeben sich die Kopplungskonstanten $W_1 = 21\text{ cm}^{-1}$ und $W_2 = 17\text{ cm}^{-1}$. Dass diese nahezu identisch sind, weist auf einen nur geringen Symmetriebruch durch die Methylgruppen hin.

Die diskutierte Zuordnung der Trimerbanden bei 3502 cm^{-1} und 3495 cm^{-1} im FTIR-Spektrum zu einem schalenförmigen Trimer ist aufgrund des Ramanspektrums unwahrscheinlich. Im Ramanspektrum ist in diesem Bereich eine Bande zu beobachten ($\sim 3507\text{ cm}^{-1}$). Eine entsprechende symmetrische O–H-Streckschwingung müsste eine

deutlich höhere Intensität zeigen, ist aber nicht zu beobachten.

Die Banden bei $\sim 3331\text{ cm}^{-1}$ und 3213 cm^{-1} werden den O–H-Streckschwingungen eines S_4 -symmetrischen Tetramers zugeordnet. Die Bandenpositionen zeigen gute Übereinstimmung mit den auf das Monomer skalierten quantenmechanischen Rechnungen (siehe Abbildung 5.8). Die Bandenposition der höherfrequenten Tetramerbande wurde von Buck *et al.* [113] in gröÙenselektiven Schwingungsprädissoziationsexperimenten zu 3335 cm^{-1} bestimmt. Die Intensität dieser Bande ist jedoch ungewöhnlich hoch im Vergleich zu Spektren aus direkter FTIR-Spektroskopie. Die Bandenposition der E-symmetrischen Bande weicht außerdem in [113] um mehr als 20 cm^{-1} von der in FTIR-Messungen [114] ab.

Bei korrekter Zuordnung der Ramanbande bei $\sim 3331\text{ cm}^{-1}$ zum S_4 -Tetramer sollte die Bande eine B-Symmetrie aufweisen. Sie transformiert somit nach den Komponenten x^2-y^2 und xy des Polarisierbarkeitstensors. Die quantenmechanische Rechnung sagt außerdem eine komplett depolarisierte Bande voraus. Bei der Bande bei 3213 cm^{-1} handelt es sich dagegen um eine polarisierte, ausschließlich Raman-erlaubte Bande mit A-Symmetrie.

Um dies zu verifizieren wurde eine Messung mit parallel zur Streuebene polarisierter einfallender Strahlung durchgeführt. Wie Abbildung 5.3 zeigt, ist die Q-Zweigdominierte, A-symmetrische Bande (3213 cm^{-1}) im Spektrum mit gedrehter Polarisation nahezu komplett verschwunden. Dies steht auch im Einklang mit dem berechneten Depolarisationsverhältnis von 0.08. Die B-symmetrische Bande bleibt im Spektrum sichtbar.

Für die A-symmetrische Bande wird in der Literatur [4] eine Tunnelaufspaltung aufgrund der Beschleunigung des konzertierten Protonentransfers durch die Schwingungsanregung diskutiert. Für diese kann aus der Halbwertsbreite eine obere Grenze von 15 cm^{-1} abgelesen werden. Vener *et al.* [4] haben die Tunnelaufspaltung zu 0.7 cm^{-1} berechnet. Durch einen größeren Düsenabstand und eine geringere Methanolkonzentration sollten aufgrund der besseren Kühlung schmälere Banden erreicht werden können. Bei entsprechender Spektrenqualität lieÙe sich die obere Schranke zusätzlich durch mathematische Entfaltung absenken. Dazu müsste aber zunächst die Nachweisempfindlichkeit des Spektrometers verbessert werden.

Aus den Aufspaltungen lassen sich die Kopplungsmatrixelemente zu $W_1 = 30\text{ cm}^{-1}$

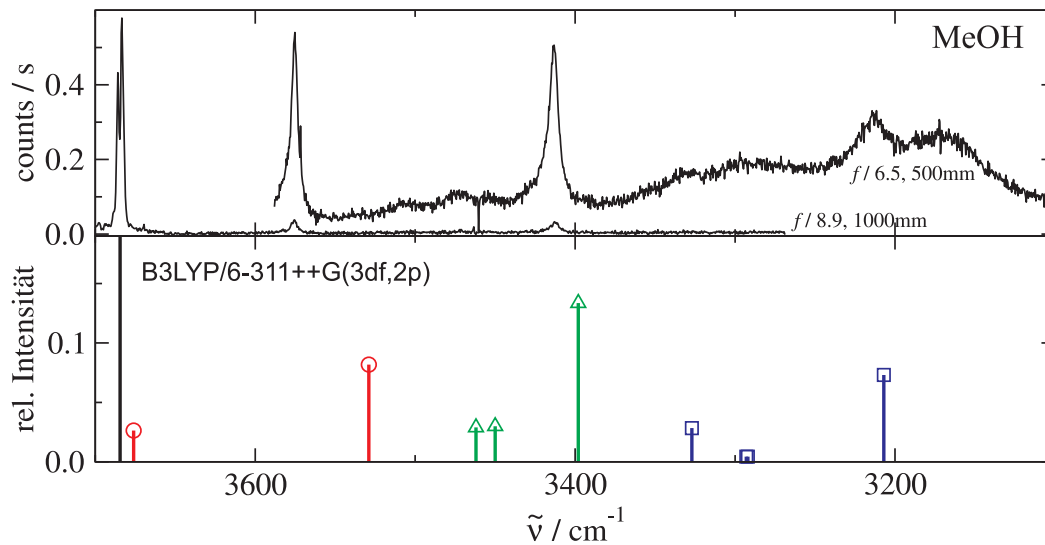


Abbildung 5.8: Vergleich des gemessenen MeOH-Ramanspektrums mit dem theoretisch berechneten (skaliert mit 0.956). Die Intensitäten sind nach der ermittelten Konzentration der einzelnen Spezies gewichtet und auf die Monomerintensität skaliert ($I_{\text{Mono}}=1$). \circ : Dimer, \triangle : Trimer, \square : Tetramer

und $W_2 = 11 \text{ cm}^{-1}$ berechnen.

Die breiten Banden bei $\sim 3296 \text{ cm}^{-1}$ und $\sim 3174 \text{ cm}^{-1}$ werden größeren Clustern zugeordnet. Einzelne Banden von Methanolclustern bestimmter Größe sind nicht mehr auszumachen. Die Messung mit gedrehter Polarisation des Lasers (Abbildung 5.3) zeigt, dass wie im Fall des Tetramers die niederfrequente Bande polarisiert ist, während die höherfrequente depolarisiert ist.

Die Banden von Mono-, Di-, Tri- und Tetramer wurden integriert und auf das Integral des Monomers normiert. Durch eine Gewichtung mit dem theoretischen Streuquerschnitt konnte daraus die Zusammensetzung der Expansion im Beobachtungsvolumen abgeschätzt werden. Für Methanol (Messung aus Abbildung 5.2) betrug diese:

$$x[\text{MeOH}] : x[(\text{MeOH})_2] : x[(\text{MeOH})_3] : x[(\text{MeOH})_4] = 1 : 0.030 : 0.027 : 0.010.$$

Ein entsprechend gewichtetes theoretisches Spektrum ist in Abbildung 5.8 gezeigt. Die aus der Rechnung gewonnenen Bandenpositionen wurden mit dem Faktor 0.956 skaliert, um die gemessene und die berechnete Monomerbande zur Deckung zu bringen. Die Bandenpositionen des offenkettigen Dimers sind dabei deutlich zu niedrig berech-

net ($\Delta\tilde{\nu} = 45 \text{ cm}^{-1}$). Dass B3LYP-Rechnungen die Dimerverschiebung sehr schlecht vorhersagen, wurde bereits von Zimmermann *et al.* [115] diskutiert. Der größere Basissatz, der in dieser Arbeit verwendet wurde, hat sogar zu einer Vergrößerung der Abweichung geführt (diese Arbeit: 6-311++G(3df,2p), $\Delta\tilde{\nu} = 45 \text{ cm}^{-1}$; [116]: 6-31+G*, $\Delta\tilde{\nu} = 39 \text{ cm}^{-1}$).

Die zyklischen Cluster, also Tri- und Tetramer sind dagegen in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Die berechneten relativen Intensitäten geben qualitativ die gemessenen wieder.

Die Zuordnung der Banden im O–D-Streckschwingungsbereich von Methanol-OD entspricht der O–H-Bandenzuordnung des nicht-deutერიerten Methanols. Die Bandenpositionen und die entsprechenden Zuordnungen zur Clustergröße sind in Tabelle 5.4 aufgelistet.

Das Monomer zeigt keine Dublettstruktur. Aufgrund der höheren Masse des Deuteriums ist die Tunnelperiode deutlich verlängert und die Aufspaltung geringer als die Auflösung des verwendeten Spektrometers. In Analogie zum Methanol-OH kann die Monomerbande bei 2724 cm^{-1} der heißen Bande von O–D-Streck- und Methyltorsionsschwingung zugeordnet werden. Wie beim Methanol-OH liegt die Bande um ca. 7 cm^{-1} über der O–H/D-Streckschwingung.

Im Bereich der Clusterbanden lassen sich wie beim nicht-deutერიerten Methanol Zuordnungen zum offenkettigen Dimer, sesselförmigen Trimer und S_4 -symmetrischen Tetramer machen. Die Banden bei $\sim 2401 \text{ cm}^{-1}$ und 2361 cm^{-1} werden in Analogie zum Methanol-OH größeren Clustern zugeordnet.

Das Expansionsspektrum zeigt einige schwache Banden, die aufgrund ihrer Abwesenheit im Gasphasenspektrum von Clustern und nicht vom Monomer stammen (2673 cm^{-1} , 2663 cm^{-1} , 2602 cm^{-1} , $\sim 2549 \text{ cm}^{-1}$ und 2450 cm^{-1}). Eine Zuordnung dieser Banden ist aus den gegebenen Daten jedoch nicht möglich.

Wie für das Methanol-OH wurde die Zusammensetzung der Expansion im Beobachtungsvolumen auf Grundlage der theoretisch berechneten Streuquerschnitte und der Bandenintensitäten berechnet:

$$x[\text{MeOD}] : x[(\text{MeOD})_2] : x[(\text{MeOD})_3] : x[(\text{MeOD})_4] = 1 : 0.033 : 0.021 : 0.006.$$

Das auf die Monomerbande skalierte theoretische Spektrum auf Basis der B3LYP-Rechnungen ist in Abbildung 5.9 gezeigt. Der Signaleinbruch bei 2330 cm^{-1} im gemess-

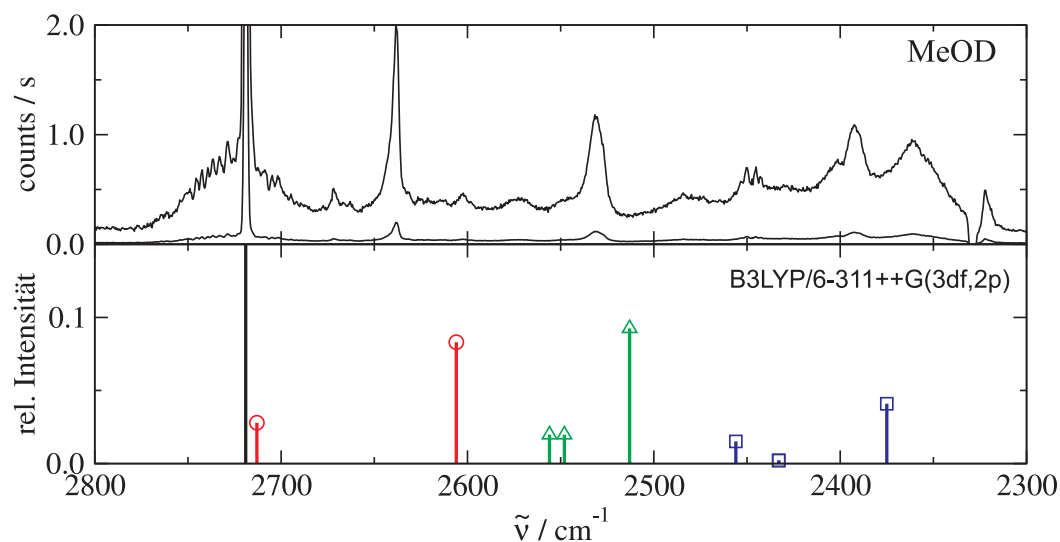


Abbildung 5.9: Vergleich des gemessenen MeOD-Ramanspektrums mit dem theoretisch berechneten (skaliert mit 0.969). Die Intensitäten sind nach der ermittelten Konzentration der einzelnen Spezies gewichtet und auf die Monomerintensität skaliert ($I_{\text{Mono}}=1$). \circ : Dimer, \triangle : Trimer, \square : Tetramer

senen Spektrum ist auf die Streckschwingungsbande geringer Mengen Stickstoffs im Hintergrundspektrum zurückzuführen.

Die Abweichungen der skalierten theoretischen Werte von den experimentellen sind etwas größer als im Fall von Methanol-OH. Dies kann als Indiz dafür gesehen werden, dass die Kompensation von Streckschwingungsanharmonizitäten und Nullpunktschwingungs-Schwächung der Wasserstoffbrücke bei Deuterierung etwas zugunsten der diagonalen Anharmonizität verschoben wird. Wieder ist das offenkettige Dimer schlechter beschrieben als das zyklische Tri- und Tetramer.

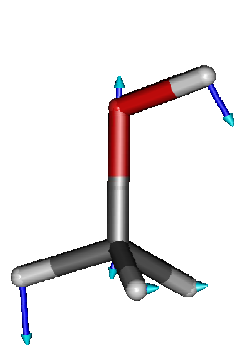
In Tabelle 5.8 sind die Davydov-Aufspaltungen der Tri- und Tetramere von Methanol und Methanol-OD noch einmal zusammengefasst.

Der C–O-Streckschwingungsbereich des Methanol-OH-Monomers zeigt zwei Banden. Laut der Literatur [104] und den im Rahmen dieser Arbeit angestellten Rechnungen ist die Streckung der C–O-Bindung an eine gegenphasige Knickschwingung des H–O–C- sowie des O–C–H_a-Winkels gekoppelt. H_a ist dabei das Wasserstoffatom, das sich in *trans*-Stellung zum Wasserstoffatom der O–H-Gruppe befindet. Es er-

Tabelle 5.8: Davydov-Aufspaltungen sowie Kopplungsmatrixelemente der zyklischen Cluster von MeOH und MeOD

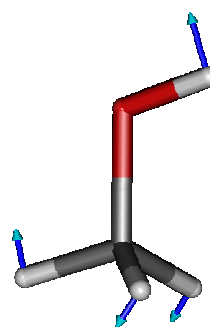
| Spezies | Banden | Experiment | | harm. Rechnung | | | |
|---------------------|------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|
| | | | | unskaliert | | skaliert | |
| (MeOH) ₃ | sym - asym | 58 ^a | (<i>W</i> = 19) | 61 ^a | (<i>W</i> = 20) | 58 ^a | (<i>W</i> = 19) |
| (MeOH) ₄ | A - E | 81 | (<i>W</i> ₁ = 30) | 90 | (<i>W</i> ₁ = 32) | 86 | (<i>W</i> ₁ = 30) |
| (MeOH) ₄ | E - B | 37 | (<i>W</i> ₂ = 11) | 37 | (<i>W</i> ₂ = 13) | 35 | (<i>W</i> ₂ = 13) |
| (MeOH) ₄ | A - B | 118 | | 127 | | 121 | |
| (MeOD) ₃ | sym - asym | 38 ^a | (<i>W</i> = 13) | 41 ^a | (<i>W</i> = 14) | 39 ^a | (<i>W</i> = 13) |
| (MeOD) ₄ | A - E | 53 | (<i>W</i> ₁ = 23) | 61 | (<i>W</i> ₁ = 21) | 59 | (<i>W</i> ₁ = 21) |
| (MeOD) ₄ | E - B | 40 | (<i>W</i> ₂ = 3) | 24 | (<i>W</i> ₂ = 9) | 23 | (<i>W</i> ₂ = 9) |
| (MeOD) ₄ | A - B | 93 | | 85 | | 82 | |

^a: vom Mittelwert des Dubletts der IR-aktiven Banden ausgehend



1034 cm⁻¹

$\nu(\text{C-O}) + [\delta(\text{O-C-H}_a) - \delta(\text{H-O-C})]$



1069 cm⁻¹ & 1073 cm⁻¹

$\nu(\text{C-O}) - [\delta(\text{O-C-H}_a) - \delta(\text{H-O-C})]$

Abbildung 5.10: Methanol-OH: Visualisierung der C–O-Streckschwingungsmoden basierend auf Rechnungen auf B3LYP/6-311++G(3df,2p)-Niveau. Die Schwingungswellenzahlen sind dem Experiment entnommen.

geben sich zwei Normalmoden, wobei während der höherfrequenten Schwingung die C–O-Bindungslänge nahezu konstant bleibt. Die Auslenkung der Atome während der Schwingung ist in Abbildung 5.10 gezeigt. Die Wellenzahl der in Phase schwingenden Knickmode ist zu weit von der C–O-Streckschwingungswellenzahl entfernt, um effektiv koppeln zu können.

Die höherfrequente Bande zeigt eine Dublettstruktur mit asymmetrischer Intensitätsverteilung. Dies lässt sich wie das Dublett der O–H-Streckschwingungsbande durch eine Änderung der Tunnelaufspaltung erklären. Die E-A-Aufspaltung im einfach schwingungsangeregtem Zustand wurde von Lees *et al.* [117] mittels hochauflösender FTIR-Spektroskopie zu 4.6 cm^{-1} bestimmt. Mit der Grundzustandsaufspaltung von 9.1 cm^{-1} stimmt die im Ramanspektrum beobachtete Aufspaltung von 4 cm^{-1} (Jet-Expansion) bzw. 5 cm^{-1} (Gasphase) hervorragend mit der erwarteten von 4.5 cm^{-1} überein. Die Änderung der Aufspaltung der niederfrequenten Mode bei 1034 cm^{-1} relativ zum Grundton wurde zu 0.8 cm^{-1} [117] bestimmt und liegt somit knapp unter der Auflösung des Spektrometers.

Die Rechnungen zeigen, dass bei der Ausbildung eines Dimers die Kopplung der C–O-Streckschwingung mit den beiden Knickschwingungen im Donor- und im Akzeptormolekül erhalten bleibt. Die Akzeptormoden werden jedoch deutlich zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Größere, zyklische Cluster zeigen in der Rechnung eine intensive, nahezu entkoppelte C–O-Streckschwingungsbande, deren Schwingungswellenzahl zwischen den beiden Banden des Monomers nahe der höherfrequenten liegt. Die C–O-Streckschwingung reagiert also sehr sensibel auf die Clusterbildung und sollte zumindest für kleine Aggregate separierte Banden zeigen.

Abbildung 5.11 zeigt ein auf die Monomerbande bei 1034 cm^{-1} skaliertes (Faktor: 0.991) und mit den oben berechneten Molenbrüchen gewichtetes theoretisches Spektrum dem gemessenen Expansionsspektrum gegenübergestellt. Die relativen Intensitäten sind normiert, sodass die relative Intensität der Monomerbande bei 1034 cm^{-1} $I_{1034} = 1$ beträgt. Die Intensitätsachse des oberen, berechneten Spektrums ist logarithmisch skaliert, die mittlere Spur zeigt das gleiche Spektrum mit linearer Skalierung. Die Bande bei 1025 cm^{-1} wächst mit steigender Methanolkonzentration stärker als die Monomerbande. Im Gasphasenspektrum ist sie nicht zu erkennen. Sie kann auf Grundlage der Rechnungen dem Dimer zugeordnet werden, da auf B3LYP/6-311++G

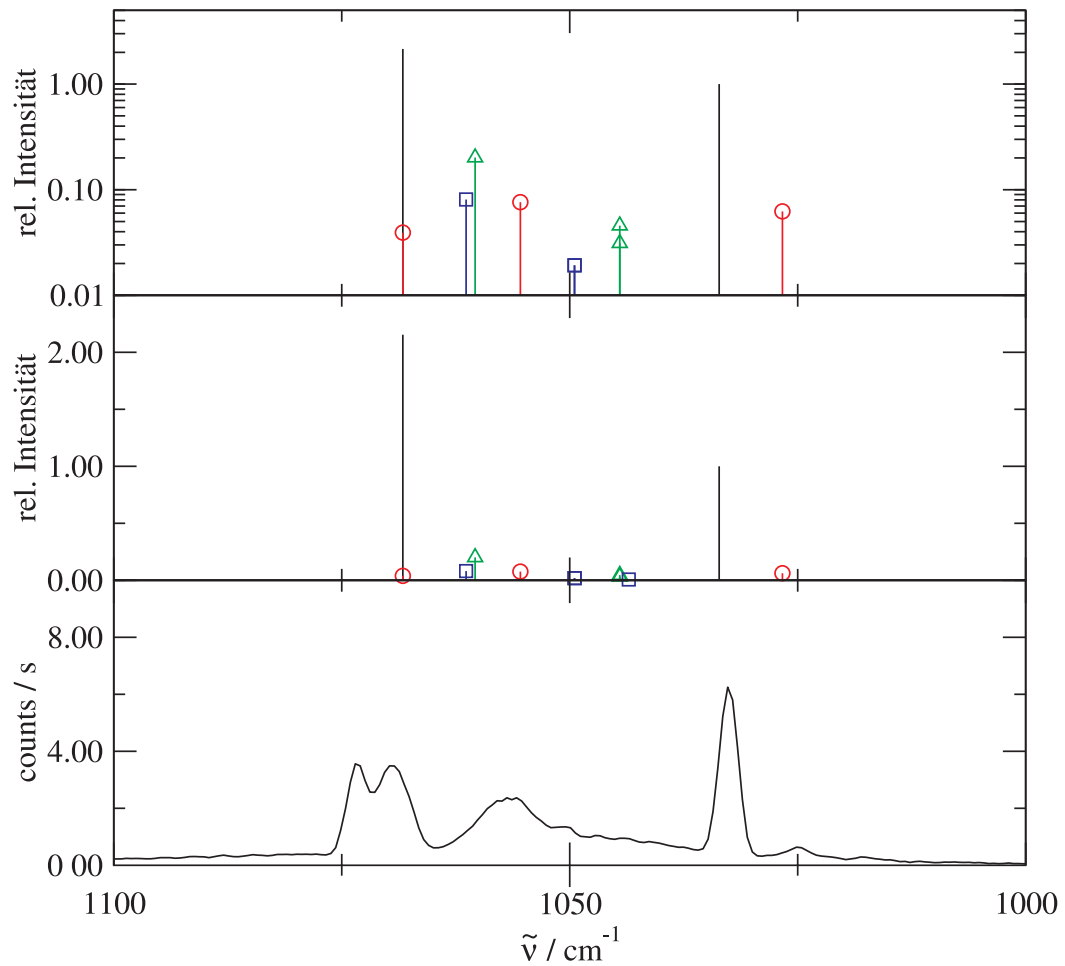


Abbildung 5.11: Vergleich des gemessenen MeOH-Ramanspektrums im C–O-Streckschwingungsbereich mit dem theoretisch berechneten (skaliert mit 0.991). Die Intensitäten sind nach der ermittelten Konzentration der einzelnen Spezies gewichtet und auf die Monomerintensität skaliert ($I_{\text{Mono}, 1034}=1$). \circ : Dimer, \triangle : Trimer, \square : Tetramer, kein Symbol: Monomer

(3df,2p)-Niveau einzig die Schwingung des Dimerakzeptors unterhalb der Monomerbanden liegt.

In den Spektren finden sich noch zwei weitere Banden (1050 cm^{-1} & 1057 cm^{-1}), die eindeutig Clustern zugeordnet werden können. Die Intensität der Bande bei 1057 cm^{-1} nimmt bei Erhöhung der Methanolkonzentration rascher zu als die der Bande bei 1050 cm^{-1} . Daher sollte die höherfrequente Bande zu größeren Clustern gehören. Bei der Bande bei 1050 cm^{-1} handelt es sich aller Voraussicht nach um eine Bande des Di- oder Trimers. Sie scheint sich in etwa parallel zur Dimerbande bei 1025 cm^{-1} zu entwickeln. Eine eindeutige Aussage darüber ist nicht zu treffen, da die Bande in der Flanke einer benachbarten, breiten Bande liegt.

Messungen mit verbesserter Empfindlichkeit und geringeren Konzentrationen können hier eine eindeutige Zuordnung liefern.

Betrachtet man die Spektren in kondensierter Phase (Abbildung 5.6), so ist zu beobachten, dass das aus Kopplung resultierende Bandensystem nicht mehr zu beobachten ist. In der Flüssigen Phase ist eine einzelne breite Bande bei etwa 1035 cm^{-1} zu beobachten. Diese kann der entkoppelten C–O-Streckschwingung zugeordnet werden, wie man sie auch in großen Clustern findet (1057 cm^{-1}). Bei der bei Raumtemperatur gemessenen Flüssigkeit ist diese erwartungsgemäß durch thermische Schwächung der Wasserstoffbrücke zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Das Spektrum der 5%igen Lösung in CCl_4 zeigt ein ähnliches Verhalten, jedoch etwas mehr Struktur in der C–O-Streckschwingungsbande.

In beiden Spektren der kondensierten Phase ist eine schwache Bande bei etwa 1110 cm^{-1} zu beobachten. Hierbei könnte es sich um die Entkoppelte gegenphasige Knickschwingung handeln, wie der Vergleich mit quantenmechanischen Rechnungen zum Tetramer nahelegt. Die Rechnungen zeigen einen Wellenzahlenunterschied von etwa 70 cm^{-1} für die im Ramanspektrum aktivste C–O-Streck- und gegenphasige Knickschwingung sowie eine deutlich geringere Intensität der Knickschwingungsbande. Beide Beobachtungen treffen auch für das Flüssigkeits- bzw. Lösungsspektrum zu. Im Methanol-OD ist aufgrund des Wellenzahlenunterschieds der H–O–C- und D–O–C-Knickschwingung keine Kopplung wie beim Methanol-OH zu beobachten. Die Rechnungen zeigen je eine gleich- und eine gegenphasige $\delta(\text{H–O–C})+\delta(\text{H–C–O})$ -Knickschwingung. Beide sind etwa 200 cm^{-1} von der C–O-Streckschwingung entfernt.

Da die Raman-Expansionsspektren von Methanol-OD nicht bei verschiedenen Konzentrationen oder Stagnationsdrücken gemessen wurden, ist eine Zuordnung der Banden zu Aggregatgrößen nicht möglich. Die Banden bei 1057 cm^{-1} und 1045 cm^{-1} können somit nur allgemein zu Methanol-OD-Clustern zugeordnet werden.

Wie beim Methanol-OH sollten auch hier unter verbesserten apparativen Bedingungen Konzentrations- bzw. Stagnationsdruckreihen aufgenommen werden, um eine Bandenzuordnung zu ermöglichen.

5.2 Ethanol

Mit dem Übergang von Methanol zu Ethanol erhält man einen zusätzlichen Rotationsfreiheitsgrad im zu untersuchenden Molekül, der die Spektren verkompliziert. Man erhält nun zwei Banden für das Monomer, die von der *trans*- und den *gauche*-Konformationen ($g+$ und $g-$) des Ethanols stammen (siehe Abbildung 5.12).

Betrachtet man die jeweils drei möglichen Konformationen des Donors und des Akzeptors und die beiden freien Elektronenpaaren des Wasserstoffbrücken-akzeptierenden Sauerstoffs, erhält man für ein Ethanoldimer $9 \cdot 9 \cdot 2 = 18$ mögliche Strukturen, die jedoch neun Enantiomerenpaare bilden. Dies wurde bereits in der Vergangenheit sowohl quantenmechanisch als auch IR-spektroskopisch untersucht [118,119]. Aus IR-VUV-Doppelresonanzexperimenten sind gröbenselektive Spektren im O–H- und C–H-Streckschwingungsbereich bis zum Heptamer bekannt [20]. Die Abweichungen der dabei bestimmten Bandenpositionen von den in dieser Arbeit gemessenen und aus der Literatur bekannten sind hier noch deutlich größer als im Fall des Methanols.

5.2.1 Experimentelle Ergebnisse

Es wurden Ramanspektren von einem Ethanol-Helium-Gasgemisch mit einer Ethanolkonzentration von ca. 1% aufgenommen. Dazu wurde der Sättiger auf $T_{\text{Sättiger}} = -8^\circ\text{C}$ temperiert. Der Heliumdruck im Sättiger betrug $p_{\text{Helium}} = 1.5\text{ bar}$, der Stagnationsdruck im Reservoir $p_s = 1\text{ bar}$. Die untere Spur von Abbildung 5.12 zeigt eine Mittelung über zehn Raman-Spektren von je zehn Minuten Integrationszeit. Für die Messung wurde der Acton SP-2500i Spektrograph, die Princeton Spec10:LN CCD-Kamera

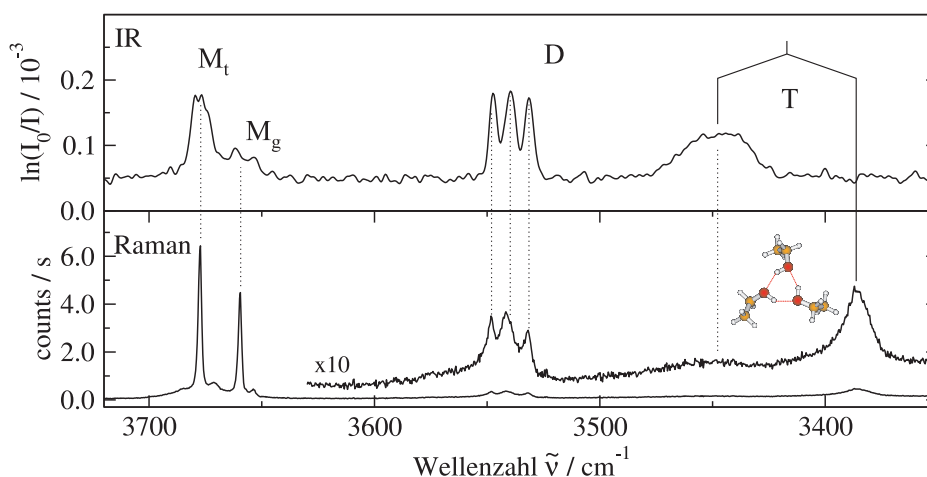


Abbildung 5.12: Jet-Spektren von Ethanol. Das obere Spektrum, aufgenommen mit dem Ragout-Jet-FTIR-Spektrometer, wurde aus [118] übernommen ($c(\text{EtOH})=0.05\%$). Das untere Spektrum zeigt das entsprechende Raman-Jet-Spektrum ($T_{\text{Sättiger}}=-8^\circ\text{C}$, $p_{\text{Helium}}=1.5\text{ bar}$, $p_s=1\text{ bar}$, $x_{\text{Düse}}=1\text{ mm}$, $12\times 600\text{s}$)

und der Spectra-Physics Millennia Pro 10s Nd:YVO₄-Laser eingesetzt. Die obere Spur zeigt ein entsprechendes Ragout-Jet-FTIR-Spektrum entnommen aus [118].

5.2.2 Quantenmechanische Rechnungen

Es wurden quantenmechanische Berechnungen einschließlich der Ramanaktivitäten der zwei Konformere des Monomers und vier möglicher Konformere des Dimers auf B3LYP/6-31+G*-Niveau durchgeführt. Die optimierten Strukturen sind in Abbildung 5.13 gezeigt, Tabelle 5.10 enthält die entsprechenden O–H-Streckschwingungswellenzahlen sowie die theoretischen Streuquerschnitte.

Die Rechnungen wurden nur exemplarisch an einigen wenigen Dimerstrukturen durchgeführt, um zu überprüfen, ob mit Strukturänderungen wesentliche Änderungen der Raman-Intensitäten zu erwarten sind. Eine umfangreiche, systematische quantenmechanische Behandlung der Ethanoldimere wurde bereits von Emmeluth *et al.* [118] durchgeführt.

Tabelle 5.9: Vergleich und Zuordnung der infrarot- und Raman-aktiven O–H-Streckschwingungsbanden des Ethanol. Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben.

| Label | Raman-Jet | Ragout-Jet-FTIR [118] | Zuordnung |
|-------|-------------|-----------------------|-----------------------|
| | 3684 | | Dimer Akzeptor |
| M_t | 3677 | 3678 | Monomer <i>trans</i> |
| | 3672 | | Dimer Akzeptor |
| M_g | 3660 | 3661 | Monomer <i>gauche</i> |
| | 3684 | | Dimer Akzeptor |
| D | 3548 | 3547 | Dimer Donor |
| D | 3541 | 3540 | Dimer Donor |
| D | 3532 | 3532 | Dimer Donor |
| T | ~ 3450 | 3447 | Trimer (asym) |
| T | 3385 | | Trimer (sym) |

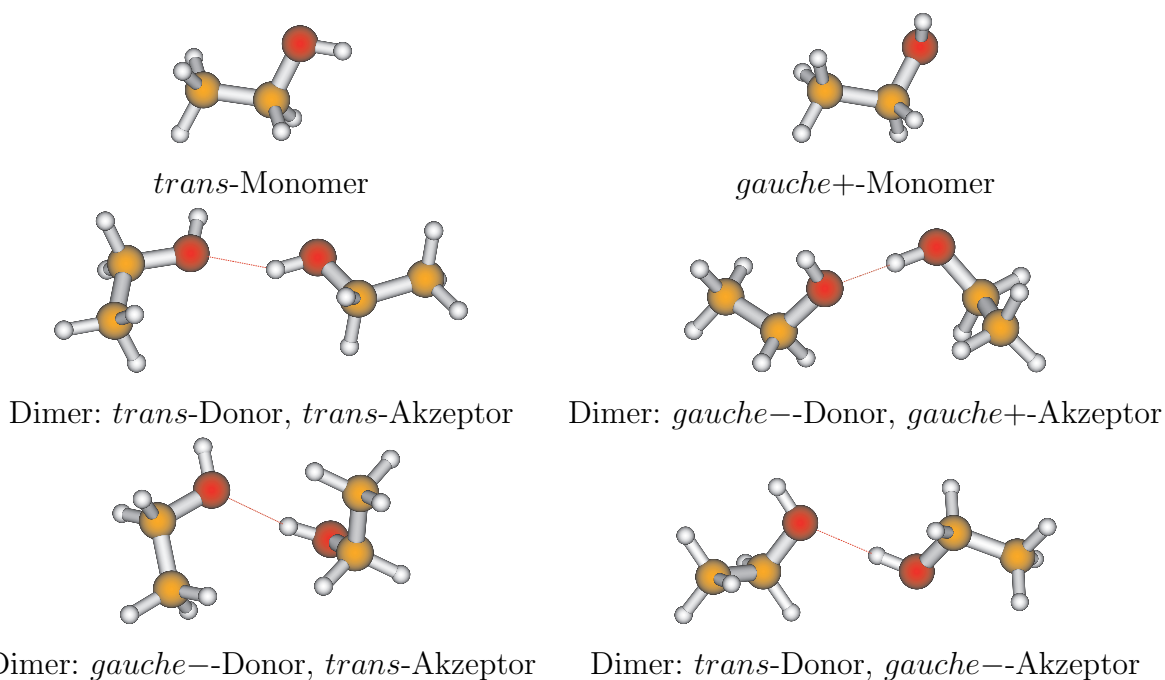


Abbildung 5.13: Auf B3LYP/6-31+G*-Niveau optimierte Strukturen der Ethanol-Monomere und einiger Dimerkonformere

Tabelle 5.10: Vergleich der O–H-Streckschwingungsmoden der Ethanolmonomer- und -dimerkonformere. Die Wellenzahlen in cm^{-1} wurden auf B3LYP/6-31+G*-Niveau gerechnet. In runden Klammern sind die theoretischen Streuquerschnitte in 10^{-36}m^2 angegeben, in eckigen die integrierten Bandenstärken in km mol^{-1}

| Konformer | Wellenzahl | |
|---------------------------------------|------------------|----------------|
| | Donor | Akzeptor |
| <i>trans</i> -Monomer | 3760 (85) [21] | |
| <i>gauche</i> -Monomer | 3746 (55) [16] | |
| Dimer: $t_{\text{D}}, t_{\text{A}}$ | 3607 (222) [555] | 3760 (71) [34] |
| Dimer: $g_{-\text{D}}, g_{+\text{A}}$ | 3602 (166) [482] | 3748 (48) [25] |
| Dimer: $g_{-\text{D}}, t_{\text{A}}$ | 3612 (162) [455] | 3758 (71) [32] |
| Dimer: $t_{\text{D}}, g_{-\text{A}}$ | 3609 (263) [621] | 3747 (48) [28] |

D: Donor, A: Akzeptor, *t*: *trans*, *g* + /–: *gauche* + /–

5.2.3 Diskussion

Die durchgeführten Messungen zeigen gute Übereinstimmung mit den aus der Literatur bekannten Infrarotuntersuchungen. Von der Intensitätsverteilung der Dimer-Donor-O–H-Banden ist bekannt, dass sie sehr stark von den Expansionsbedingungen abhängt, so dass für die Zuordnung dieser Banden keine direkten Informationen aus den Ramanspektren gewonnen werden können. Die berechneten Streuquerschnitte zeigen keine herausragenden Intensitäten bestimmter Konformere. Die experimentell gefundene vergleichbare Streuintensität der Donor- und Akzeptorbanden wird von den Rechnungen nur eingeschränkt wiedergegeben. Rechnungen auf höherem Niveau könnten hier aber weitere Einsichten bringen.

In zukünftigen Studien können die im Raman-Spektrum gut sichtbaren O–H-Streckschwingungsbanden der Akzeptormoleküle der Dimere von großem Nutzen sein. Durch Zugabe von Argon zum Trägergas wird aufgrund von Stoßrelaxation die Bildung des thermodynamisch stabilsten Dimers bevorzugt. Da dabei Donor- und Akzeptorbanden im gleichen Maße variieren, sollten sich die Paare zueinander gehörender Donor- und Akzeptorbanden bestimmen lassen. Gegen die Zuordnung der Bande mit der

höchsten Wellenzahl (3684 cm^{-1}) zu einer Akzeptorbande spricht, dass sämtliche in der Literatur berechneten Akzeptor-Schwingungsbanden [118, 120] unterhalb der der O–H-Streckschwingung des *trans*-Monomers liegen.

In der Literatur [118] wird aufgrund der Breite der mittleren Dimer-Donorbande die Möglichkeit der Überlagerung zweier Banden, die von unterschiedlichen Konformeren stammen, diskutiert. Auch das Raman-Spektrum zeigt eine deutliche Verbreiterung dieser Bande gegenüber den anderen Dimer-Banden. Ob es sich um mehrere Banden handelt, lässt sich bei der gegenwärtigen inhomogenen Verbreiterung nicht sagen.

Der Vergleich von Infrarot- und Raman-Spektrum legt eine pseudosymmetrische, zyklische Struktur der Ethanoltrimere nahe, die in etwa einer lokalen C_{3h} -Symmetrie entspricht. Das Infrarot-Spektrum zeigt eine breite Bande bei 3447 cm^{-1} , die sehr schwach im Ramanspektrum zu erkennen ist. Die Bande bei 3385 cm^{-1} ist nur im Raman-Spektrum sichtbar. Beide Banden können dem Trimer zugeordnet werden. Die durch die Kopplung der O–H-Oszillatoren hervorgerufene Davydov-Aufspaltung beträgt ca. 62 cm^{-1} . Dies ist in hervorragender Übereinstimmung mit quantenmechanischen Vorhersagen [120]. Das Kopplungsmatrixelement W beträgt 21 cm^{-1} .

5.3 iso-Propanol

Durch die Substitution eines weiteren Protons durch eine Methylgruppe an dem die O–H-Funktion tragenden Kohlenstoffatom gelangt man zum *iso*-Propanol. Hier kann die O–H-Gruppe im Monomer in *trans*-, *gauche*+ und *gauche*-Stellung zum Wassertoffatom des sekundären Kohlenstoffatoms stehen. Folglich entspricht die Anzahl der möglichen Dimerstrukturen der des Ethanols (neun im Spektrum unterscheidbare).

5.3.1 Experimentelle Ergebnisse

Es wurden Gasphasen- und Expansions-Ramanspektren von 1% *iso*-Propanol in Helium aufgenommen. Dazu wurde der Sättiger auf $T_{\text{Sättiger}} = 0^\circ\text{C}$ temperiert und ein Heliumdruck von $p_{\text{Helium}} = 1.5\text{ bar}$ eingestellt. Die Expansionsmessung wurde bei einem Stagnationsdruck von $p_s = 1\text{ bar}$ und einem Düsenabstand von $x_{\text{Düse}} = 1\text{ mm}$ durchgeführt. Das Gasphasenspektrum wurde bei einem *iso*-Propanolpartialdruck von

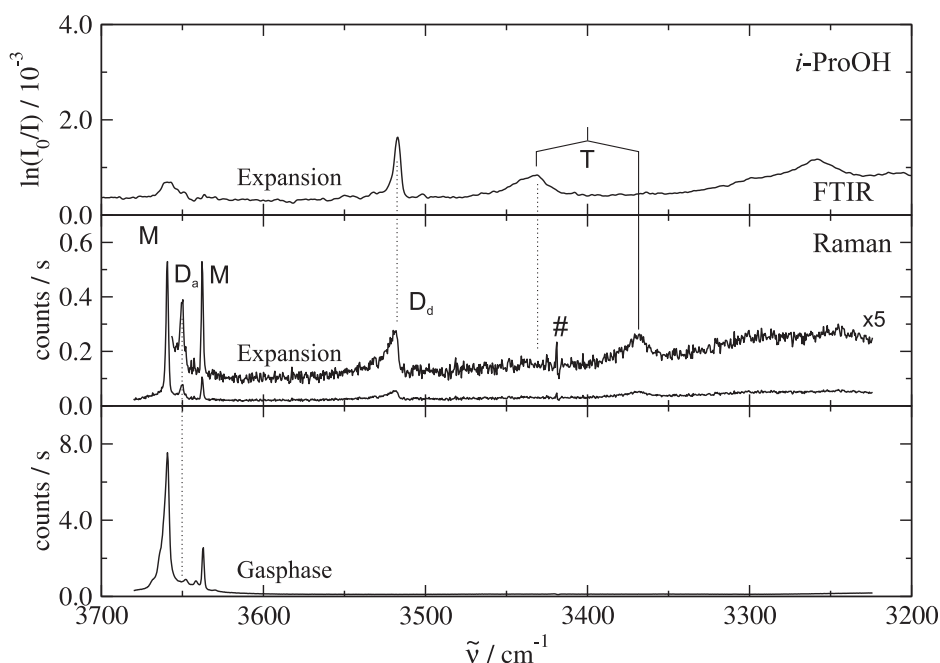


Abbildung 5.14: *iso*-Propanol: Das obere Spektrum, aufgenommen mit dem Ragout-Jet-FTIR-Spektrometer, wurde aus [121] übernommen. Unten sind das entsprechende Raman-Expansionsspektrum ($T_{\text{Sättiger}}=0^\circ\text{C}$, $p_{\text{Helium}}=1.5\text{ bar}$, $p_s=1\text{ bar}$, $x_{\text{Düse}}=1\text{ mm}$, $12\times 600\text{ s}$) und das Raman-Gasphasenspektrum abgebildet.

$p_{i\text{-ProOH}}=10\text{ mbar}$ aufgenommen. Die Messungen wurden mit dem McPherson Model 2051, der Andor CCD-Kamera und dem Coherent Verdi V5 durchgeführt. Die Spektren sind in Abbildung 5.14 einem Ragout-Jet-FTIR-Spektrum, entnommen aus [121], gegenübergestellt. Die Bandenpositionen sind in Tabelle 5.11 aufgelistet.

5.3.2 Diskussion

Die zwei intensiven Banden bei 3659 cm^{-1} und 3638 cm^{-1} können eindeutig der O–H-Streckschwingung des Monomers zugeordnet werden. Die niederfrequente Mode gehört dabei zum *trans*-Monomer, die höherfrequente zu den *gauche*-Monomeren. *trans* und *gauche* sind dabei auf die Stellung der O–H-Gruppe relativ zum H-Atom am sekundären Kohlenstoffatom bezogen.

Tabelle 5.11: Positionen der O–H-Streckschwingungsbanden von *iso*-Propanol. Alle Zahlenwerte sind in cm^{-1} angegeben.

| Raman | | Ragout-Jet-FTIR [121] | Zuordnung |
|----------|------|-----------------------|----------------|
| Gasphase | Jet | | |
| 3659 | 3659 | 3658 | Monomer |
| | 3650 | | Dimer Akzeptor |
| 3648 | 3648 | | Monomer |
| 3641 | 3641 | | Monomer |
| 3638 | 3638 | 3636 | Monomer |
| | 3519 | 3518 | Dimer Donor |
| | | 3431 | Trimer (asym) |
| | 3369 | | Trimer (sym) |

Die schwachen Banden bei 3648 cm^{-1} und 3641 cm^{-1} sind sowohl im Gasphasen- als auch im Expansionsspektrum vorhanden. Daher werden diese Banden auch dem Monomer zugeordnet.

Die Dimerbande des Wasserstoffbrückendonors im Ramanspektrum (3519 cm^{-1}) stimmt mit der im FTIR-Spektrum überein. Die Dimerkonformation wird basierend auf quantenmechanischen Rechnungen (B3LYP-6/31+G*-Niveau) in [121] diskutiert. Die IR/Raman-Übereinstimmung entspricht den Erwartungen, da es sich um ein nicht-zyklisches System handelt und so keine Kopplung äquivalenter Oszillatoren zu einer symmetrischen (stark IR-aktiven) und einer asymmetrischen (stark Raman-aktiven) Schwingung vorliegt. Im Ramanspektrum ist die Akzeptorbande des Dimers (3650 cm^{-1}) deutlich zu erkennen.

Im Gegensatz zum Ethanol zeigt *iso*-Propanol nur eine Dimerdonorbande. Es ist aufgrund der Asymmetrie der Bande nicht auszuschließen, dass es sich um eine Überlagerung mehrerer Banden handelt. Verifizieren lässt sich dies jedoch aufgrund der vorliegenden Daten nicht.

Anhand der Verschiebung der Trimerbanden im Raman- (3369 cm^{-1}) und FTIR-Spektrum (3431 cm^{-1}) wird deutlich, dass es sich wie bei Methanol und Ethanol um eine zyklische Trimerstruktur mit lokaler quasi- C_{3h} -Symmetrie handelt. Die Davydov-

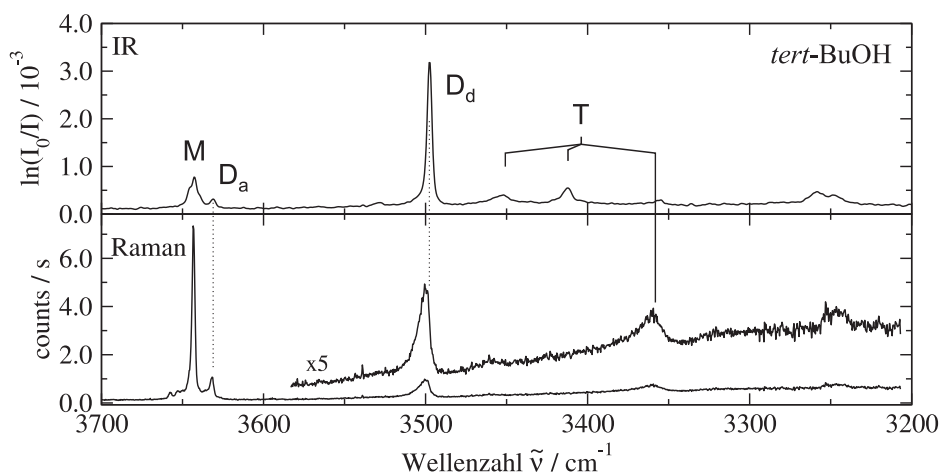


Abbildung 5.15: *tert*-Butanol: Das obere Spektrum, aufgenommen mit dem Ragout-Jet-FTIR-Spektrometer, wurde aus [122] übernommen. Unten ist das entsprechende Raman-Jet-Spektrum ($T_{\text{Sättiger}}=8^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{Helium}}=1.5\text{ bar}$, $p_s=1\text{ bar}$, $x_{\text{Düse}}=1\text{ mm}$, $12\times 600\text{s}$) dargestellt.

Aufspaltung des Trimers beträgt 62 cm^{-1} , das Kopplungsmatrixelement W dementsprechend 21 cm^{-1} .

5.4 *tert*-Butanol

Durch die Substitution des letzten Wasserstoffatoms am O–H-ständigen Kohlenstoffatom erhält man *tert*-Butanol. Da es wie beim Methanol nur eine Monomerkonformation gibt, ist auch die Anzahl der möglichen Clusterkonformationen deutlich geringer als bei Ethanol oder *iso*-Propanol.

5.4.1 Experimentelle Ergebnisse

Das Jet-Expansions-Spektrum einer 1.7%igen Mischung von *tert*-Butanol in Helium ist in Abbildung 5.15 gezeigt. Der Sättiger wurde dazu auf $T_{\text{Sättiger}}=8^{\circ}\text{C}$ (Schmelzpunkt von *tert*-Butanol ca. 25°C) temperiert und ein Heliumdruck von $p_{\text{Helium}}=1.5\text{ bar}$ eingestellt. Es wurde bei einem Stagnationsdruck von $p_s=1\text{ bar}$ und einem Düsenabstand von $x_{\text{Düse}}=1\text{ mm}$ gemessen. Das Spektrum wurden mit dem Acton

Tabelle 5.12: *tert*-Butanol: Bandenpositionen im O–H-Streckschwingungsbereich. Die Zahlenwerte sind in cm^{-1} angegeben.

| Raman-Jet | Filet-Jet-FTIR [122] | Zuordnung |
|-----------|----------------------|----------------|
| 3658 | | |
| 3653 | | |
| 3643 | 3643 | Monomer |
| 3632 | 3631 | Dimer Akzeptor |
| | 3528 | |
| 3501 | 3498 | Dimer Donor |
| | 3452 | Trimer |
| | 3412 | Trimer |
| 3361 | 3356 | Trimer |
| | 3258 | Tetramer (?) |
| 3247 | 3248 | Tetramer (?) |

SP-2500i, der PI Spec10:LN CCD-Kamera und dem Spectra Physics Millennia Pro 10s aufgenommen. Die Abbildung zeigt zusätzlich ein Filet-Jet-FTIR-Spektrum, das von [122] übernommen wurde. Die Bandenpositionen sind in Tabelle 5.12 aufgelistet. Für *tert*-Butanol-OD wurden Messungen unter denselben Bedingungen durchgeführt. Diese sind in Abbildung 5.16 neben einem Raman-Gasphasenspektrum von *tert*-Butanol-OD bei einem Partialdruck von ca. 15 mbar dargestellt. Die Bandenpositionen sind in Tabelle 5.13 aufgelistet.

Das Spektrum wurden mit einer wesentlich ungünstigeren Apparatekonfiguration bestehend aus dem McPherson Model 2051, der Andor CCD-Kamera und dem Verdi V5 aufgenommen.

5.4.2 Diskussion

Die Bandenpositionen der Monomer- (3643 cm^{-1}), Dimerakzeptor- (3632 cm^{-1}) und Dimerdonorbande (3501 cm^{-1}) sind in guter Übereinstimmung mit den FTIR-Daten. Die Bande bei 3361 cm^{-1} im Ramanspektrum wird dem Trimer zugeordnet. Wie die

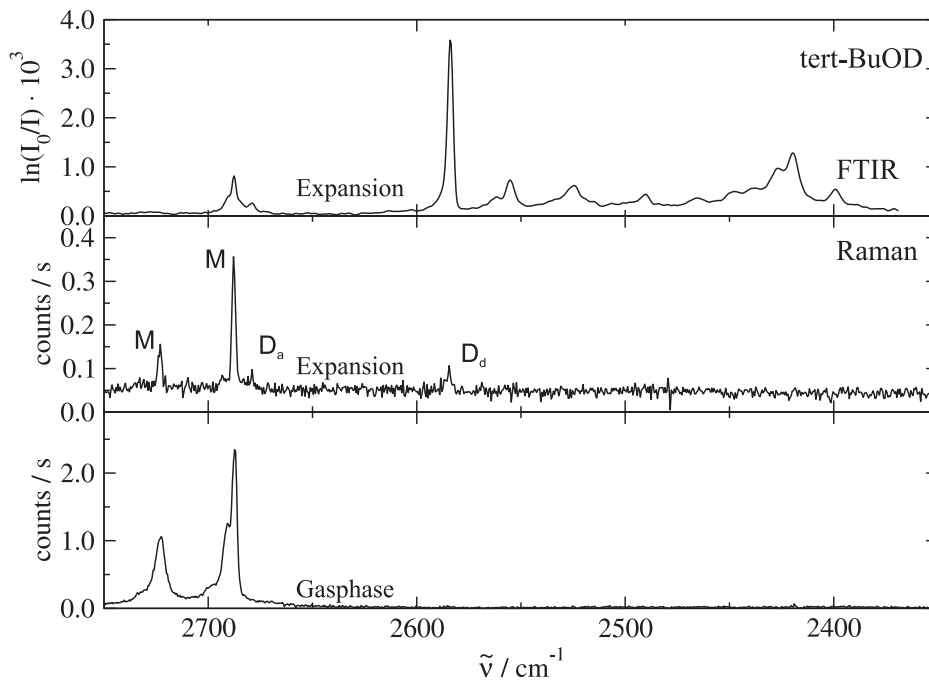


Abbildung 5.16: *tert*-Butanol-OD: Das obere Spektrum, aufgenommen mit dem Ragout-Jet-FTIR-Spektrometer, wurde aus [122] übernommen. Die mittlere Spur zeigt das entsprechende Raman-Jet-Spektrum ($T_{\text{Sättiger}}=8^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{Helium}}=1.5\text{ bar}$, $p_s=1\text{ bar}$, $x_{\text{Düse}}=1\text{ mm}$, $4\times 600\text{s}$). Die unten abgebildete Gasphase wurde bei einem *tert*-Butanol-OD-Partialdruck von ca. 15 mbar aufgenommen.

Tabelle 5.13: *tert*-Butanol-OD: Bandenpositionen im O–D-Streckschwingungsbereich. Die Zahlenwerte sind in cm^{-1} angegeben.

| Raman Gasphase | Raman-Jet | Filet-Jet-FTIR [122] | Zuordnung |
|----------------|-----------|----------------------|----------------|
| 2723 | 2723 | | Monomer |
| 2690 | | 2690 | Monomer |
| 2685 | 2688 | 2687 | Monomer |
| | 2679 | 2679 | Dimer Akzeptor |
| | 2584 | 2585 | Dimer Donor |

Dimerdonorbande ist sie durch unvollständige Jet-Kühlung zu höheren Wellenzahlen hin verbreitert. Im FTIR-Spektrum findet sich bei dieser Position die schwächste Bande des Trimerbereichs. Die derselben Trimerstruktur zugeordneten, stärker IR-aktiven Banden liegen bei 3452 cm^{-1} und 3412 cm^{-1} . Berechnet man die Kopplungsmatrixelemente nach dem Modell für asymmetrische Aggregate, so erhält man $W_1 = 34\text{ cm}^{-1}$ und $W_2 = 5\text{ cm}^{-1}$. W_1 ist bedeutend größer als bei den bisher betrachteten Trimeren. Dies kann auf eine Abnahme der Ringspannung, also der Ausbildung einer linearen Wasserstoffbrücke hindeuten. Zusammen mit dem sehr geringen Kopplungsmatrixelement W_2 ist dies ein starker Hinweis auf ein lineares Trimer.

Die Ramanbande bei 3247 cm^{-1} könnte einem Tetramer zugeordnet werden. Für ein zyklisches Tetramer würde in Analogie zum Methanol eine S_4 -symmetrische Struktur erwartet werden. Dessen Raman-aktivste A-Bande wäre im IR-Spektrum nicht zu beobachten, während die IR-aktive E-Bande nur sehr schwach im Raman-Spektrum zu beobachten sein würde. Die Aufspaltung zwischen A- und E-Bande wird in einer ähnlichen Größenordnung erwartet wie beim Methanol, also im Bereich 80 bis 90 cm^{-1} . Da die Ramanbande bei 3247 cm^{-1} auch im FTIR-Spektrum zu beobachten ist, ist dies ein Hinweis auf ein mögliches offenkettiges Tetramer.

Bei der erwarteten Größe der Davydov-Aufspaltung des S_4 -symmetrischen Tetramers läge die A-symmetrische Bande deutlich unter 3200 cm^{-1} und somit außerhalb des aufgezeichneten spektralen Bereichs. Eine Messung bei niedrigeren Wellenzahlen und verbesserter Empfindlichkeit kann hier von großem Nutzen sein.

Das Spektrum des O-deutierten *tert*-Butanols zeigt zwei Monomerbanden. Die bei 2690 cm^{-1} wird der O–D-Streckschwingung zugeordnet. Die zweite Monomerbande bei 2723 cm^{-1} zeigt nur etwa ein Drittel der Intensität der O–D-Streckschwingungsbande. Sie ist zur Zeit nicht eindeutig zuzuordnen. Es könnte sich um den Oberton der C–H-Knickschwingung handeln.

Neben den Monomerbanden sind die Dimer- und die Akzeptorbande des offenkettigen Dimers zu sehen, die aus FTIR-Spektren bereits bekannt sind [122].

tert-Butanol gefriert bei der gewählten Sättigertemperatur im Sättiger. Das Trägergas nimmt beim Durchströmen des Sättigers aus der festen Phase den sublimierten Alkohol auf, wodurch sich nach und nach weite Kanäle in der gefrorenen Substanz bilden, das Trägergas immer mehr an der Substanz vorbeiströmt und die effektive Konzen-



Abbildung 5.17: Stabilste Dimerstrukturen von 2,2,2-Trifluorethanol. Entnommen aus [56].

tration so stetig abnimmt. Um dies zu verhindern, müsste kontinuierlich Substanz nachgefüllt werden oder der Sättiger komplett befüllt werden. Daher ist trotz der geringen Konzentration von *tert*-Butanol im Trägergas der Substanzbedarf relativ hoch. Aus diesem Grund konnten beim *tert*-Butanol-OD mit der gegebenen Nachweisempfindlichkeit keine höheren Cluster spektroskopiert werden.

5.5 2,2,2-Trifluorethanol

2,2,2-Trifluorethanol (TFE) ist in der NMR-Spektroskopie von Proteinen ein verbreiteter Lösungsmittelzusatz. Es zeigt dabei die Eigenschaft, in vielen Proteinen eine α -helikale Struktur zu induzieren [123]. Einige der diskutierten Mechanismen, die zur Konformationsänderung führen, beinhalten die Ausbildung von TFE-Clustern [124–126]. Für das Verständnis solch komplexer Prozesse ist eine genaue Kenntnis über den Mechanismus der Bildung isolierter TFE-Cluster wichtig.

Analog zum nicht-fluorierten Ethanol kann das TFE-Monomer drei Konformationen, *trans*, *gauche+* und *gauche-*, einnehmen. FTIR-Expansionsspektren [56] haben, gestützt durch quantenmechanische Rechnungen, gezeigt, dass aus der Vielzahl der somit möglichen Dimerkonformationen lediglich das homochirale, insertierte Dimer gebildet wird, das in Abbildung 5.17 (i-hom) gezeigt ist. Hinweise auf das Vorhandensein des energetisch nur 0.4 kJ mol^{-1} (Abbildung 5.17 (a-het), berechnet auf MP2/aug-cc-pVTZ-Niveau mit Nullpunktsschwingungsenergiekorrektur auf MP2/6-311+G*-Niveau [56]) höhere assoziierte, heterochirale Dimer sind im FTIR-Spektrum nicht zu sehen. Desweiteren haben die Rechnungen ergeben, dass die nächst stabilsten Konformationen, das heterochirale, insertierte Dimer mit 3.3 kJ mol^{-1} und das homochirale, assoziierte

Tabelle 5.14: 2,2,2-Trifluorethanol: Bandenpositionen im O–H-Streckschwingungsbereich, Vergleich von Raman- und FTIR-Expansionsmessungen. Alle Zahlenwerte sind in cm^{-1} angegeben.

| Raman-Jet | Ragout-Jet-FTIR [56] | Zuordnung |
|-----------|----------------------|---------------------------|
| 3684* | | Monomer (<i>trans</i>) |
| 3657 | 3657 | Monomer (<i>gauche</i>) |
| 3653 (sh) | | Dimer Akzeptor? |
| 3635 | 3633 | Dimer Akzeptor |
| 3555 | 3554 | Dimer Donor |
| ~3506 | 3502 | Trimer |
| ~3478 | 3470 | Trimer |
| 3407 | 3404 | Trimer |

*: in der Gasphase bestimmt

Dimer mit 2.4 kJ mol^{-1} energetisch deutlich über dem homochiralen, insertierten Dimer liegen. Man hat es beim TFE also mit einem Fall starker chiraler Diskriminierung zwischen den transient-chiralen Konformationen zu tun.

5.5.1 Experimentelle Ergebnisse

Es wurden Raman-Jet-Expansionsspektren von 1% TFE und TFE-OD in Helium aufgenommen. Dazu wurde der Sättiger auf -8°C temperiert und ein Heliumdruck von 1.5 bar eingestellt. Bei einem Düsenabstand von $x_{\text{Düse}} = 1 \text{ mm}$ und einem Stagnationsdruck von $p_s = 1 \text{ bar}$ wurden zehn (TFE-OH) bzw. zwölf (TFE-OD) Spektren mit einer Integrationszeit von je 600 s aufgenommen und gemittelt. Das TFE-OH Spektrum wurde mit dem Acton SP-2500i, der PI Spec10:LN CCD-Kamera und dem Spectra Physics Millennia Pro 10s aufgenommen, das TFE-OD Spektrum wurde mit dem McPherson Model 2051, der Andor CCD-Kamera und dem Coherent Verdi V5 aufgenommen.

Die Spektren sind in den Abbildungen 5.18 und 5.19 abgebildet. Ihnen ist das jeweilige Ragout-Jet-FTIR-Spektrum, entnommen aus [127], gegenübergestellt. In den Tabellen 5.14 und 5.15 sind die Bandenpositionen aufgelistet.

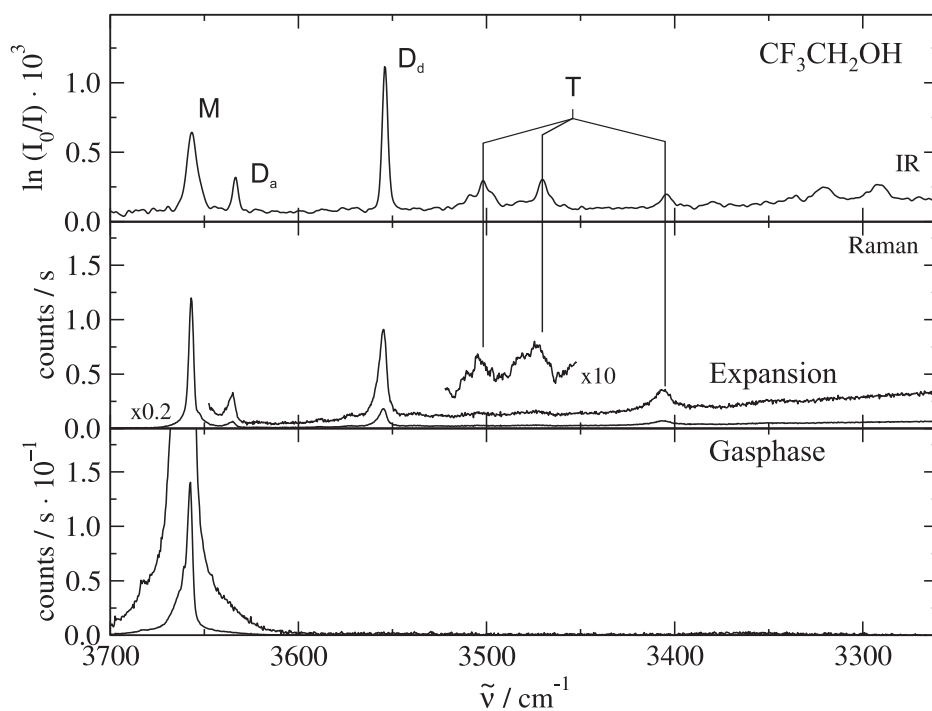


Abbildung 5.18: 2,2,2-Trifluorethanol: Ragout-Jet-FTIR-Spektrum (obere Spur) aus [127] und Raman-Jet-Spektrum einer 1%igen Mischung ein Helium.

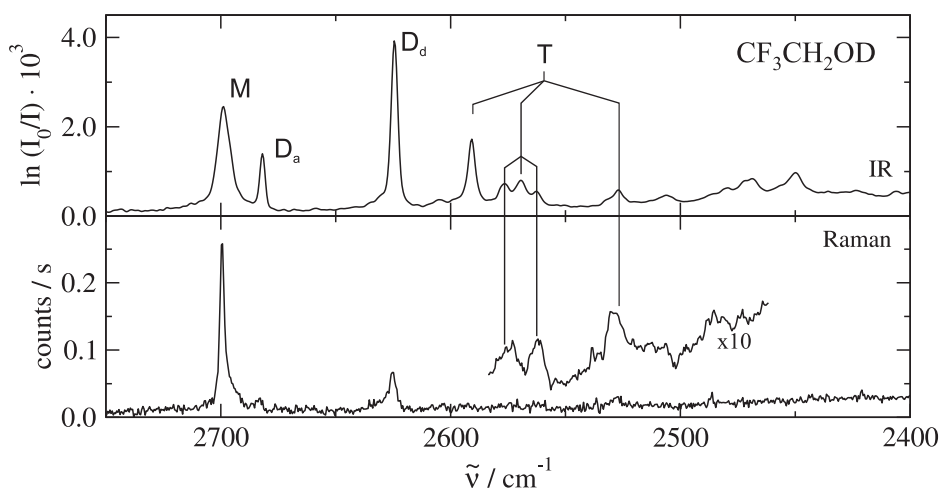


Abbildung 5.19: 2,2,2-Trifluorethanol-OD: Ragout-Jet-FTIR-Spektrum (obere Spur) aus [127] und Raman-Jet-Spektrum einer 1%igen Mischung ein Helium.

Tabelle 5.15: 2,2,2-Trifluorethanol-OD: Bandenpositionen im O–D-Streckschwingungsbereich, Vergleich von Raman- und FTIR-Expansionsmessungen. Alle Zahlenwerte sind in cm^{-1} angegeben.

| Raman-Jet | Ragout-Jet-FTIR [127] | Zuordnung |
|-----------|-----------------------|-----------------|
| 2699 | 2699 | Monomer |
| 2692 (sh) | | Dimer Akzeptor? |
| 2683 | 2682 | Dimer Akzeptor |
| 2625 | 2624 | Dimer Donor |
| | 2591 | Trimer |
| | 2576, 2569, 2563 | Trimer |
| 2527 | 2527 | Trimer |

5.5.2 Diskussion

Das Raman-Expansionsspektrum von TFE zeigt neben der aus FTIR-Spektren bekannten Dimerakzeptor- und -Donorbande des i-hom-Konformers eine Bande bei 3653 cm^{-1} , die als Schulter in der Monomerbande zu erkennen ist. An der Donorbande des i-hom Dimers lässt sich zu höheren Wellenzahlen ebenfalls eine leichte Schulter erahnen. Dies legt das Vorhandensein einer zweiten Dimerkonformation nahe. Die geringe Verschiebung der höherfrequenten Bande von der Monomerbande deutet darauf hin, dass es sich um die Akzeptorbande eines assoziierten Dimers handelt. Aufgrund der berechneten Energien der Dimerstrukturen handelt es sich dabei höchstwahrscheinlich um das a-het-Konformer. Die Bandenpositionen stimmen gut mit den berechneten [56] überein. FTIR-Spektren zeigen auch bei höherer Auflösung keinen Hinweis auf andere Konformere. Darum ist zu vermuten, dass das a-het-Dimer zwar zu Beginn der Expansion gebildet wird, durch Stöße aber schnell zum a-hom-Dimer relaxiert. Wegen des bei den Ragout-Jet-FTIR-Messungen verwendeten, deutlich größeren Düsenabstands ist das zweite Konformer nicht mehr zu beobachten.

Im Bereich der Trimer-O–H-Streckschwingungen erlaubt die intensive Ramanbande bei 3407 cm^{-1} eine Zuordnung zum Trimer, dem im FTIR-Spektrum die Banden bei 3502 cm^{-1} und 3470 cm^{-1} zugeordnet wurden. Sowohl das Raman- als auch das IR-Spektrum zeigen alle drei Banden, wobei die höherfrequenten Banden im Ra-

manspektrum sehr schwach sind. Die Analyse der Kopplungsmatrixelemente ergibt $W_1 = 34 \text{ cm}^{-1}$ und $W_2 = 11 \text{ cm}^{-1}$. Wie beim *tert*-Butanol deutet der Wert von W_1 auf lineare, spannungsfreie Wasserstoffbrücken hin. Zusammen mit dem kleinen Kopplungsmatrixelement W_2 ist daher auch hier eine kettenförmige Struktur zu vermuten. Das Ramanspektrum von TFE-OD zeigt eine noch deutlichere Schulter der Monomerbande als das nicht-deutერიerten TFE. Dies ist ein Indiz dafür, dass auch hier eine zweite Dimerkonformation, wahrscheinlich mit *a*-het-Struktur, gebildet wird, die schnell zur stabilsten relaxiert. Eine Donorbande des vermuteten *a*-het-Dimers ist nicht zu erkennen. Das Spektrum wurde jedoch auch mit einer Konfiguration mit geringerer Nachweisempfindlichkeit aufgenommen als im Fall des TFEs. Im FTIR-Spektrum finden sich keine Hinweise auf das zweite Dimer.

Im Wellenzahlbereich, in dem die Trimer-O–D-Streckschwingungen vermutet werden, zeigt das Raman-Spektrum nur eine Bande bei 2527 cm^{-1} . Wie beim TFE kann diese Bande der niederfrequenten O–D-Streckschwingung eines wahrscheinlich linearen Trimers zugeordnet werden. Die drei Banden bei 2576 cm^{-1} , 2569 cm^{-1} und 2563 cm^{-1} im Ragout-Jet-FTIR-Spektrum deuten auf verschiedene Trimerkonformationen hin. Die Kopplungsmatrixelemente betragen $W_1 = 23 \text{ cm}^{-1}$ und $W_2 = 7 \text{ cm}^{-1}$ (ausgehend vom Mittelwert des Triplets bei 2369 cm^{-1}).

5.6 2,2,2-Trichlorethanol

Um den Einfluss der Fluorsubstituenten auf das Aggregationsverhalten von TFE besser zu verstehen, wurden Messungen am 2,2,2-Trichlorethanol (TCE) durchgeführt. Da Chlor eine geringere Elektronegativität, aber eine höhere Polarisierbarkeit als Fluor besitzt, sind charakteristische Unterschiede gegeben.

5.6.1 Experimentelle Ergebnisse

Für das in Abbildung 5.20 gezeigte TCE-Spektrum wurde der Sättiger auf $T_{\text{Sättiger}} = 20^\circ\text{C}$ temperiert und ein Heliumdruck von $p_{\text{Helium}} = 1.5 \text{ bar}$ eingestellt. Aufgrund des geringen Dampfdrucks von TCE konnte so nur eine Konzentration von etwa 0.1% TCE in Helium erreicht werden. Die Aufzeichnung des Spektrums erfolgte mit dem

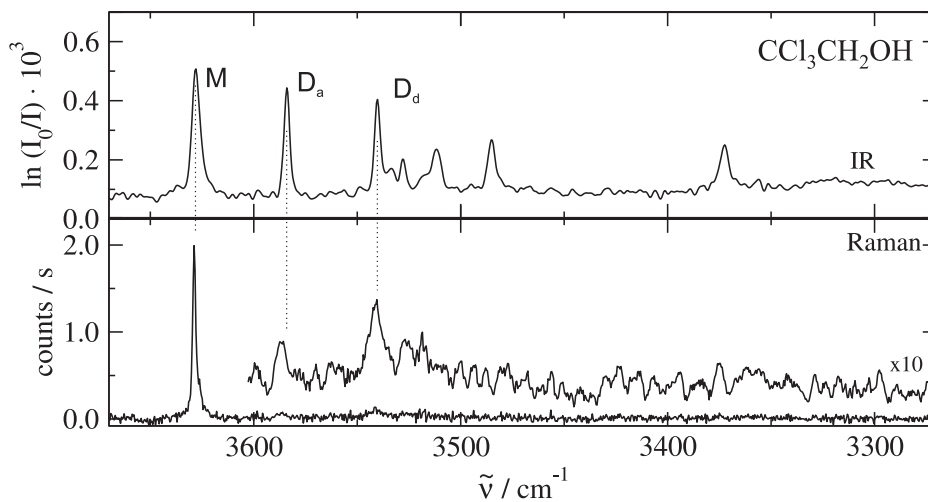


Abbildung 5.20: 2,2,2-Trichlorethanol: Ragout-Jet-FTIR-Spektrum (obere Spur) aus [127] und Raman-Jet-Spektrum einer 0.1%igen Mischung ein Helium.

Tabelle 5.16: 2,2,2-Trichlorethanol: Bandenpositionen im O–H-Streckschwingungsbereich im Raman- und FTIR-Expansionspektrum. Die Zahlenwerte sind in cm^{-1} angegeben.

| Raman-Jet | Ragout-Jet-FTIR [127] | Zuordnung |
|-----------|-----------------------|-----------|
| 3629 | 3628 | Monomer |
| 3587 | 3584 | Dimer |
| 3541 | 3540 | Dimer |
| | 3533 | |
| | 3528 | |
| | 3511 | |
| | 3485 | |

McPherson Model 2051, der Andor CCD-Kamera und dem Coherent Verdi V5. Das gezeigte Spektrum ergibt sich aus einer Mittelung über zwölf Messungen von je 600 s Integrationszeit.

Die Bandenpositionen sind in Tabelle 5.16 aufgelistet.

5.6.2 Diskussion

Aufgrund der relativ geringen Nachweisempfindlichkeit der Andor CCD-Kamera in Verbindung mit dem McPherson Monochromator und dem 5W Verdi Laser und des geringen Dampfdrucks von 2,2,2-Trichlorethanol, sind im Raman-Expansionsspektrum nur die Monomer- und die Dimerbanden zu erkennen. Die Bandenpositionen sind in guter Übereinstimmung mit FTIR-Daten.

Die Bande bei 3541 cm^{-1} kann analog zum TFE der Donor-O–H-Streckschwingung eines Dimers zugeordnet werden. Es werden zur Zeit quantenmechanische Rechnung durchgeführt, um zu bestimmen, ob es sich um ein assoziiertes oder ein insertiertes handelt [127].

Es ist nicht davon auszugehen, dass es sich bei der Dimerbande bei 3587 cm^{-1} um eine Akzeptorbande handelt. Die Verschiebung wäre sehr viel größer als beim Trifluorethanol. Dies würde auf eine O–H \cdots Cl-Wasserstoffbrücke hindeuten, die stärker ist als die entsprechende mit Fluor als Akzeptor (O–H \cdots F). Aufgrund der höheren Elektronegativität von Fluor ist dies jedoch unwahrscheinlich. Zwar ist Chlor leichter zu polarisieren, dieser induktive Effekt ist aber voraussichtlich zu gering, um den elektrostatischen überkompensieren zu können.

Die Verschiebung erscheint weiterhin zu gering, um von der Donor-O–H-Streckschwingung eines zweiten Dimers mit einer O–H \cdots O-Wasserstoffbrücke zu stammen. Erste Rechnungen zu einem zyklischen, C_2 -symmetrischen Dimer [127] ergeben eine geringe Davydov-Aufspaltung von nur wenigen cm^{-1} . In diesem Fall sollte die Wellenzahl der im Raman-Spektrum dominanten, von der A-symmetrischen O–H-Streckschwingung stammenden Bande geringer sein als die der im Infrarotspektrum intensiveren, B-symmetrischen Schwingung. Im Experiment verhält es sich genau umgekehrt. Dies könnte jedoch auf die unterschiedlichen Expansionsbedingungen zurückgeführt werden. Auch hier wären Messungen bei größerem Düsenabstand und somit effizienterer

Kühlung der Moleküle in der Expansion von großer Hilfe bei der Zuordnung der Banden. Dies ließe sich jedoch nur mit verbesserter Empfindlichkeit des Spektrometers realisieren.

Es ist anzumerken, dass laut den ersten Rechnungen [127] das C_2 -symmetrische Dimer energetisch mehr als 10 kJ mol^{-1} über den Dimeren mit insertierter Struktur liegt, wodurch diese Zuordnung sehr unwahrscheinlich wird. Rechnungen auf höherem Niveau könnten dies aber noch relativieren.

5.7 n-Alkohole

Bei den bisher diskutierten Alkoholen war die Konformation der Monomere auf eine *gauche/trans*-Isomerie der O–H-Gruppe begrenzt. Die homologe Reihe der *n*-Alkohole zeigt komplexere Spektren, da auch der O–C–C–C-Diederwinkel großen Einfluss auf die Schwingungswellenzahl der O–H-Streckschwingung hat. Für 1-Propanol resultieren so fünf spektroskopisch unterscheidbare Monomerkonformere, nämlich Tg–, G+t, G+g+ und G+g– sowie deren Enantiomere und Tt. Der erste, große Buchstabe steht dabei für die Konformation des O–C–C–C-Diederwinkels, der kleine Buchstabe für die des H–O–C–C-Diederwinkels. Die Diederwinkel weiter entfernter Kohlenstoffatome längerkettiger Alkohole erhöhen die Anzahl der möglichen Konformationen zusätzlich.

Konformationspräferenzen der *n*-Alkohole wurden bisher kaum systematisch untersucht. Die durchgeführten Arbeiten sind auf IR-Absorptionstechniken beschränkt [10, 128, 129]. Im Folgenden soll gezeigt werden, welche Rolle die Ramanspektroskopie bei dieser Fragestellung spielen kann.

5.7.1 Experimentelle Ergebnisse

Die in Abbildung 5.21 gezeigten Spektren der *n*-Alkohole wurden mit dem McPherson Model 2051, der Andor CCD-Kamera und dem Coherent Verdi V18 aufgenommen. Es wurden jeweils zehn Messungen mit je 600 s Integrationszeit aufgenommen und gemittelt. Der Heliumdruck im Sättiger betrug jeweils $p_{\text{Helium}} = 1.5 \text{ bar}$ und der Stagnationsdruck $p_s = 1 \text{ bar}$. Die Sättigertemperaturen und die daraus über den Dampfdruck

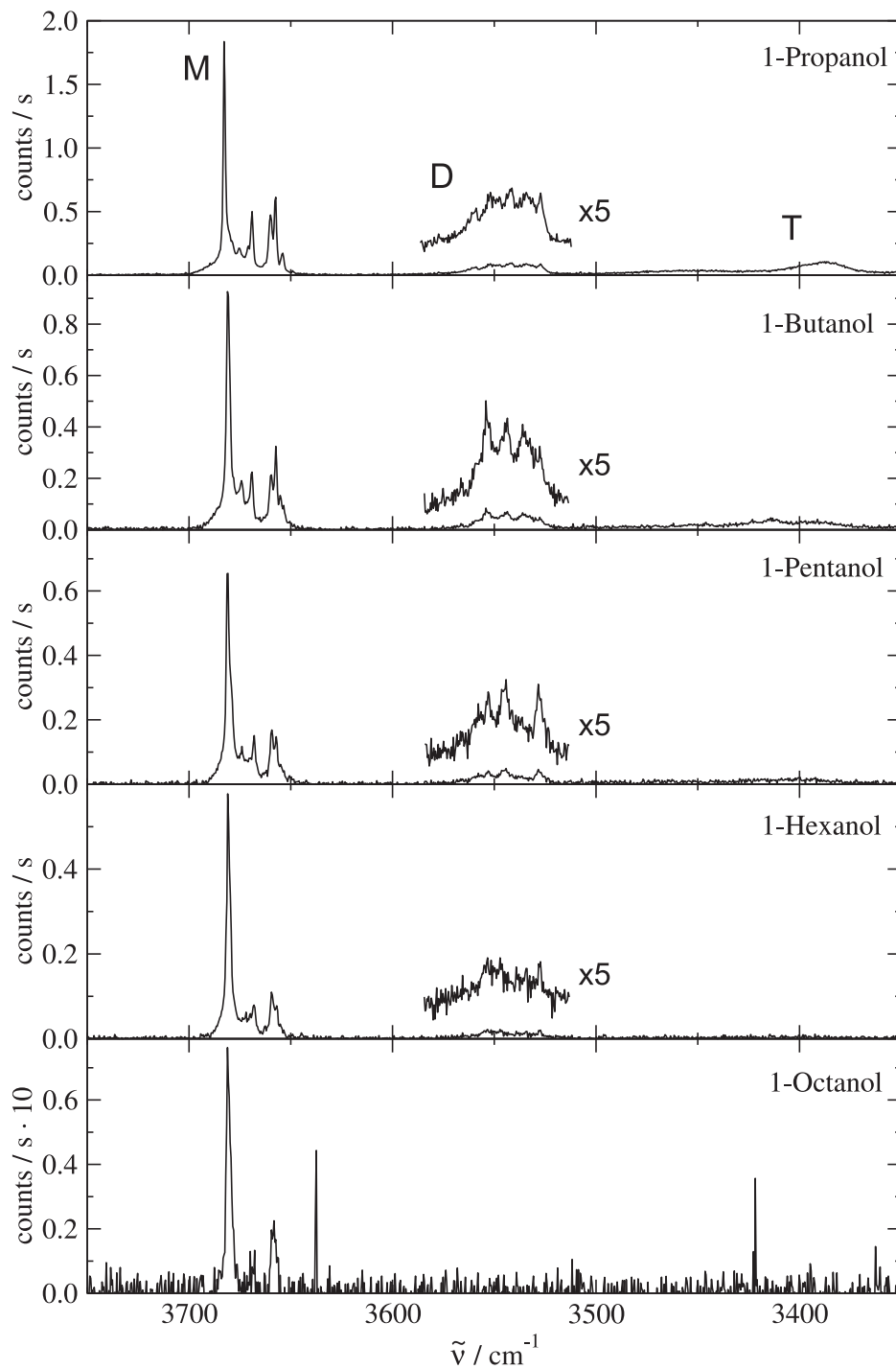


Abbildung 5.21: Raman-Jet-Spektren von *n*-Alkoholen. Homologe Reihe $\text{C}_n\text{H}_{(2n+1)}\text{OH}$ mit $n=3-6, 8$

Tabelle 5.17: Sättigertemperaturen und Substanzkonzentrationen der n -Alkoholmessungen

| Alkohol | $T_{\text{Sättiger}} / ^\circ\text{C}$ | $c_{\text{Alkohol}} / \%$ |
|------------|--|---------------------------|
| 1-Propanol | 1 | 0.51 |
| 1-Butanol | 10 | 0.27 |
| 1-Pentanol | 15 | 0.12 |
| 1-Hexanol | 20 | 0.05 |
| 1-Octanol | 20 | 0.01 |

Tabelle 5.18: Monomerbanden der n -Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ mit $n=2-6, 8$. Alle Zahlenwerte sind in cm^{-1} angegeben.

| Alkohol | | | | | |
|------------|------|-------|-------|------|------|
| Ethanol | 3677 | 3660 | | | |
| 1-Propanol | 3683 | 3669 | 3660 | 3657 | 3654 |
| 1-Butanol | 3681 | 3669 | 3659 | 3657 | 3655 |
| 1-Pentanol | 3681 | 3668 | 3659 | 3657 | |
| 1-Hexanol | 3681 | 3668 | 3659 | 3657 | |
| 1-Octanol | 3681 | ~3669 | ~3658 | | |

Tabelle 5.19: Clusterbanden der n -Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ mit $n=3-6$. Alle Zahlenwerte sind in cm^{-1} angegeben.

| Alkohol | Bandenposition / cm^{-1} | | | | |
|--------------|-----------------------------------|------|-------|-------|-------|
| Dimerbanden | | | | | |
| 1-Propanol | 3560 | 3551 | 3542 | 3534 | 3527 |
| 1-Butanol | 3559 | 3553 | 3544 | ~3535 | ~3528 |
| 1-Pentanol | 3557 | 3553 | 3545 | 3528 | |
| 1-Hexanol | 3553 | 3546 | ~3535 | ~3528 | |
| Trimerbanden | | | | | |
| 1-Propanol | ~3387 | | | | |
| 1-Butanol | 3452 | 3414 | 3392 | | |
| 1-Pentanol | ~3400 | | | | |

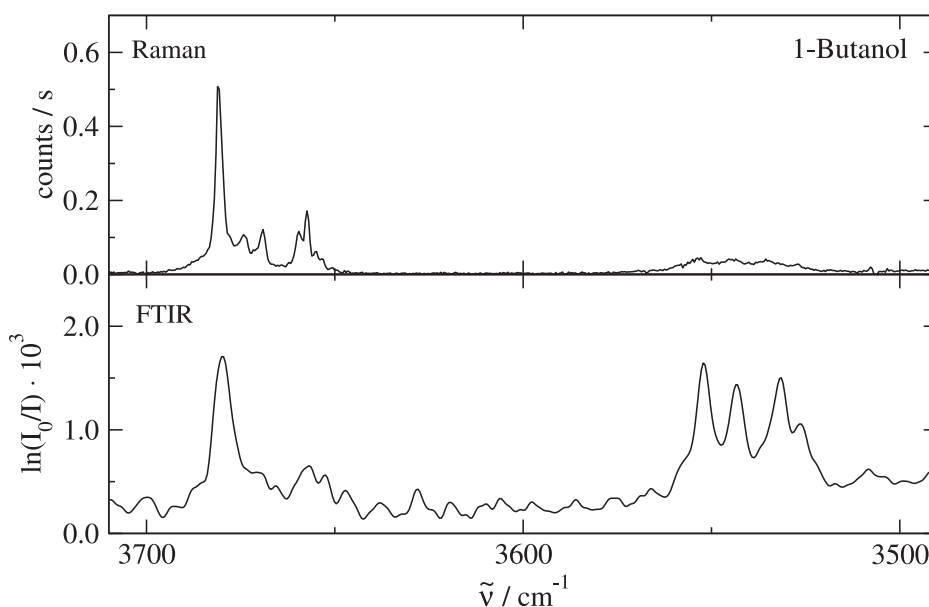


Abbildung 5.22: 1-Butanol: Vergleich von Raman- und FTIR-Expansionsspektrum

abgeschätzten maximalen Alkoholkonzentrationen sind in Tabelle 5.17 aufgelistet. Die Bandenpositionen der Monomer-O–H-Streckschwingungen sind in Tabelle 5.18 aufgelistet. Tabelle 5.19 gibt die Clusterbanden an.

5.7.2 Diskussion

Die Dominanz der Q-Zweige im Ramanspektrum erlaubt im Vergleich zu Infrarotspektren eine genauere Bestimmung der Bandenzentren der Monomerschwingungen. Durch die Abwesenheit von breiten Rotationsstrukturen lassen sich auch schwache Banden in unmittelbarer Nähe von sehr starken deutlich im Spektrum erkennen. Dies ist in Abbildung 5.22, die eine Gegenüberstellung des Raman- und des FTIR-Expansionsspektrums von 1-Butanol zeigt, veranschaulicht. Die Halbwertsbreite der stärksten Monomer-Ramanbande beträgt $\Delta\tilde{\nu}_{1/2, \text{Raman}} = 1.9 \text{ cm}^{-1}$ (evtl. durch das Spektrometer bedingt). Die gleiche Bande zeigt im FTIR-Spektrum eine Breite von $\Delta\tilde{\nu}_{1/2, \text{FTIR}} = 5.0 \text{ cm}^{-1}$. Der Vorteil der Intensitätsverstärkung der O–H-Streckschwingungsbanden von an Wasserstoffbrücken beteiligten O–H-Gruppen im IR-Spektrum ist im Dimerbereich deutlich zu sehen. Es kann davon ausgegangen werden, dass aufgrund geringer Substanzkonzentration bei der FTIR-Messung eine deutlich geringere Dimer-

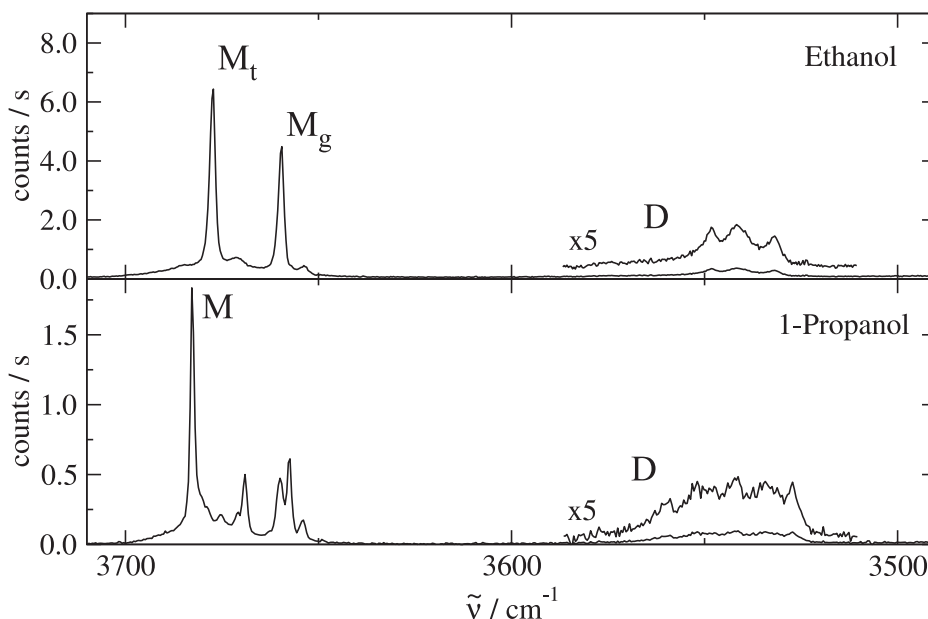


Abbildung 5.23: Gegenüberstellung der Expansionspektren von Ethanol und 1-Propanol

dichte vorlag.

Dem Spektrum von 1-Propanol lassen sich mögliche Bandenpositionen der O–H-Streckschwingungsbanden der fünf prognostizierten Monomerkonformere entnehmen. Abbildung 5.23 verdeutlicht noch einmal den Effekt der Konformation des C–C–C–O-Diederwinkels. Es sind die Spektren von Ethanol und 1-Propanol gegenübergestellt. Ähnliches gilt für 1-Butanol. Daraus lässt sich folgern, dass der Diederwinkel der zweiten C–C-Verbindungsachse keinen signifikanten Einfluss auf die O–H-Gruppe hat. Aufgrund der abnehmenden Dampfdrücke und somit auch Konzentrationen zeigen die Spektren der größeren Alkohole ein schlechter werdendes Signal/Rausch-Verhältnis. Es lassen sich nur noch die Banden der stabileren Konformere beobachten.

Generell unterscheiden sich die Bandenpositionen ab dem 1-Butanol nur unwesentlich. Rechnungen zur Zuordnung der Banden zu den Konformeren werden zur Zeit durchgeführt, sind aber noch nicht abgeschlossen [129].

Abbildung 5.24 zeigt das Gasphasen- und das Expansions-Ramanspektrum von 1-Propanol. Es ist im Expansionsspektrum ein deutlicher Anstieg der relativen Intensität der Monomerbande bei 3683 cm zu erkennen. Es wird sich dabei folglich um die

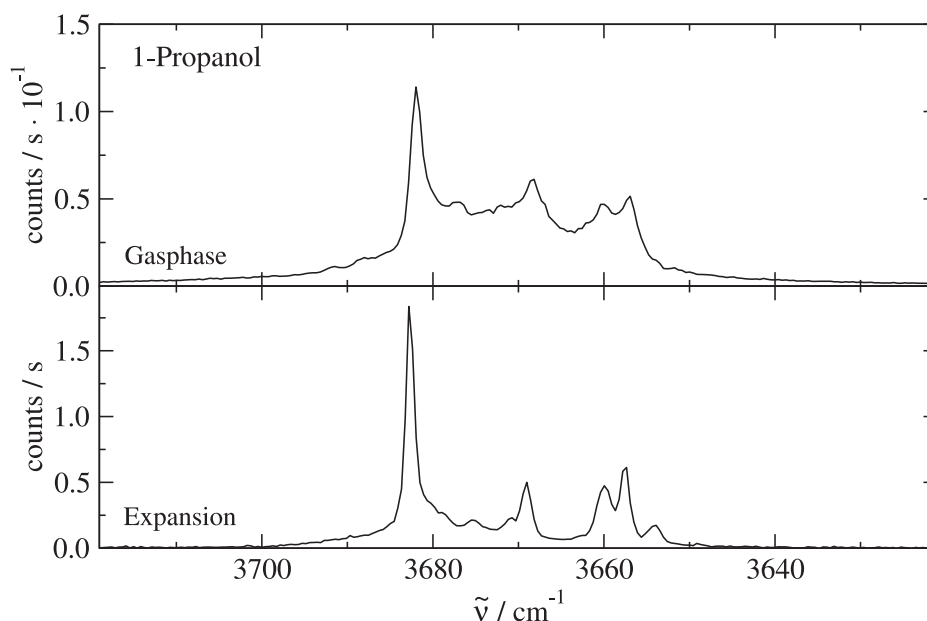


Abbildung 5.24: 1-Propanol: Gasphasen- und Expansionsspektrum

O–H-Streckschwingungsbande der stabilsten Monomerkonformation handeln. Desweiteren ist zu erkennen, dass die Bande bei 3660 cm^{-1} , die in der Gasphase schwächer als die bei 3669 cm^{-1} ist, in der Expansion relativ zur Bande bei 3669 cm^{-1} an Intensität zunimmt. Sie ist somit einer energetisch günstigeren Monomerkonformation zuzuschreiben.

Die Banden der Dimere weisen wie erwartet auf eine Vielzahl von Konformeren hin, wie in Abbildung 5.23 zu erkennen ist. Für eine Interpretation der Banden sind detaillierte, quantenmechanische Studien unumgänglich.

Abbildung 5.25 zeigt eine Gegenüberstellung des Raman- und des FTIR-Spektrums im O–H-Streckschwingungsbereich des Trimers. Aus den Maxima der Banden (Raman: 3387 cm^{-1} , FTIR: 3448 cm^{-1}) ergibt sich eine Davydov-Aufspaltung von 61 cm^{-1} und ein Kopplungsmatrixelement von $W = 20\text{ cm}^{-1}$. Die Größenordnung der Aufspaltung entspricht der der zyklischen Trimere der bisher vorgestellten Alkohole.

Es wurden desweiteren Expansionen von ca. 0.5% 1-Propanol in Helium mit etwa 2.5% Argon-Beimischung untersucht. Eine Stoßrelaxation und somit eine Verschiebung der Intensität zu den Banden der stabilsten Konformere, wie sie in FTIR-Messungen [129] gezeigt wurde, konnte nicht beobachtet werden. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich

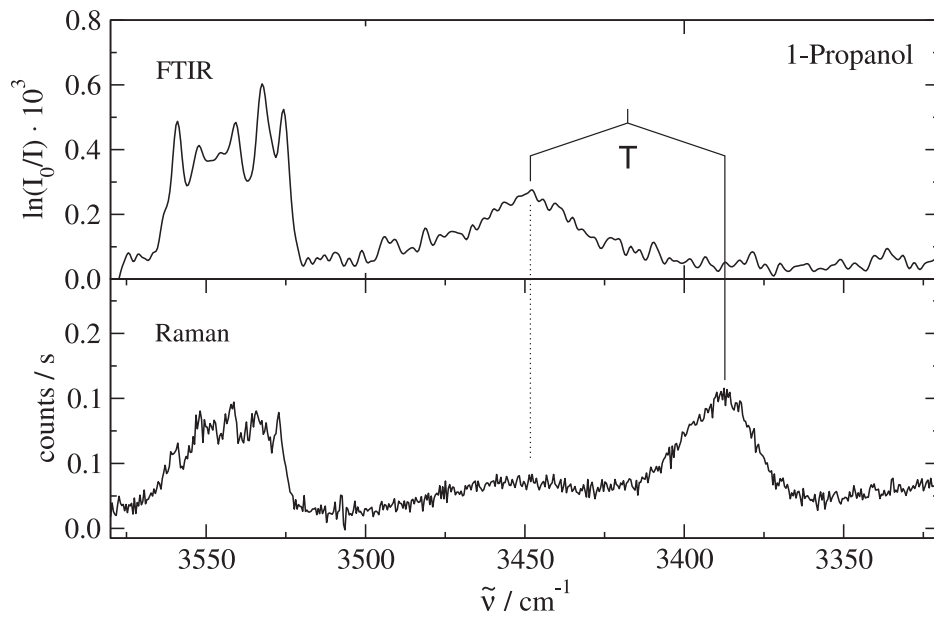


Abbildung 5.25: 1-Propanol: Vergleich von Raman- und FTIR-Spektrum im O–H-Streckschwingungsbereich der Trimere

im geringen Düsenabstand. Auch hier sind für weitere Untersuchungen Verbesserungen an der Nachweisempfindlichkeit von Nöten.

6 Pyrrol

Pyrrol stellt einen Grundbaustein vieler biochemisch relevanter Systeme dar. So sind Porphyrine, auch Tetrapyrrole genannt, aus vier Pyrroleinheiten, die zyklisch zu einem planaren System verknüpft sind, aufgebaut. Wichtige Vertreter der Porphyrine sind die Hämgruppe des Hämoglobins (koordiniert an ein Eisen-Ion) und das Chlorophyll (koordiniert an ein Magnesium-Ion).

Das Pyrrol besitzt sowohl eine Donor- (N–H) als auch eine Akzeptorfunktion (π -System) für eine unkonventionelle N–H $\cdots\pi$ -Wasserstoffbrückenbindung. Dieser Art schwacher Wechselwirkungen wird in der Literatur [130, 131] große Bedeutung bei der Faltung von Proteinen zugesprochen. Ein erster Schritt zum tieferen Verständnis dieser Wechselwirkungen ist die Untersuchung der Selbstaggregation von Pyrrol. Infrarotspektroskopisch wurden bereits wertvolle Ergebnisse durch Matrixisoliationsstudien, Spektroskopie der festen Phase [132] sowie Jet-FTIR-Studien [133] gewonnen werden. Quantenmechanische Rechnungen wurden in der Literatur auf B3LYP/6-311++G (d,p)-Niveau durchgeführt [132].

6.1 Experimentelle Ergebnisse

Es wurden Raman-Jet-Messungen von Pyrrol in Helium vorgenommen. Die Temperatur im Sättiger betrug $T_{\text{Sättiger}}=8^\circ\text{C}$ bei einem Heliumdruck von $p_{\text{Helium}}=1.5$ bar. Dies entspricht einer Konzentration von etwa 0.4% Pyrrol. Der Stagnationsdruck im Reservoir betrug $p_s=1$ bar. Bei einem Düsenabstand von $x_{\text{Düse}}=1$ mm wurden 12 Messungen mit je 600 s Integrationszeit aufgenommen und gemittelt.

Während der Messungen war ein kontinuierliches Ansteigen der Basislinie in den Spek-

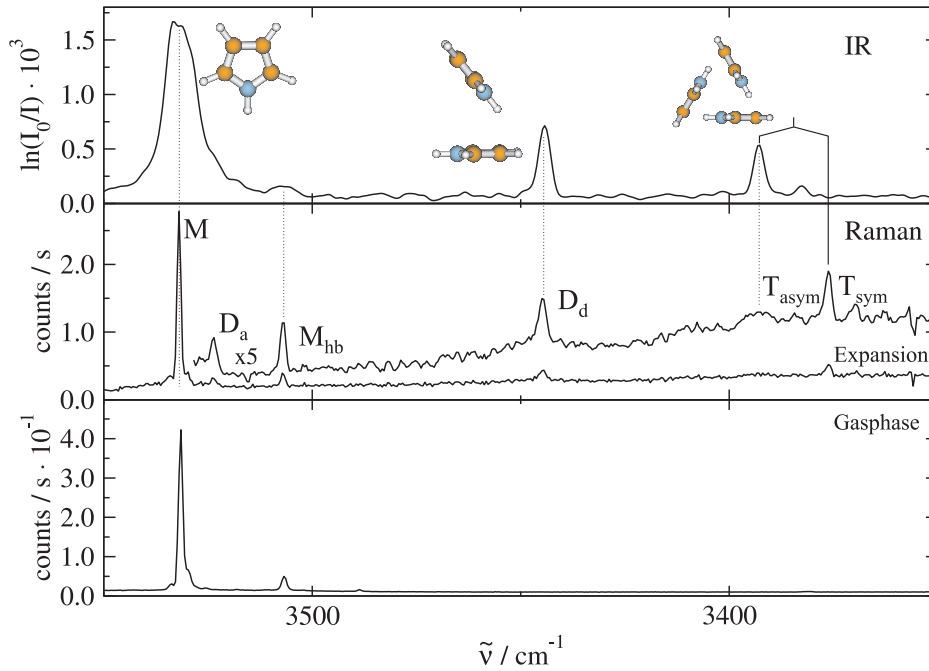


Abbildung 6.1: Jet-Spektren von Pyrrol. Das obere Spektrum, aufgenommen mit dem Filet-Jet-FTIR-Spektrometer, wurde aus [133] übernommen ($c(\text{Pyrrol})=0.04\%$, $p_s=1.0$ bar, 200 Scans). Die mittlere Spur zeigt das entsprechende Raman-Jet-Spektrum ($T_{\text{Sättiger}}=8^\circ\text{C}$, $p_{\text{Helium}}=1.5$ bar, $p_s=1$ bar, $x_{\text{Düse}}=1$ mm, 12×600 s). Unten ist ein Gasphasenspektrum bei Raumtemperatur abgebildet.

tren zu beobachten. Das in Abbildung 6.1 gezeigte Spektrum wurde nach unten korrigiert. Untersuchungen des Gasgemischs mit einem Partikelanalysator zeigten, dass sich mit dem Altern der Substanz ein Aerosol gebildet hat. Die Größenverteilung konnte nicht bestimmt werden, da die Größe der Partikel über der maximal mit dem Gerät nachweisbaren Größe lag.

Tabelle 6.1: Pyrrol: Zuordnung der Banden der Raman-aktiven Schwingungsübergänge, Vergleich mit Literaturwerten. Alle Zahlenwerte sind in cm^{-1} angegeben.

| Label | Raman-Jet | | IR | | Rechnung ^a [132] | | Zuordnung |
|-------------------|--------------|----------------|---------------------|-----------------|---------------------------------|--|--|
| | diese Arbeit | Gasphase [134] | Filet-FTR-Jet [133] | Ar-Matrix [132] | B3LYP/6-311++G** | | |
| M | 3532 | 3530.81 | 3533 | 3523 | 3592.8 | | Monomer $\nu(\text{N-H})$ |
| D _a | 3524 | | | 3510 | 3588.0 | | Dimer Akzeptor $\nu(\text{N-H})$ |
| M _{hb} | 3507 | 3505.8 | | | | | Monomer $\nu(\text{N-H})$ ^b [134] |
| D _d | 3444 | | 3445 | 3418/3409 | 3523.3 | | Dimer Donor $\nu(\text{N-H})$ |
| T _{asym} | 3393 | | 3393 | 3396 | 3495.0 (3492 [98]) ^c | | Trimer $\nu(\text{N-H})$ (antisymm.) |
| T _{symm} | 3376 | | | | (3481 [326]) ^c | | Trimer $\nu(\text{N-H})$ (symm.) |

^a: Schwingungswellenzahlen mit einem Faktor von 0.978 skaliert

^b: heiße Bande, ein Quant in ν_{16} (474.61 cm^{-1}) [134]

^c: im Lauf dieser Arbeit berechnet, skaliert mit 0.978; in eckigen Klammern: theoretische Streuquerschnitte in $10^{-36} \text{ cm}^3 \text{ sr}^{-1}$

6.2 Diskussion

Die Raman-spektroskopisch ermittelten Bandenpositionen der bereits aus der Infrarotspektroskopie bekannten Übergänge stimmen sehr gut mit den Literaturwerten überein. Im direkten Vergleich der Raman- und FTIR-Jet-Spektren lässt sich aufgrund der Dominanz der Q-Zweige im Raman-Spektrum die Bandenposition der N–H-Schwingung des Dimerakzeptors sehr gut bestimmen, während diese im FTIR-Spektrum nur als Schulter in der Monomer-Rotationsstruktur zu erahnen ist. Der Wellenzahlunterschied von 8 cm^{-1} steht im Einklang mit demjenigen aus Matrixisolationsmessungen [132] (14 cm^{-1}). Da die absoluten Wellenzahlen deutlich gegeneinander verschoben sind, kann auf die offene Struktur des Dimers zurückgeführt werden. Aufgrund der geringen Symmetrie und der damit verbundenen Auswahlregeln lassen sich aus den Raman-Spektren für das Monomer und das Dimer des Pyrrols keine weiteren Erkenntnisse gegenüber den Infrarotspektren gewinnen.

Für das Pyrroltrimer wird die vermutete zyklische Struktur mit C_{3h} -Symmetrie durch die Ramanspektren bestätigt. Die bereits bekannte asymmetrische Streckschwingung bei 3393 cm^{-1} zeigt sich im Ramanspektrum als sehr breit und wenig intensiv. Dies erklärt sich durch die postulierte E' -Symmetrie der Schwingung. Die Transformation der Schwingung nach x^2-y^2 und xy erklärt die Abwesenheit eines ausgeprägten Q-Zweigs. Die dazugehörige symmetrische Bande bei 3376 cm^{-1} ist bei C_{3h} -Symmetrie gruppentheoretisch IR-verboden. Auch dies passt hervorragend zum experimentellen Befund. Die durch intermolekulare Kopplung hervorgerufene Davydov-Aufspaltung zwischen symmetrischer und antisymmetrischer Schwingung beträgt 17 cm^{-1} , das Kopplungsmatrixelement $W = 6\text{ cm}^{-1}$. Für eine nur indirekt über das π -System vermittelte Kopplung ist dies eine recht große Aufspaltung. Für zukünftige quantenchemische Modellierung dieses Systems wird die Reproduktion der Aufspaltung ein wichtiges Qualitätskriterium darstellen.

Die von Gómez-Zavaglia *et al.* [132] durchgeführten Rechnungen wurden wiederholt, da die Wellenzahl der symmetrischen Trimerschwingung nicht mitveröffentlicht wurde. Die Wellenzahl der entarteten Schwingung mit E' -Symmetrie weicht bei gleichem Skalierungsfaktor um 3 cm^{-1} von der von Gómez-Zavaglia *et al.* ab ([132]: 3495 cm^{-1} , diese Arbeit: 3492 cm^{-1} bzw. 3571 cm^{-1} unskaliert). Die Abweichung der skalierten

Werte lassen sich evtl. dadurch erklären, dass bei den in Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen die erste Ableitung der Energie nach der Atomauslenkung analytisch bestimmt wurde, um die Ramanaktivitäten ermitteln zu können. Bei Gómez-Zavaglia *et al.* sind lediglich die integrierten Bandenstärken in km mol^{-1} angegeben. Die Werte könnten also aus einer numerischen Frequenzrechnung stammen. In [132] sind dazu jedoch keine Angaben gemacht. Die symmetrische Bande liegt laut der Rechnung bei 3559 cm^{-1} bzw. bei entsprechender Skalierung bei 3481 cm^{-1} . Die Davydov-Aufspaltung der skalierten Banden beträgt 11 cm^{-1} , mit den unskalierten Werten erhält man eine Aufspaltung von 13 cm^{-1} .

Die zu kleineren Wellenzahlen ansteigende Basislinie lässt sich durch Partikelbildung erklären. Es ist allgemein bekannt, dass Pyrrol, besonders unter dem Einfluss von Säuren, zu roten Polymeren reagieren. Daher leitet sich auch der Name des Pyrrols von pyrros (griechisch: feuerrot) ab. Rote, nicht flüchtige Rückstände wurden nach den Messungen in den Zuleitungen zum Reservoir und in der Kühlfalle des Pumpsystems gefunden.

Aus dem Intensitätsverhältnis der N–H-Streckschwingung und der heißen Bande des Monomers (ein Quant in ν_{16} , $\tilde{\nu}_{16} = 474.61 \text{ cm}^{-1}$) lässt sich unter der Annahme thermischen Gleichgewichts (Boltzmann-Verteilung) die Temperatur der Expansion im Beobachtungsvolumen berechnen. Dabei sind zwei Ansätze möglich:

a.) Man nimmt an, dass sich die N–H-Streckschwingungsbande und die heiße Bande in Ihrem Absorptions- und Streuquerschnitt nicht unterscheiden. Dann gilt:

$$\frac{I_{\text{hb}}}{I_{\text{N-H}}} = \exp\left(\frac{h \cdot c \cdot \tilde{\nu}_{16}}{k \cdot T}\right)$$

Hieraus ergibt sich für das IR-Spektrum (siehe Abbildung 6.1) mit $I_{\text{hb}}/I_{\text{N-H}} = 0.040$ im Jet eine Schwingungstemperatur von ca. 210 K.

Für das Raman-Jet-Spektrum ergibt sich mit $I_{\text{hb}}/I_{\text{N-H}} = 0.075$ $T_{\text{Jet}} \approx 264 \text{ K}$. Allerdings liefert die entsprechende Auswertung eines Raman-Zimmertemperaturspektrums mit $I_{\text{hb}}/I_{\text{N-H}} = 0.081$ $T \approx 272 \text{ K}$, also einen zu tiefen Wert. Dies weist darauf hin, dass sich der Streuquerschnitt der beiden Banden unterscheidet, lässt aber dennoch eine grobe Abschätzung der Temperaturabsenkung im Jet um 8 K zu ($\Delta T = -8 \text{ K}$).

b.) Man lässt eine Änderung des Absorptions- bzw. Streuquerschnitts bei Anregung

der heißen Bande zu:

$$\frac{I_{\text{hb}}}{I_{\text{N-H}}} = c_{16} \exp\left(\frac{h \cdot c \cdot \tilde{\nu}_{16}}{k \cdot T}\right)$$

Daraus ergibt sich:

$$\frac{k}{h \cdot c \cdot \tilde{\nu}_{16}} \ln\left(\frac{\frac{I_{\text{hb}, T_0}}{I_{\text{N-H}, T_0}}}{\frac{I_{\text{hb}, T_{\text{Jet}}}}{I_{\text{N-H}, T_{\text{Jet}}}}}\right) + \frac{1}{T_0} = \frac{1}{T_{\text{Jet}}}$$

Nimmt man für das Zimmertemperaturspektrum $T_0 = 298 \text{ K}$ an, so ergibt sich $T_{\text{Jet}} = 288 \text{ K}$ ($\Delta T = -10 \text{ K}$). Beim Gasphasen-IR-Spektrum ist eine entsprechende Analyse aufgrund der Breite der Rotationsstruktur nicht möglich.

Als Fazit ergibt sich unter den Raman-Jet-Bedingungen ein Abkühlung von ca. 10 K, unter den FTIR-Jet-Bedingungen ein Abkühlung von grob 80 K. Daher wird es wichtig sein, mit zukünftig verbesserter Nachweisempfindlichkeit bei größeren Düsenabständen zu messen, um die Schwingungskühlung zu optimieren.

7 Carbonsäuren

Carbonsäuren bilden eine wichtige Klasse von zum Teil biologisch relevanten Molekülen. Hierbei sei beispielsweise auf den Zitronensäurezyklus verwiesen, der offensichtlich seinen Namen der Zitronensäure verdankt. Neben ihrer Bedeutung in vielen chemischen Prozessen stellen Carbonsäuren ein hervorragendes Modellsystem zur Untersuchung kooperativer Wasserstoffbrückenbindungen dar. Carbonsäuremonomere dimerisieren unter Ausbildung zweier Wasserstoffbrücken selbst bei niedrigen Drücken und bei Raumtemperatur.

Durch die Ausbildung des zyklischen, über zwei Wasserstoffbrücken verbrückten Systems sind Carbonsäuredimere wie geschaffen zur Untersuchung konzertierter Protonentransferprozesse entlang der Wasserstoffbrücken. Solche Transferprozesse sind von fundamentaler Bedeutung bei vielen physikalischen, chemischen und biologischen Vorgängen [1,135,136] wie enzymatischen Oxidations-Reduktions-Reaktionen [3]. Hierbei wird Tunnelvorgängen eine wesentliche Rolle zugeordnet [2].

Das Konzept mehrfacher Wasserstoffbrückenbindungen spielt desweiteren bei der molekularen Erkennung wie beispielsweise der DNS-Basenpaarung eine essentielle Rolle. Carbonsäuren dienen auch in dieser Hinsicht als ausgezeichnete Modellsysteme.

7.1 Ameisensäuredimer

Das Dimer der Ameisensäure, dem einfachsten Vertreter der Carbonsäuren, ist schon lange Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen. Zahlreiche Gruppen haben sich mit der Zuordnung der infrarotaktiven Banden in Gasphasen- [137] und expansionsgekühlten Spektren [11, 12, 138] beschäftigt. Raman-spektroskopisch konnten bisher nur Spektren von Dimeren bei Raumtemperatur gewonnen werden [139,140]. Zur Un-

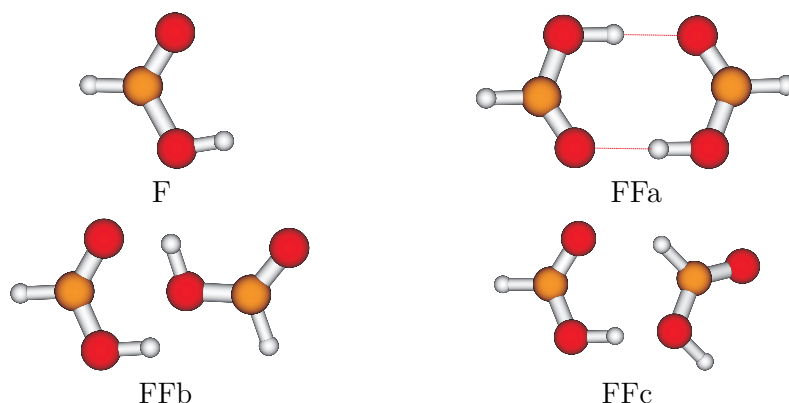


Abbildung 7.1: Strukturen der Ameisensäure (F) und der Ameisensäuredimere. Dargestellt sind die auf B3LYP/aug-cc-pVTZ-Niveau optimierten Strukturen.

tersuchung der komplexen Schwingungsdynamik des Ameisensäuredimers sind Raman-spektren schwingungs- und rotationskalter Aggregate nahezu zwingend erforderlich. Die quantenmechanisch berechnete Änderung der Tunnelaufspaltung beim Übergang vom Schwingungsgrundzustand in den angeregten symmetrischen OH-Schwingungszustand wird in der Literatur kontrovers (< 0.1 bis 340 cm^{-1} [57]) diskutiert. Dieser Übergang ist IR-spektroskopisch verboten, sollte aber die Protonentransferzeit deutlich verkürzen. Hier können Ramanspektren zur Optimierung der Rechenmethoden dienen und diese so auf komplexere Systeme anwendbar machen und somit zum Verständnis der Tunneldynamik beitragen.

7.1.1 Quantenmechanische Rechnungen

In Abbildung 7.1 sind die Struktur des Ameisensäuremonomers (F) sowie die Strukturen der drei energetisch niedrigsten Dimere (FFx) abgebildet. Die Optimierung der dargestellten Strukturen erfolgte mit Gaussian03 [80] auf B3LYP/aug-cc-pVTZ-Niveau. Für das stabilste Dimer (FFa) und das Monomer wurden entsprechende Rechnungen auch auf MP2/aug-cc-pVTZ-Niveau durchgeführt. Grundlegende Änderungen der Struktur zeigten sich dabei nicht.

In Tabelle 7.1 sind die Dissoziationsenergien der Ameisensäuredimere mit (D_0) und

Tabelle 7.1: Dissoziationsenergien D_0 und D_e der Ameisensäuredimere in kJ mol^{-1} . Die Rechnungen wurden auf B3LYP/aug-cc-pVTZ- und MP2/aug-cc-pVTZ-Niveau durchgeführt.

| Dimer | B3LYP | | MP2 | |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| | D_e | D_0 | D_e | D_0 |
| FFa | 64 | 56 | 70 | 62 |
| FFb | 27 | 22 | | |
| FFc | 20 | 15 | | |

Tabelle 7.2: Dissoziationsenergien D_0 der symmetrischen Isotopomere des stabilsten Ameisensäuredimers in harmonischer Näherung in kJ mol^{-1} . Die Rechnungen wurden auf B3LYP/aug-cc-pVTZ- und MP2/aug-cc-pVTZ-Niveau unter Vorgabe von C_{2h} -Symmetrie durchgeführt.

| Dimer | B3LYP | MP2 |
|--------------------|-------|------|
| $(\text{HCOOH})_2$ | 56.3 | 61.8 |
| $(\text{DCOOH})_2$ | 56.8 | 62.3 |
| $(\text{HCOOD})_2$ | 56.6 | 62.3 |
| $(\text{DCOOD})_2$ | 57.0 | 62.7 |

ohne Nullpunktsschwingungsenergie (D_e) aufgelistet. Wie zu erwarten ist das Dimer FFa mit zwei starken O–H \cdots O-Wasserstoffbrücken deutlich stabiler als die Dimere FFb und FFc.

Für das Dimer FFa wurden Bindungsenergien der symmetrischen Isotopomere berechnet. Die Dissoziationsenergien der Isotopomere sind in Tabelle 7.2 aufgelistet. Die Rechnungen auf B3LYP- und MP2-Niveau zeigen prinzipiell das selbe Ergebnis. Die MP2-Rechnung gibt jedoch im Gegensatz zur Rechnung B3LYP-Niveau nahezu identische Werte für die nullpunktkorrigierte Dissoziationsenergie D_0 für $(\text{DCOOH})_2$ und $(\text{HCOOD})_2$ an.

In den Tabellen 7.3 bis 7.10 sind die Ergebnisse der harmonischen Frequenzrechnungen der Isotopomere der Ameisensäure aufgelistet. Es sind jeweils die Wellenzahlen des Mo-

nomers der des Dimers gegenübergestellt. Die Zuordnung wurde anhand der Rechnung durchgeführt und entspricht der in der Literatur [139] diskutierten. Allen Rechnungen lag eine C_{2h} -Symmetrie zugrunde. Bei den Rechnungen auf B3LYP/aug-cc-pVTZ-Niveau (Tabelle 7.3 bis 7.6) wurden die theoretischen Streuquerschnitte bestimmt. Dazu wurde eine Anregungswellenlänge von 532 nm, 90° -Streugeometrie, Polarisation der Anregungsstrahlung senkrecht zur Streuebene und nicht-polarisationsspezifische Detektion angenommen. Auf MP2-Niveau sind keine Streuquerschnitte angegeben, da eine analytische Frequenzrechnung nicht durchgeführt werden konnte.

$\Delta\tilde{\nu}$ gibt die Differenz zwischen der Summe der zusammengehörigen IR- und Raman-aktiven Schwingungswellenzahl des Dimers und der doppelten entsprechenden Monomerschwingungswellenzahl an ($\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{\text{Dimer, Raman-aktiv}} + \tilde{\nu}_{\text{Dimer, IR-aktiv}} - 2\tilde{\nu}_{\text{Monomer}}$). Die Summe über alle $\Delta\tilde{\nu}$ entspricht der Abnahme der Dissoziationsenergie bei der Berücksichtigung der Nullpunktsschwingungsenergie. Wie die Tabellen zeigen, ergeben sich die Bindungsenergieeffekte in Tabelle 7.2 als kleiner Gesamteffekt aus vielen einzelnen großen Isotopenverschiebungen in beide Richtungen.

7.1.2 Experimentelle Ergebnisse

Zunächst wurden Raman-Spektren der Ameisensäure (in Helium) und ihrer Isotopmere im Bereich von 0 bis 700 cm^{-1} aufgenommen. Für die Messungen wurde der Sättiger auf $T_{\text{Sättiger}} = 5^\circ\text{C}$ temperiert. Der Heliumdruck im Sättiger betrug $p_{\text{Helium}} = 1.5\text{ bar}$. Dies entspricht einer Ameisensäurekonzentration von ca. 2%. Für die Messungen wurde ein Stagnationsdruck von $p_s = 1\text{ bar}$ gewählt. In Abbildung 7.2 sind zunächst das Gasphasen- (a) und das Jet-Spektrum (b) von HCOOH gegenübergestellt. Darauf folgen die Jet-Spektren der Isotopomere (c-e). Zusätzlich sind in den Jet-Spektren die auf B3LYP/aug-cc-pVTZ-Niveau berechneten Bandenpositionen als Falllinien eingezeichnet. Die Höhe der Linien entspricht den relativen Streuquerschnitten. Die Gasphasenspektren der Isotopomere wurden bereits in der Literatur [139, 140] ausführlich behandelt.

Die Jet-Spektren zeigen jeweils vier Banden, die einer FFa-Struktur zugeordnet werden können. Eine liegt im hohen Wellenzahlenbereich von $600\text{ bis }700\text{ cm}^{-1}$ und drei niederfrequent zwischen $150\text{ und }250\text{ cm}^{-1}$. Die genauen Bandenpositionen sind in Ta-

Tabelle 7.3: Vergleich der Normalmoden des Ameisensäuredimers mit denen des Monomers. Die Werte in cm^{-1} wurden auf B3LYP/aug-cc-pVTZ-Niveau unter Voraussetzung von C_{2h} -Symmetrie gerechnet. $\Delta\tilde{\nu}$ ist die Differenz der doppelten Monomerschwingungswellenzahl und der Summe der Wellenzahlen der entsprechenden Schwingungen des Dimers. Für die Raman-aktiven Moden sind in Klammern die theoretischen Streuquerschnitte in $10^{-36}\text{m}^2\text{sr}^{-1}$ angegeben.

| Dimer | | Monomer | $\Delta\tilde{\nu}$ | Zuordnung |
|--------------|----------|---------|---------------------|--|
| Raman-aktiv | IR-aktiv | | | |
| | 76.1 | | 76.1 | intermol. Twist |
| 176.4 (28) | 282.8 | | 459.2 | $\delta(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})_{\text{ip}}$ |
| 212.2 (12) | | | 212.2 | $\nu(\text{O}\cdots\text{O})$ |
| 260.2 (144) | 184.4 | | 444.6 | $\delta(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})_{\text{oop}}$ |
| 688.8 (43) | 723.0 | 628.7 | 154.5 | $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})_{\text{ip}}$ |
| 979.1 (2) | 999.9 | 674.6 | 629.8 | $\delta(\text{O}-\text{H})_{\text{oop}}$ |
| 1078.5 (12) | 1100.7 | 1052.0 | 75.2 | $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{oop}}$ |
| 1257.0 (33) | 1260.2 | 1121.4 | 274.5 | $\nu(\text{C}-\text{O})$ |
| 1404.2 (31) | 1401.9 | 1401.6 | 2.9 | $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{ip}}$ |
| 1478.1 (25) | 1448.7 | 1297.8 | 331.1 | $\delta(\text{O}-\text{H})_{\text{ip}}$ |
| 1690.5 (82) | 1765.6 | 1810.9 | -165.8 | $\nu(\text{C}=\text{O})$ |
| 3037.0 (449) | 3158.1 | 3717.4 | -1239.8 | $\nu(\text{O}-\text{H})$ |
| 3066.4 (221) | 3055.0 | 3048.4 | 24.6 | $\nu(\text{C}-\text{H})$ |
| 15328.4 | 15456.5 | 14752.8 | 1279.1 | Σ |

Tabelle 7.4: Vergleich der Normalmoden des C-deutერიerten Ameisensäuredimers (DCOOH)₂ mit denen des Monomers DCOOH. Die Werte in cm⁻¹ wurden auf B3LYP/aug-cc-pVTZ-Niveau unter Voraussetzung von C_{2h}-Symmetrie gerechnet. $\Delta\tilde{\nu}$ ist die Differenz der doppelten Monomerschwingungswellenzahl und der Summe der Wellenzahlen der entsprechenden Schwingungen des Dimers. Für die Raman-aktiven Moden sind in Klammern die theoretischen Streuquerschnitte in 10⁻³⁶m²sr⁻¹ angegeben.

| Dimer | | Monomer | $\Delta\tilde{\nu}$ | Zuordnung |
|--------------|----------|---------|---------------------|--|
| Raman-aktiv | IR-aktiv | | | |
| | 75.7 | | 75.7 | intermol. Twist |
| 175.5 (28) | 275.9 | | 451.4 | $\delta(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})_{\text{ip}}$ |
| 209.7 (12) | | | 209.7 | $\nu(\text{O}\cdots\text{O})$ |
| 226.8 (110) | 157.5 | | 384.3 | $\delta(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})_{\text{oop}}$ |
| 682.6 (43) | 716.3 | 622.8 | 153.3 | $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})_{\text{ip}}$ |
| 987.8 (1) | 1024.9 | 664.1 | 684.5 | $\delta(\text{O}-\text{H})_{\text{oop}}$ |
| 902.9 (2) | 904.2 | 886.2 | 34.7 | $\delta(\text{C}-\text{D})_{\text{oop}}$ |
| 1263.5 (47) | 1268.2 | 1157.3 | 217.1 | $\nu(\text{C}-\text{O})$ |
| 1016.7 (23) | 1020.5 | 984.7 | 67.8 | $\delta(\text{C}-\text{D})_{\text{ip}}$ |
| 1467.7 (17) | 1427.7 | 1293.8 | 307.8 | $\delta(\text{O}-\text{H})_{\text{ip}}$ |
| 1667.0 (114) | 1745.4 | 1778.6 | -144.8 | $\nu(\text{C}=\text{O})$ |
| 3038.0 (287) | 3150.9 | 3717.3 | -1245.7 | $\nu(\text{O}-\text{H})$ |
| 2273.1 (299) | 2269.7 | 2267.0 | 8.8 | $\nu(\text{C}-\text{D})$ |
| 13911.3 | 14036.9 | 13371.8 | 1204.6 | Σ |

Tabelle 7.5: Vergleich der Normalmoden des O-deutერიerten Ameisensäuredimers (HCOOD)₂ mit denen des Monomers HCOOD. Die Werte in cm⁻¹ wurden auf B3LYP/aug-cc-pVTZ-Niveau unter Voraussetzung von C_{2h}-Symmetrie gerechnet. $\Delta\tilde{\nu}$ ist die Differenz der doppelten Monomerschwingungswellenzahl und der Summe der Wellenzahlen der entsprechenden Schwingungen des Dimers. Für die Raman-aktiven Moden sind in Klammern die theoretischen Streuquerschnitte in 10⁻³⁶m²sr⁻¹ angegeben.

| Dimer | | Monomer | $\Delta\tilde{\nu}$ | Zuordnung |
|--------------|----------|---------|---------------------|--|
| Raman-aktiv | IR-aktiv | | | |
| | 76.1 | | 76.1 | intermol. Twist |
| 172.3 (27) | 276.4 | | 448.7 | $\delta(\text{O}-\text{D}\cdots\text{O})_{\text{ip}}$ |
| 211.0 (12) | | | 211.0 | $\nu(\text{O}\cdots\text{O})$ |
| 256.3 (143) | 177.2 | | 433.5 | $\delta(\text{O}-\text{D}\cdots\text{O})_{\text{oop}}$ |
| 637.8 (43) | 683.2 | 561.1 | 198.8 | $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})_{\text{ip}}$ |
| 720.6 (1) | 763.6 | 530.5 | 423.2 | $\delta(\text{O}-\text{D})_{\text{oop}}$ |
| 1069.6 (12) | 1073.2 | 1049.8 | 43.2 | $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{oop}}$ |
| 1296.9 (38) | 1290.5 | 1185.8 | 215.8 | $\nu(\text{C}-\text{O})$ |
| 1407.5 (30) | 1414.3 | 1392.4 | 37.0 | $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{ip}}$ |
| 1104.7 (9) | 1068.2 | 998.6 | 175.7 | $\delta(\text{O}-\text{D})_{\text{ip}}$ |
| 1664.1 (113) | 1759.5 | 1805.0 | -186.4 | $\nu(\text{C}=\text{O})$ |
| 2233.5 (234) | 2297.0 | 2702.9 | -875.3 | $\nu(\text{O}-\text{D})$ |
| 3064.7 (376) | 3063.4 | 3049.0 | 30.1 | $\nu(\text{C}-\text{H})$ |
| 13839.0 | 13942.6 | 13275.1 | 1231.4 | Σ |

Tabelle 7.6: Vergleich der Normalmoden des voll deuterierten Ameisensäuredimers (DCOOD)₂ mit denen des Monomers DCOOD. Die Werte in cm⁻¹ wurden auf B3LYP/aug-cc-pVTZ-Niveau unter Voraussetzung von C_{2h}-Symmetrie gerechnet. $\Delta\tilde{\nu}$ ist die Differenz der doppelten Monomerschwingungswellenzahl und der Summe der Wellenzahlen der entsprechenden Schwingungen des Dimers. Für die Raman-aktiven Moden sind in Klammern die theoretischen Streuquerschnitte in 10⁻³⁶m²sr⁻¹ angegeben.

| Dimer | | Monomer | $\Delta\tilde{\nu}$ | Zuordnung |
|--------------|----------|---------|---------------------|--|
| Raman-aktiv | IR-aktiv | | | |
| | 75.7 | | 75.7 | intermol. Twist |
| 171.5 (27) | 269.8 | | 441.3 | $\delta(\text{O}-\text{D}\cdots\text{O})_{\text{ip}}$ |
| 208.5 (12) | | | 208.5 | $\nu(\text{O}\cdots\text{O})$ |
| 224.2 (110) | 152.5 | | 376.7 | $\delta(\text{O}-\text{D}\cdots\text{O})_{\text{oop}}$ |
| 633.1 (43) | 677.6 | 557.1 | 196.5 | $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})_{\text{ip}}$ |
| 717.9 (1) | 756.6 | 512.8 | 448.9 | $\delta(\text{O}-\text{D})_{\text{oop}}$ |
| 903.4 (2) | 904.5 | 886.1 | 35.7 | $\delta(\text{C}-\text{D})_{\text{oop}}$ |
| 1283.0 (50) | 1277.8 | 1179.5 | 201.8 | $\nu(\text{C}-\text{O})$ |
| 1009.3 (30) | 1005.2 | 959.7* | 95.1 | $\delta(\text{C}-\text{D})_{\text{ip}}$ |
| 1120.4 (8) | 1092.8 | 1049.1* | 115.0 | $\delta(\text{O}-\text{D})_{\text{ip}}$ |
| 1647.0 (142) | 1741.0 | 1774.7 | -161.4 | $\nu(\text{C}=\text{O})$ |
| 2230.0 (159) | 2305.1 | 2703.5 | -871.9 | $\nu(\text{O}-\text{D})$ |
| 2272.4 (362) | 2262.3 | 2265.8 | 3.1 | $\nu(\text{C}-\text{D})$ |
| 12420.7 | 12520.9 | 11888.3 | 1165.0 | Σ |

*: starke Kopplung der Oszillatoren, keine klare Zuordnung möglich

Tabelle 7.7: Vergleich der Normalmoden des Ameisensäuredimers mit denen des Monomers. Die Werte in cm^{-1} wurden auf MP2/aug-cc-pVTZ-Niveau unter Voraussetzung von C_{2h} -Symmetrie gerechnet. $\Delta\tilde{\nu}$ ist die Differenz der doppelten Monomerschwingungswellenzahl und der Summe der Wellenzahlen der entsprechenden Schwingungen des Dimers.

| Dimer | | Monomer | $\Delta\tilde{\nu}$ | Zuordnung |
|-------------|----------|---------|---------------------|--|
| Raman-aktiv | IR-aktiv | | | |
| | 69.3 | | 69.3 | intermol. Twist |
| 169.1 | 281.2 | | 450.3 | $\delta(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})_{\text{ip}}$ |
| 212.3 | | | 212.3 | $\nu(\text{O}\cdots\text{O})$ |
| 260.0 | 183.3 | | 443.3 | $\delta(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})_{\text{oop}}$ |
| 684.8 | 715.2 | 626.1 | 147.8 | $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})_{\text{ip}}$ |
| 979.4 | 997.8 | 675.7 | 625.8 | $\delta(\text{O}-\text{H})_{\text{oop}}$ |
| 1089.4 | 1116.4 | 1059.0 | 87.8 | $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{oop}}$ |
| 1261.1 | 1265.7 | 1131.2 | 264.4 | $\nu(\text{C}-\text{O})$ |
| 1408.6 | 1404.1 | 1302.1 | 208.5 | $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{ip}}$ |
| 1483.2 | 1455.7 | 1409.3 | 120.3 | $\delta(\text{O}-\text{H})_{\text{ip}}$ |
| 1703.2 | 1770.9 | 1793.3 | -112.5 | $\nu(\text{C}=\text{O})$ |
| 3110.8 | 3230.2 | 3739.9 | -1138.8 | $\nu(\text{O}-\text{H})$ |
| 3137.2 | 3127.1 | 3123.8 | 16.7 | $\nu(\text{C}-\text{H})$ |
| 15499.1 | 15616.9 | 14860.4 | 1395.2 | Σ |

Tabelle 7.8: Vergleich der Normalmoden des C-deutერიerten Ameisensäuredimers (DCOOH)₂ mit denen des Monomers DCOOH. Die Werte in cm⁻¹ wurden auf MP2/aug-cc-pVTZ-Niveau unter Voraussetzung von C_{2h}-Symmetrie gerechnet. $\Delta\tilde{\nu}$ ist die Differenz der doppelten Monomerschwingungswellenzahl und der Summe der Wellenzahlen der entsprechenden Schwingungen des Dimers.

| Dimer | | Monomer | $\Delta\tilde{\nu}$ | Zuordnung |
|-------------|----------|---------|---------------------|--|
| Raman-aktiv | IR-aktiv | | | |
| | 68.8 | | 68.8 | intermol. Twist |
| 168.4 | 274.5 | | 442.9 | $\delta(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})_{\text{ip}}$ |
| 209.7 | | | 209.7 | $\nu(\text{O}\cdots\text{O})$ |
| 226.9 | 156.8 | | 383.7 | $\delta(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})_{\text{oop}}$ |
| 678.8 | 708.8 | 620.3 | 147.0 | $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})_{\text{ip}}$ |
| 990.7 | 1031.5 | 666.5 | 689.2 | $\delta(\text{O}-\text{H})_{\text{oop}}$ |
| 907.4 | 907.8 | 889.7 | 35.8 | $\delta(\text{C}-\text{D})_{\text{oop}}$ |
| 1265.0 | 1271.8 | 1163.6 | 209.6 | $\nu(\text{C}-\text{O})$ |
| 1022.1 | 1025.7 | 993.6 | 60.6 | $\delta(\text{C}-\text{D})_{\text{ip}}$ |
| 1470.3 | 1429.5 | 1296.5 | 306.8 | $\delta(\text{O}-\text{H})_{\text{ip}}$ |
| 1681.2 | 1752.3 | 1763.7 | -93.9 | $\nu(\text{C}=\text{O})$ |
| 3112.3 | 3224.1 | 3739.8 | -1143.2 | $\nu(\text{O}-\text{H})$ |
| 2325.8 | 2323.0 | 2321.3 | 6.2 | $\nu(\text{C}-\text{D})$ |
| 14058.6 | 14174.6 | 13455 | 1323.2 | Σ |

Tabelle 7.9: Vergleich der Normalmoden des O-deutერიerten Ameisensäuredimers (HCOOD)₂ mit denen des Monomers HCOOD. Die Werte in cm⁻¹ wurden auf MP2/aug-cc-pVTZ-Niveau unter Voraussetzung von C_{2h}-Symmetrie gerechnet. $\Delta\tilde{\nu}$ ist die Differenz der doppelten Monomerschwingungswellenzahl und der Summe der Wellenzahlen der entsprechenden Schwingungen des Dimers.

| Dimer | | Monomer | $\Delta\tilde{\nu}$ | Zuordnung |
|-------------|----------|---------|---------------------|--|
| Raman-aktiv | IR-aktiv | | | |
| | 69.2 | | 69.2 | intermol. Twist |
| 165.2 | 275.0 | | 440.2 | $\delta(\text{O}-\text{D}\cdots\text{O})_{\text{ip}}$ |
| 210.4 | | | 210.4 | $\nu(\text{O}\cdots\text{O})$ |
| 255.8 | 176.0 | | 431.8 | $\delta(\text{O}-\text{D}\cdots\text{O})_{\text{oop}}$ |
| 635.0 | 675.4 | 559.4 | 191.6 | $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})_{\text{ip}}$ |
| 721.8 | 765.6 | 531.2 | 425.0 | $\delta(\text{O}-\text{D})_{\text{oop}}$ |
| 1079.3 | 1083.7 | 1056.4 | 50.2 | $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{oop}}$ |
| 1306.1 | 1299.4 | 1202.4 | 200.7 | $\nu(\text{C}-\text{O})$ |
| 1413.2 | 1420.7 | 1399.8 | 34.3 | $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{ip}}$ |
| 1101.1 | 1068.3 | 995.3 | 178.8 | $\delta(\text{O}-\text{D})_{\text{ip}}$ |
| 1680.8 | 1764.9 | 1787.2 | -128.7 | $\nu(\text{C}=\text{O})$ |
| 2283.0 | 2350.3 | 2719.3 | -805.3 | $\nu(\text{O}-\text{D})$ |
| 3135.2 | 3134.4 | 3124.2 | 21.2 | $\nu(\text{C}-\text{H})$ |
| 13986.9 | 14082.9 | 13375.2 | 1319.4 | Σ |

Tabelle 7.10: Vergleich der Normalmoden des voll deuterierten Ameisensäuredimers (DCOOD)₂ mit denen des Monomers DCOOD. Die Werte in cm⁻¹ wurden auf MP2/aug-cc-pVTZ-Niveau unter Voraussetzung von C_{2h}-Symmetrie gerechnet. $\Delta\tilde{\nu}$ ist die Differenz der doppelten Monomerschwingungswellenzahl und der Summe der Wellenzahlen der entsprechenden Schwingungen des Dimers.

| Dimer | | Monomer | $\Delta\tilde{\nu}$ | Zuordnung |
|-------------|----------|---------|---------------------|--|
| Raman-aktiv | IR-aktiv | | | |
| | 68.8 | | 68.8 | intermol. Twist |
| 164.6 | 268.5 | | 433.1 | $\delta(\text{O}-\text{D}\cdots\text{O})_{\text{ip}}$ |
| 207.8 | | | 207.8 | $\nu(\text{O}\cdots\text{O})$ |
| 224.2 | 151.8 | | 376 | $\delta(\text{O}-\text{D}\cdots\text{O})_{\text{oop}}$ |
| 630.3 | 670.0 | 555.5 | 189.3 | $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})_{\text{ip}}$ |
| 719.5 | 760.4 | 514.4 | 451.1 | $\delta(\text{O}-\text{D})_{\text{oop}}$ |
| 908.9 | 909.6 | 889.4 | 39.7 | $\delta(\text{C}-\text{D})_{\text{oop}}$ |
| 1288.4 | 1282.7 | 1191.5 | 188.1 | $\nu(\text{C}-\text{O})$ |
| 1013.7 | 1008.5 | 962.7* | 96.8 | $\delta(\text{C}-\text{D})_{\text{ip}}$ |
| 1101.1 | 1068.3 | 1050.9* | 67.6 | $\delta(\text{O}-\text{D})_{\text{ip}}$ |
| 1664.4 | 1747.9 | 1759.7 | -107.1 | $\nu(\text{C}=\text{O})$ |
| 2280.5 | 2357.0 | 2719.8 | -802.1 | $\nu(\text{O}-\text{D})$ |
| 2324.9 | 2316.8 | 2320.3 | 1.1 | $\nu(\text{C}-\text{D})$ |
| 12528.3 | 12610.3 | 11964.2 | 1210.2 | Σ |

*: starke Kopplung der Oszillatoren, keine klare Zuordnung möglich

Tabelle 7.11: Experimentelle Bandenpositionen der niederfrequenten Normalmoden der Isotopomere des Ameisensäuredimers. Die Werte sind in cm^{-1} angegeben.

| Mode [139] | (HCOOH) ₂ | (DCOOH) ₂ | (HCOOD) ₂ | (DCOOD) ₂ | Zuordnung |
|------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---|
| ν_9 | 165 | 162 | 160 | 158 | $\delta(\text{O}-\text{H}/\text{D}\cdots\text{O})_{\text{ip}}$ (A _g) |
| ν_8 | 194 | 192 | 194 | 192 | $\nu(\text{O}\cdots\text{O})$ (A _g) |
| ν_{12} | 240, 245 | 209, 214 | 235, 240 | 207, 212 | $\delta(\text{O}-\text{H}/\text{D}\cdots\text{O})_{\text{oop}}$ (B _g) |
| | 625 | 635 (?) | 559 | 556 | Monomer $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$ (A') |
| ν_7 | 680 | 675 | 628 | 624 | $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})_{\text{ip}}$ (A _g) |

belle 7.11 aufgelistet. Die stärkste Bande wird durch ν_{12} , eine frustrierte Rotation aus der Ebene heraus verursacht. Auffällig ist an dieser Bande die Dublett-Struktur mit einer konstanten Aufspaltung von 5 cm^{-1} . Es findet sich außerdem in jedem Spektrum eine schwache Bande, die dem Monomer zugeordnet werden kann. Mit Ausnahme der C-deutierten Ameisensäure stimmen diese Monomerbanden sehr gut mit den Literaturwerten [139, 140] überein.

OH(D)-Streckschwingung

Es wurden sowohl mit dem Raman-Jet- sowie dem Filet-Jet-FTIR-Spektrometer die Gasphasen- und Jet-Expansions-Spektren der Isotopomere der Ameisensäure im Bereich der O–H(D)-Streckschwingung aufgenommen. Die Ramanspektren wurden mit dem McPherson Model 2051, der Andor CCD-Kamera und dem Coherent Verdi V5 aufgenommen. Die Temperatur im Sättiger betrug $T_{\text{Sättiger}}=5^\circ\text{C}$, der Heliumdruck im Reservoir bei geschlossenem Magnetventil $p_{\text{Helium}}=1.5\text{ bar}$, der Stagnationsdruck im Reservoir $p_{\text{s}}=1.0\text{ bar}$ und der Düsenabstand $x_{\text{Düse}}=1\text{ mm}$. Die Integrationszeit der Kamera betrug 600 s. Die FTIR-Spektren wurden bei einer weit geringeren Sättiger-temperatur von $T_{\text{Sättiger}}=-20^\circ\text{C}$ aufgenommen.

Abbildung 7.3 zeigt eine Übersicht der Jet-Expansions-Raman-Spektren der Isotopomere. In den Abbildungen 7.4 bis 7.7 sind Raman- und FTIR-Spektren der Gasphasen- und Expansionsmessung der Isotopomere gegenüber gestellt. Die Bandenpositionen der Übergänge im Raman-Spektrum sind in den nachfolgenden Tabellen aufgelistet.

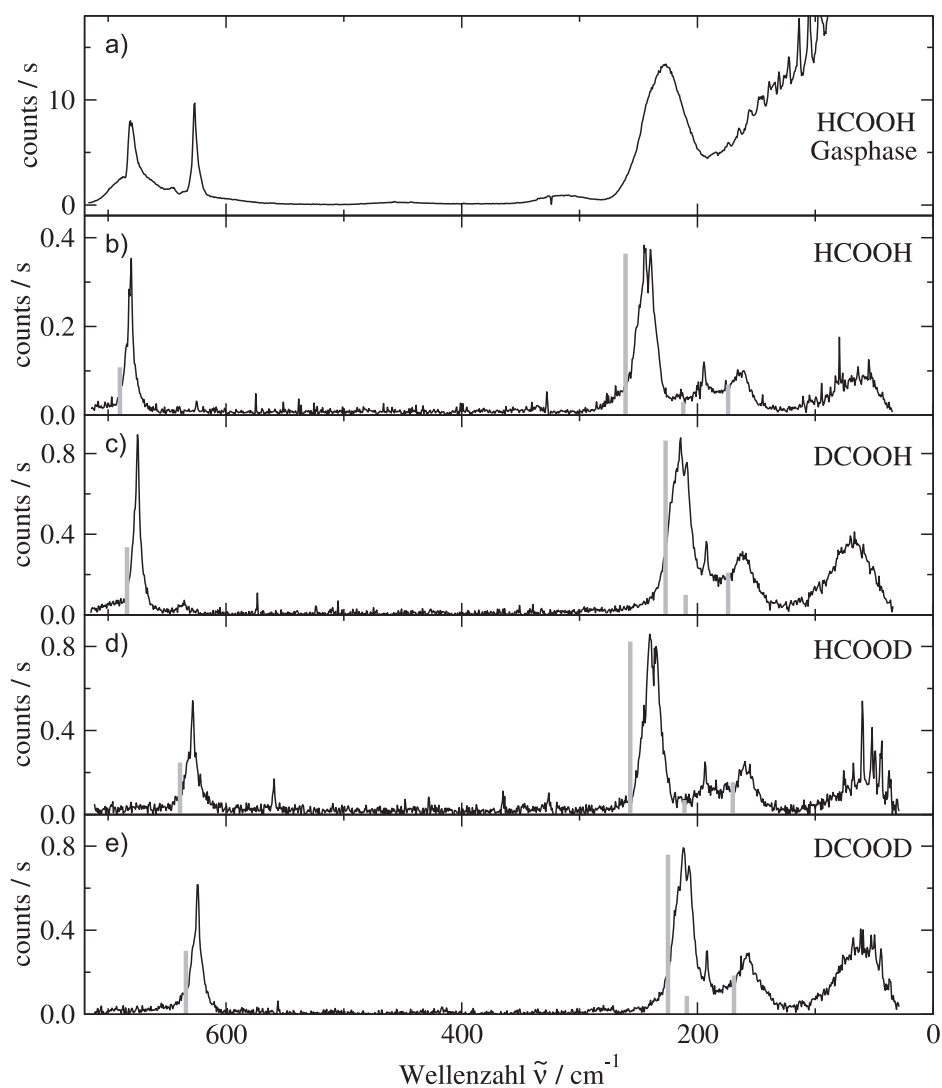


Abbildung 7.2: Spektren der Ameisensäureisotopmere (2% in He) im Wellenzahlbereich von $0\text{-}700\text{ cm}^{-1}$. a: Gasphasenspektrum HCOOH ($p_{\text{HCOOH}} = 0.02\text{ bar}$), b-e: Jet-Spektren, $p_s = 1.0\text{ bar}$, $x_{\text{Düse}} = 1.0\text{ mm}$, HCOOH: $12 \times 600\text{ s}$, DCOOH: $3 \times 240\text{ s}$, HCOOD: $3 \times 120\text{ s}$, DCOOD: $4 \times 180\text{ s}$. Die quantenmechanisch berechneten Banden (B3LYP/aug-cc-pVTZ-Niveau) sind skaliert auf die Intensität der stärksten Bande als Falllinien dargestellt.

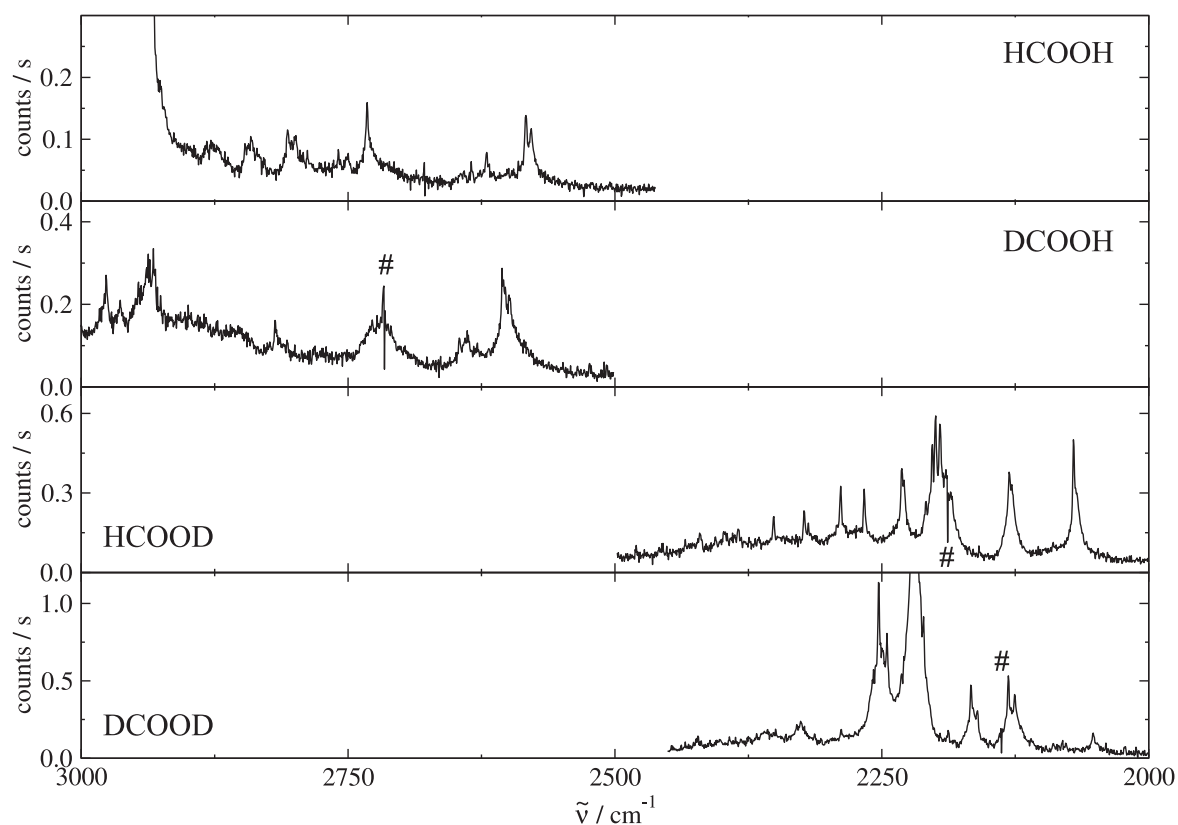


Abbildung 7.3: Übersichtsspektren der Ameisensäuredimerisotopomeren im O–H- bzw. O–D-Streckschwingungsbereich (Jet-Expansion)

Die angegebenen Zuordnungen der Gasphasen-Raman-Banden wurden der Literatur entnommen.

7.1.3 Diskussion

Im unteren Wellenzahlenbereich können die Banden aufgrund der bei Isotopensubstitution auftretenden Verschiebungen klar zugeordnet werden.

Die größten Wellenzahlunterschiede zwischen den Isotopomeren zeigen sich bei der Bande ν_7 (Tabelle 7.11). Während eine Isotopenmarkierung an Formylposition einen geringen Einfluss auf die Bandenposition hat (ca. 5 cm^{-1}), hat sie in Hydroxylposition einen erheblichen Effekt (ca. 50 cm^{-1}). Dies deutet darauf hin, dass während der Schwingung das sauerstoffgebundene Wasserstoffatom weit ausgelenkt wird, das

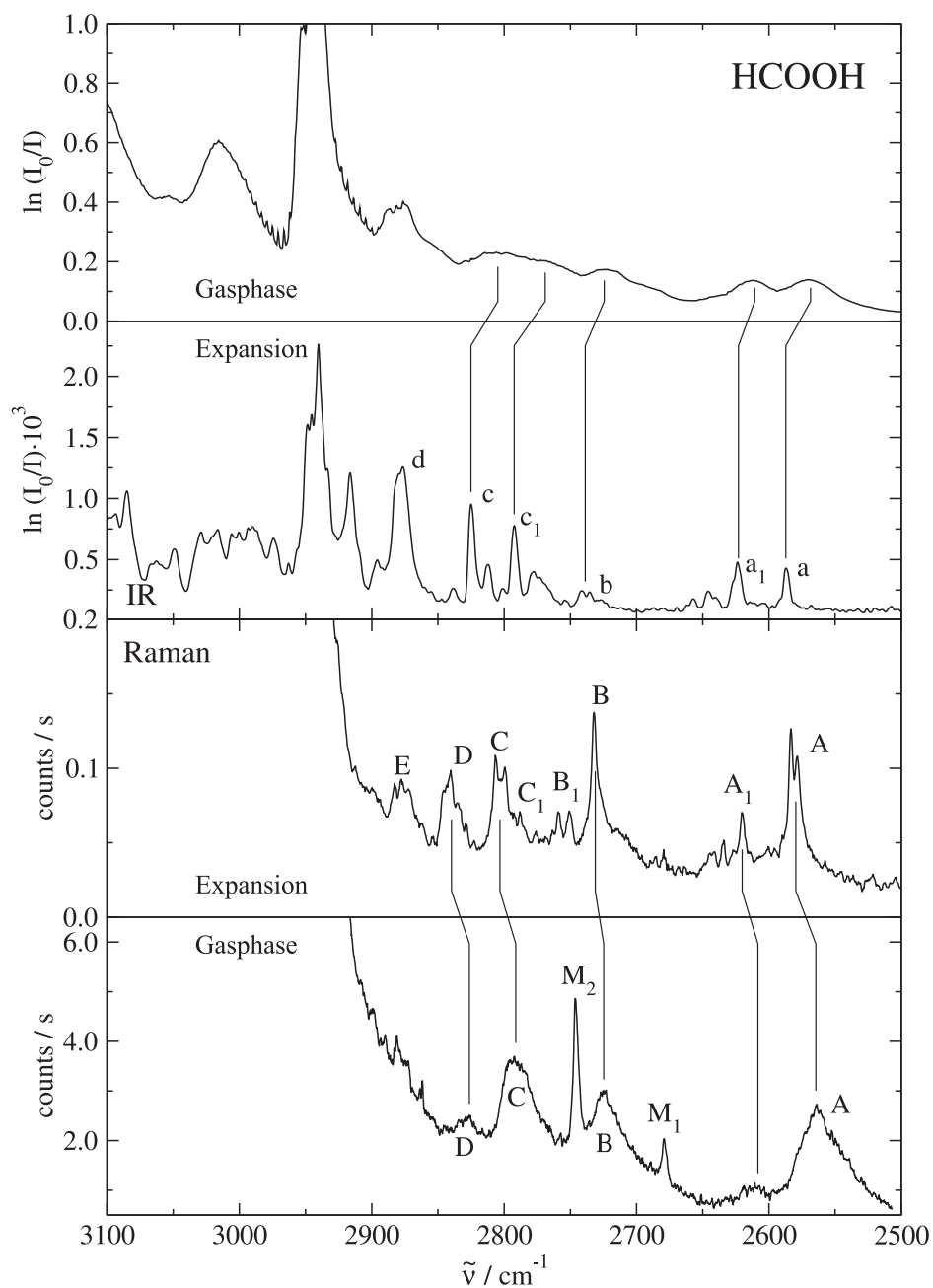


Abbildung 7.4: Vergleich der Raman- und FTIR-Spektren von nicht deuterierter Ameisensäure (HCOOH). Es sind sowohl Gasphasen- als auch Überschallexpansionsspektren abgebildet.

Tabelle 7.12: Wellenzahlen der Schwingungsbanden des Ameisensäuredimers (HCOOH)₂ sowie deren Zuordnung in der Literatur. Alle Werte sind in cm⁻¹ angegeben.

| Expansion | | Gasphase | | Label | Zuordnung |
|--------------|----------------------|--------------|------------|----------------|---|
| diese Arbeit | Literatur | diese Arbeit | Literatur | | |
| Raman | | | | | |
| 2578, 2583 | | 2564 | 2563 [139] | A | $\delta(\text{H}-\text{C}-\text{O}) (\text{A}_g)+\nu(\text{C}-\text{O}) (\text{A}_g)$ [139] |
| 2622 | | 2614 | 2616 [139] | A ₁ | $\delta(\text{H}-\text{O}-\text{C}) (\text{A}_g)+\nu(\text{C}-\text{O}) (\text{A}_g)$ [139] |
| 2732 | | 2723 | 2726 [139] | B | $2\times\delta(\text{H}-\text{C}-\text{O}) (\text{B}_u)$ [139] |
| 2750, 2760 | | | | B ₁ | |
| 2788 | | | | C ₁ | |
| 2800, 2807 | | 2791 | 2791 [139] | C | $\delta(\text{H}-\text{C}-\text{O}) (\text{B}_u)+\delta(\text{H}-\text{O}-\text{C}) (\text{B}_u)$ [139] |
| 2841 | | 2828 | 2830 [139] | D | $2\times\delta(\text{H}-\text{O}-\text{C}) (\text{A}_g)$ [139] |
| 2877 | | | | E | |
| | | 2679 | | M ₁ | Monomer |
| | | 2746 | | M ₂ | Monomer |
| FTIR | | | | | |
| 2587 | 2586.34 [138] | 2571 | | a | |
| 2624 | 2622.1, 2625.1 [138] | 2613 | | a ₁ | |
| 2742 | | 2722 | | b | |
| 2792 | 2791.5, 2792.5 [138] | 2776 | | c ₁ | |
| 2825 | 2824.7 [12] | 2806 | | c | $\delta(\text{H}-\text{C}-\text{O}) (\text{A}_g)+\delta(\text{H}-\text{O}-\text{C}) (\text{B}_u)$ [12] |
| 2876 | | | | d | |

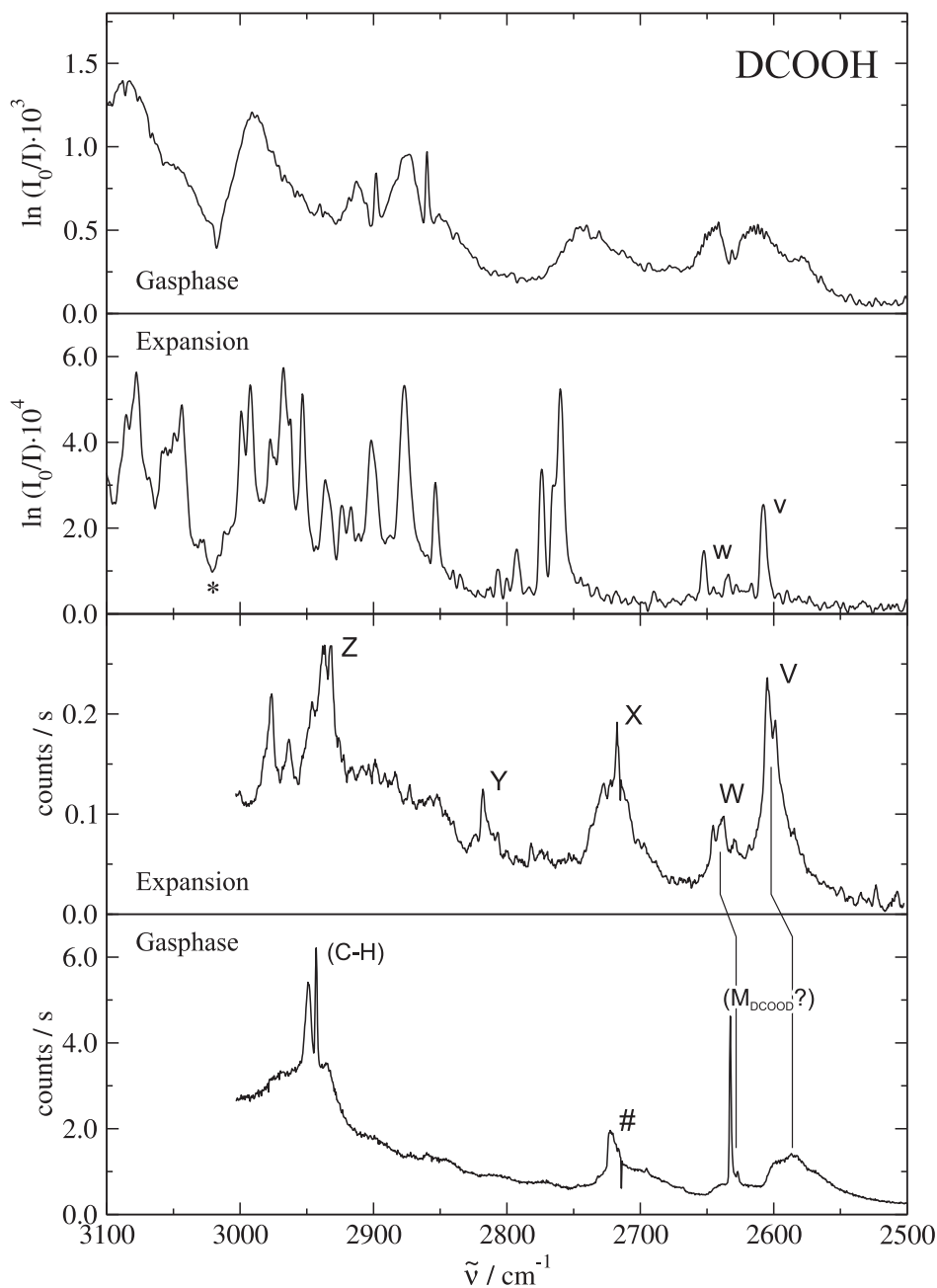


Abbildung 7.5: Vergleich der Raman- und FTIR-Spektren von C-deutrierter Ameisensäure (DCOOH). Es sind sowohl Gasphasen- als auch Überschallexpansionsspektren abgebildet.

Tabelle 7.13: Wellenzahlen der Raman-aktiven Schwingungsbanden des Ameisensäuredimers (DCOOH)₂ sowie deren Zuordnung in der Literatur. Alle Werte sind in cm⁻¹ angegeben.

| Expansion | Gasphase | | Label | Zuordnung [140] |
|-----------|--------------|-----------------|-------|---|
| | diese Arbeit | Literatur [140] | | |
| | 2566 | 2565 | | |
| 2599 | 2587 | 2583 | | $\delta(\text{H-O-C}) (\text{B}_u) + \nu(\text{C-O}) (\text{B}_u)$ |
| 2604 | 2596 | 2598 | V | $\delta(\text{H-O-C}) (\text{A}_g) + \nu(\text{C-O}) (\text{A}_g)$ |
| 2630 | 2633 | 2632 | W | $\nu(\text{C=O}) (\text{A}_g) + \delta(\text{H-C-O}) (\text{A}_g)$ + DCOOD _{mono} ? |
| 2638 | | | | |
| | 2640 | | | |
| 2645 | | | | |
| | 2702 | 2700 | | $\nu(\text{C=O}) (\text{B}_u) + \delta(\text{H-C-O}) (\text{B}_u)$ |
| 2717 | | | X | |
| 2722 | 2723 | 2720 | | $2x\delta(\text{H-O-C}) (\text{B}_u)$ |
| | 2732 | | | |
| | 2770 | 2768 | | $2x\delta(\text{H-O-C}) (\text{A}_g)$ |
| | 2807 | ~2800 | | |
| 2818 | | | Y | |
| | 2844 | 2840 | | |
| ~2859 | 2860 | 2860 | | $\nu(\text{C=O}) (\text{A}_g) + \nu(\text{C-O}) (\text{A}_g)$ |
| ~2899 | | | | |
| 2932 | 2934 | | | |
| 2938 | | | Z | |
| | 2943 | | | |
| 2946 | 2949 | 2947 | | $\nu(\text{C=O}) (\text{B}_u) + \nu(\text{C-O}) (\text{B}_u)$ |
| 2963 | | 2965 | | |
| 2976 | | | | |

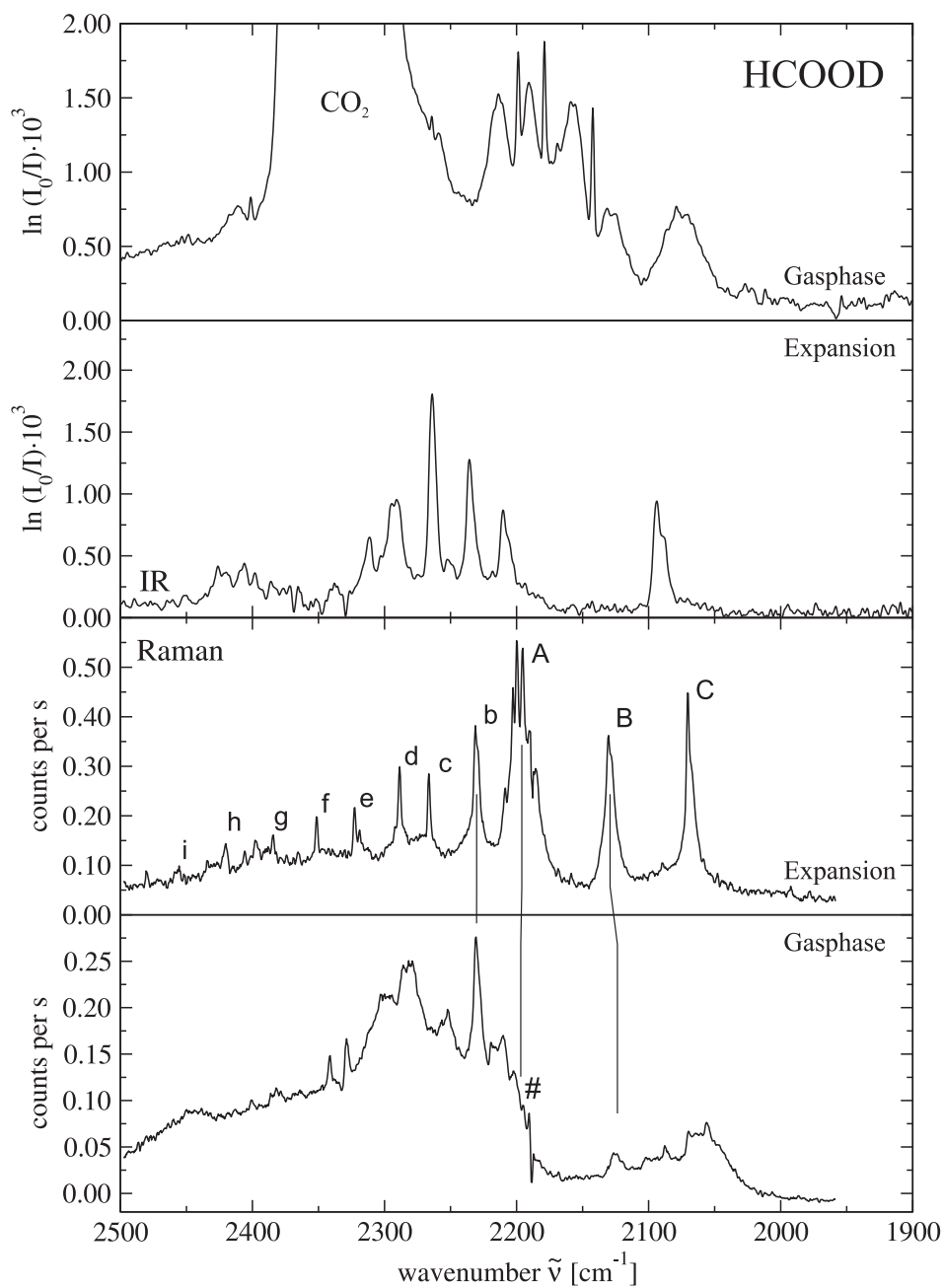


Abbildung 7.6: Vergleich der Raman- und FTIR-Spektren von O-deuterierter Ameisensäure (HCOOD). Es sind sowohl Gasphasen- als auch Überschallexpansionsspektren abgebildet.

Tabelle 7.14: Wellenzahlen der Raman-aktiven Schwingungsbanden des Ameisensäuredimers $(\text{HCOOD})_2$ sowie deren Zuordnung in der Literatur. Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben.

| Expansion | Gasphase | | Label | Zuordnung [140] |
|-----------|--------------|-----------------|-------|---|
| | diese Arbeit | Literatur [140] | | |
| | 2055 | | | |
| | 2062 | 2064 | | $\nu(\text{O-D}) (\text{B}_u) + \delta(\text{O-C=O}) (\text{B}_u)$ |
| | 2069 | | | |
| 2071 | | | C | |
| | 2087 | | | |
| | 2101 | 2097 | | $2x\delta(\text{C-H})_{\text{oop}} (\text{B}_g)$ |
| 2131 | 2124 | 2124 | B | $2x\delta(\text{C-H})_{\text{oop}} (\text{A}_u)$ |
| 2186 | | | | |
| 2190 | | | | |
| 2196 | 2195 | | | |
| 2199 | | | A | |
| 2203 | 2202 | 2200 | | $\delta(\text{H-C-O}) (\text{A}_g) + 2x\delta(\text{O-C=O}) (\text{A}_g)$ |
| 2208 | 2210 | 2210 | | $2x\delta(\text{H-C-O}) (\text{B}_u) + \delta(\text{O-D}\cdots\text{O})_{\text{ip}} (\text{A}_g)$ |
| | 2220 | | | |
| 2231 | 2231 | 2231 | b | $\nu(\text{C-O}) (\text{A}_g) + \delta(\text{H-C-O}) (\text{A}_g)$ |
| | 2252 | 2255 | | $2x\delta(\text{C-H-O}) (\text{B}_u) + \nu(\text{O}\cdots\text{O}) (\text{A}_g)$ |
| 2266 | | c | | |
| | | 2274 | | $\nu(\text{C=O}) (\text{A}_g) + \delta(\text{O-C=O}) (\text{A}_g)$ |
| | 2283 | 2286 | | $\nu(\text{C-O}) (\text{B}_u) + \delta(\text{H-C-O}) (\text{B}_u)$ |
| 2289 | | | d | |
| | 2299 | 2300 | | $\nu(\text{C-H}) (\text{B}_u) + \nu(\text{O}\cdots\text{O}) (\text{B}_u)$ |
| 2323 | | | e | |
| | 2329 | | | |
| | 2342 | 2345 | | $\delta(\text{D-O-C}) (\text{A}_g) + \delta(\text{H-C-O}) (\text{A}_g)$ |
| 2351 | | | f | |
| 2385 | 2382 | 2380 | g | $\nu(\text{C=O}) (\text{B}_u) + \delta(\text{O-C=O}) (\text{B}_u)$ |
| 2399 | 2400 | | | |
| 2406 | | | | |
| | 2413 | 2413 | | $\delta(\text{D-C-O}) (\text{B}_u) + \delta(\text{H-C-O}) (\text{B}_u)$ |
| 2421 | | | h | |
| | 2446 | 2446 | | $\nu(\text{C-O}) (\text{A}_g) + 2x\delta(\text{O-C=O}) (\text{A}_g)$ |
| 2455 | | | i | |
| 2480 | | | | |

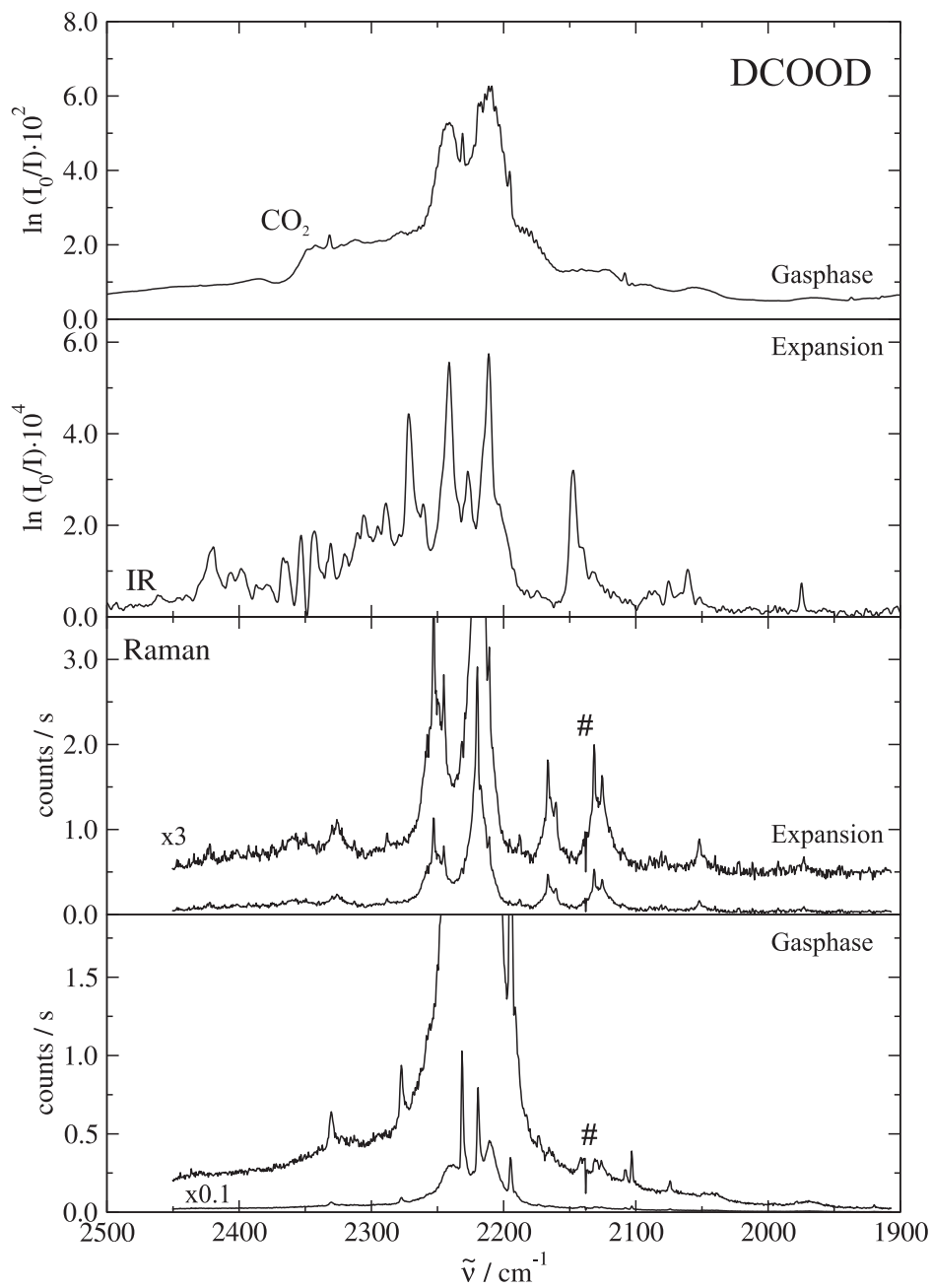


Abbildung 7.7: Vergleich der Raman- und FTIR-Spektren von volldeuterierter Ameisensäure (DCOOD). Es sind sowohl Gasphasen- als auch Überschallexpansionsspektren abgebildet.

Tabelle 7.15: Wellenzahlen der Raman-aktiven Schwingungsbanden des Ameisensäuredimers (DCOOD)₂ sowie deren Zuordnung in der Literatur. Alle Werte sind in cm⁻¹ angegeben.

| Expansion | Gasphase | | Zuordnung [139] |
|-----------|--------------|-----------------|---|
| | diese Arbeit | Literatur [139] | |
| 1973 | | | |
| | 2042 | | |
| 2052 | | | |
| | 2074 | 2081 | $\delta(\text{H-C-O}) (\text{A}_g) + \nu(\text{C=O}) (\text{A}_g)$ |
| | 2103 | | |
| | 2108 | 2107 | $2x\delta(\text{H-C-O}) (\text{B}_u)$ |
| 2126 | | | |
| 2131 | | | |
| | 2131 | 2129.1 | $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}} (\text{A}_u) + \delta(\text{H-C-O}) (\text{B}_u)$ |
| | 2140 | | |
| 2160 | | | |
| 2167 | 2166 | 2164.9 | $2x\delta(\text{H-C-O}) (\text{A}_g)$ |
| | 2173 | | |
| | 2195 | 2195.1 | <i>mono</i> $\delta(\text{H-O-C}) (\text{A}_g) + \delta(\text{H-C-O}) (\text{A}_g)$ |
| 2210 | 2211 | 2210.8 | $\nu(\text{C-H}) (\text{A}_g)$ |
| 2215 | | | |
| 2218 | | | |
| 2220 | 2219 | 2217.6 | $\delta(\text{H-O-C}) (\text{B}_u) + \nu(\text{C-O}) (\text{B}_u)$ |
| 2231 | 2231 | 2231.8 | <i>mono</i> $\nu(\text{C-H}) (\text{A}')$ |
| | 2238 | 2238.9 | $\delta(\text{H-C-O}) (\text{A}_g) + \nu(\text{C-O}) (\text{A}_g)$ |
| 2245 | | | |
| ~2251 | | | |
| 2253 | | | |
| | 2277 | 2270 | <i>mono</i> $\nu(\text{C=O}) (\text{A}') + \delta(\text{O-C=O}) (\text{A}')$ |
| 2326 | | | |
| | 2330 | 2326.2 | <i>mono</i> $2x\delta(\text{H-C-O}) (\text{A}')$ |
| 2359 | | | |

kohlenstoffgebundene sich jedoch kaum bewegt. Diese Bedingungen werden von der O=C–O-Knickschwingung erfüllt.

Den zweitgrößten Isotopeneffekt zeigt die Bande ν_{12} (205 bis 240 cm^{-1}). Eine Deuterierung am Kohlenstoffatom führt zu einer Verringerung der Schwingungswellenzahl von etwa 30 cm^{-1} , eine H/D-Substitution am Sauerstoffatom ändert die Bandenposition jedoch kaum. Es liegt daher nahe, diese Bande einer frustrierten Rotation aus der Ebene heraus zuzuordnen, bei der die Wasserstoffatome in Formyl-Position eine deutlich größere Auslenkung als die in der Hydroxyl-Position während der Schwingung haben. Untermauert wird diese Zuordnung durch die Dublett-Struktur der Bande. Da die Aufspaltung für alle Isotopomere konstant ist, kann eine Tunnelaufspaltung als Grund ausgeschlossen werden. Wahrscheinlicher ist, dass es sich um eine von Rotations-Schwingungsübergängen dominierte Bande ohne ausgeprägten Q-Zweig handelt. Dies lässt sich durch die B_g -Symmetrie der postulierten Schwingung, die nach den nicht-diagonalen Tensorkomponenten α_{zy} und α_{zx} transformiert, erklären.

Die Bande ν_8 wird der Wasserstoffbrückenschwingung $\nu(\text{O}\cdots\text{O})$ zugeordnet. Das Verschiebungsmuster dieser Schwingung entspricht dem der $\delta(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})_{\text{oop}}$ -Schwingung ν_{12} , wenn auch sehr viel schwächer ausgeprägt. Der Unterschied zwischen den Schwingungsfrequenzen der einfach-deutierten Spezies ist zunächst unerwartet, wenn man von einer reinen intermolekularen Streckerschwingung ausgeht, die nur von der Monomermasse abhängen sollte. Basierend auf einem einfachen, quasi-2-atomigen, harmonischen Modell lassen sich ausgehend von der experimentell bestimmten Schwingungswellenzahl der nicht-deutierten Ameisensäure die Kraftkonstante und die Bandenpositionen der deutierten Spezies berechnen (siehe Tabelle 7.16). Dieses Modell ist mit den experimentellen Daten nur in Einklang zu bringen, wenn die effektive Kraftkonstante als massenabhängig betrachtet wird. Erklären lässt sich das durch einen anharmonischen Effekt, der auf die Verringerung der Schwingungsnulldpunktsenergie zurückgeht. Eine einzelne Mode bewegt sich im Feld der übrigen Schwingungen im Molekül. Somit wird die potentielle Energie einer Mode durch die Nullpunktsenergien der übrigen beeinflusst. Da die resultierende Störung von der Größe der Nullpunktsenergien abhängig ist, resultiert eine Abhängigkeit von den entsprechenden reduzierten Massen. Die Deuterierung am Sauerstoffatom scheint somit ein tieferes Potential und daraus resultierend eine höhere Schwingungswellenzahl zu bewirken. Dieser Effekt

Tabelle 7.16: Isotopeneffekt der Intermonomer-Streckschwingung im Ameisensäuredimer basierend auf verschiedenen Modellen. Vergleich mit dem Experiment

| Spezies | Experimentell diese Arbeit | skal. harm. Rechnung | | quasi-2-atomig | |
|----------------------|-------------------------------|----------------------|-----|--------------------------|--|
| | | B3LYP | MP2 | $(k = 51\text{Nm}^{-1})$ | $(k = (50 + m_{\text{HB}}/u)\text{Nm}^{-1})$ |
| (HCOOH) ₂ | 194 | 194 | 194 | 194 | 194 |
| (DCOOH) ₂ | 192 | 192 | 192 | 192 | 192 |
| (HCOOD) ₂ | 194 | 193 | 192 | 192 | 194 |
| (DCOOD) ₂ | 192 | 191 | 190 | 190 | 192 |

wurde in der Literatur am Beispiel des HF-Trimers diskutiert [141].

Liegt die Ursache des Isotopeneffekts ausschließlich in dieser Stärkung der Wasserstoffbrückenbindung durch die Deuterierung, so sollte der Effekt in harmonischen Rechnungen nicht auftreten. Dies ist auf MP2/aug-cc-pVTZ-Niveau der Fall. B3LYP/aug-cc-pVTZ-Rechnungen zeigen jedoch etwa die Hälfte des beobachteten Effekts schon in der harmonischen Näherung (siehe Tabelle 7.16). Erklären lässt sich dies durch Modenmischung der Intermonomer-Streckschwingung mit einer weiteren Schwingung.

Für die O···O-Streckschwingung wird eine Beschleunigung des konzertierten Tunnelns der Wasserstoffbrückenprotonen postuliert. Diese ist aufgrund der Halbwertsbreite der Banden geringer als 4cm^{-1} und bei der derzeitigen Auflösung nicht zu beobachten.

Die niederfrequenteste Mode im Raman-Spektrum wird der aus einer frustrierten Rotation resultierenden O–H···O-Knickschwingung in der Molekülebene zugeordnet. Die Betrachtung der von Gaussian03 berechneten Normalmoden zeigt für das C-gebundene Wasserstoffatom eine geringere Auslenkung als für das O-gebundene. Dies ist im Einklang mit dem beobachteten Isotopeneffekt.

Die Zuordnung der Banden wird durch die quantenmechanischen Rechnungen bestätigt. Die gemessenen und berechneten Banden der diskutierten Übergänge zeigen selbst ohne Skalierung eine deutliche Übereinstimmung in Bandenposition und Streuquerschnitt (siehe Abbildung 7.2).

Eine alternative Technik, mit der die Davydov-Aufspaltungen der niederfrequenten Schwingungen möglicherweise bestimmt werden können ist die dispergierte Fluoreszenz. Nandi *et al.* [142] beispielsweise haben so eine g/u-Analyse der van-der-Waals

Schwingungen von Benzoessäureaggregaten durchgeführt.

O–H(D)-Streckschwingungsbereich

Die Interpretation des O–H- bzw. O–D-Streckschwingungsbereichs der Ameisensäure dimere ist durch die Vielzahl möglicher Schwingungskopplungen extrem erschwert. Das auffälligste Expansionsspektrum liefert die O-deuterierte Ameisensäure, da hierbei Schwingungsbanden mit abnehmenden Intensitäten scheinbar regelmäßig um eine zentrale Bande (A) angeordnet sind. Da die Bande A das Spektrum dominiert, wird diese versuchsweise der O–D-Streckschwingung zugeordnet. Niederenergetischer zu dieser sind zwei ausgeprägte Banden ähnlicher Intensität zu finden (B und C). Der Abstand von A zu B beträgt 68 cm^{-1} . Es ist nicht anzunehmen, dass es sich hierbei um eine Differenzbande handelt, bei der im Ausgangszustand eine niederfrequente Mode angeregt ist, welche während des Übergangs ein oder mehr Quanten verliert (Übergang $(1\ x-y)\leftarrow(0\ x)$, mit der Quantenzahl der symmetrischen O–D-Schwingung (A_g -Symmetrie) als erstem und der einer niederfrequenten Mode als zweitem Wert). Die Schwingungsmode geringster Energie ist der intermolekulare Twist, der zu etwa 70 cm^{-1} berechnet wurde. Da diese Mode aber A_u -Symmetrie besitzt, hat auch der Übergang $(1\ 0)\leftarrow(0\ 1)$ A_u -Symmetrie und somit keine Intensität im Ramanspektrum. Für die Bande C ist eine entsprechende Differenzbande $(1\ 0)\leftarrow(0\ 2)$ mit dem intermolekularen Twist sowohl aus energetischen als auch Symmetriegründen denkbar, aber sie sollte dann deutlich schwächer als A sein.

Die Bande B findet sich im Gasphasenspektrum leicht zu tieferen Wellenzahlen verschoben bei 2124 cm^{-1} . Dies spricht nicht für einen dominanten O–D-Streckschwingungscharakter, da die Schwächung der Wasserstoffbrücke durch die Twist-Schwingung, die bei Raumtemperatur signifikant angeregt sein sollte, eher eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen in Richtung der Monomerbande erwarten lässt.

Die Gasphasenbande nahe B wurde von Bertie *et al.* [140] dem Oberton der B_g -symmetrischen C–H-Knickschwingung aus der Ebene heraus zugeordnet. Ordnet man gleichzeitig Bande C dem entsprechenden Oberton der A_u -symmetrischen Knickschwingung zu, so entspricht der Abstand von B und C unter Vernachlässigung von Anharmonizitäten der doppelten Davydov-Aufspaltung der $\delta(\text{C–H})_{\text{oop}}$ -Schwingung. Die

Tabelle 7.17: Regelmäßigkeiten im Jet-Expansions-Raman-Spektrum von HCOOD.

Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben.

| betrachtete Banden | $\Delta\tilde{\nu}$ | $\Delta\tilde{\nu}$ | betrachtete Banden |
|--------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| b, d | 58 | 57 | c, e |
| d, f | 62 | 62 | e, g |
| f, h | 70 | 70 | g, i |

Kombination der A_u - mit der B_g -symmetrischen $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$ -Schwingung resultiert in einer IR-erlaubten, B_u -symmetrischen Schwingung. Im harmonischen Modell sollte diese Bande exakt zwischen den Raman-aktiven Banden liegen. In der Tat findet sich im FTIR-Spektrum eine Bande bei 2094 cm^{-1} . Dass diese nicht genau zwischen den Banden B und C liegt, ließe sich durch Anharmonizitäten oder unterschiedliche Expansionsbedingungen erklären.

Die aus der Messung resultierende Davydov-Aufspaltung der $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$ -Schwingung betrüge unter dieser Annahme etwa 30 cm^{-1} . Der von Bertie *et al.* [140] in der Gasphase bestimmte Wert beträgt 23 cm^{-1} . Die Position der Bande mit B_g -Symmetrie ist jedoch in der Gasphase nicht sicher bestimmt, außerdem zeigen die Expansionspektren deutliche Verschiebungen gegenüber den Gasphasenspektren. Dadurch ließe sich die Abweichung erklären. Die Zuordnung der Gasphasenbande bei 2101 cm^{-1} zum Oberton der B_g -symmetrischen $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$ -Knickschwingung von Bertie *et al.* wäre in diesem Fall widerlegt. Wahrscheinlicher ist, dass die Gasphasenbande bei 2055 cm^{-1} von diesem Oberton stammt.

Die in Abbildung 7.6 mit kleinen Buchstaben bezeichneten Banden ($\tilde{\nu} > 2200\text{ cm}^{-1}$) zeigen starke Regelmäßigkeiten, die auf ein System gekoppelter Schwingungen hindeuten. Tabelle 7.17 zeigt einige dieser Auffälligkeiten. Zusätzlich lässt sich anführen, dass der Abstand zwischen den Banden b und c, d und e, f und g sowie h und i einen konstanten Wert von etwa 34 cm^{-1} hat. Diese Regelmäßigkeit lässt eine Bande bei 2516 cm^{-1} vermuten. Es liegen jedoch nur experimentelle Werte bis 2500 cm^{-1} vor. Eine Zuordnung dieser Banden ist aus den vorliegenden Daten nicht möglich. Eine durch die postulierte Änderung der Tunnelfrequenz bei der Anregung der O-H-Streckschwingung hervorgerufene Bandenaufspaltung ist nicht erkennbar.

Der Übergang zur voll-deutერიerten Ameisensäure verkompliziert das Spektrum, da die Wellenzahlen der ungestörten C–D- und der O–D-Streckschwingung im Dimer sehr ähnlich sind und es somit zu Überlagerungen und Kopplungen kommt. Das Spektrum wird von der stark Raman-aktiven C–D-Schwingung dominiert. Die im Fall der O-deutერიerten Ameisensäure der O–D-Streckschwingung zugeordnete Bande ist nicht mehr auszumachen und ist wahrscheinlich von der C–D-Schwingung überdeckt.

Bei etwa 2165 cm^{-1} und 2130 cm^{-1} finden sich zwei ausgeprägte Dubletts. Wie im Fall des HCOOD-Dimers lassen sich diese Banden nicht durch Differenzbanden erklären, da eine entsprechende niederfrequente Mode fehlt. Auch hier zeigt das FTIR-Spektrum eine Bande ähnlicher Struktur zwischen den beiden Raman-aktiven Banden, wodurch wieder die Zuordnung dieser Banden zu durch Davydov-Aufspaltung getrennte Obertöne nahe gelegt wird. Energetisch passen die Bandenpositionen gut zu den Obertönen der D–C–O-Knickschwingungen.

Im Bereich höherer Wellenzahlen sind keine Regelmäßigkeiten wie bei der O-deutერიerten Ameisensäure zu finden. Es treten nur zwei Banden bei 2326 cm^{-1} und 2359 cm^{-1} auf. Diese Banden könnten Fermi-Resonanzen des $\delta(\text{D–C–O}) (A_g) + \delta(\text{D–O–C}) (A_g)$ - (2326 cm^{-1}) und des $\delta(\text{O–C=O}) (B_u) + \nu(\text{C=O}) (B_u)$ -Kombinationstons (2359 cm^{-1}) zugeordnet werden.

Betrachtet man die Spektren der nicht O-deutერიerten Ameisensäuren, sind die des DCOOH-Dimers weniger komplex, da die Streckschwingung der O–H-Gruppe von der C–D-Streckschwingung entkoppelt ist, während es im Fall von HCOOH zur Überlagerung mit der C–H-Streckschwingung kommt.

Die Bande Z im Spektrum der C-deutერიerten Ameisensäure wird analog zum HCOOD-Dimer der symmetrischen O–H-Streckschwingung zugeordnet. Betrachtet man die Schwingung der Alkoholfunktion als lokalen, ungestörten Oszillator und legt für diesen ein Morse-Potential zugrunde, lassen sich aus den Schwingungswellenzahlen und reduzierten Massen der O-deutერიerten und nicht O-deutერიerten Spezies die harmonische Schwingungswellenzahl ω_e und die Anharmonizitätskonstante $\omega_e x_e$ bestimmen.

Tabelle 7.18: Harmonische Schwingungswellenzahl ω_e und Anharmonizitätskonstante $\omega_e x_e$ der symmetrischen O–H-Streckschwingung des (H/D)COOH-Dimers unter Annahme eines Morse-Potentials.

| | $\mu_{\text{H}} / \text{u}$ | $\mu_{\text{D}} / \text{u}$ | $\omega_e^{\text{H}} / \text{cm}^{-1}$ | $\omega_e x_e^{\text{H}} / \text{cm}^{-1}$ |
|------------------|-----------------------------|-----------------------------|--|--|
| Normalkoordinate | 1.08 | 2.30 | 3817 | 440 |
| (H/D)COO–H | 0.98 | 1.91 | 3426 | 245 |
| O–H | 0.94 | 1.78 | 3250 | 156 |

Dafür gilt:

$$r = \frac{\mu_{\text{H}}}{\mu_{\text{D}}}$$

$$\omega_e^{\text{H}} = \frac{\tilde{\nu}_{\text{D}} - r\tilde{\nu}_{\text{H}}}{\sqrt{r} - r}$$

$$\omega_e x_e^{\text{H}} = \frac{\omega_e^{\text{H}} - \tilde{\nu}_{\text{H}}}{2}$$

Mit $\tilde{\nu}_{\text{H}} = 2938 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{\text{D}} = 2199 \text{ cm}^{-1}$ wurde für verschiedene reduzierte Massen die Berechnung durchgeführt. Zunächst wurden die reduzierten Massen aus der berechneten Normalkoordinate verwendet. Desweiteren wurde die Schwingung als lokaler Oszillator eines Wasserstoff- bzw. Deuteriumatoms gegen den Rest des Ameisensäuremoleküls sowie gegen ein Sauerstoffatom betrachtet und daraus die entsprechenden reduzierten Massen berechnet. Die Ergebnisse für harmonische Schwingungswellenzahlen und Anharmonizitätskonstanten sind in Tabelle 7.18 aufgelistet.

Die Werte weichen je nach verwendeter Masse deutlich voneinander ab. Das Doppelminimumspotential der O–H-Streckschwingung lässt sich durch ein Morse-Potential nur schlecht beschreiben, die Anharmonizitätskonstante ist jedoch nicht unrealistisch groß, so dass die Zuordnung der Bande Z zumindest plausibel erscheint.

Im FTIR-Spektrum (Abbildung 7.5) findet sich eine ausgeprägte Region ohne Intensität bei etwa 3020 cm^{-1} (markiert mit *). Es könnte sich hierbei um ein von der ungestörten antisymmetrischen O–H-Streckschwingung hervorgerufenen Evans-Hole [143] handeln. Besitzt ein Molekül mehrere Schwingungsniveaus gleicher oder ähnlicher Energie und gleicher Symmetrie, kann es bei entsprechend großem Koppelungselement W zur Kopplung kommen. Dabei entsteht aus der Mischung der beiden ungestörten Energieniveaus ein neues Paar von Eigenfunktionen, deren Eigenwerte

$E = \frac{1}{2}\bar{E} \pm [\delta^2 + 4W^2]^{\frac{1}{2}}$ betragen. \bar{E} ist hierbei der Mittelwert der Energien der ungekoppelten Schwingungsniveaus und δ ihr Abstand. Daraus resultiert an der Position der ungestörten Bande ein Bereich geringer Intensität im Spektrum, da sich die Banden gegenseitig aus diesem Bereich verdrängen.

Die Davydov-Aufspaltung der O–D-Streckschwingung beträgt auf Grundlage dieser Interpretation ca. 80 cm^{-1} . Dies passt qualitativ zu der berechneten Aufspaltung von etwa 120 cm^{-1} .

Die Bande W wurde von Bertie *et al.* einem $\nu(\text{C}=\text{O}) (A_g) + \delta(\text{D}-\text{C}-\text{O}) (A_g)$ -Kombinationston zugeordnet. Bei der IR-aktiven Bande w könnte es sich um den entsprechenden $\nu(\text{C}=\text{O}) (A_g) + \delta(\text{D}-\text{C}-\text{O}) (B_u)$ -Kombinationston handeln, da die Davydov-Aufspaltung des Grundtons der D–C–O-Knickschwingung in der Gasphase zu 2 cm^{-1} [140] bestimmt wurde.

Die Raman-aktive Bande V und die IR-aktive Bande v liegen an nahezu identischen Positionen. Eine Zuordnungsmöglichkeit wäre wie im Fall von Bande W eine Kombinationsbande mit der D–C–O-Knickschwingung, es existiert aber kein passender Partner für den Kombinationston. Eine weitere Mode, die eine derart kleine Davydov-Aufspaltung zeigt und somit auch als Kopplungspartner für zwei nur geringfügig aufgespaltene Kombinationstöne unterschiedlicher Symmetrie dienen kann, kann nicht gefunden werden. Eine Kompensation zweier etwa gleich großer Davydov-Aufspaltungen kann aus Symmetriegründen ausgeschlossen werden. Eine direkte Beziehung zwischen V und v lässt sich also nicht finden.

Das Spektrum der nicht-deutერიerten Ameisensäure scheint auf den ersten Blick dem der C-deutერიerten ähnlich zu sein. So findet sich bei niedrigen Wellenzahlen die Bande A, die der Bande V zu entsprechen scheint. Da V aber einem Kombinationston mit der D–C–O-Knickschwingung zugeordnet wurde [140], die im HCOOH-Dimer aufgrund der fehlenden Deuterierung deutlich verschoben ist, ist diese Zuordnung nicht möglich. Wahrscheinlicher ist eine Zuordnung durch den Kombinationston $\delta(\text{H}-\text{C}-\text{O}) (A_g) + \nu(\text{C}-\text{O}) (A_g)$, der für die korrelierende Gasphasenbande bereits von Bertie *et al.* vorgeschlagen wurde. Im in Abbildung 7.4 dargestellten FTIR-Expansions-Spektrum findet sich leicht verschoben zur Bande A die Bande a. Die Verschiebung entspricht in etwa der Davydov-Aufspaltung der C–O-Streckschwingung. Es könnte sich folglich bei a um die $\delta(\text{H}-\text{C}-\text{O}) (A_g) + \nu(\text{C}-\text{O}) (B_u)$ -Kombinationsbande handeln. Mit dem

gleichen Argument lassen sich die Banden A_1 und a_1 den Kombinationstönen der A_g -symmetrischen H–O–C-Knickschwingung mit der C–O-Streckschwingung (Raman: A_g , IR: B_u) zuordnen.

In der Literatur wird die Bande B dem Oberton der B_u -symmetrischen H–C–O-Knickschwingung zugeordnet. Die Bande B_1 , die nur im Expansionsspektrum zu erkennen ist, könnte der entsprechende Oberton der A_g -symmetrischen Mode sein. Die daraus resultierende Davydov-Aufspaltung des Grundtons von etwa 10 cm^{-1} (bezogen auf die B_1 -Bande bei 2750 cm^{-1}) ist in guter Übereinstimmung mit der in der Gasphase beobachteten Grundtonaufspaltung [139]. Die Bande b im FTIR-Spektrum könnte darauf aufbauend dem Kombinationston der A_g - und der B_u -symmetrischen H–C–O-Knickschwingung zugeordnet werden. Auffällig ist jedoch der Intensitätsunterschied der Banden B und B_1 . Bei den an der O–H-Gruppe deuterierten Ameisensäuren zeigen die Banden ähnlicher Kopplungen kaum Intensitätsunterschiede. Es ist zu vermuten, dass B eine Überlagerung mehrerer Banden ist. Dies wird auch durch die Asymmetrie der Bande unterstützt.

Für die H–O–C-Knickschwingung lässt sich ein ähnliches Kopplungssystem in den Spektren erkennen. D entspricht dabei dem Oberton der A_g -symmetrischen Schwingung, d (im FTIR-Spektrum) dem Kombinationston gemischter Symmetrie. Der Oberton der B_u -symmetrischen Mode würde bei dieser Zuordnung in den Bereich der sehr intensiven C–H-Bande fallen und somit von dieser überdeckt sein. Der Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen von Florio *et al.* [144], die kubische anharmonische Kopplungskonstanten berücksichtigen, bestätigt diese Zuordnung. Danach liegt der $\delta(\text{H–O–C}) (A_g) + \delta(\text{H–O–C}) (B_u)$ -Kombinationston 60 cm^{-1} über der $\delta(\text{H–O–C}) (A_g) + \delta(\text{H–C–O}) (B_u)$ -Kombinationsbande. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der gemessenen Wellenzahldifferenz von 51 cm^{-1} . Basierend auf den Rechnungen lassen sich weitere Banden des FTIR-Expansionsspektrums zuordnen. Diese sind in Tabelle 7.19 zusammengefasst.

Die Banden M_1 und M_2 im Gasphasenspektrum werden aufgrund ihrer geringen Halbwertsbreite dem Monomer zugeordnet.

Das gemessene Filet-Jet-FTIR-Spektrum ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem von Georges *et al.* gemessenen Spektrum [138].

Durch Tunneleffekte hervorgerufene Aufspaltungen lassen sich nicht eindeutig aus den

Tabelle 7.19: Vergleich der experimentell bestimmten Bandenpositionen des Ameisensäuredimers (FTIR) mit den in der Literatur [144] berechneten

| Experiment | Label | Rechnung [144] | Zuordnung |
|------------|----------------|----------------|---|
| 2587 | a | 2604 | $\delta(\text{H-O-C}) (\text{B}_u) + \nu(\text{C-O}) (\text{A}_g)$ |
| 2624 | a ₁ | 2664 | $\delta(\text{H-O-C}) (\text{A}_g) + \nu(\text{C-O}) (\text{B}_u)$ |
| 2742 | b | 2737 | $\delta(\text{H-C-O}) (\text{A}_g) + \delta(\text{H-C-O}) (\text{B}_u)$ |
| 2792 | c ₁ | 2797 | $\delta(\text{H-O-C}) (\text{B}_u) + \delta(\text{H-C-O}) (\text{A}_g)$ |
| 2825 | c | 2809 | $\delta(\text{H-O-C}) (\text{A}_g) + \delta(\text{H-C-O}) (\text{B}_u)$ |
| 2876 | d | 2869 | $\delta(\text{H-O-C}) (\text{A}_g) + \delta(\text{H-O-C}) (\text{B}_u)$ |

Spektren der Isotopomere der Ameisensäuredimere bestimmen. Es lassen sich jedoch Intervalle angeben, innerhalb deren Grenzen eine Tunnelaufspaltung nicht liegen kann. Geht man davon aus, dass die Aufspaltung zu gering ist, um aufgelöst zu werden, so entspricht die Tunnelaufspaltung maximal der Halbwertsbreite der breitesten Bande bzw. dem Abstand überlappender Dubletts. Ist die Aufspaltung im Spektrum aufgelöst, so muss sie mindestens dem Abstand der am dichtesten beieinander liegenden Banden entsprechen.

Im Spektrum von $(\text{HCOOH})_2$ zeigen die Banden A, B₁ und C eine überlappende Dublettstruktur. Der größte Abstand findet sich bei Bande C mit 7 cm^{-1} . Der geringste Abstand zweier getrennter Banden beträgt 18 cm^{-1} (Abstand B-B₁). Dies entspricht einem Intervall von 1.9 ps bis 4.8 ps, in dem hier keine Tunnelaufspaltung vorliegen kann.

Bei $(\text{DCOOH})_2$ kann der maximale Abstand der Maxima der breiten Bande X als untere und der Abstand der Banden V und W als obere Grenze des Intervalls angenommen werden. Demnach können Tunnelaufspaltungen zwischen 1.3 ps und 2.4 ps ausgeschlossen werden.

Die Bande A im Spektrum von $(\text{HCOOD})_2$ stellt aufgrund ihrer komplexen Struktur einen Sonderfall dar. Es ist unwahrscheinlich, dass die Aufspaltung der Bande in sechs Maxima durch Tunneleffekte hervorgerufen wird. Daher wird als Grenzwert die Breite der Bande B (ca. 9 cm^{-1}) angenommen. Der obere Grenzwert ist der sich wiederholende Bandenabstand von 23 cm^{-1} .

Tabelle 7.20: Tunnelaufspaltungsintervalle, in denen eine Aufspaltung ausgeschlossen werden kann

| Spezies | Intervall |
|----------------------|-----------------|
| (HCOOH) ₂ | 1.9 ps - 4.8 ps |
| (DCOOH) ₂ | 1.3 ps - 2.4 ps |
| (HCOOD) ₂ | 1.5 ps - 3.7 ps |
| (DCOOD) ₂ | 1.1 ps - 4.8 ps |

Für (DCOOD)₂ dienen die Aufspaltung des Dubletts bei 2160 cm⁻¹ (7 cm⁻¹) und der Abstand der intensiven Banden zwischen 2000 cm⁻¹ und 2050 cm⁻¹ (30 cm⁻¹) als Intervallgrenzen.

Die Intervalle, in denen eine Tunnelaufspaltung in beobachteten Spektralbereich ausgeschlossen werden kann, sind in Tabelle 7.20 aufgelistet.

7.2 Essigsäuredimere

Neben der Isotopensubstitution ist die chemische Substitution ein nützliches Hilfsmittel bei der Interpretation von Spektren. Ersetzt man bei der Ameisensäure das azide, C-gebundene Wasserstoffatom gegen eine CH₃-Gruppe, erhält man Essigsäure, deren Dimerspektren im Folgenden dargestellt werden.

Infrarot-Spektren von Essigsäure und Essigsäuredimeren wurden in der Gasphase [145–147] sowie im Überschallgasstrahl untersucht [7, 114, 148]. Ramanspektroskopische Untersuchungen in nicht-kondensierter Phase wurden jedoch nur wenige durchgeführt.

Die ersten Gasphasen-Ramanspektren von Essigsäure wurden von Gaufres *et al.* [149] aufgenommen. Da bei einer Temperatur von 220°C gearbeitet wurde zeigen die Dimerbanden eine starke thermische Verbreiterung. Eine Zurordnung der Dimerbanden konnte anhand von Raumtemperatur-Gasphasenspektren von Bertie *et al.* [150] gemacht werden.

Zur Evaluation quantenmechanischer Rechnungen [151–153] standen bisher noch keine Ramandaten schwingungskalter Dimere zur Verfügung.

Tabelle 7.21: Wellenzahlen der Raman-aktiven Schwingungsbanden der nicht- und O-deuterierten Essigsäuredimere. Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben.

| CH ₃ COOH | | | CH ₃ COOD | | |
|--------------------------------|-------|--------------------------------|--------------------------------|-------|--------------------------------|
| Jet | | Gasphase | Jet | | Gasphase |
| $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ | Label | $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ | $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ | Label | $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ |
| 2577 | A | ~2571 | 1933 | | |
| 2597 | B | | 1961 | | |
| 2643 | C | 2638 | 1984 | | |
| 2690 | D | 2689 | 2021 | | |
| ~2786 | | | 2073 | A | 2066 |
| 2842 | E | | 2102 | B | |
| ~2895 | F | 2864 | 2124 | | |
| | | | 2129 | C | 2129 |
| | | | 2164 | D | 2168 |
| | | | 2208 | a | ~2208 |
| | | | 2226 | b | |
| | | | 2256 | c | 2259 |
| | | | 2279 | d | |
| | | | 2305 | e | 2306 |
| | | | 2336 | f | ~2340 |

7.2.1 Experimentelle Ergebnisse

Die Essigsäurespektren sind mit dem McPherson Model 2051, der Andor CCD-Kamera und dem Coherent Verdi V5 aufgezeichnet worden. Sowohl für die nicht- als auch die O-deuterierte Essigsäure wurde der Sättiger auf $T_{\text{Sättiger}} = 8^\circ\text{C}$ temperiert und ein Heliumdruck von $p_{\text{Helium}} = 1.5 \text{ bar}$ eingestellt. Dies entspricht einer Essigsäurekonzentration von etwa 1.6%. Der Düsenabstand betrug $x_{\text{Düse}} = 1 \text{ mm}$ und der Stagnationsdruck im Reservoir $p_{\text{S}} = 1 \text{ bar}$.

Abbildung 7.8 zeigt die Spektren der nicht-deuterierten Essigsäure. Das Raman-Expansionsspektrum ist eine Mittelung über zwölf Messungen mit je 600 s Integrationszeit, das Gasphasenspektrum eine Mittelung über zehn Messungen zu je 180 s. Die

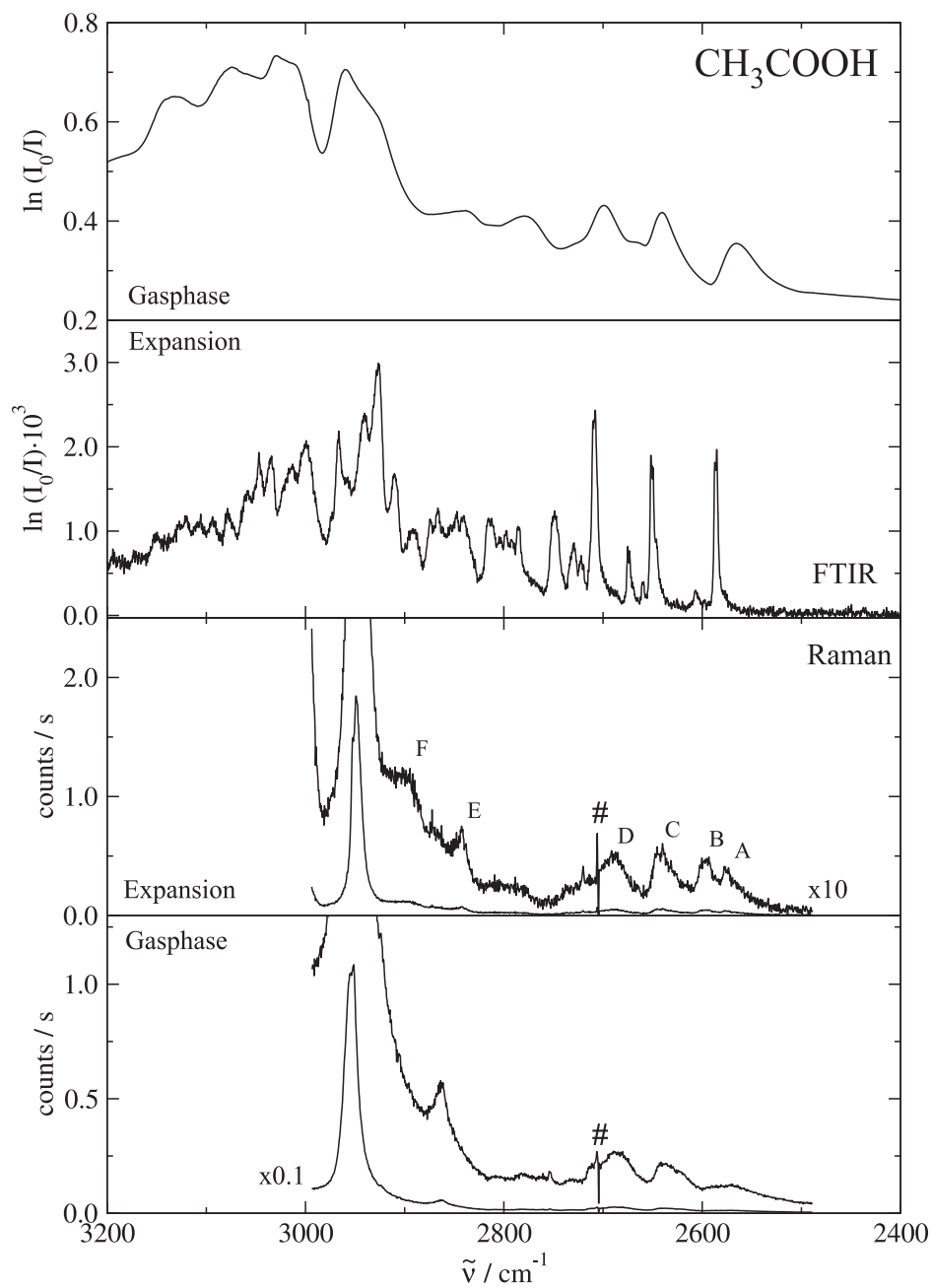


Abbildung 7.8: Vergleich der Raman- und FTIR-Spektren von nicht-deuterierter Essigsäure. Es sind sowohl Gasphasen- als auch Überschallexpansionsspektren abgebildet. Die FTIR-Spektren sind aus [114] übernommen

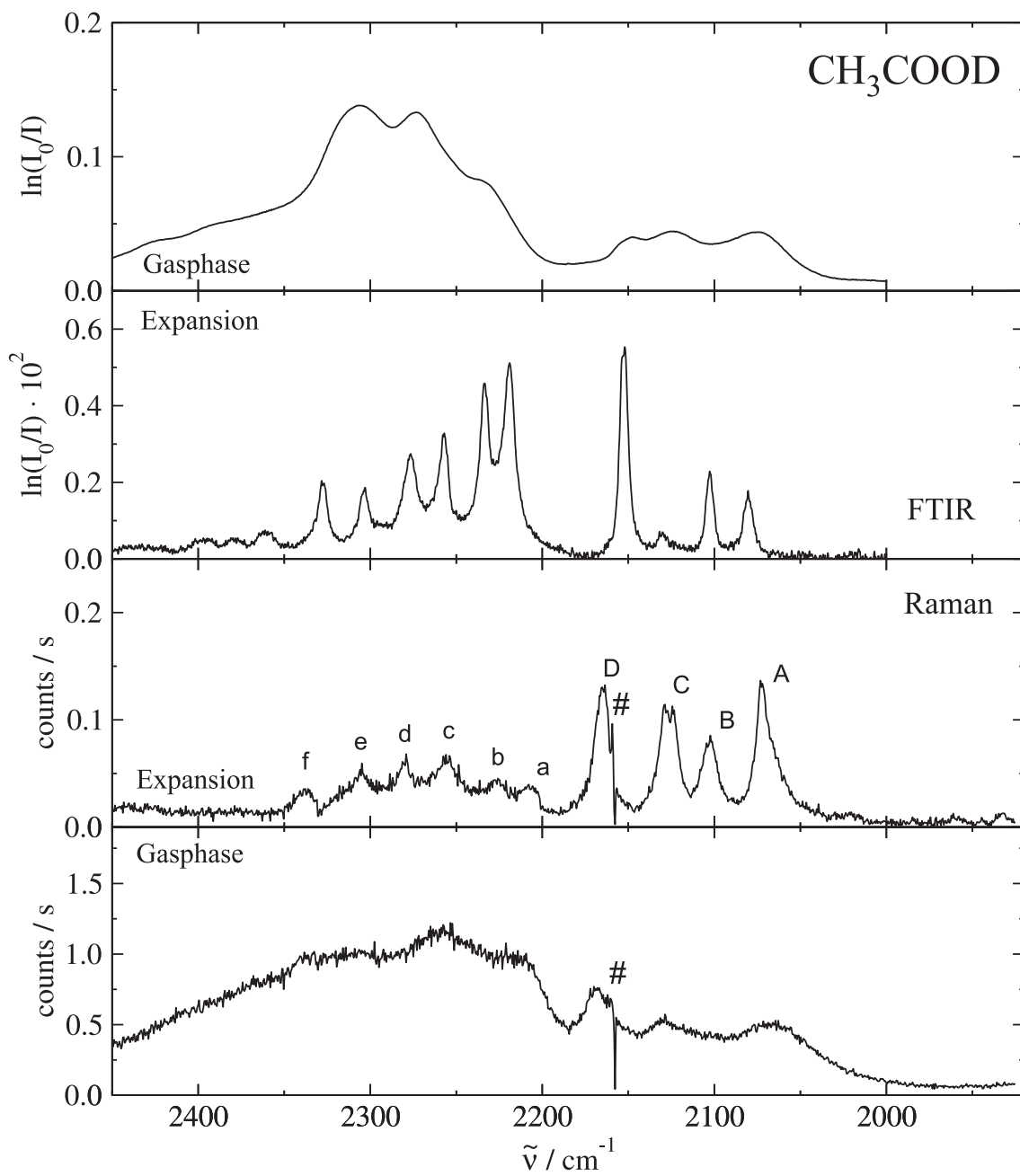


Abbildung 7.9: Vergleich der Raman- und FTIR-Spektren von O-deuterierter Essigsäure. Es sind sowohl Gasphasen- als auch Überschallexpansionsspektren abgebildet. Die FTIR-Spektren sind aus [114] übernommen

Tabelle 7.22: Wellenzahlen der FTIR-aktiven Schwingungsbanden der nicht- und O-deutierten Essigsäuredimere. Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben.

| CH ₃ COOH | | CH ₃ COOD | |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Jet | Gasphase | Jet | Gasphase |
| $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ | $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ | $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ | $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ |
| 2586 | 2566 | 2080 | 2074 |
| 2651 | 2640 | 2103 | |
| 2674 | 2667 | | 2124 |
| 2708 | 2699 | 2130 | |
| 2748 | | 2153 | 2147 |
| 2926 | 2959 | 2219 | |
| | | | 2236 |
| | | 2234 | |
| | | 2257 | |
| | | | 2273 |
| | | 2303 | |
| | | | 2307 |
| | | 2328 | |

in Abbildung 7.9 gezeigten Spektren der O-deuterierten Essigsäure sind Mittelungen über zwölf (Expansion, 600 s) bzw. fünf (Gasphase, 180 s) Messungen. Die Positionen der Ramanbanden sind in der Tabelle 7.21 aufgelistet.

7.2.2 Diskussion

Wie bei den Spektren der Ameisensäuren können auch für die Banden der Essigsäure mögliche Zuordnungen zu Obertönen und Kombinationsbanden getroffen werden.

Die Banden A und B im Raman-Expansionsspektrum der nicht-deuterierten Essigsäure zeigen sich als einzelne, breite Bande in der Gasphase bei $\sim 2571\text{ cm}^{-1}$, die von Bertie *et al.* [150] dem ersten Oberton der A_g -symmetrischen C–O-Streckschwingung (1285 cm^{-1}) zugeordnet wurde. Die Bandenposition der B_u -symmetrischen Schwingung wurde von Emmeluth [148] im Überschallgasstrahl zu 1307 cm^{-1} bzw. in der Gasphase zu 1294 cm^{-1} bestimmt. Die Davydov-Aufspaltung der Gasphasenbanden beträgt also 9 cm^{-1} , wobei davon auszugehen ist, dass sich diese unter Expansionsbedingungen nicht wesentlich ändert.

Ordnet man nun Bande A dem von Bertie *et al.* diskutierten Oberton zu und Bande B dem Oberton der B_u -Symmetrischen C–O-Streckschwingung, würde im Infrarotspektrum, wie schon bei der Ameisensäure diskutiert, eine Bande erwartet werden, die genau zwischen A und B liegt. Der Abstand von A und B sollte in etwa der doppelten Davydov-Aufspaltung der Grundtöne entsprechen. Beide Erwartungen werden erfüllt. Die Aufspaltung von A und B beträgt $\Delta\tilde{\nu}_{A-B} = 22\text{ cm}^{-1}$ und das FTIR-Spektrum zeigt eine Bande bei 2586 cm^{-1} , die dem Kombinationston der A_g - und der B_u -symmetrischen C–O-Streckschwingung zugeordnet werden kann.

Emmeluth *et al.* [116] haben eine entsprechende Zuordnung der FTIR-Bande auf Basis der Bandenverschiebung des Grundtons durch Argonumhüllung gemacht. Die Verschiebung der Bande bei 2586 cm^{-1} entspricht in etwa der doppelten Verschiebung der C–O-Streckschwingung. Anharmonische quantenmechanische Rechnungen (B3LYP/6-311+G(d,p)-Niveau), durchgeführt von Dreyer [151], stehen im Einklang damit. Eine intensive Bande, dominiert vom gemischt-symmetrischen C–O-Streckschwingungsoberton mit signifikantem O–H-Streckschwingungsanteil, findet sich im theoretischen Spektrum bei 2582 cm^{-1} .

Hu *et al.* [22] haben Essigsäuredimere mit Hilfe von VUV-IR-Doppelresonanzspektroskopie untersucht. Auch hierbei wurde eine entsprechende Zuordnung getroffen. Es ist jedoch anzumerken, dass die gemessenen Bandenpositionen generell um 5 bis 20 cm^{-1} zu hoch sind wie auch schon im Fall der mit dieser Methode untersuchten Methanol- und Ethanolcluster [19,20]. In dieser Arbeit wird unter anderem die intensivste Bande der B_u -symmetrischen O–H-Streckschwingung zugeordnet. Der Vergleich mit theoretischen Arbeiten von Dreyer [151], der in anharmonischen quantenmechanischen Rechnungen die Bandenstruktur des IR-Spektrums des Essigsäuredimers sehr akkurat reproduzieren und somit interpretieren konnte, zeigt, dass dieser Bande zwar ein deutlicher O–H-Streckschwingungscharakter zugesprochen werden kann. Andere Banden weisen jedoch einen deutlich größeren auf. Eine Begründung für die Zuordnung geben Hu *et al.* nicht.

Die Gasphasenbande, die der Expansionsbande C entspricht, wird in [150] der Kombinationsbande $\nu(\text{C–O}) (A_g) + \delta_s(\text{CH}_3) (A_g)$ zugeordnet. Der $\nu(\text{C–O}) (B_u)$ -Grundton liegt ca. 9 cm^{-1} über der entsprechenden A_g -symmetrischen Schwingung (Gasphasenwert). Es findet sich im FTIR-Spektrum eine Bande bei 2651 cm^{-1} , bei der es sich somit um die $\nu(\text{C–O}) (B_u) + \delta_s(\text{CH}_3) (A_g)$ -Kombinationsbande handeln könnte. Die FTIR-Bande bei 2708 cm^{-1} könnte der $\nu(\text{C–O}) (A_g) + \delta_s(\text{CH}_3) (B_u)$ -Kombinationsbande zugeordnet werden. Die A_g/B_u -Aufspaltung der $\delta_s(\text{CH}_3)$ -Schwingung beträgt laut den Literaturdaten [148, 150] 69 cm^{-1} , nach dieser Zuordnung 65 cm^{-1} . Die Literaturwerte wurden unter unterschiedlichen Bedingungen gemessen (IR: Jet-Expansion, Raman: Gasphase), was, zusätzlich zu anharmonischen Effekten, ein Grund für die Abweichung sein kann.

Bei Bande D handelt es sich laut Bertie *et al.* um die $\nu(\text{C=O}) (A_g) + \gamma(\text{CH}_3) (A_g)$ -Kombinationsbande. Aus der Ramangasphasen- und der Ragout-Jet-FTIR-Messung aus der Literatur kann eine ungefähre (Messungen unter unterschiedlichen Bedingungen) Davydov-Aufspaltung von 52 cm^{-1} bestimmt werden. Die FTIR-Bande bei 2748 cm^{-1} könnte demnach dem $\nu(\text{C=O}) (B_u) + \gamma(\text{CH}_3) (A_g)$ -Kombinationston entsprechen.

Das Spektrum der O-deutierten Essigsäure zeigt wie das der O-deutierten Ameisensäure ein regelmäßiges Muster. Eine Abfolge sich wiederholender Abstände zwischen den Banden lässt sich jedoch nicht beobachten. Die sechs mit kleinen Buchstaben mar-

kierten Banden wirken wie eine Spreizung der Bande A des HCOOD-Dimers, die auch sechs Maxima zeigt.

Vergleicht man Gasphasen- und Expansionsspektrum, so sind die mit kleinen Buchstaben markierten Banden in der Gasphase, also bei geschwächter Wasserstoffbrücke, zu höheren Wellenzahlen verschoben, was auf einen starken O–H-Streckschwingungscharakter hindeutet. Die mit großen Buchstaben markierten Banden sind in der Gasphase leicht rotverschoben. Ihnen wird ein C–O-Streckschwingungscharakter zugesprochen, da mit zunehmender Stärke der Wasserstoffbrücke die C–O-Bindung einen Doppelbindungscharakter annimmt. Für eine Bandenzuordnung müssen in weiteren Untersuchungen spektrale Daten im kompletten zugänglichen Wellenzahlenbereich gesammelt werden.

Die O-deuterierte Essigsäure stellt wie die O-deuterierte Ameisensäure ein hervorragendes Modellsystem für ausführliche theoretische Untersuchungen dar. Die Banden der experimentellen Spektren sind hinreichend voneinander separiert, um ihre Positionen exakt zu bestimmen. Die Regelmäßigkeiten deuten auf ein ausgeprägtes Koppungssystem hin.

Es wurden keine Messungen bei geringen Wellenzahlen im Bereich der intermolekularen Schwingungen (50 bis 700 cm^{-1}) aufgezeichnet. In geplanten weiteren Studien sind hier ähnlich wie bei der Ameisensäure Spektren zu erwarten, die sich hervorragend durch theoretische Vorhersagen ergänzen lassen. Anharmonische Rechnungen auf B3LYP/6-311+G(d,p)-Niveau wurden von Heyne *et al.* [27] durchgeführt. Für den Vergleich von Theorie und Experiment standen jedoch nur Ramandaten aus Flüssigkeitsspektren zur Verfügung.

8 Oxime

Die Klasse der Oxime beinhaltet Substanzen der Summenformel $R_1R_2C=N-OH$. Handelt es sich bei einem der beiden Reste um ein Wasserstoffatom, so spricht man von einem Aldoxim, sind R_1 und R_2 organische Reste, liegt ein Ketoxim vor. Wie die Carbonsäuren können auch die Oxime unter Ausbildung zweier Wasserstoffbrücken zyklische Dimere ausbilden. Im Gegensatz zu den Carbonsäuren ist die zentrale Struktur um die Wasserstoffbrücken ein Sechsring (siehe Abbildung 8.1).

Oxime sind wichtige Ausgangsstoffe in der chemischen Industrie. Durch eine Beckmann-Umlagerung gelangt man vom Oxim zum Lactam, einem Amidderivat, das in großem Maßstab zu Polyamiden wie Nylon-6 umgesetzt wird.

Oxime haben sich außerdem als wirksames Antidot gegen Nervengifte auf Organophosphatbasis wie zum Beispiel Sarin, Soman oder Tabun erwiesen [154].

8.1 Acetoxim

Das einfachste Ketoxim stellt das Acetoxim mit zwei CH_3 -Gruppen als den organischen Resten dar. Es handelt sich um einen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von $60-61^\circ C$ [155]. Der Dampfdruck von Acetoxim bei $20^\circ C$ beträgt etwa 0.7 mbar [156].

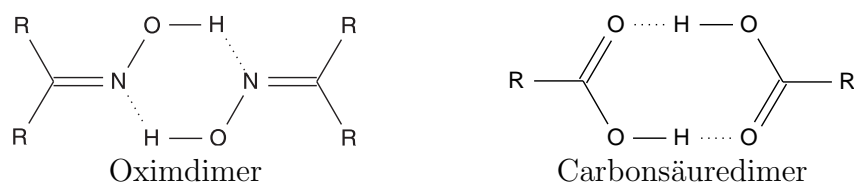


Abbildung 8.1: Schematische Darstellung der Dimerstrukturen von Oximen und Carbonsäuren

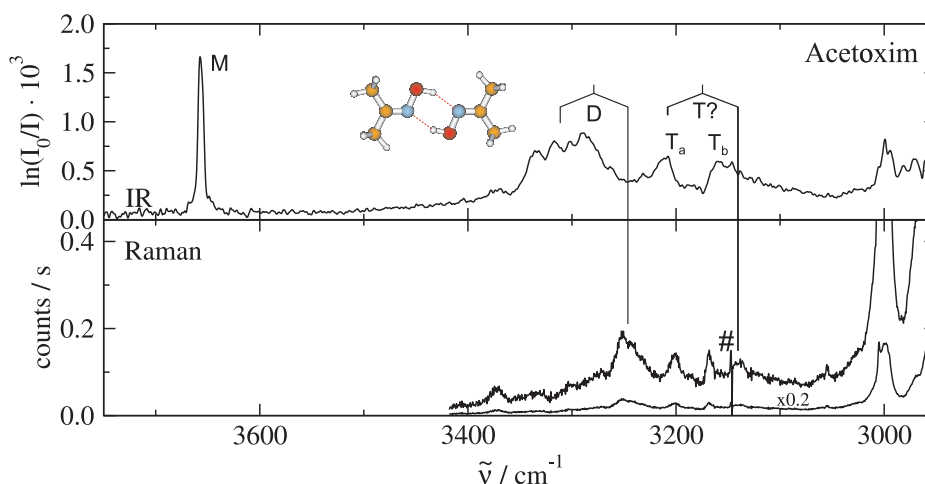


Abbildung 8.2: Acetoxim: Die obere Spur zeigt ein Filet-Jet-FTIR-Spektrum entnommen aus [156]. In der unteren Spur ist ein entsprechendes Raman-Jet-Spektrum dargestellt. Es ist außerdem die stabilste Dimerstruktur abgebildet.

Matrix-Isolationsstudien am Acetoxim wurden von Behrens *et al.* [157] durchgeführt. Weiterhin sind in CCl_4 -Lösung IR- [158, 159] sowie Raman-spektroskopische [160] Untersuchungen in aus der Literatur bekannt. In Überschallexpansionen wurde das Aggregationsverhalten von Acetoxim von Albrecht [156] untersucht.

8.1.1 Experimentelle Ergebnisse

Es wurden Raman-Expansionsspektren einer Mischung von etwa 0.05-0.10% Acetoxim in Helium aufgenommen. Dazu wurde der Sättiger auf $T_{\text{Sättiger}} = 20^\circ\text{C}$ temperiert und ein Heliumdruck von $p_{\text{Helium}} = 1.5$ bar eingestellt. Das in Abbildung 8.2 gezeigte Spektrum ist eine Mittelung über zehn Messungen von je 600s Integrationszeit. Die Messungen wurden bei einem Stagnationsdruck von $p_s = 1$ bar, einem Düsenabstand von $x_{\text{Düse}} = 1$ mm und mit dem McPherson Model 2051 in Verbindung mit der Andor CCD-Kamera und dem Coherent Verdi V18 aufgenommen. In der Abbildung ist das Ramanspektrum einem Filet-Jet-FTIR-Spektrum gegenübergestellt, das aus [156] übernommen wurde. Die Bandenpositionen sind in Tabelle 8.1 aufgelistet.

Tabelle 8.1: Bandenpositionen im O–H-Streckschwingungsbereich von Acetoxim. Alle Zahlenwerte sind in cm^{-1} angegeben.

| Raman-Jet | Filet-Jet-FTIR [156] | Zuordnung |
|-----------|----------------------|------------|
| | 3657 | Monomer |
| 3372 | | |
| | 3364 | |
| 3331 | 3333 | Dimer |
| | 3315 | Dimer |
| 3300 | 3302 | Dimer |
| | 3290 | Dimer |
| | 3263 | |
| 3252 | | Dimer |
| 3243 | | Dimer |
| | 3232 | |
| | 3207 | Trimer |
| 3201 | | |
| 3168 | | |
| | 3162 | Trimer |
| 3139 | | Trimer (?) |

8.1.2 Diskussion

Das Filet-Jet-FTIR-Spektrum zeigt im Bereich der O–H-Streckschwingungen eine Vielzahl von Banden, die dem Dimer zugeordnet werden können. Es wurden Spektren aufgenommen, bei denen geringe Mengen Argon dem Trägergas beigesetzt wurden, um durch Stoßrelaxation die Bildung der stabilsten Dimerkonfiguration zu begünstigen [156]. Da sich dabei die Struktur der Dimerbanden nicht änderte, ist davon auszugehen, dass die vier Banden zwischen 3333 cm^{-1} und 3290 cm^{-1} auf dieselbe Dimerkonformation zurückzuführen sind. Quantenmechanische Rechnungen auf MP2/6-31+G*-Niveau [156] zeigen, dass das zyklische, C_{2h} -symmetrische Dimer, das in Abbildung 8.2 gezeigt ist, das stabilste Dimerkonformer ist. Die nullpunktskorrigierte Dissoziationsenergie ist auf diesem Niveau um mehr als 20 kJ mol^{-1} größer als die des nächststabilsten, nicht zyklischen Dimers.

Das Bandensystem wird aus diesem Grund der B-symmetrischen O–H-Streckschwingung des C_{2h} -symmetrischen Dimers und ihren Fermi-Resonanzpartnern zugeordnet. Im Ramanspektrum zeigt sich zu geringeren Wellenzahlen verschoben eine breite Bande mit mindestens zwei Maxima (3252 cm^{-1} und 3243 cm^{-1}), die der A-symmetrischen O–H-Streckschwingung zugeordnet wird. Ausgehend von den Zentren der beiden Bandensysteme lässt sich die Davydov-Aufspaltung zu etwa 63 cm^{-1} bestimmen. Quantenmechanische Rechnungen auf B3LYP/6-31+G*-Niveau sagen eine Aufspaltung von 49 cm^{-1} voraus. Aufgrund der Breite der Bandensysteme des Dimers steht die Abweichung von Theorie und Experiment nicht im Widerspruch zur gemachten Zuordnung. Die FTIR-Banden bei 3207 cm^{-1} (T_a) und 3162 cm^{-1} (T_b) wurden Acetoximtrimeren zugeordnet [156]. Spektren von Argon-umhüllten Clustern zeigen deutliche Unterschiede in der Verschiebung der Bandenpositionen von T_a und T_b . Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass es sich um die zweier verschiedener Konformere handelt.

Es wurden quantenmechanische Rechnungen auf B3LYP/6-31+G*-Niveau zum zyklischen, C_{3h} -symmetrischen Trimer durchgeführt [156]. Diese sagen eine Davydov-Aufspaltung zwischen der stark IR-aktiven, E' -symmetrischen und der ausschließlich Raman-aktiven, A' -symmetrischen Schwingung von 60 cm^{-1} voraus. Ordnet man nun die Bande bei 3207 cm^{-1} im FTIR-Spektrum der E' -symmetrischen Schwingung zu, so ließe sich unter Bezug auf die Rechnung die Raman-Bande 3139 cm^{-1} der A' -



Abbildung 8.3: Isomere des Acetaldoxims

symmetrischen Schwingung zuzuordnen. Für eine genaue Zuordnungen müssen weitere Messungen mit variierenden Substanzkonzentrationen durchgeführt werden.

8.2 Acetaldoxim

Beim Acetaldoxim besteht der organische Rest lediglich aus einer CH_3 -Gruppe. Es ist also das einfachste Aldoxim überhaupt. Das Monomer tritt in zwei isomeren Formen auf, da die Methyl- und die Hydroxygruppe auf der gleichen Seite (*Z*-Acetaldoxim) oder auf gegenüberliegenden Seiten (*E*-Acetaldoxim) der $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung liegen können. Die beiden Isomere sind in Abbildung 8.3 dargestellt. Die *E*-Form ist dabei laut quantenmechanischen Rechnungen auf B3LYP/6-31+G*-Niveau [156] energetisch etwa 2 kJ mol^{-1} stabiler (Nullpunktschwingungs-korrigiert). Der Molenbruch des *E*-Isomers wurde in der Flüssigkeit zu $x_{E \text{ flüssig}} = 0.37$ und im Dampf über der Flüssigkeit zu $x_{E \text{ Dampf}} = 0.40$ bestimmt [161]. Im Festkörper ist er stark präparationsabhängig [162].

8.2.1 Experimentelle Ergebnisse

Das in Abbildung 8.4 gezeigte Raman-Expansionsspektrum wurde mit dem McPherson Model 2051, der Andor CCD-Kamera und dem Coherent Verdi V5 aufgezeichnet. Es wurde eine Mischung von ca. 1.3% Acetaldoxim in Helium verwendet ($T_{\text{Sättiger}} = 20^\circ\text{C}$, $p_{\text{Helium}} = 1.5 \text{ bar}$). Der Stagnationsdruck im Reservoir betrug $p_s = 1 \text{ bar}$, der Düsenabstand $x_{\text{Düse}} = 1 \text{ mm}$. Das gezeigte Spektrum ist aus zwölf Messungen zu je 600 s gemittelt.

Dem Ramanspektrum in Abbildung 8.4 ist ein Filet-Jet-FTIR-Spektrum entnommen

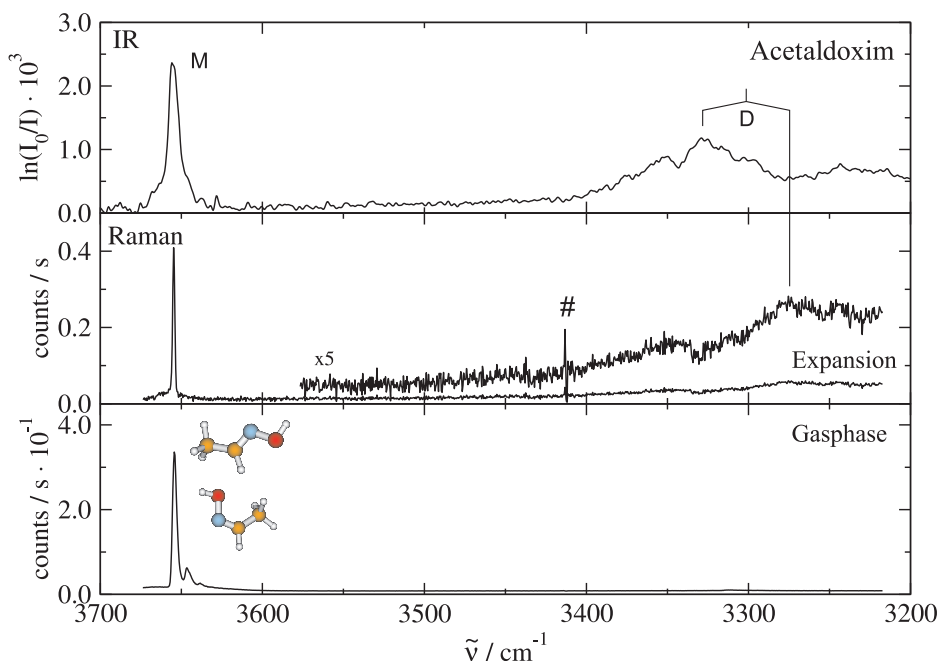


Abbildung 8.4: Acetaldoxim: Die obere Spur zeigt ein Filet-Jet-FTIR-Spektrum entnommen aus [156]. In der mittleren Spur ist ein entsprechendes Raman-Jet-Spektrum dargestellt. Die untere Spur zeigt ein Gasphasen-Ramanspektrum von Acetaldoxim. Es sind die Strukturen des *E*- und *Z*-Isomers (B3LYP/6-31+G*-Niveau) abgebildet.

aus [156] gegenübergestellt. Weiterhin sind die auf B3LYP/6-31+G*-Niveau optimierten Strukturen des *E*- und des *Z*-Acetaldoxims dargestellt. In der untersten Spur ist ein Gasphasen-Ramanspektrum von Acetaldoxim mit einem Partialdruck von 13 mbar gezeigt.

Die Positionen der Banden im O–H-Streckschwingungsbereich sind in Tabelle 8.2 aufgelistet.

8.2.2 Diskussion

Das Ramanspektrum der Gasphase zeigt deutlich zwei Monomer-O–H-Streckschwingungsbanden. Die höherfrequente (3654 cm^{-1}) kann dem *E*-Acetaldoxim, die niederfrequente (3647 cm^{-1}) dem *Z*-Acetaldoxim zugeordnet werden. Der Wellenzahlenunter-

Tabelle 8.2: Acetaldoxim: Positionen der Banden im O–H-Streckschwingungsbereich. Alle Zahlenwerte sind in cm^{-1} angegeben.

| Raman | | Filet-Jet-FTIR [156] | Zuordnung |
|----------|-----------|----------------------|-------------------|
| Gasphase | Expansion | | |
| 3654 | 3655 | 3656 | <i>E</i> -Monomer |
| 3647 | | | <i>Z</i> -Monomer |
| | | 3329 | Dimer |
| | 3273 | | Dimer |

schied von $\Delta\tilde{\nu} = 7 \text{ cm}^{-1}$ ist in guter Übereinstimmung mit dem von Andrzejewska *et al.* [163] in Matrixisolutions-Spektren beobachteten Wert von 6.6 cm^{-1} . In Gasphasenspektren direkter Absorptionsmethoden konnten die Isomere bisher nicht aufgelöst werden, da die Monomerbanden aufgrund ihrer Rotationsstruktur zu breit sind. Wie bei den *n*-Alkoholen ist die Dominanz der Q-Zweige im Ramanspektrum hier von großem Vorteil.

Die Verschiebung der Dimerbanden im Ramanspektrum (3273 cm^{-1}) gegenüber der im FTIR-Spektrum (3329 cm^{-1}) deutet eindeutig auf eine zyklische Dimerstruktur hin. Da das Raman-Expansionsspektrum keine Monomerbande des *Z*-Isomers zeigt, ist davon auszugehen, dass die Cluster aus *E*-Acetaldoxim aufgebaut sind. Die Abwesenheit des *Z*-Isomers ist wahrscheinlich auf die Präparationstechnik zurückzuführen.

Die Davydov-Aufspaltung der O–H-Oszillatoren im Dimer kann zu etwa 56 cm^{-1} bestimmt werden. Quantenmechanische Rechnungen auf B3LYP/6-31+G*-Niveau [156] liefern einen Wert von 46 cm^{-1} für das C_2 -symmetrische Dimer mit zwei $N\cdots H-O$ -Wasserstoffbrücken. Betrachtet man die Breite der Banden, die wahrscheinlich von Kopplungen und Fermi-Resonanzen herrührt, ist dies in recht guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

9 α -Hydroxymethylester

α -Hydroxyester stellen interessante Systeme zur Untersuchung der Wasserstoffbrückentopologie dar. Im Monomer kann die Hydroxylgruppe eine Wasserstoffbrücke mit dem Sauerstoffatom der Carbonylfunktion in direkter Nachbarschaft (siehe Abbildung 9.1) oder dem den Ester verbrückenden Sauerstoffatom eingehen. Andererseits können α -Hydroxyester-Moleküle unter Ausbildung multipler Wasserstoffbrücken aggregieren. Abbildung 9.1.b zeigt schematisch die Struktur eines C_2 -symmetrischen (wenn $R_1=R_2$) Dimers mit zweifach durch Wasserstoffbrücken verbrücktem, zehngliedrigem Ring als zentralem Strukturmotiv. Diese Struktur hat sich in quantenmechanischen Rechnungen auf B3LYP/6-31+G* [65] und MP2/6-311+G* als die stabilste Dimerstruktur für die hier untersuchten α -Hydroxymethylester erwiesen.

Die in Abbildung 9.1.c gezeigte siebengliedrige Ringstruktur des Dimers liegt laut den quantenmechanischen Rechnungen je nach Niveau der Rechnung und Art des Esters energetisch um etwa 10 kJ mol^{-1} über der zehngliedrigen Ringstruktur [65].

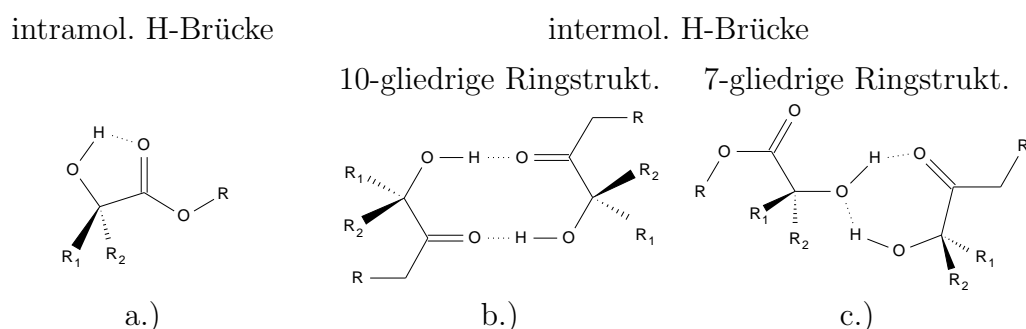


Abbildung 9.1: Mögliche Wasserstoffbrückenbindungstopologien im Monomer und Dimer der α -Hydroxyester.

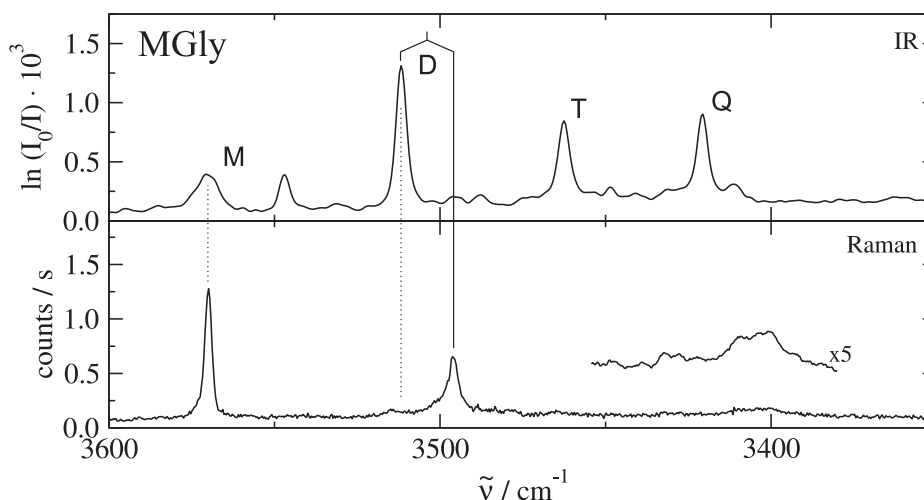


Abbildung 9.2: Methylglykolat: Die obere Spur zeigt ein Filet-Jet-FTIR-Spektrum entnommen aus [65]. In der unteren Spur ist das entsprechende Raman-Expansionspektrum gezeigt.

9.1 Methylglykolat

Der einfachste α -Hydroxymethylester ist der Ester der Glykolsäure (Methylglykolat bzw. MGly). Die Glykolsäure ($\text{HOCH}_2\text{—COOH}$) wird auch als Hydroxyessigsäure bezeichnet.

9.1.1 Experimentelle Ergebnisse

Das in Abbildung 9.2 gezeigte Raman-Expansionspektrum wurde mit dem Acton SP-2500i, der PI Spec10:LN CCD-Kamera und dem Coherent Verdi V18, also der Gerätekonfiguration mit der höchsten Nachweisempfindlichkeit aufgezeichnet. Dies war für die Messung essentiell, da der Dampfdruck von MGly bei 20°C nur 2.8 mbar beträgt. So konnte nur mit einer Mischung von etwa 0.2% bis 0.3% MGly in Helium gearbeitet werden ($T_{\text{Sättiger}} = 20^\circ\text{C}$, $p_{\text{Helium}} = 1.5$ bar). Es wurde bei einem Stagnationsdruck von $p_s = 1$ bar und einem Düsenabstand von $x_{\text{Düse}} = 1$ mm gemessen. Das abgebildete Ramanspektrum ist eine Mittelung über zehn Einzelspektren von je 600 s Integrationszeit. Dem Ramanspektrum ist ein Filet-Jet-FTIR-Spektrum (entnommen aus [65]) gegenübergestellt.

Tabelle 9.1: Vergleich der Bandenzentren der infrarot- und Raman-aktiven O–H-Streckschwingungen von Methylglykolat. Alle Angaben sind in cm^{-1} .

| Raman-Jet | Filet-Jet-FTIR [65] | Zuordnung |
|-----------|---------------------|-----------|
| 3570 | 3571 | Monomer |
| | 3547 | Dimer |
| 3515 | 3512 | Dimer |
| 3486 | | Dimer |
| 3478 | | |
| 3464 | 3463 | Trimer |
| 3431 | | |
| 3405 | | Trimer |

Die Positionen der Banden im O–H-Streckschwingungsbereich sind in Tabelle 9.1 aufgelistet.

9.1.2 Diskussion

Die Monomerbandenposition im Ramanspektrum ist in sehr guter Übereinstimmung mit der aus Filet-Jet-FTIR-Messungen bekannten.

Die Bandenstruktur im Bereich der Dimer-O–H-Streckschwingungen weicht von der im FTIR-Spektrum ab. Durch Variation des Stagnationsdrucks konnte gezeigt werden, dass sich die Banden bei 3547 cm^{-1} und 3512 cm^{-1} bei Veränderung der Expansionsbedingungen parallel entwickeln. Beide Banden wurden dem Dimer zugeordnet. Durch gröÙenselektive Untersuchungen mittels massendetektierter Absorptionsspektroskopie [164, 165] wurde dies bestätigt.

In [65] werden mehrere Interpretationsmöglichkeiten diskutiert. Basierend auf den FTIR-Daten könnte es sich um asymmetrisches Dimer mit zwei inäquivalenten O–H-Oszillatoren wie im Fall einer siebengliedrigen Ringstruktur (Abbildung 9.1.c) handeln. Der quantenmechanisch berechnete energetische Unterschied ist jedoch so groß, dass die Bildung eines solchen Dimers nicht zu erwarten ist. Weitere erwähnte Möglichkeiten der Erklärung sind das Vorhandensein zweier unterschiedlicher Dimere oder eine Fermi-

Resonanz des ersten Obertons der C=O-Streckschwingung mit der O–H-Streckschwingung eines symmetrischen Dimers.

Das Ramanspektrum zeigt keine Bande bei 3547 cm^{-1} . Dies schließt die Interpretation durch ein nicht-symmetrisches Dimer aus, da beide O–H-Oszillatoren sowohl Raman als auch infrarot-aktiv sein müssten. Die starke Dimerbande im IR-Spektrum ist im Ramanspektrum nur sehr schwach zu erkennen. Es zeigt sich dafür 16 cm^{-1} rotverschoben eine sehr intensive Ramanbande die dem Dimer zugeordnet werden kann und auch ein schwaches IR-Gegenstück aufweist. Dies ist ein eindeutiger Hinweis auf ein symmetrisches Dimer mit zwei äquivalenten O–H-Oszillatoren, die, da es sich hier laut Rechnung um eine Struktur mit C_2 -Symmetrie handelt, zu einer A- und einer B-symmetrischen Schwingung koppeln. Die Davydov-Aufspaltung beträgt 16 cm^{-1} und ist in hervorragender Übereinstimmung mit dem auf MP2/6-311+G*-Niveau berechneten Wert von 15 cm^{-1} . Das berechnete Intensitätsverhältnis der Banden der B- und A-symmetrischen O–H-Streckschwingung im FTIR-Spektrum beträgt etwa 1:0.04.

Die FTIR-Bande bei 3547 cm^{-1} lässt sich einer Franck-Condon-Kombinationsbande der B-symmetrischen O–H-Streckschwingung mit einer intermolekularen Schwingung, möglicherweise der Verdrillungsschwingung (B-Symmetrie, 40 cm^{-1} auf MP2/6-311+G*) zuordnen. Beide Schwingungen sind in Abbildung 9.3 dargestellt. Es ist jeweils dieselbe Struktur abgebildet. Für die Darstellung der O–H-Streckschwingung wurde das Dimer lediglich gedreht, damit die Vektoren, die die Schwingungsmoden beschreiben, deutlicher zu erkennen sind. Es ist zu erkennen, dass beide Schwingungen zu einer asymmetrischen Stauchung und Streckung der Wasserstoffbrücke führen. Die eigentlich schwache Kombinationsbande erhält aufgrund der ähnlichen Bewegung Intensität von der Bande des O–H-Grundtons. In Tabelle 9.2 sind alle intermolekularen Moden des Dimers basierend auf Rechnungen auf B3LYP- und MP2/6-311+G*-Niveau aufgelistet. Es ist zu bemerken, dass die absoluten Wellenzahlen sowie die energetische Abfolge der Moden sehr empfindlich auf das Niveau der Rechnung reagieren.

Das Ramanspektrum zeigt weiterhin eine Bande von sehr geringer Intensität bei 3405 cm^{-1} . Diese wird der symmetrischen O–H-Streckschwingung eines C_3 -symmetrischen Trimers zugeordnet, bei dem die O–H-Gruppen direkt über Wasserstoffbrücken verbunden sind und ein sechsgliedriges Ringsystem bilden (siehe z.B. Methanol). Eine schematische Darstellung der Struktur ist Abbildung 9.4 gezeigt. Es

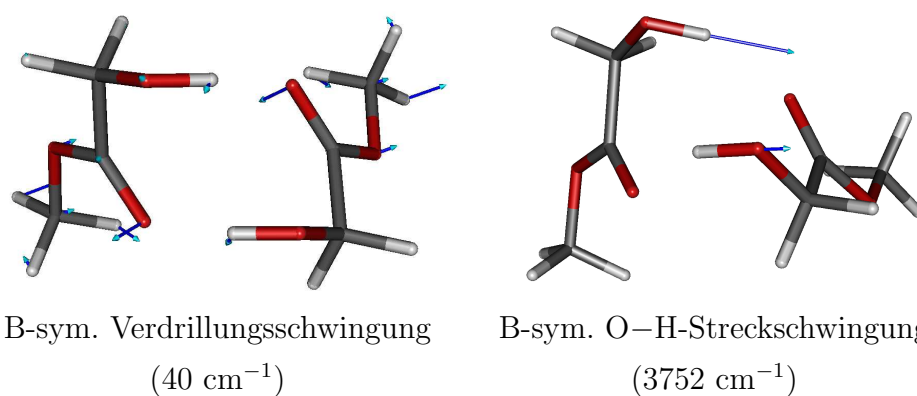


Abbildung 9.3: Moden der vermuteten Franck-Condon Kombinationsbande bei 3547 cm⁻¹ im FTIR-Spektrum (Struktur und Wellenzahl berechnet auf MP2/6-311+G*-Niveau)

Tabelle 9.2: Mögliche Kopplungspartner der O-H-Streckschwingung zur Bande bei 3547. Intermolekulare Moden unterhalb von 100 cm⁻¹ auf B3LYP- und MP2/6-311+G*-Niveau. Alle Zahlenwerte sind in cm⁻¹ angegeben.

| Symmetrie | B3LYP | MP2 |
|-----------|-------|-----|
| A | 19 | 18 |
| A | 49 | 52 |
| B | 64 | 40 |
| A | 69 | 90 |
| B | 72 | 79 |

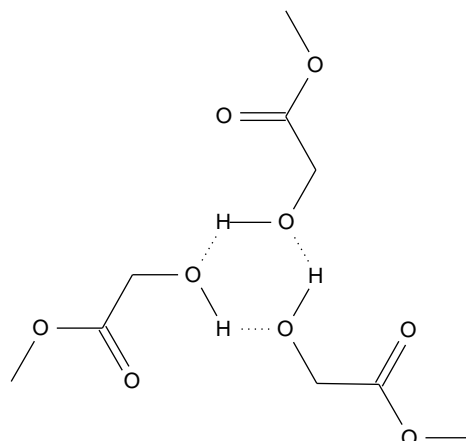


Abbildung 9.4: Schematische Darstellung der vermuteten Trimerstruktur von MGly

handelt sich um die zweidimensionale Projektion einer vermuteten schalenförmigen Struktur, die durch schwache, intermolekulare C–H \cdots O=C-Wasserstoffbrücken stabilisiert wird, wie es von Borho *et al.* [64] für das Trimer des Methylaktats postuliert wurde.

Die hohe Symmetrie wird nahegelegt, da im Raman- und im FTIR-Spektrum zusammen nur zwei Trimer-O–H-Streckschwingungsbanden zu finden sind, und die Bande im FTIR-Spektrum somit der zweifach entarteten E-symmetrischen, die im Raman-Spektrum der A-symmetrischen Schwingung entspräche. Ein zyklisches Trimer mit sesselförmiger Struktur sollte aufgrund des starken Symmetriebruchs durch die verhältnismäßig großen Seitengruppen eine Aufspaltung der entarteten E-Bande in zwei separate Banden zeigen, wie es beim *tert*-Butanol zu beobachten ist.

Die Davydov-Aufspaltung beträgt 58 cm^{-1} . Die Größe der Aufspaltung entspricht der in den Alkoholtrimeren mit lokaler pseudo-Symmetrie und gleicher Wasserstoffbrückenbindungstopologie beobachteten. Dies stützt die Zuordnung, zumal die O–H-Streckschwingungen fast vollständig von den übrigen Schwingungen entkoppelt sind und sich so bei gleicher Topologie eine ähnliche Aufspaltung ergeben sollte.

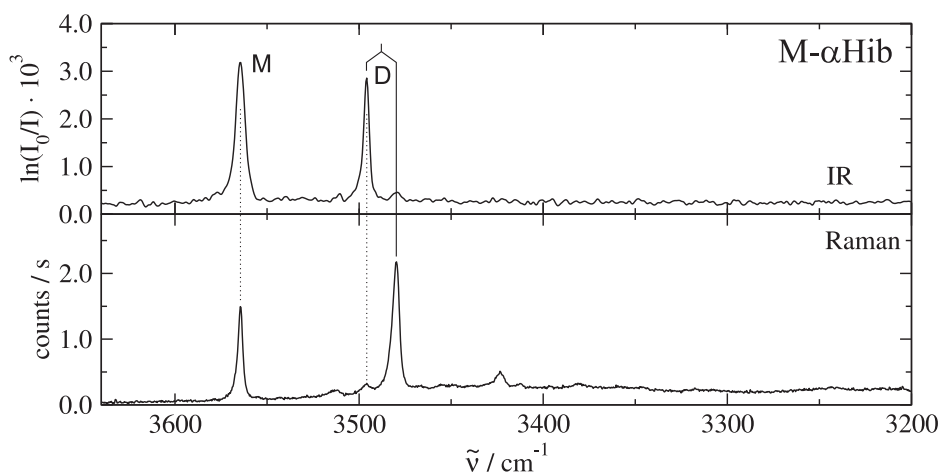


Abbildung 9.5: Methyl- α -Hydroxy-*iso*-Butyrat: Die obere Spur zeigt ein Filet-Jet-FTIR-Spektrum entnommen aus [65]. In der unteren Spur ist das entsprechende Raman-Expansionspektrum gezeigt.

9.2 Methyl- α -Hydroxy-*iso*-Butyrat

Substituiert man die beiden Wasserstoffatome des α -Kohlenstoffatoms des Methylglykolats durch Methylgruppen, erhält man den Methylester der α -Hydroxy-*iso*-Buttersäure (Methyl- α -Hydroxy-*iso*-Butyrat bzw. MaHib).

FTIR-Studien zeigen neben der O–H-Streckschwingungsbande des Monomers eine einzelne, intensive Bande, die dem Dimer zugeordnet werden konnte [65].

9.2.1 Experimentelle Ergebnisse

Das in Abbildung 9.5 gezeigte Raman-Expansionspektrum von Methyl- α -Hydroxy-*iso*-Butyrat wurde mit dem Acton SP-2500i, der PI Spec10:LN CCD-Kamera und dem Coherent Verdi V18 gemessen. Die MaHib-Konzentration der untersuchten Gas-mischung betrug etwa 0.35% in Helium ($T_{\text{Sättiger}} = 20^\circ\text{C}$, $p_{\text{Helium}} = 1.5$ bar, Dampfdruck von MaHib $p_{(\text{MaHib } 20^\circ\text{C})} = 3.6$ mbar). Es wurde bei einem Stagnationsdruck von $p_s = 1$ bar und einem Düsenabstand von $x_{\text{Düse}} = 1$ mm gemessen.

Tabelle 9.3: Vergleich der Bandenzentren der infrarot- und Raman-aktiven O–H-Streckschwingungen von Methyl- α -Hydroxy-*iso*-Butyrat. Die Zahlenwerte sind in cm^{-1} angegeben.

| Raman-Jet | Filet-Jet-FTIR [65] | Zuordnung |
|-----------|---------------------|-----------|
| 3565 | 3564 | Monomer |
| 3513 | | |
| 3497 | 3496 | Dimer |
| 3480 | 3479 | Dimer |
| 3423 | | |

9.2.2 Diskussion

Wie erwartet sind die Bandenpositionen der O–H-Streckschwingung des Monomers im Raman- und im FTIR-Spektrum in guter Übereinstimmung.

Die aus der Literatur bekannte, stark IR-aktive Dimerbande bei 3496 cm^{-1} findet sich im Ramanspektrum mit sehr geringer Intensität wieder. Die dominante Raman-Dimerbande bei 3480 cm^{-1} ist wiederum sehr schwach im FTIR-Spektrum zu erkennen. Wie beim Methylglykolat kann dadurch auf eine C_2 -Symmetrie des Dimers geschlossen werden. Die Davydov-Aufspaltung zwischen A- und B-symmetrischer O–H-Streckschwingung beträgt 16 cm^{-1} und entspricht damit der im Fall des Methylglykolats. Dies entspricht den Erwartungen, da die gleiche Wasserstoffbrückentopologie vermutet wird. Die O–H-Oszillatoren sind aufgrund ihrer hohen Schwingungsfrequenz fast vollständig von den übrigen Schwingungen entkoppelt und sollten somit von der H/CH₃-Substitution kaum beeinflusst werden, wenn diese nicht zu strukturellen Änderungen führt. Quantenmechanische Rechnungen auf B3LYP/6-311+G*-Niveau (C_2 -Symmetrie vorgegeben) sagen eine Davydov-Aufspaltung von 14 cm^{-1} voraus. Die auf diesem Niveau optimierte Dimerstruktur ist Abbildung 9.6 gezeigt.

Die Ramanbande bei 3423 cm^{-1} kann zur Zeit nicht eindeutig zugeordnet werden. Es ist unwahrscheinlich, dass sie zu einer O–H-Streckschwingung eines Trimers zuzuordnen ist. Die Filet-Jet-FTIR-Spektren [65] zeigen, dass beim MaHib die Tendenz zur Bildung größerer Cluster sehr gering ist. Da es sich um eine einzelne Bande handelt, würde dies im Falle eines Trimers der A- bzw. pseudo-A-symmetrischen Schwingung eines

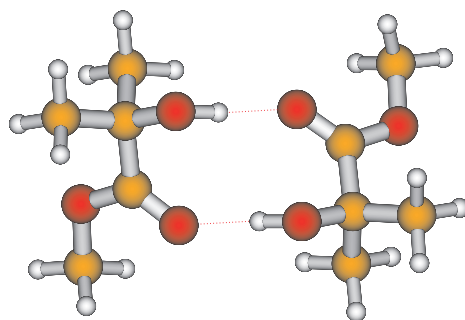


Abbildung 9.6: Auf MP2/6-311+G* optimierte Struktur des C₂-symmetrischen Dimers vom MaHib

zyklischen Aggregats zugeordnet werden. Die entsprechende B-symmetrische Schwingung sollte dann im FTIR-Spektrum eine intensive Bande etwa 60 cm^{-1} weiter blauverschoben liefern. Diese würde dann im Wellenzahlenbereich des Dimers liegen, was aufgrund der kooperativen Verstärkung zyklischer Wasserstoffbrücken nicht zu erwarten ist. Nichtzyklische Trimere müssten aufgrund nicht vorhandener Symmetrie und inäquivalenter O–H-Oszillatoren drei Streckschwingungsbanden sowohl im Raman- als auch im FTIR-Spektrum zeigen.

9.3 Methyllaktat

Die Substitution nur eines Wasserstoffatoms am α -Kohlenstoffatom des Methylglykolats führt zum Methyllaktat (MLac), dem Methylester der Milchsäure. Durch die asymmetrische Substitution wird dabei im Molekül ein Chiralitätszentrum eingeführt. Milchsäure und ihre Derivate sind wichtige Modellsysteme zur Untersuchung der Wasserstoffbrückendynamik und -topologie chiraler Moleküle mit sowohl Wasserstoffbrückendonor- als auch -Akzeptorfunktion.

Milchsäure selbst ist von großer technischer Bedeutung beispielsweise als Säuerungsmittel in der Lebensmittelindustrie, als antibakterieller Wirkstoff in Reinigungsmitteln oder als Zusatz für Kosmetika. Physiologisch entsteht sie unter anaeroben Bedingungen beim Abbau von Glucose aus dem Pyruvat (Milchsäuregärung). Im menschlichen Körper findet die Milchsäuregärung statt, wenn unter starker körperlicher Belastung die Sauerstoffzufuhr nicht mehr ausreichend ist, um den Energiebedarf aus dem aero-

ben Glucoseabbau (Citratzyklus) zu decken.

Methylaktat wurde schwingungsspektroskopisch in der flüssigen Phase [166–169], in Edelgasmatrizen [162, 170] und CCl_4 -Lösungen [171] untersucht. Quantenmechanische Studien zum Monomer wurden auf B3LYP- und MP2-Niveau durchgeführt [162]. In freien Überschallexpansionen wurde MLac mittels Filet-Jet-FTIR-Spektroskopie [64, 65, 172] und gröÙenselektiver, massendetektierter Absorptionsspektroskopie charakterisiert [66, 165]. Bei diesen Untersuchungen wurde eine ausgeprägte chirale Selbsterkennung bei der Aggregation beobachtet. Während in Spektren racemischen Methylaktats Dimere mit gemischter und gleicher Konfiguration zu etwa gleichen Anteilen, also statistischer Verteilung zu beobachten sind, zeigen sich bei den höheren Clustern bevorzugte Zusammensetzungen, deren Häufigkeiten weit über den statistischen Häufigkeiten liegen. Parallel zu den experimentellen Studien wurden Di-, Tri- und Tetramere quantenmechanisch untersucht [61, 65, 173, 174].

In weiteren Studien wurden gemischte Cluster in Koexpansionen von MLac mit anderen Wasserstoffbrückenbildnern FTIR-spektroskopisch [175] und mittels UV-IR-Doppelresonanzspektroskopie [59] untersucht.

9.3.1 Experimentelle Ergebnisse

Die in Abbildung 9.7 gezeigten Raman-Spektren wurden mit dem Acton SP-2500i Spektrographen, der PI Spec10:LN CCD-Kamera und dem Spectra Physics Millennia Pro 10s aufgezeichnet. Die Spektren wurden aus je zehn Messungen mit 600 s Integrationszeit gemittelt. Der Düsenabstand betrug $x_{\text{Düse}} = 1$ mm, der Stagnationsdruck im Reservoir $p_s = 1$ bar. Der Sättiger wurde auf eine Temperatur von $T_{\text{Sättiger}} = 18^\circ\text{C}$ temperiert. Der Heliumdruck im Sättiger bei geschlossenem Magnetventil betrug $p_{\text{Helium}} = 1.5$ bar. Dies entspricht einer Konzentration von 0.3% MLac in Helium. Den Raman-Expansionsspektren sind die entsprechenden Filet-Jet-FTIR-Spektren, entnommen aus [65], gegenübergestellt.

Die oberen Spuren von Abbildung 9.7 zeigen das Raman- und FTIR-Spektrum des enantiomerenreinen S-MLac, die beiden unteren Spuren die des racemischen MLac.

Die Bandenpositionen im O–H-Streckschwingungsbereich sind in Tabelle 9.4 aufgelistet.

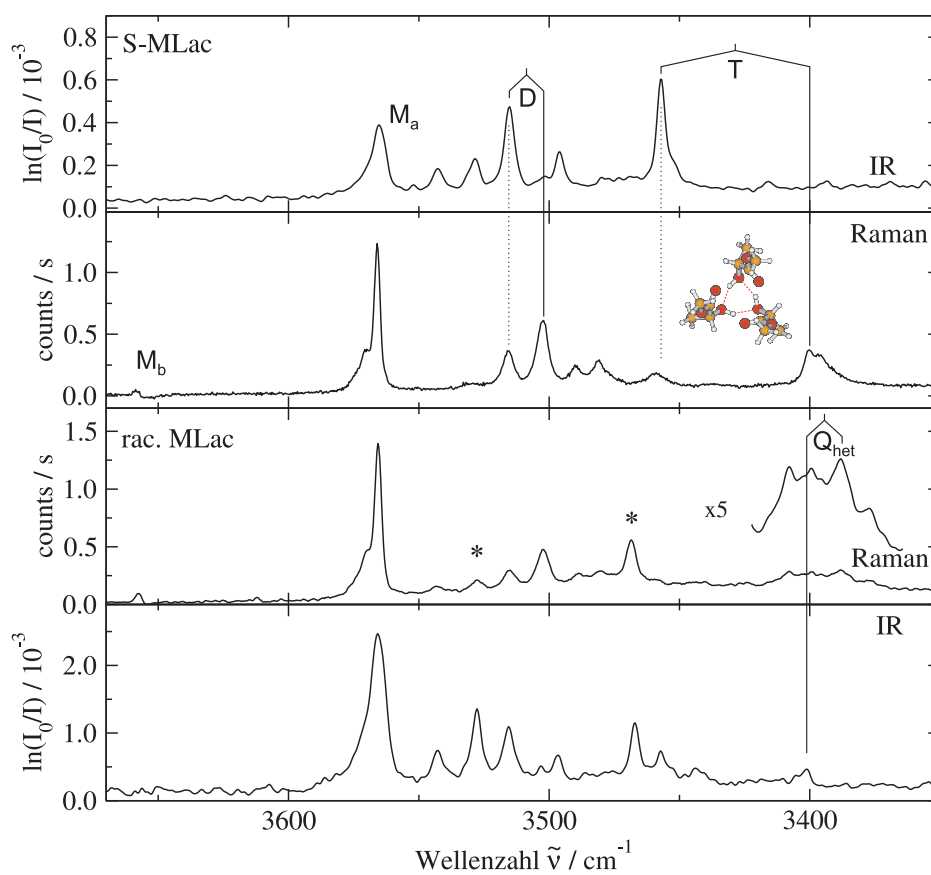


Abbildung 9.7: Methyllaktat: Die oberen Spuren zeigen eine Gegenüberstellung des Filet-Jet-FTIR-Spektrums [65] und des entsprechenden Raman-Expansionsspektrums [176] des enantiomerenreinen MLac. In den unteren Spuren sind die Spektren des Racemats abgebildet.

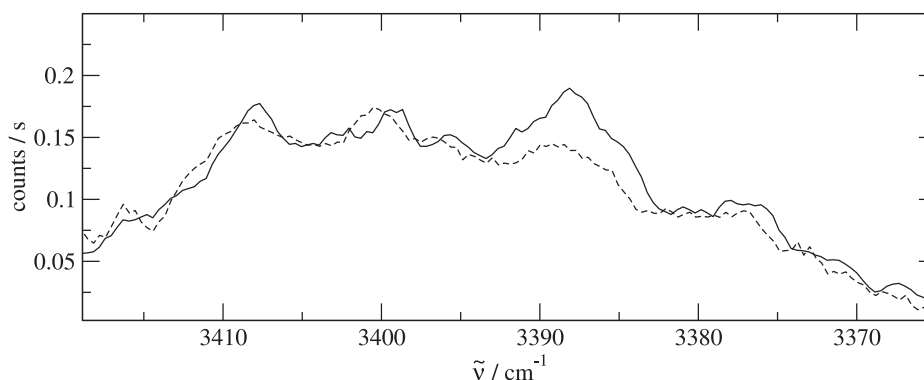


Abbildung 9.8: rac. MLac: Raman-Expansionsspektren, Tri- und Tetramerbanden im O–H-Streckschwingungsbereich, durchgezogene Line: $T_{\text{Sättiger}} = 18^\circ\text{C}$, gestrichelte Line: $T_{\text{Sättiger}} = 8^\circ\text{C}$

Um die Banden bestimmten Clustergrößen zuordnen zu können, wurde die Messung des racemischen MLac bei einer Sättigertemperatur von $T_{\text{Sättiger}} = 8^\circ\text{C}$ und somit geringerer Konzentration wiederholt. Die Spektren im Bereich der Tri- und Tetramerbanden der O–H-Streckschwingungen sind in Abbildung 9.8 skaliert auf gleiche Trimerbandenintensität aufgetragen.

9.3.2 Diskussion

Die Ramanspektren des racemischen und des enantiomerenreinen MLac zeigen zwei Banden, die eindeutig Monomeren zugeordnet werden können. Die intensive Bande bei 3566 cm^{-1} (Monomer M_a) wird der stabilsten Struktur mit einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zum Carbonyl-Sauerstoffatom zugeordnet. Die Bandenposition ist in guter Übereinstimmung mit den Filet-Jet-FTIR-Daten. Bei der Bande bei 3658 cm^{-1} (Monomer M_b) handelt es sich um das laut quantenmechanischen Rechnungen 5.7 kJ mol^{-1} weniger stabile Konformer [162], in dem eine Wasserstoffbrücke zu dem den Ester verbrückenden Sauerstoffatom ausgebildet ist. Aufgrund des verwendeten größeren Düsenabstands der FTIR-Messung und der damit verbundenen stärkeren Relaxation in den energetisch niedrigsten Zustand ist eine Bande des Monomers M_b im Filet-Jet-FTIR-Spektrum nicht zu erkennen. Der theoretische Wellenzahlunterschied der O–H-Streckschwingungen der Monomere wurde von Borba *et*

Tabelle 9.4: Vergleich der Bandenzentren der infrarot- und Raman-aktiven O–H-Streckschwingungen von racemischem (rac.) und enantiomerenreinem (en.) Methyllaktat. Alle Angaben sind in cm^{-1} . hom. und het. stehen für die Zuordnung zu homo- und heterochiralen Molekülaggagaten.

| Raman-Jet | | Filet-Jet-FTIR [65] | | Zuordnung |
|-----------|------|---------------------|------|---------------|
| rac. | en. | rac. | en. | |
| 3658 | 3658 | | | Monomer M_b |
| 3570 | 3570 | | | |
| 3566 | 3566 | 3565 | 3565 | Monomer M_a |
| 3543 | | 3543 | 3543 | Dimer hom. |
| | | | 3529 | Dimer hom. |
| 3528 | | 3527 | | Dimer het. |
| | | | 3512 | Trimer hom. |
| 3515 | 3515 | 3515 | 3515 | Dimer hom. |
| 3502 | 3502 | | | Dimer hom. |
| | | 3496 | 3496 | Dimer hom. |
| 3490 | 3489 | | | hom. |
| 3481 | 3481 | | | hom. |
| 3468 | | 3467 | | Dimer het. |
| 3458 | 3459 | 3457 | 3457 | Trimer hom. |
| | | 3443 | | Trimer het. |
| | | | 3416 | Tetramer hom. |
| 3408 | | | | Trimer het. |
| | | 3401 | | Tetramer het. |
| 3400 | 3399 | | | Trimer hom. |
| 3396 | 3396 | | | Trimer hom. |
| | | | 3393 | Tetramer hom. |
| 3387 | | | | Tetramer het. |
| 3377 | | | | Trimer het. |

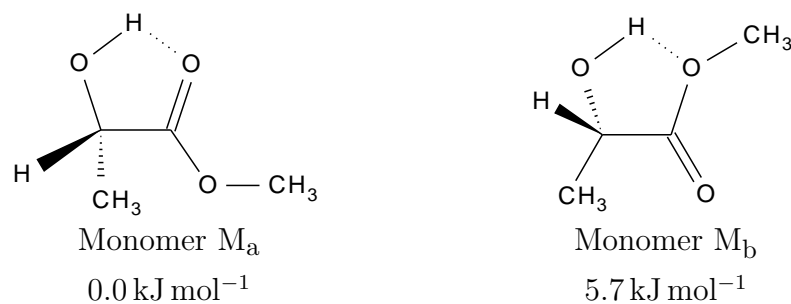


Abbildung 9.9: Darstellung der stabilsten Methyllaktat-Monomere. Die Strukturen und relativen Energien wurden auf MP2/6-31++G(d,p)-Niveau berechnet [162] (Schwingungsnulppunktsenergiekorrektur aus B3LYP/6-311++G(d,p)-Rechnungen übernommen)

al. [162] zu $\Delta\tilde{\nu} = 120 \text{ cm}^{-1}$ berechnet (B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau, skaliert mit 0.955). Beide Strukturen sind in Abbildung 9.9 gezeigt.

Die Schulter in der blauen Flanke der O–H-Streckschwingungsbande von Monomer M_a ist zur Zeit nicht eindeutig dem Monomer zuzuordnen, da die Banden der Gasphasenspektren eine große Breite aufweisen, die auf die intramolekulare Wasserstoffbrücke zurückzuführen ist. Vermutlich rührt die Schulter daher, dass teilweise niederfrequente Moden in den Monomeren angeregt sind, die Wasserstoffbrücke schwächen und somit die O–H-Streckschwingung zu höheren Wellenzahlen verschieben.

Im Spektrum des S-MLac finden sich zwei Banden (3514 cm^{-1} & 3502 cm^{-1}), die einem zyklischen, homochiralen Dimer zugeordnet werden können. Beide Banden finden sich auch im FTIR-Spektrum. Die gemessene Davydov-Aufspaltung von 12 cm^{-1} ist etwas geringer als die auf MP2/6-31+G*-Niveau berechnete von 16 cm^{-1} [65]. Der geringe Unterschied rechtfertigt jedoch die Zuordnung. Bei den zwei höherfrequenten Banden im FTIR-Spektrum bei 3543 cm^{-1} und 3529 cm^{-1} , die ebenfalls dem Dimer zugeordnet wurden, handelt es sich wahrscheinlich wie schon beim Methylglykolat um Franck-Condon-aktive Kombinationsbanden oder um Fermi-Resonanzen, da das Ramanpektrum keine weiteren Banden in diesem Bereich zeigt.

Die Spektren des racemischen MLac zeigen zwei weitere Dimerbanden, die den O–H-Streckschwingungen des heterochiralen Dimers zugeordnet werden (in Abbildung 9.7 mit * markiert). Beide Banden sind im Raman- und im FTIR-Spektrum deutlich zu beobachten. Es handelt sich um ein Dimer ohne ausgezeichnete Symmetrie, wie schon

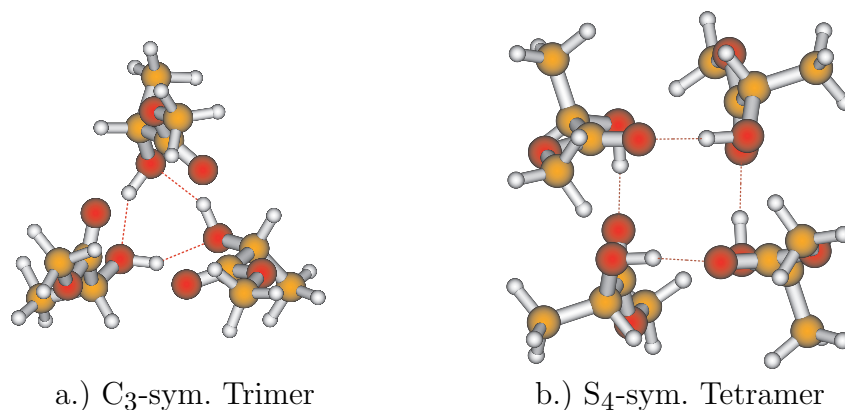


Abbildung 9.10: a): C₃-symmetrische Struktur des homochiralen Methyllaktat-Tetramers [65]. Die Struktur wurde auf B3LYP/6-31+G*-Niveau optimiert. b): S₄-symmetrische Struktur des heterochiralen Methyllaktat-Tetramers [61]. Die Struktur wurde auf RI-BP86/TZVP-Niveau optimiert.

in [65] diskutiert. Die beobachtete Aufspaltung zwischen den Banden ist hierbei keine durch Kopplung hervorgerufene Davydov-Aufspaltung, sondern durch ungekoppelte, nicht-äquivalente Oszillatoren zu erklären.

Das Filet-Jet-FTIR-Spektrum von S-MLac zeigt eine einzelne Trimerbande bei 3457 cm^{-1} , die sich auch im Ramanspektrum wiederfindet (3458 cm^{-1}). Diese wurde zur E-symmetrischen O–H-Streckschwingung eines C₃-symmetrischen, homochiralen Trimers zugeordnet, bei dem die Sauerstoffatome der O–H-Gruppen in einem gleichseitigen Dreieck angeordnet und über Wasserstoffbrücken verbunden sind. Die Struktur wird durch C–H···O=C-Wechselwirkungen stabilisiert. Die auf B3LYP/6-31+G*-Niveau berechnete Struktur [65] ist in Abbildung 9.10.a gezeigt. Die Bande der entsprechenden A-symmetrischen O–H-Streckschwingung findet sich im Ramanspektrum bei 3399 cm^{-1} . Die experimentell bestimmte Davydov-Aufspaltung beträgt somit 60 cm^{-1} . Die auf B3LYP/6-31+G*-Niveau berechnete [65] ist mit 50 cm^{-1} etwas geringer.

Beim Übergang zum racemischen MLac zeigen sich im Bereich von 3370 cm^{-1} bis 3420 cm^{-1} drei zusätzliche Banden. Der Vergleich der Spektren der ersten konzentrationsabhängigen Messungen zeigt, dass sich die Bande bei 3387 cm^{-1} nicht parallel zu den anderen entwickelt und stärker von der Konzentration abhängt (siehe Ab-

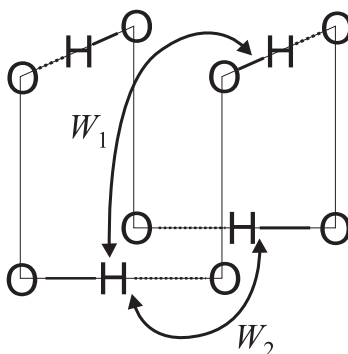


Abbildung 9.11: Schematische Darstellung der Wasserstoffbrückentopologie des heterochiralen MLac-Tetramers

bildung 9.8). Diese Bande wird daher der A-symmetrischen O–H-Streckschwingung des heterochiralen, S_4 -symmetrischen Tetramers (siehe Abbildung 9.10.b) zugeordnet. Die Position der entsprechenden Bande der E-symmetrischen Schwingung wurde im FTIR-Spektrum zu 3401 cm^{-1} bestimmt. Die Bande der B-symmetrischen Schwingung ist nicht erkennen.

Quantenmechanische Rechnungen auf RI-MP2/TZVP-Niveau sagen eine A/E-Aufspaltung von 20 cm^{-1} voraus [174]. Die gemessene ist mit 14 cm^{-1} etwas geringer. Die berechnete Aufspaltung zwischen B- und E-symmetrischer Schwingung beträgt geringfügig mehr als 1 cm^{-1} . Die Wellenzahl der B-symmetrischen Mode liegt dabei unter der der entarteten E-symmetrischen Mode. Für die Kopplungsmatrixelemente ergibt sich somit $W_1 = 4\text{ cm}^{-1}$ und $W_2 = 8\text{ cm}^{-1}$. Das bedeutet, dass die Kopplung der nächsten Nachbarn geringer ist als die von gegenüberliegenden Oszillatoren. Dies lässt sich durch die Struktur des Tetramers erklären. Im Monomer liegen zwischen Wasserstoffbrückendonator und -akzeptor vier kovalente, nicht-konjugierte Bindungen. Es ist daher nicht davon auszugehen, dass die Gesamtkopplung durch eine Kopplung über die Bindungen dominiert ist. Stark vereinfacht ist die Wasserstoffbrückentopologie in Abbildung 9.11 abgebildet. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Abstand benachbarter Oszillatoren größer ist, als der der gegenüberliegenden. Außerdem stehen benachbarte Oszillatoren nahezu senkrecht zueinander, während die gegenüberliegenden Oszillatoren parallel angeordnet sind. Beide Faktoren sprechen dafür, dass W_2 deutlich größer sein sollte als W_1 , wenn man für diese nur die Kopplung durch den Raum in Betracht

zieht (Excitonen-Kopplung).

Die Banden bei 3408 cm^{-1} und 3377 cm^{-1} werden, da sie nicht dem Tetramer zugeordnet werden können und nicht im Spektrum des enantiomerenreinen S-MLac auftreten, heterochiralen Trimeren zugeordnet.

10 Zusammenfassung und Ausblick

Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Raman-Jet-Spektrometer stellt als komplementäre schwingungsspektroskopische Methode eine ideale Ergänzung zu Absorptionstechniken dar [176]. Es wurden zum ersten Mal spontane Ramanspektren isolierter Aggregate kleiner organischer Moleküle ohne UV-Chromophor im Freistrahlaufgenommen. CO₂-Gasphasenspektren, gemessen mit dem McPherson Inc. Modell 2051 Monochromator, der vorderseitig zu belichtenden B-Grade Andor DV401-FI CCD-Kamera und dem Coherent Verdi V5 Laser, also der Konfiguration mit dem schlechtesten Signal/Rausch-Verhältnis, zeigen eine Nachweisempfindlichkeit von etwa 10¹³ Molekülen pro cm³. Mit den leihweise zur Verfügung gestellten Komponenten war das Verhältnis um mindestens eine Größenordnung besser, wurde aber nicht genau bestimmt, da die Optiken des Spektrometers aufgrund der kurzen Nutzungsdauer nicht optimal angepasst werden konnten. Die spektrale Bandbreite des Spektrometers ist bei geringen Wellenzahlen durch die Streustrahlung des Anregungslasers begrenzt. Banden bis hinunter zu 100 cm⁻¹ sind problemlos zu beobachten. Durch Verbesserung der Streulichtunterdrückung wird sich diese Grenze in Zukunft weiter nach unten verschieben lassen. Die obere Grenze des beobachtbaren Wellenzahlbereich wurde in dieser Arbeit nicht ermittelt. Bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm sollten bis zu Raman-Verschiebungen von 7500 cm⁻¹ keine nennenswerten Probleme auftreten. Ab dieser Photonenenergie ($\approx 850 - 900$ nm) nimmt die Quanteneffizienz der für den sichtbaren Bereich optimierten CCD-Kameras auf einen Wert unterhalb von 50% des Maximalwerts ab. Ab etwa 900 nm lässt auch die Effizienz der verwendeten Gitter (500 nm Blaze) deutlich nach.

Ein direkter Vergleich mit CARS-Techniken in Hinblick auf die Nachweisempfindlichkeit kann nicht angestellt werden, da Wasser das einzige System mit O–H···O-Wasserstoffbrücken ist, zu dem kohärente Expansions-Ramanspektren publiziert wur-

den, das Wasser ist [37]. Aufgrund der unterschiedlichen Expansionsbedingungen (CARS: Expansion in Ne, spont. Raman: Expansion in He) und den unterschiedlichen Teilchendichteabhängigkeiten der Intensitäten sind die relativen Intensitäten nur wenig vergleichbar.

Für viele der gemessenen Substanzen konnten die Davydov-Aufspaltungen der zyklischen Aggregate erstmals eindeutig bestimmt werden. Im Fall des Methanols wurde die Zuordnung der Bande der totalsymmetrischen O–H-Streckschwingung des zyklischen Trimers korrigiert. Die neue und wie das Ramanspektrum belegt eindeutige Zuordnung zeigt, dass quantenmechanische Rechnungen auf B3LYP- und MP2-Niveau bei entsprechendem Basissatz in der Lage sind, die Aufspaltungen gut zu beschreiben. In Tabelle 10.1 sind die im Laufe dieser Arbeit bestimmten Aufspaltungen der O–H-Streckschwingungsbanden der zyklischen wasserstoffbrückengebundenen Aggregate aufgelistet. Für Trimere mit lokal pseudo-symmetrischer Struktur ist die Aufspaltung zwischen der stärker Raman-aktiven Bande (pseudo-A-sym.) und dem Mittelwert der höherfrequenten, stärker IR-aktiven Banden (pseudo-E-sym.) angegeben.

Die in dieser Arbeit diskutierten zyklischen Alkoholtrimere zeigen eine gespannte Wasserstoffbrückentopologie, in der die Sauerstoffatome der O–H-Gruppen in einem gleichseitigen Dreieck angeordnet und über die Wasserstoffatome verbrückt sind. Diese Geometrie weist eine deutliche Ringspannung auf, da aus energetischen Gründen eine lineare Wasserstoffbrücke angestrebt wird. Der Winkel zwischen der O–H-Bindung und den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffatoms liegt jedoch in der Größenordnung des Tetraederwinkels und ist somit deutlich größer als der für eine lineare Wasserstoffbrücke ideale H–O···H-Winkel von 60° .

Für fast alle nicht halogenierten oder in O–H-Position deuterierten Alkohole beträgt die A/E-Aufspaltung einheitlich etwa 60 cm^{-1} und ein Kopplungsmatrixelement von $W \approx 15 - 20\text{ cm}^{-1}$. Dies ist nicht verwunderlich, da die O–H-Oszillatoren aufgrund der geringen Masse des Wasserstoffs und der damit verbundenen hohen Wellenzahl der Streckschwingung von den anderen Moden im Molekül nahezu vollständig entkoppelt sind. Bei gleicher Wasserstoffbindungstopologie sollten so auch die Kopplungsmatrixelemente übereinstimmen. In Tabelle 10.1 sind für $(\text{D}_2\text{O})_3$, $(\text{MeOD})_3$ und $(\text{TFE-OD})_3$ in Klammern die mit einem Faktor $\sqrt{2}$ skalierten Werte angegeben, um den Effekt der Deuterierung näherungsweise zu kompensieren. Die harmonisch berechneten Schwin-

Tabelle 10.1: Zusammenfassung der im Laufe dieser Arbeit bestimmten Davydov-Aufspaltungen der O–H-Streckschwingungsbanden zyklischer Aggregate und Kopplungsmatrixelemente. In runden Klammer sind die mit $\sqrt{2}$ skalierten Werte der Aufspaltung der O-deutერიerten Aggregate angegeben.

| Aggregat | Symmetrien | Aufspaltung | Kopplungselement: W_1 [W_2] |
|---------------------------------|--------------------------------|-------------|-----------------------------------|
| eine Bindung im Molekülgerüst | | | |
| (H ₂ O) ₃ | A-E | 45 | 15 |
| (D ₂ O) ₃ | A-E | 30 (42) | 10 (14) |
| (MeOH) ₃ | A-E | 58 | 19 bzw. 21 [17] |
| (MeOD) ₃ | A-E | 38 (53) | 13 (18) bzw. 14 [11] (20 [16]) |
| (EtOH) ₃ | A-E | 62 | 21 |
| (<i>i</i> -ProOH) ₃ | A-E | 62 | 21 |
| (1-ProOH) ₃ | A-E | 61 | 20 |
| (<i>t</i> -BuOH) ₃ | A-E | 71 | 34 [5] |
| (TFE) ₃ | A-E | 82 | 34 [11] |
| (TFE-OD) ₃ | A-E | 53 (75) | 23 [7] (32 [10]) |
| (MGly) ₃ | A-E | 586 | 19 |
| hom (MLac) ₃ | A-B | 60 | 20 |
| zwei Bindungen im Molekülgerüst | | | |
| (H ₂ O) ₄ | A-E | 60 | |
| (D ₂ O) ₄ | A-E | 30 (?) | |
| (MeOH) ₄ | A-E | 81 | 30 [11] |
| (MeOH) ₄ | E-B | 37 | |
| (MeOD) ₄ | A-E | 53 (75) | 23 [3] (33 [4]) |
| (MeOD) ₄ | E-B | 40 (56) | |
| vier Bindungen im Molekülgerüst | | | |
| (Acetoxim) ₂ | A _g -B _u | 63 | 32 |
| (Acetaldoxim) ₂ | A _g -B _u | 56 | 28 |
| vier Bindungen im Molekülgerüst | | | |
| (MGly) ₂ | A-B | 16 | 8 |
| (MaHib) ₂ | A-B | 16 | 8 |
| hom (MLac) ₂ | A-B | 12 | 6 |
| het (MLac) ₄ | A-E | 14 | 4 [8] |

gungswellenzahlen der Tri- und Tetramerbanden von Methanol und Methanol-OD unterscheiden sich um einen Faktor von etwa $\sqrt{1.88}$, die reduzierte Masse der berechneten Normalmoden steigt bei Deuterierung um einen Faktor von ≈ 2.2 . Unter Annahme lokaler O–H-Oszillatoren erhält man einen Faktor von 1.89 für die Änderung der reduzierten Masse. Die Skalierung mit $\sqrt{2}$ ist somit gerechtfertigt. Trotz der stark vereinfachten Betrachtungsweise erhält man so eine recht gute Übereinstimmung mit den Aufspaltungen und Kopplungselementen der nicht-deuterierten Aggregate. Für die Methanoltrimere (MeOH und MeOD) wurde die Analyse der Kopplungsmatrixelemente unter Annahme einer einheitlichen (symmetrische Struktur) und zweier unterschiedlicher Matrixelemente (zyklisch-verzerrte Struktur) durchgeführt. Die geringen Unterschiede zwischen W_1 und W_2 rechtfertigen, die Systeme als pseudo-symmetrische Trimere zu behandeln.

Das Wassertrimer zeigt eine deutlich geringere Aufspaltung als 60 cm^{-1} . Dieser Umstand ist neben thermischen Anregungseffekten wohl darauf zurückzuführen, dass die beiden O–H-Oszillatoren im H_2O -Molekül gekoppelt sind. Beim Trimer des *tert*-Butanol ist aufgrund der großen *tert*-Butylgruppe die pseudo-Symmetrie so weit gebrochen, dass es nicht mehr gerechtfertigt ist, von A- und E-symmetrischen Banden zu sprechen. Die Aufspaltung zwischen den beiden stärker IR-aktiven Banden beträgt 40 cm^{-1} . Die Kopplungsmatrixelemente von $W_1 = 34\text{ cm}^{-1}$ und $W_2 = 5\text{ cm}^{-1}$ deuten auf eine offenkettige Struktur hin. Gleiches gilt für die Trimere von TFE und TFE-OD. Das ungespannte, S_4 -symmetrische Methanoltetramere zeigt ein deutlich größeres Kopplungsmatrixelement W_1 als das Methanoltrimer. Dies ist wahrscheinlich auf die Abnahme der Ringspannung zurückzuführen. Wie zu erwarten ist, ist W_2 deutlich kleiner als W_1 . Für eine Kopplung durch den Raum ist die senkrechte Stellung der benachbarten Oszillatoren zwar ungeeignet, das verbrückende Molekülgerüst besteht jedoch aus lediglich einer kovalenten Bindung. Die Kopplung durch die Bindung sollte daher den dominanten Effekt darstellen.

Die A/E-Aufspaltung des MeOD-Tetramers lässt sich wie schon beim Trimer durch Skalierung mit dem Faktor $\sqrt{2}$ der Aufspaltung des MeOH-Tetramers angleichen. Bei der E/B-Aufspaltung ist dies nicht der Fall. Diese erscheint deutlich zu hoch. Die Bande der E-symmetrischen Streckschwingung ist im Ramanspektrum allerdings sehr breit und schwach. Vielleicht wurde hier das Bandenzentrum falsch bestimmt.

Die Davydov-Aufspaltungen der O–H-Streckschwingungsbanden der α -Hydroxymethylestercluster sind die kleinsten, die in dieser Arbeit bestimmt wurden. Hierbei ist eine dominante Kopplung durch den Raum anzunehmen, da sich vier Bindungen zwischen Donor und Akzeptor im Molekülgerüst befinden. Es ist über diese Distanz keine signifikante über die Bindungen vermittelte Kopplung zu erwarten. Das Kopplungsmatrixelement W liegt für die Dimere zwischen sechs und acht cm^{-1} . Für das heterochirale Tetramer konnte die A/E-Aufspaltung experimentell bestimmt werden. Quantenmechanische Rechnungen haben ergeben, dass die B-symmetrische Schwingung unterhalb der entarteten Mode mit E-Symmetrie liegt. Das entsprechende Kopplungsmatrixelement W_2 (Kopplung der gegenüberliegenden Oszillatoren) ist ungefähr doppelt so groß wie W_1 (Kopplung der nächsten Nachbarn). Dies bestätigt die These der durch den Raum vermittelten Kopplung. Das W_2 größer ist als W_1 , ist in der besonderen Struktur des MLac-Tetramers (siehe Abbildung 9.11) begründet.

Durch die Ramanspektren konnten weiterhin noch offene Fragen zur Wasserstoffbrückentopologie der Dimere geklärt werden.

Für die Davydov-Aufspaltung der O–H-Streckschwingungsbanden der Carbonsäuredimere können zur Zeit keinen genauen Werte angegeben werden, da die Banden durch Kopplungen mit Obertönen und Kombinationsbanden schwer zuzuordnen sind. Die gemessenen Spektren enthalten aber wichtige Informationen für die theoretische Modellierung des Spektrums mittels anharmonischer quantenmechanischer Rechnungen. Die Spektren der intermolekularen Schwingungen des Ameisensäuredimers und seiner symmetrischen H/D-Isotopomere konnten aufgrund der durch den H/D-Austausch bedingten Verschiebungen der Banden sowie quantenmechanischen Rechnungen eindeutig interpretiert werden.

In zukünftigen Untersuchungen kann durch die Modellierung zyklischer wasserstoffbrückengebundener Systeme mittels des Excitonen-Modells der jeweilige Einfluss der Kopplung der Dipole durch den Raum von der über die Bindungen vermittelten Kopplung unterschieden werden.

In dieser Arbeit wurde das Hauptaugenmerk auf den Einfluss der Wasserstoffbrücken auf die Wellenzahl der O–H-Streckschwingungen gelegt. Diese sind die empfindlichsten Sonden für die Wasserstoffbrückendynamik und -topologie, da sie die größten Verschiebungen aufweisen. Die Interpretation von Clusterbanden anderer funktioneller

Gruppen der an den Wasserstoffbrücken beteiligten Moleküle erweist sich bei Absorptionsspektren oft als schwierig. Die meist nur gering verschobenen Clusterbanden werden häufig durch die Rotationsstruktur der Monomerbanden überdeckt. Die aufgrund der Dominanz der Q-Zweige schmalen Monomerbanden ermöglichen im Ramanpektrum eine sehr viel bessere Differenzierung. Dies wurde in dieser Arbeit am Beispiel der C–O-Streckschwingung des Methanols gezeigt. Andere Moden, deren Bandenpositionen Aufschluss über die Wasserstoffbrückendynamik geben können sind beispielsweise die Streckschwingungen als Akzeptor fungierender Carbonylfunktionen (z.B. α -Hydroxymethylester) oder die C=N-Schwingung wie im Fall der Oxime. Außerdem lässt sich die Konformationsisomerie in Alkylketten im Fingerprint-Bereich um 1000 cm^{-1} (z.B. *n*-Alkoholmonomere) besonders gut charakterisieren. Die Raman-spektroskopie erweist sich auch in dieser Hinsicht als hervorragende Ergänzung zu den etablierten Absorptionmethoden.

Für die nähere Zukunft sind deutliche Verbesserungen am kompletten Aufbau des Spektrometers geplant. Die runde Expansionskammer wird durch eine größere, quaderförmige Kammer ersetzt, in der eine mittels motorisierter Bühnen in alle Raumrichtungen verschiebbare Düse Platz findet. Die achromatische Sammellinse wird durch ein hochwertiges Kameraobjektiv mit einem Öffnungsverhältnis von $f/1.2$ ersetzt. Dies ermöglicht eine deutlich höhere räumliche Auflösung und hat in ersten Testmessungen höhere Effizienz beim Sammeln der gestreuten Photonen gezeigt. Das Objektiv wird innerhalb der Expansionskammer positioniert und mittels motorisierter Aktuatoren justierbar sein. Weiterhin sollen ein leistungsstarker Laser mit einer Leistung von $\geq 15\text{ W}$, eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte CCD-Kamera mit großer aktiver Fläche (Princeton Instruments Spec10:400B/LN) und ein lichtstarker 500 mm Spektrograph mit $f/4$ zum Einsatz kommen. Rechnerisch ergibt sich so eine mögliche Steigerung des Signal/Rausch-Verhältnisses und somit der Nachweisempfindlichkeit von bis zu zwei Größenordnungen. Dies erlaubt unter anderem Messungen bei größeren Düsenabständen. Dort liegen zwar deutlich geringere Teilchendichten vor, aber es lassen sich so Spektren kälterer Molekülaggregate aufnehmen, die deutlich schmälere Banden erwarten lassen. Die ermöglicht eine präzisere Bestimmung der Bandenzentren und einen besseren Vergleich mit den FTIR- und IR-CRDLA-Spektren, bei denen aufgrund der Expansionsbedingungen oft deutlich kältere Aggregate vorliegen. Durch

eine geringere thermische Verbreiterung werden Tunnelaufspaltungen sehr viel genauer einzugrenzen oder sogar direkt zu bestimmen sein.

A AndorBasic Skripte

A.1 Messprogramm für Jetmessungen

Jet_Messprogramm.pgm:

```
rem Speicherpfadangabe
```

```
path$="f:\"
```

```
rem Eingabe
```

```
input("Temperatur Kamera", T)
```

```
input("Anzahl der Scans", N)
```

```
input("Exposure Time", ExT)
```

```
input("Kühlung abschalten (ja/nein)", M$)
```

```
input("Speichern unter:", Name$)
```

```
text$="Zielordner anlegen (in "+path$+" ) und Namen eingeben:"
```

```
input(text$, NameFold$)
```

```
Folder$=path$+NameFold$
```

```
Name$=Folder$+"\ "+Name$
```

```
rem Temperaturkorrektur, Diskrepanz zwischen set- und getTemperatur
```

```
Temp=-0.00002*T*T*T-0.0004*T*T+0.9989*T+0.3987
```

```
rem Kühlung
```

```
cooler(1)
```

```
SetTemperature(T)
```

```
while GetTemperature() > Temp+3
```

```
    delay(4000)
```



```
wend
while GetTemperature() < Temp-3
    delay(4000)
wend

rem Messung

SetAcquisitionMode(1)
SetReadoutMode(0)
SetDataType(1)
SetExposureTime(ExT)
create(#3001,"Probe",1024)
create(#3002,"Hintergrund",1024)
create(#3003,"Spektrum",1024)
key("Laser einschalten und Taste drücken")
for i=1 to N
    count=count+1
    print("Scan Nummer " ; i)

    rem Referenz

    run()
    NameRaw$=Name$+"_Back"+i
    NameRawSif$=NameRaw$+".sif"
    NameRawAsc$=NameRaw$+".asc"
    Save(#0,NameRawSif$)
    SaveAsciiXY(#0,NameRawAsc$,2)
    #3002=#3002+#0
    closewindow(#1)

    rem Probenspektrum

    auxout (1,1)
    run()

    NameRaw$=Name$+"_Probe"+i
    NameRawSif$=NameRaw$+".sif"
    NameRawAsc$=NameRaw$+".asc"
    Save(#0,NameRawSif$)
```

```
SaveAsciiXY(#0,NameRawAsc$,2)
#3001=#3001+#0
#3003=(#3001-#3002)/i
auxout (1,0)
closewindow(#1)

next

NameSpek$=Name$+N
NameSpek$=NameSpek$+"Scans"
NameSpekSif$=NameSpek$+".sif"
NameSpekAsc$=NameSpek$+".asc"
save(#3003, NameSpekSif$)
SaveAsciiXY(#3003,NameSpekAsc$,2)

rem Abschalten Kühlung

if (len( M$ ) < 4) then
    T = 20
    SetTemperature(T)
    while GetTemperature() > T+0.4
        delay(1000)
    wend
    while GetTemperature() < T-0.4
        delay(1000)
    wend
    cooler (0)
endif
```

A.2 Messprogramm für Gasphasenmessungen

Gas_Messprogramm.pgm:

```
rem Speicherpfadangabe
path$="f:\\"

rem Eingabe
input("Temperatur Kamera", T)
```

```
input("Anzahl der Scans", N)
input("Exposure Time", ExT)
input("Kühlung abschalten (ja/nein)", M$)
input("Speichern unter:", Name$)
ordner$="Zielordner anlegen (in "+path$+" ) und Namen eingeben:"
input(ordner$ , NameFold$)

Name$=path$+NameFold$+"\ "+Name$

rem Temperaturkorrektur

Temp=-0.00002*T*T*T-0.0004*T*T+0.9989*T+0.3987

rem Kühlung

cooler(1)
SetTemperature(T)
while GetTemperature() > Temp+2
    delay(4000)
wend
while GetTemperature() < Temp-2
    delay(4000)
wend

rem Messung

SetAcquisitionMode(1)
SetReadoutMode(0)
SetDataType(1)
SetExposureTime(ExT)
create(#6001,"Probe",1024)
create(#6002,"Hintergrund",1024)
create(#6003,"Spektrum",1024)
key("Laser einschalten und Taste drücken")
delay(1)

for i=1 to N
    rem Probenspektrum
```

```
run ()
NameRaw$=Name$+"_Probe"+i
NameRawSif$=NameRaw$+".sif"
NameRawAsc$=NameRaw$+".asc"
Save(#0,NameRawSif$)
SaveAsciiXY(#0,NameRawAsc$,2)
#6001=#6001+#0
closewindow(#1)

next
key("Kammer evakuieren und Taste drücken.")
delay(1)

for i=1 to N

    rem Referenz
    run ()
    NameRaw$=Name$+"_Back"+i
    NameRawSif$=NameRaw$+".sif"
    NameRawAsc$=NameRaw$+".asc"
    Save(#0,NameRawSif$)
    SaveAsciiXY(#0,NameRawAsc$,2)
    #6002=#6002+#0
    closewindow(#1)

next

#6003=(#6001-#6002)/N

NameCos$=Name$+"_ "+N
NameCos$=NameCos$+" Scans"
NameCosSif$=NameCos$+".sif"
NameCosAsc$=NameCos$+".asc"
save(#6003, NameCosSif$)
SaveAsciiXY(#6003,NameCosAsc$,2)

rem Abschalten Kühlung
```

```
if (len( M$ ) < 4) then
  T = 20
  SetTemperature(T)
  while GetTemperature() > T+0.4
    delay(1000)
  wend
  while GetTemperature() < T-0.4
    delay(1000)
  wend
  cooler (0)
endif
```

B Literaturverzeichnis

- [1] Q. Wang and S. Hammes-Schiffer. Hybrid quantum/classical path integral approach for simulation of hydrogen transfer reactions in enzymes. *J. Chem. Phys.*, 125:184102, 2006.
- [2] B. J. Bahnson, T. D. Colby, J. K. Chin, B. M. Goldstein, and J. P. Klinman. A link between protein structure and enzyme catalyzed hydrogen tunneling. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 94:12797–12802, 1997.
- [3] A. Kohen and J. P. Klinman. Hydrogen tunneling in biology. *Chem. Biol.*, 6:R191–R198, 1999.
- [4] M. V. Vener and J. Sauer. Vibrational spectra of the methanol tetramer in the OH stretch region. Two cyclic isomers and concerted proton tunneling. *J. Chem. Phys.*, 114:2623–2628, 2001.
- [5] F. Madeja and M. Havenith. High resolution spectroscopy of carboxylic acid in the gas phase: Observation of proton transfer in $(\text{DCOOH})_2$. *J. Chem. Phys.*, 117(15):7162–7168, 2002.
- [6] C. Emmeluth, V. Dyczmons, and M. A. Suhm. Tuning the hydrogen bond donor / acceptor isomerism in jet-cooled mixed dimers of aliphatic alcohols. *J. Phys. Chem. A*, 110:2906–2915, 2006.
- [7] T. Häber, U. Schmitt, C. Emmeluth, and M. A. Suhm. Ragout-jet FTIR spectroscopy of cluster isomerism and cluster dynamics: from carboxylic acid dimers to N_2O nanoparticles. *Faraday Discuss.*, 118:331–359, 2001. +contributions to the discussion on pp 53, 119, 174-175, 179-180, 304-309, 361-363, 367-370.

- [8] T. Häber, U. Schmitt, and M. A. Suhm. FTIR-spectroscopy of molecular clusters in pulsed supersonic slit-jet expansions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1:5573–5582, 1999.
- [9] R. W. Larsen and M. A. Suhm. Cooperative organic hydrogen bonds: The librational modes of cyclic methanol clusters. *J. Chem. Phys.*, 125:154314, 2006.
- [10] C. Cezard, C. A. Rice, and M. A. Suhm. OH-Stretching Red Shifts in Bulky Hydrogen-Bonded Alcohols: Jet Spectroscopy and Modeling. *J. Phys. Chem. A*, 110:9839–9848, 2006.
- [11] F. Ito and T. Nakanaga. A jet-cooled infrared spectrum of the formic acid dimer by cavity ring-down spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 318:571–577, 2000.
- [12] F. Ito and T. Nakanaga. Jet-cooled infrared spectra of the formic acid dimer by cavity ring-down spectroscopy: observation of the O-H stretching region. *Chem. Phys.*, 277:163–169, 2002.
- [13] J. B. Paul, R. A. Provencal, C. Chapo, A. Patterson, and R. J. Saykally. Infrared cavity ringdown spectroscopy of water clusters: O-D stretching band. *J. Chem. Phys.*, 109(23):10201–10206, 1998.
- [14] R. A. Provencal, J. B. Paul, K. Roth, C. Chapo, R. N. Casaes, R. J. Saykally, G. S. Tschumper, and H. F. Schaefer III. Infrared cavity ringdown spectroscopy of methanol clusters: Single donor hydrogen bonding. *J. Chem. Phys.*, 110:4258–4267, 1999.
- [15] I. F. Silvera and F. Tommasini. Intracavity Raman Scattering from Molecular Beams: Direct Determination of Local Properties in an Expanding Jet Beam. *Phys. Rev. Lett.*, 37(3):136–140, 1976.
- [16] T. S. Zwier. The infrared spectroscopy of hydrogen-bonded clusters: Chains, cycles, cubes, and three-dimensional networks. In J. M. Bowman and Z. Bačić, editors, *Molecular Clusters*, Advances in Molecular Vibrations and Collision Dynamics, Vol. III, pages 249–280. JAI Press, London, 1998.

- [17] K. Buchhold, B. Reimann, S. Djafari, H.-D. Barth, B. Brutschy, P. Tarakeshwar, and K. S. Kim. Fluorobenzene and p-difluorobenzene microsolvated by methanol: An infrared spectroscopic and ab initio theoretical investigation. *J. Chem. Phys.*, 112:1844–1858, 2000.
- [18] C. Plützer, I. Hünig, and K. Kleinermanns. Pairing of the nucleobase adenine studied by IR-UV double-resonance spectroscopy and ab initio calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5:1158–1163, 2003.
- [19] Y. J. Hu, H. B. Fu, and E. R. Bernstein. Infrared plus vacuum ultraviolet spectroscopy of neutral and ionic methanol monomers and clusters: New experimental results. *J. Chem. Phys.*, 125:154306, 2006.
- [20] Y. J. Hu, H. B. Fu, and E. R. Bernstein. Infrared plus vacuum ultraviolet spectroscopy of neutral and ionic ethanol monomers and clusters. *J. Chem. Phys.*, 125:154305, 2006.
- [21] Y. J. Hu, H. B. Fu, and E. R. Bernstein. IR plus vacuum ultraviolet spectroscopy of neutral and ionic organic acid molecules and clusters: Propanoic acid. *J. Chem. Phys.*, 125:184308, 2006.
- [22] Y. J. Hu, H. B. Fu, and E. R. Bernstein. IR plus vacuum ultraviolet spectroscopy of neutral and ionic organic acid molecules and clusters: Acetic acid. *J. Chem. Phys.*, 125:184309, 2006.
- [23] K. Giese, M. Petkovic, H. Naundorf, and O. Kühn. Multidimensional quantum dynamics and infrared spectroscopy of hydrogen bonds. *Phys. Rep.*, 430:211–276, 2006.
- [24] J. J. Loparo, S. T. Roberts, and A. Tokmakoff. Multidimensional infrared spectroscopy of water. I. Vibrational dynamics in two-dimensional IR line shapes. *J. Chem. Phys.*, 125:194521, 2006.
- [25] J. J. Loparo, S. T. Roberts, and A. Tokmakoff. Multidimensional infrared spectroscopy of water. II. Hydrogen bond switching dynamics. *J. Chem. Phys.*, 125:194522, 2006.

- [26] T. Hayashi and S. Mukamel. Correlated hydrogen bonding fluctuations and vibrational cross peaks in N-methyl acetamide: Simulation based on a complete electrostatic density functional theory map. *J. Chem. Phys.*, 125:194510, 2006.
- [27] K. Heyne, N. Huse, J. Dreyer, E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser, and S. Mukamel. Coherent low-frequency motions of hydrogen bonded acetic acid dimers in the liquid phase. *J. Chem. Phys.*, 121:902–913, 2004.
- [28] R. Yamamoto, T. Ebata, and N. Mikami. Stimulated Raman spectroscopic study on intermolecular vibrations of size-selected benzonitrile clusters. *Eur. Phys. J. D*, 20:403–408, 2002.
- [29] S. Ishikawa, T. Ebata, H. Ishikawa, T. Inoue, and N. Mikami. Hole-Burning and Stimulated Raman-UV Double Resonance Spectroscopies of Jet-Cooled Toluene Dimer. *J. Chem. Phys.*, 100(25):10531–10535, 1996.
- [30] S. Ishikawa, T. Ebata, and N. Mikami. Structures and the vibrational relaxations of size-selected benzonitrile-(H₂O)_{n=1–3} and -(CH₃OH)_{n=1–3} clusters studied by fluorescence detected Raman and infrared spectroscopies. *J. Chem. Phys.*, 110(19):9504–9515, 1999.
- [31] K. Tabayashi, K. Yamamoto, O. Takahashi, Y. Tamenori, J. R. Harries, T. Gejo, M. Iseda, T. Tamura, K. H. I. H. Suzuki, S. ichi Nagaoka, and T. Ibuki. Inner-shell excitation spectroscopy and fragmentation of small hydrogen-bonded clusters of formic acid after core excitations at the oxygen *K* edge. *J. Chem. Phys.*, 125:194307, 2006.
- [32] G. V. Hartland, B. F. Henson, V. A. Venturo, and P. M. Felker. Ionization-Loss Stimulated Raman Spectroscopy of Jet-Cooled Hydrogen-Bonded Complexes Containing Phenols. *J. Phys. Chem.*, 96:1164–1173, 1992.
- [33] B. F. Henson, G. V. Hartland, V. A. Venturo, and P. M. Felker. Raman-vibronic double-resonance spectroscopy of benzene dimer isotopomers. *J. Chem. Phys.*, 97:2189–2208, 1992.

- [34] P. M. Felker, P. M. Maxton, and M. W. Schaeffer. Nonlinear Raman Studies of Weakly Bound Complexes and Clusters in Molecular Beams. *Chem. Rev.*, 94:1787–1805, 1994.
- [35] M. W. Schaeffer, W. Kim, P. M. Maxton, J. Romascan, and P. M. Felker. Raman spectroscopy of naphthalene clusters. Evidence for a symmetrical trimer and an unsymmetrical tetramer. *Chem. Phys. Lett.*, 242:632–638, 1995.
- [36] W. Bronner, P. Oesterlin, and M. Schellhorn. Ion-Dip Raman Spectroscopy: A Method to Measure Raman Spectra at 4×10^{-9} bar. *Appl. Phys. B*, 34:11–15, 1984.
- [37] S. Wuelfert, D. Herren, and S. Leutwyler. Supersonic jet CARS spectra of small water clusters. *J. Chem. Phys.*, 86(6):3751–3753, 1987.
- [38] A. Furlan, S. Wülfert, and S. Leutwyler. CARS spectra of the HCl dimer in supersonic jets. *Chem. Phys. Lett.*, 153(4):291–295, 1988.
- [39] P. Huber-Wälchli and J. W. Nibler. CARS spectroscopy of molecules in supersonic free jets. *J. Chem. Phys.*, 76(1):273–284, 1982.
- [40] G. A. Pubanz, M. Maroncelli, and J. W. Nibler. CARS spectra of van der Waals complexes: The structure of the CO₂ dimer. *Chem. Phys. Lett.*, 120(3):313–317, 1985.
- [41] R. D. Beck, M. F. Hineman, and J. W. Nibler. Stimulated Raman probing of supercooling and phase transitions in large N₂ clusters formed in free jet expansions. *J. Chem. Phys.*, 92(12):7068–7078, 1990.
- [42] B. Maté, G. Tejada, and S. Montero. Raman spectroscopy of supersonic jets of CO₂: Density, condensation and translational, rotational, and vibrational temperatures. *J. Chem. Phys.*, 108(7):2676–2685, 1998.
- [43] A. Ramos, G. Tejada, J. M. Fernández, and S. Montero. Rotational-translational state-to-state collisional rate constants of N₂ at low temperature ($3 < T < 16$ K). *Phys. Rev. A*, 66(022702):022702–1–022702–5, 2002.

- [44] B. Maté, F. T. A. Ramos, G. Tejeda, J. M. Fernández, and S. Montero. Experimental and theoretical determination of rotational-translational state-to-state collisional rate constants of N₂:He collisions at low temperature ($3 < T < 20\text{K}$). *J. Chem. Phys.*, 118(10):4477–4486, 2003.
- [45] I. A. Graur, T. Elizarova, A. Ramos, G. Tejeda, J. M. Fernández, and S. Montero. A study of shock waves in expanding flows on the basis of spectroscopic experiments and quasi-gasdynamic equations. *J. Fluid Mech.*, 504:239–270, 2004.
- [46] S. Montero, B. Maté, G. Tejeda, J. M. Fernández, and A. Ramos. *Atomic and Molecular Beams. The state of the art 2000*, chapter Raman studies of free jet expansion (diagnostics and mapping). Springer-Verlag, 2000.
- [47] G. Tejeda, J. M. Fernández-Sánchez, and S. Montero. High-Performance Dual Raman Spectrometer. *Appl. Spectrosc.*, 51:265–276, 1997.
- [48] R. H. Page, J. G. Frey, Y. R. Shen, and Y. T. Lee. Infrared predissociation spectra of water dimer in a supersonic molecular beam. *Chem. Phys. Lett.*, 106:373–376, 1984.
- [49] U. Buck and F. Huisken. Infrared spectroscopy of size-selected water and methanol clusters. *Chem. Rev.*, 100:3863–3890, 2000.
- [50] D. F. Coker, R. E. Miller, and R. O. Watts. The infrared predissociation spectra of water clusters. *J. Chem. Phys.*, 82:3554–3562, 1985.
- [51] J. P. Devlin, M. Fárník, M. A. Suhm, N. Uras, and V. Buch. Comparative FTIR spectroscopy of HX adsorbed on solid water: Ragout-jet water clusters vs. ice nanocrystal arrays. *J. Phys. Chem. A*, 109:955–958, 2005.
- [52] D. Nesbitt, T. Häber, and M. A. Suhm. General discussion. *Faraday Discuss.*, 118:295–314, 2001.
- [53] J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt and F. B. van Duijneveldt. Ab initio calculations on the geometry and OH frequency shift of cyclic water trimer. *Chem. Phys.*, 175:271–281, 1993.

- [54] R. Knochenmuss and S. Leutwyler. Structures and vibrational spectra of water clusters in the self-consistent-field approximation. *J. Chem. Phys.*, 96(7):5233–5244, 1992.
- [55] S. Schlücker, R. K. Singh, B. P. Asthana, J. Popp, and W. Kiefer. Hydrogen-bonded pyridine-water complexes studied by density functional theory and Raman spectroscopy. *J. Phys. Chem. A*, 105:9983–9989, 2001.
- [56] T. Scharge, T. Häber, and M. A. Suhm. Quantitative chirality synchronization in trifluoroethanol dimers. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 40:4664–4667, 2006.
- [57] M. V. Vener, O. Kühn, and J. M. Bowman. Vibrational spectrum of the formic acid dimer in the OH stretch region. A model 3D study. *Chem. Phys. Lett.*, 349:562–570, 2001.
- [58] D. Luckhaus, M. Quack, and M. Willeke. Coupling across bonds: Ab Initio calculations for the anharmonic vibrational resonance dynamics of the coupled OH and CH chromophores in trans formic acid HCOOH. *Z. Phys. Chem.*, 214:1087–1114, 2000.
- [59] K. L. Barbu-Debus, F. Lahmani, A. Zehnacker-Rentien, N. Guchhait, S. S. Panja, and T. Chakraborty. Fluorescence spectroscopy of jet-cooled chiral (\pm)-indan-1-ol and its cluster with (\pm)-methyl- and ethyl-lactate. *J. Chem. Phys.*, 125:174305, 2006.
- [60] N. Seurre, J. Sepioł, K. Le Barbu-Debus, F. Lahmani, and A. Zehnacker-Rentien. The role of chirality in the competition between inter and intramolecular hydrogen bonds: jet-cooled van der Waals complexes of (\pm)-2-naphthyl-1-ethanol with (\pm)-1-amino-2-propanol and (\pm)-2-amino-1-butanol. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6:2867–2877, 2004.
- [61] T. B. Adler, N. Borho, M. Reiher, and M. A. Suhm. Chirality-Induced Switch in Hydrogen-Bond Topology: Tetrameric Methyl Lactate Clusters in the Gas Phase. *Angew. Chem.*, 45:3440–3445, 2006.
- [62] N. Borho, T. Häber, and M. A. Suhm. Chiral self-recognition in the gas phase: The case of glycidol dimers. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3:1945–1948, 2001.

- [63] N. Borho and M. A. Suhm. Glycidol dimer: Anatomy of a molecular handshake. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4:2721–2732, 2002.
- [64] N. Borho and M. A. Suhm. Self-organization of lactates in the gas phase. *Org. Biomol. Chem.*, 1:4351–4358, 2003.
- [65] N. Borho. *Chirale Erkennung in Molekülclustern: Maßgeschneiderte Aggregation von α -Hydroxyestern*. Dissertation, Georg-August-Universität zu Göttingen, 2004.
- [66] M. Fárník, M. Weimann, C. Steinbach, U. Buck, N. Borho, T. B. Adler, and M. A. Suhm. Size-selected methyl lactate clusters: fragmentation and spectroscopic fingerprints of chiral recognition. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8:1148–1158, 2006.
- [67] R. Beck and J. W. Nibler. Vibrational Raman spectra of micro-droplets and micro-crystals of nitrogen formed in free jet expansions. *Chem. Phys. Lett.*, 148:271–275, 1988.
- [68] R. H. Taylor, J. Borysow, and J. W. Keto. Raman-induced Kerr Effect spectroscopy of rare gas dimers and molecular ions. *AIP Conference Proceedings*, 191(1):478–480, 1989.
- [69] P. S. Bhatia, J. P. Holder, and J. W. Keto. Highly sensitive optically heterodyned, Raman-induced Kerr-effect spectrometer using pulsed lasers. *J. Opt. Soc. Am. B*, 14(2):263–270, 1997.
- [70] P. Esherick and A. Owyong. Ionization-detected stimulated Raman Spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 103(3):235–240, 1983.
- [71] G. V. Hartland, B. F. Henson, L. L. Connell, T. C. Corcoran, and P. M. Felker. Methods for the high-resolution Raman spectroscopy of seeded molecular beams: interferometry applied to ionization-detected stimulated Raman spectroscopy. *J. Phys. Chem.*, 92(24):6877–6880, 1988.

- [72] Y. Matsuda, T. Ebata, and N. Mikami. Vibrational spectroscopy of 2-pyridone and its clusters in supersonic jets: Structures of the clusters as revealed by characteristic shifts of the NH and C=O bands. *J. Chem. Phys.*, 110(17):8397–8407, 1999.
- [73] F. König, P. Oesterlin, and R. L. Byer. Coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) of large C₂H₄Ar clusters. *Chem. Phys. Lett.*, 88(5):477–480, 1982.
- [74] H. P. Godfried and I. F. Silvera. Raman Spectroscopy of Argon Dimers. *Phys. Rev. Lett.*, 48(19):1337–1340, 1982.
- [75] G. Tejeda, B. Maté, J. M. Frenándezy-Sánchez, and S. Montero. Temperature and Density Mapping of Supersonic Jet Expansions Using Linear Raman Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 76:34–37, 1996.
- [76] G. Tejeda, J. M. Fernández, S. Montero, D. Blume, and J. P. Toennies. Raman Spectroscopy of Small Para-H₂ Clusters Formed in Cryogenic Free Jets. *Phys. Rev. Lett.*, 92(22):223401, June 2004.
- [77] C. Manneback. Die Intensität und Polarisation der von zweiatomigen Molekülen gestreuten kohärenten und inkohärenten Strahlung. *Z. Phys. A*, 62:224–252, 1930.
- [78] C. Manneback. Berichtigung zu meiner Arbeit „Die Intensität und Polarisation der von zweiatomigen Molekülen gestreuten kohärenten und inkohärenten Strahlung“. *Z. Phys. A*, 65:574, 1930.
- [79] G. Placzek and E. Teller. Die Rotationsstruktur der Ramanbanden mehratomiger Moleküle. *Z. Phys. A*, 81:209–258, 1933.
- [80] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai,

- M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople. **Gaussian 03**, Revision B.04. Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [81] D. A. Long. *The Raman Effect - A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*. John Wiley & Sons, Ltd, 2002.
- [82] D. Fox. Persönliche Mitteilung, Technischer Support Gaussian, Inc., 2006.
- [83] IUPAC Compendium of Chemical Terminology, Electronic version. <http://goldbook.iupac.org/D01526.htm>.
- [84] R. M. Hexter. Intermolecular Coupling of Vibrations in Molecular Crystals: A Vibrational Exciton Approach. *J. Chem. Phys.*, 33:1833–1841, 1960.
- [85] D. Fox and R. M. Hexter. Crystal Shape Dependence of Exciton States in Molecular Crystals. *J. Chem. Phys.*, 41:1125–1139, 1964.
- [86] R. Signorell. Infrared spectroscopy of particulate matter: between molecular clusters and bulk. *Mol. Phys.*, 101:3385–3399, 2003.
- [87] R. Signorell and M. K. Kunzmann. Isotope effects on vibrational excitons in carbon dioxide particles. *Chem. Phys. Lett.*, 371:260–266, 2003.
- [88] D. E. Logan. The Raman noncoincidence effect in polar binary mixtures. *Chem. Phys.*, 131:199–207, 1989.
- [89] A. Morresi, P. Sassi, M. Paolantoni, and R. S. Cataliotti. New evidence for non-coincidence effects in alcohols. *J. Raman Spectrosc.*, 36:267–268, 2005.

- [90] M. G. Giorgini. Raman noncoincidence effect: A spectroscopic manifestation of the intermolecular vibrational coupling in dipolar molecular liquids. *Pure Appl. Chem.*, 76:157–169, 2004.
- [91] E. B. Saloman, C. J. Sansonetti, and W. C. Martin. A Compilation of Energy Levels and Wavelengths for the Spectrum of Neutral Neon (Ne I). unpublished, 1999.
- [92] J. B. Paul, C. P. Collier, R. J. Saykally, J. J. Scherer, and A. O’Keefe. Direct Measurement of Water Cluster Concentrations by Intrared Cavity Ringdown Laser Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A*, 101:5211–5214, 1997.
- [93] B. Nelander. The intermolecular fundamentals of the water dimer. *J. Chem. Phys.*, 88(8):5254–5256, 1988.
- [94] G. Avila, G. Tejada, J. M. Fernández, and S. Montero. The rotational Raman spectra and cross sections of the ν_2 band of H₂O, D₂O, and HDO. *J. Mol. Spec.*, 223:166–180, 2004.
- [95] U. Buck and M. Hobein. IR double resonance experiments with size selected clusters for identification of isomers. *Z. Phys. D*, 28:331–337, 1993.
- [96] U. Buck and I. Ettischer. Vibrational predissociation spectra of size selected methanol clusters: New experimental results. *J. Chem. Phys.*, 108:33–38, 1997.
- [97] F. Huisken and M. Stemmler. Infrared molecular beam depletion spectroscopy of size-selected methanol clusters. *Z. Phys. D*, 24:277–287, 1992.
- [98] U. Buck. Structure and Dynamics of Small Size Selected Molecular Clusters. *J. Phys. Chem.*, 98:5190–5200, 1994.
- [99] U. Buck, X. Gu, C. Lauenstein, and A. Rudolph. Infrared photodissociation spectra of size-selected (CH₃OH)_n clusters from n = 2 to n = 8. *J. Phys. Chem.*, 92:5561–5562, 1988.
- [100] C. Steinbach, M. Fárnik, I. Ettischer, J. Siebers, and U. Buck. Isomeric transitions in size-selected methanol hexamers probed by OH-stretch spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8:2752–2758, 2006.

- [101] F. Huisken, M. Kaloudis, M. Koch, and O. Werhahn. Experimental study of the O-H ring vibrations of the methanol trimer. *J. Chem. Phys.*, 105:8965–8968, 1996.
- [102] C. J. Gruenloh, G. M. Florio, J. R. Carney, F. C. Hagemester, and T. S. Zwier. C-H Stretch Modes as a Probe of H-Bonding in Methanol-Containing Clusters. *J. Phys. Chem. A*, 103(4):496–502, 1999.
- [103] A. Serrallach, R. Meyer, and H. H. Günthard. Methanol and deuterated species. Infrared data, valence force field, rotamers, and conformation. *J. Mol. Spec.*, 52:94–129, 1974.
- [104] J. Florián, J. Leszczynski, B. G. Johnson, and L. Goodman. Coupled-cluster and density functional calculations of the molecular structure, infrared spectra, Raman spectra, and harmonic force constants for methanol. *Mol. Phys.*, 91(3):439–447, 1997.
- [105] F. C. Hagemester, C. J. Gruenloh, and T. S. Zwier. Density Functional Theory Calculations of the Structures, Binding Energies, and Infrared Spectra of Methanol Clusters. *J. Phys. Chem. A*, 102(1):82–94, 1998.
- [106] A. Kulcke. *Infrarot- und Ramanspektroskopie an kleinen wasserstoffbrückegebundenen Molekülclustern*. Dissertation, Georg-August-Universität zu Göttingen, 1994.
- [107] R. W. Larsen, P. Zielke, and M. A. Suhm. Hydrogen-bonded OH stretching modes of methanol clusters: A combined IR and Raman isotopomer study. 2006. to be published.
- [108] I. Kleiner, G. T. Fraser, J. T. Hougen, and A. S. Pine. Molecular-beam optothermal spectrum of the OH stretching band of methanol. *J. Mol. Spectrosc.*, 147:155–172, 1991.
- [109] J. Castillo-Chará and E. L. Sibert III. Full dimensional theoretical study of the torsion-vibration eigenstates and torsional splittings of CH₃OH. *J. Chem. Phys.*, 119:11671–11681, 2003.

- [110] V. Hänninen, M. Horn, and L. Halonen. Torsional motion and vibrational overtone spectroscopy of methanol. *J. Chem. Phys.*, 111:3018–3026, 1999.
- [111] W. Richter and D. Schiel. Raman spectrometric investigation of the molecular structure of alcohols; Conformational dynamics of ethanol. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 85:548–552, 1981.
- [112] O. M6, M. Y6ñez, and J. Elguero. Study of the methanol trimer potential energy surface. *J. Chem. Phys.*, 107:3592–3601, 1997.
- [113] U. Buck and I. Ettischer. Vibrational predissociation spectra of size selected methanol clusters: New experimental results. *J. Chem. Phys.*, 108:33–38, 1998.
- [114] T. H6ber. *Ragout-Jet-FTIR-Spektroskopie: Eine neuartige Methode zur Untersuchung der Dynamik von Oligomeren und nanometer-gro6en Molek6lclustern*. Dissertation, Georg-August-Universit6t zu G6ttingen, 2000.
- [115] D. Zimmermann, T. H6ber, H. Schaal, and M. A. Suhm. Hydrogen bonded rings, chains and lassos: the case of *t*-butyl alcohol clusters. *Mol. Phys.*, 99:413–425, 2001.
- [116] C. Emmeluth, T. H6ber, and M. A. Suhm. General discussion. *Faraday Discuss.*, 118:361–371, 2001.
- [117] R. M. Lees, M. Mollabashi, L.-H. Xu, M. Lock, and B. P. Winnewisser. Variations in the torsion-vibration energy structure of CH₃OH from fundamental, overtone, and combination bands of the ν_7 , ν_8 , and ν_{11} CH₃ rocking and CO stretching modes. *Phys. Rev. A*, 65:042511, 2002.
- [118] C. Emmeluth, V. Dyczmons, T. Kinzel, P. Botschwina, M. A. Suhm, and M. Y6ñez. Combined jet relaxation and quantum chemical study of the pairing preferences of ethanol. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7:991–997, 2005.
- [119] V. Dyczmons. Dimers of Ethanol. *J. Phys. Chem. A*, 108:2080–2086, 2003.
- [120] L. Gonz6les, O. M6, and M. Y6ñez. Density functional theory study on ethanol dimers and cyclic ethanol trimers. *J. Chem. Phys.*, 111:3855–3861, 1999.

- [121] H. Schaal, T. Häber, and M. A. Suhm. Hydrogen Bonding in 2-Propanol. The Effect of Fluorination. *J. Phys. Chem. A*, 104(2):265–274, 2000.
- [122] R. Larsen. unpublished work.
- [123] A. De Capua, A. Del Gatto, L. Zaccaro, G. Saviano, A. Carlucci, A. Livigni, C. Gedressi, T. Tancredi, C. Pedone, and M. Saviano. A synthetic peptide reproducing the mitochondrial targeting motif of AKAP121: A conformational study. *Pept. Sci.*, 76:459–466, 2004.
- [124] M. Buck. Trifluoroethanol and colleagues: cosolvent come of age. Recent studies with peptides and proteins. *Quart. Rev. Biophys.*, 31:297–355, 1998.
- [125] D. Roccatano, G. Colombo, M. Fioroni, and A. E. Mark. Mechanism by which 2,2,2-trifluoroethanol/water mixtures stabilize secondary-structure formation in peptides: A molecular dynamics study. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 99:12179–12814, 2002.
- [126] D.-P. Hong, M. Hoshino, R. Kuboi, and Y. Goto. Clustering of fluorine-substituted alcohols as a factor responsible for their marked effects on proteins and peptides. *J. Am. Chem. Soc.*, 121:8427–8433, 1999.
- [127] T. Scharge. Dissertation, Georg-August-Universität zu Göttingen, vorauss. 2007.
- [128] R. A. Provencal, R. N. Casaes, K. Roth, J. B. Paul, C. N. Chapo, R. J. Saykally, G. S. Tschumper, and H. F. Schaefer III. Hydrogen Bonding in Alcohol Clusters: A Comparative Study by Infrared Cavity Ringdown Laser Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A*, 104:1423–1429, 2000.
- [129] T. N. Wassermann. Dissertation, Georg-August-Universität zu Göttingen, vorauss. 2009.
- [130] C. Desfrancois, S. Charles, and J. P. Schermann. Weakly Bound Clusters of Biological Interest. *Chem. Rev.*, 100:3943–3920, 2000.
- [131] T. Steiner and G. Koellner. Hydrogen bonds with π -acceptors in proteins: frequencies and role in stabilizing local 3D structures. *J. Mol. Biol.*, 305:535–557, 2001.

- [132] A. Gómez-Zavaglia and R. Fausto. Self-Aggregation in Pyrrole: Matrix Isolation, Solid State Infrared Spectroscopy, and DFT Study. *J. Phys. Chem. A*, 108(34):6953–6967, 2004.
- [133] I. Dauster. N–H Schwingungsdynamik in Pyrrolclustern. Diplomarbeit, Georg-August-Universität zu Göttingen, 2005.
- [134] A. Mellouki, J. Liévin, and M. Herman. The vibrational spectrum of pyrrole (C_4H_5N) and furan (C_4H_4O) in the gas phase. *Chem. Phys.*, 271:239–266, 2001.
- [135] C. L. Perrin and J. B. Nielson. “Strong” hydrogen bonds in chemistry and biology. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 48:511–544, 1997.
- [136] S. Scheiner. Calculation of isotope effects from first principles. *BBA Bioenergetics*, 28:28–42, 2000.
- [137] Y.-T. Chang, Y. Yamaguchi, W. H. Miller, and H. F. Schaefer III. An Analysis of the Infrared and Raman Spectra of the Formic Acid Dimer ($HCOOH$)₂. *J. Am. Chem. Soc.*, 109(24):7245–7253, 1987.
- [138] R. Georges, M. Freytes, D. Hurtmans, I. Kleiner, J. V. Auwera, and M. Herman. Jet-cooled and room temperature FTIR spectra of the dimer of formic acid in the gas phase. *Chem. Phys.*, 305:187–196, 2004.
- [139] J. E. Bertie and K. H. Michaelian. The Raman spectra of gaseous formic acid $-h_2$ and $-d_2$. *J. Chem. Phys.*, 76(2):886–894, 1982.
- [140] J. E. Bertie, K. H. Michaelian, H. H. Eysel, and D. Hager. The Raman-active O-H and O-D stretching vibrations and Raman spectra of gaseous formic acid- d_1 and OD. *J. Chem. Phys.*, 85(9):4779–4789, 1986.
- [141] M. A. Suhm and D. J. Nesbitt. Potential Surfaces and Dynamics of Weakly Bound Trimers: Perspectives from High Resolution IR Spectroscopy. *Chem. Soc. Rev.*, 24:45–54, 1995.
- [142] C. K. Nandi, M. K. Hazra, and T. Chakraborty. Vibrational coupling in carboxylic acid dimers. *J. Chem. Phys.*, 123:124310, 2005.

- [143] J. C. Evans. Further studies of unusual effects in the infrared spectra of certain molecules. *Spectrochim. Acta*, 16:994–1000, 1960.
- [144] G. M. Florio, T. S. Zwier, E. M. Myshakin, K. D. Jordan, and E. L. Sibert III. Theoretical modeling of the OH stretch infrared spectrum of carboxylic acid dimers based on first-principles anharmonic couplings. *J. Chem. Phys.*, 118(4):1735–1746, 2003.
- [145] D. J. Frurip, L. A. Curtiss, and M. Blander. Vapor phase association in acetic and trifluoroacetic acids. Thermal conductivity measurements and molecular orbital calculations. *J. Am. Chem. Soc.*, 102:2610–2616, 1980.
- [146] R. J. Jakobsen, Y. Mikawa, and J. W. Brasch. Far infrared studies of hydrogen bonding in carboxylic acids-I formic and acetic acids. *Spectrochim. Acta A*, 23:2199–2209, 1967.
- [147] G. L. Carlson, R. E. Witkowski, and W. G. Fateley. Far infrared spectra of dimeric and crystalline formic and acetic acids. *Spectrochim. Acta*, 22:1117–1123, 1966.
- [148] C. Emmeluth. Schwingungsdynamik von Carbonsäureaggregaten. Diplomarbeit, Georg-August-Universität zu Göttingen, 2001.
- [149] R. Gaufrès, J. Maillols, and V. Tabacik. Composition of a gaseous mixture in chemical equilibrium as studied by Raman spectroscopy: Gas phase acetic acid. *J. Raman Spectrosc.*, 11:442–448, 1981.
- [150] J. E. Bertie and K. H. Michaelian. The Raman spectrum of gaseous acetic acid at 21°C. *J. Chem. Phys.*, 77(11):5267–5271, 1982.
- [151] J. Dreyer. Hydrogen-bonded acetic acid dimers: Anharmonic coupling and linear infrared spectra studied with density-functional theory. *J. Chem. Phys.*, 122:184306–1–184306–10, 2005.
- [152] J. Dreyer. Density Functional Theory Simulations of Two-Dimensional Infrared Spectra for Hydrogen-Bonded Acetic Acid Dimers. *J. Quant. Chem.*, 104:782–793, 2005.

- [153] C. Emmeluth, M. A. Suhm, and D. Luckhaus. A monomers-in-dimers model for carboxylic acid dimers. *J. Chem. Phys.*, 118(5):2242–2255, 2003.
- [154] J. Kassa. Review of Oximes in the Antidotal Treatment of Poisoning by Organophosphorus Nerve Agents. *Journal of Toxicology – Clinical Toxicology*, 40:803–816, 2002.
- [155] W. C. Harris and S. F. Bush. Vibrational Spectra and Structure of Acetone Oxime and Acetone-*O-d*. *J. Chem. Phys.*, 56:6147–6155, 1972.
- [156] M. Albrecht. Wasserstoffbrückendynamik von Oxim- und Carbonsäureclustern. Diplomarbeit, Georg-August-Universität zu Göttingen, 2005.
- [157] A. Behrens, W. A. P. Luck, and B. Mann. Self-Association of Oximes in Argon Matrices Studied by IR-Spectroscopy. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 82:47–48, 1978.
- [158] A. M. Bushwell, W. H. Rodebush, and M. F. Roy. Infrared Absorption Studies. VI. Association in the Acid Amides and Oximes. *J. Am. Chem. Soc.*, 60:2444–2449, 1938.
- [159] S. Califano and W. Lüttke. Infrarotuntersuchungen an Oximen II. Die Schwingungsspektren des Formaldoxims und des Acetonoxims. *Z. Phys. Chem. N. F.*, 6:83–104, 1956.
- [160] C. N. Caughlan, H. V. Tartar, and E. C. Lingafelter. A Raman Spectra Study of Hydrogen Bond in Acetoxime. *J. Am. Chem. Soc.*, 73:1180–1182, 1951.
- [161] C. E. Holloway and C. P. J. Vuik. Kinetics of E-Z Isomerisation of Acetaldoxime. *Tetrahedron Let.*, 12:1017–1020, 1979.
- [162] A. Borba, A. Gómez-Zavaglia, L. Lapinski, and R. Fausto. Matrix isolation FTIR spectroscopic and theoretical study of methyl lactate. *Vib. Spec.*, 26:79–88, 2004.
- [163] A. Andrzejewska, L. Lapinski, I. Reva, and R. Fausto. Matrix isolation FTIR and molecular orbital study of *E* and *Z* acetaldoxime monomers. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4:3289–3296, 2002.

- [164] M. Fárník, C. Steinbach, M. Weimann, U. Buck, N. Borho, and M. Suhm. Size-selective vibrational spectroscopy of methyl glycolate clusters: comparison with ragout-jet FTIR spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6:4614–4620, 2004.
- [165] M. Weimann. *Untersuchungen zum Einfluss der Methylierung auf die Isomerie von Wasserstoffbrückenkomplexen*. Dissertation, Georg-August-Universität zu Göttingen, 2005.
- [166] N. Mori, A. Yuzuru, and Y. Tsuzuki. Intermolecular hydrogen bonds. XII. The dipolar-field and the hydrogen-bonding effects of the hydroxyl group on the carbonyl frequencies of aliphatic hydroxy-carboxylates. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41:1871–1875, 1968.
- [167] G. Cassanas, M. Morssli, E. Fabrègue, and L. Bardet. Vibrational spectra of lactic acids and lactates. *J. Raman Spectrosc.*, 22:409–413, 1991.
- [168] D. M. P. Gigante, F. Long, L. A. Bodack, J. M. Evans, J. Kallmerten, L. A. Nafie, and T. B. Freedman. Hydrogen stretching vibrational circular dichroism in Methyl Lactate and related Molecules. *J. Phys. Chem. A*, 193:1523–1543, 1999.
- [169] T. B. Freedman, E. Lee, and L. A. Nafie. Vibrational transition current density in Methyl Lactate: Visualizing the origin of the methine stretching vibrational dichroism intensity. *J. Phys. Chem. A*, 104:3944–3951, 2000.
- [170] W. M. Coleman and B. M. Gordon. Examinations of the matrix isolation infrared spectra of organic compounds: Part XIII. *J. Appl. Spectrosc.*, 43:305–310, 1989.
- [171] Y. Nakao, H. Sugeta, and Y. Kyogoku. Vibrational circular dichroism of the OH-stretching vibrations in Methyl 3-Hydroxybutyrate and Methyl Lactate. *Chem. Lett.*, 4:623–626, 1984.
- [172] N. Borho and M. A. Suhm. Tailor-made aggregates of α -hydroxy esters in supersonic jets. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6:2885–2890, 2004.
- [173] T. B. Adler. *Chiralitätsgesteuerte Selbstorganisation in der Gasphase - Theorie und Experiment*. Diplomarbeit, Georg-August-Universität zu Göttingen, 2005.

- [174] T. B. Adler and M. Reiher. unpublished work.
- [175] N. Borho, M. A. Suhm, K. Le Barbu-Debus, and A. Zehnacker. Intra- *vs.* intermolecular hydrogen bonding: dimers of alpha-hydroxyesters with methanol. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8:4449–4460, 2006.
- [176] P. Zielke and M. A. Suhm. Concerted proton motion in hydrogen-bonded trimers: A spontaneous Raman scattering perspective. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6:2826–2830, 2006.

Lebenslauf

Am 04.06.1977 wurde ich als jüngeres von zwei Kindern der medizinisch-technischen Assistentin Annegret Zielke, geborene Steffensen, und des Maschinenbauingenieurs Udo W. Zielke in Flensburg geboren.

Von 1983 bis 1987 besuchte ich die Grundschule in Großsolt. Danach wechselte ich auf das Gymnasium Satrup und erhielt 1996 das Zeugnis der Allgemeinen Hochschulreife. Von 1996 bis 1997 leistete ich Zivildienst in der Diakonie- und Sozialstation Satrup. Im Oktober 1997 immatrikulierte ich mich für den Diplom-Studiengang Chemie an der Christian-Albrecht-Universität zu Kiel. Am 19.04.2000 legte ich meine Diplomprüfung ab. Nach den Diplomprüfungen schloss ich das Studium mit meiner Diplomarbeit zum Thema „Untersuchungen zur Messung zeitabhängiger Ratenkonstanten chemischer Reaktionen“ unter der Leitung von Prof. Dr. J. Grotemeyer am Institut für Physikalische Chemie der Christian-Albrecht-Universität zu Kiel am 17.01.2003 ab.

Seit dem 01.04.2003 bin ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. M. A. Suhm am Institut für Physikalische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen tätig. Im Rahmen dieser Tätigkeit entstand die vorliegende Arbeit.

