

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

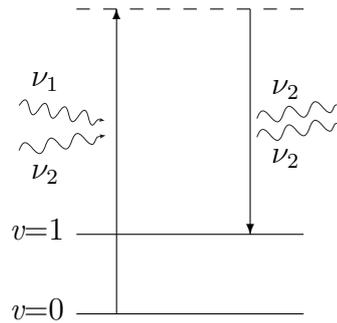


Abbildung 2.1: Energieniveaudiagramm des stimulierten Ramanprozesses

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.

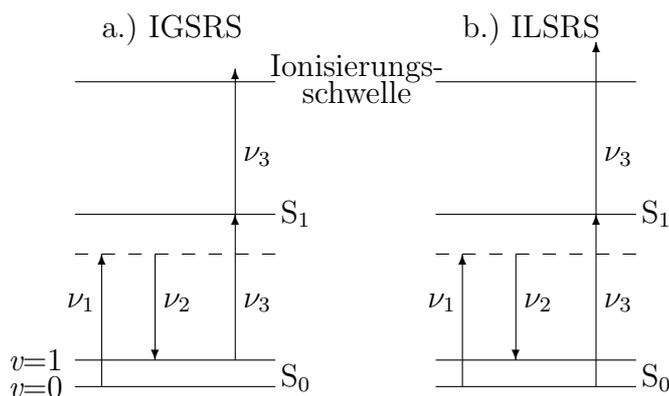


Abbildung 2.2: Energieniveauschema der ionendetektierten Ramanspektroskopie. a.) Ionization **G**ain **S**timulated **R**aman **S**pectroscopy b.) Ionization **L**oss **S**timulated **R**aman **S**pectroscopy

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 **Ionization Loss Stimulated Raman Spectroscopy (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-