

**Schwingungsspektroskopie von
kurzlebigen elektronischen Zuständen
mittels zeitverzögerter Ionisation**

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Michael Nispel
aus Düsseldorf
2007

Angefertigt im
Institut für Physikalische Chemie
Lehrstuhl für Molekülspektroskopie und Nanosysteme:
Prof. Dr. K. Kleinermanns
der Heinrich–Heine–Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch–Naturwissenschaftlichen–Fakultät der
Heinrich–Heine–Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. Karl Kleinermanns
Koreferent: Priv. Doz. Dr. Michael Schmitt

Tag der mündlichen Prüfung : 03.12.2007

Diese Arbeit ist meinen Eltern Antje und Rolf Nispel gewidmet, die immer für mich da waren wenn ich sie brauchte.

Die hier vorliegende Dissertation habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 18.10.2007

(Michael Nispel)

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. Karl Kleinermanns möchte ich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die Betreuung meiner Doktorarbeit danken. Herrn PD. Dr. Michael Schmitt möchte ich für die unermüdliche Beantwortung so vieler Fragen danken.

Dr. Thomas Häber möchte ich für die Hilfe beim 1-Methylthymidin und für das Schreiben der neuen Messsoftware danken.

Matthias Busker danke ich für die vielen lustigen Stunden im Labor und seiner Hilfe bei verschiedenen Messungen.

Dennis Löwenich und Kai Seefeld danke ich für das tolle Büroklima und die vielen gemeinsamen CFT-Messungen.

Einar Hönel danke ich für seine Hilfe bei einigen Abbildungen meine Apparatur betreffend.

Genrot Engler danke ich für meine Einführung in die Tücken von Turbomole.

Frau Clara Schiedel danke ich für ihr offenes Ohr, ihre mitfühlenden Worte und ihren Beistand, wenn es mal nicht so gut lief.

Klaus Kelbert danke ich für die unaufhörlichen Reparaturen meiner Hochspannungsquelle und seine elektronischen Wunderwerke.

Dieter Marx danke ich dafür, dass er meistens genau das richtige Teil in der Schublade hatte, das ich gerade brauchte.

Dem gesamten Arbeitskreis danke ich für das sehr kollegiale und freundschaftliche Klima.

Der Feinmechanikwerkstatt möchte ich für die Hilfe danken, ohne die der Wiederaufbau des Spektrometers nicht möglich gewesen wäre.

Ein großes „Danke“ an meine Familie und meine Freunde für die unaufhörliche Unterstützung. Ohne euch hätte ich das nie geschafft.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Spektroskopische Methoden	3
2.1.1	Resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation	3
2.1.2	Doppelresonanzspektroskopie	4
2.1.3	Zeitverzögerte Ionisation	7
2.2	Molekularstrahlen	9
2.2.1	Verwendung von Überschalldüsenstrahlen	9
2.2.2	Theorie der Überschalldüsenstrahlen	10
2.3	Erzeugung von Laserstrahlen	12
2.3.1	Das Laserprinzip	12
2.4	Nichtlineare Optik	15
2.4.1	Grundlagen der nichtlinearen Optik	15
2.4.2	Frequenzverdopplung	17
2.4.3	Differenzfrequenzmischung	17
2.5	Experimenteller Aufbau	17
2.5.1	Die Lasersysteme	19
2.5.2	Nd:YAG-Laser	19
2.5.3	Excimer-Laser	20
2.5.4	Farbstofflaser	22
2.5.5	IR-OPO/OPA	22
2.5.6	Molekularstrahlapparatur	28
2.5.7	Elektronische Messdatenerfassung	32
2.5.8	Zeitliche Steuerung des Experiments	33
2.6	Linienverbreiterungen	35

2.6.1	Lebensdauerverbreiterung	35
2.6.2	Dopplerverbreiterung	36
2.6.3	Stoßverbreiterung	37
2.6.4	Sättigungsverbreiterung	37
2.6.5	Bandenverbreiterung durch Erwärmung des Molekularstrahls	38
2.7	Quantenchemische Methoden	40
2.7.1	Die Schrödinger-Gleichung	40
2.7.2	Der molekulare Hamiltonoperator	41
2.7.3	Die Born-Oppenheimer Näherung	42
2.7.4	Die Hartree-Fock Theorie (HF)	43
2.7.4.1	Molekülorbitale	43
2.7.4.2	Elektronenspin	44
2.7.4.3	Basissätze	45
2.7.4.4	Resolution of the Identity (RI) Näherung	46
2.7.4.5	Variationsprinzip	47
2.7.4.6	Die Roothaan-Hall Gleichungen	47
2.7.5	Elektronenkorrelationsmethoden	48
2.7.5.1	Møller-Plesset-Störungstheorie (MP2)	50
2.7.5.2	Konfigurationswechselwirkung (CI)	54
2.7.5.3	Multikonfigurationsverfahren	55
2.7.6	Dichtefunktionaltheorie (DFT)	61
2.7.6.1	Austausch-Korrelations-Funktional	62
2.7.6.2	Hybridfunktional	65
2.7.7	Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TD- DFT)	66
2.7.8	Geometrieoptimierung	69
3	Ergebnisse	71
3.1	Flavone	72
3.1.1	4-Chromanon	73
3.1.2	Chromon	76
3.1.3	Isochroman	80
3.1.4	Flavon	84
3.2	Heteroaromatencluster mit Acetylen	87
3.2.1	Benzol-Acetylen	87
3.2.2	Pyridin-Acetylen	91
3.2.3	Pyrazin-Acetylen	96

3.3	1-Methylthimin und seine Wasser-Cluster	102
3.3.1	Das Flugzeitmassenspektrum von 1-Methylthimin mit Wasser	103
3.3.2	REMPI-Spektren bei 1 Bar Stagnationsdruck .	104
3.3.3	REMPI-Spektren bei 3 Bar Stagnationsdruck .	107
3.3.4	IR-Lochbrenn-Spektren bei verschiedenen Stagnationsdrücken	110
3.3.5	<i>Ab initio</i> -Rechnung zum 1-Methylthimin . . .	113
3.3.6	<i>Ab initio</i> -Rechnungen zum 1-Methylthimin-Wassercluster	115
3.3.7	Lebensdaueruntersuchungen	121
4	Zusammenfassung	123
	Literaturverzeichnis	125
	Abbildungsverzeichnis	133
	Tabellenverzeichnis	137
	Symbolverzeichnis	138

Kapitel 1

Einleitung

Bei der Entstehung von biologischen Systemen, vom einfachen Kristall bis zu komplexen Systemen wie der eukaryotischen DNS, spielen die intermolekularen Wechselwirkungen ihrer Bausteine eine entscheidende Rolle. Diese Wechselwirkungen sind von der Waals Kräfte und Wasserstoffbrückenbindungen mit Bindungsenergien von wenigen 10 kJmol^{-1} . Die hohe Anzahl dieser Wechselwirkungen und ihre geringen Bindungskräfte ermöglichen eine große Flexibilität, da chemische Bindungen nicht irreversibel gebrochen werden müssen. Diese schwachen Kräfte spielen bei Kristallisationskeimungsprozessen eine große Rolle, da durch sie die spätere Kristallstruktur mit festgelegt wird. Zur Charakterisierung der Mechanismen, die bei der Entstehung solcher Systeme ablaufen, verwendet man Modellverbindungen solcher Systeme. Die so gewonnenen Erkenntnisse können dann später unter Umständen auf die wesentlich komplexeren biologischen Systeme angewendet werden.

Eine hervorragende Methode zur Untersuchung isolierter Systeme ist die Spektroskopie in Molekularstrahlen. Mit dieser Methode ist ein Studium der zu untersuchenden Moleküle oder Cluster ohne äußere Beeinflussung durch Lösungsmittel oder Matrizen (z.B. aus Edelgas oder Kohlenwasserstoffen) möglich. Für strukturelle sowie photochemische Untersuchungen hat sich die Laserspektroskopie und im speziellen die Doppelresonanzspektroskopie als

sehr vorteilhaft herausgestellt. Mit Hilfe dieser Methode ist es möglich Systeme im elektronischen Grund-, sowie in elektronisch angeregten Zuständen zu untersuchen. Abhängig vom verwendeten Spektralbereich können strukturelevante Schwingungen gemessen und gestützt auf *ab initio*-Rechnungen analysiert werden. Systeme mit hohen Ionisationspotentialen sind nicht mit dieser Methode zugänglich, da die eingestrahlte Energie nicht ausreicht, um die Probe zu ionisieren. Für solche Systeme und für Systeme, bei denen kurzlebige elektronisch angeregte Zustände durch Absorption eines weiteren Photons ionisiert werden müssen, eignet sich die Methode der zeitverzögerten Ionisation. Hierbei werden Moleküle nach schnellem Übergang vom gepumpten Zustand in den Triplettzustand (Intersystem Crossing), $n\pi^*$ -Zustand oder in den schwingungsangeregten Grundzustand mit genügend kurzwelligem Licht ionisiert, so dass das Franck-Condön-Prinzip erfüllt ist. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass nicht der kurzlebige, direkt gepumpte Zustand abgefragt werden muss, sondern der langlebigere Zustand ionisiert werden kann.

Unter diesem Gesichtspunkt wurden in der vorliegenden Arbeit die folgenden Fragestellungen bearbeitet. Die Methode der zeitverzögerten Ionisation wurde auf Flavonoide, Cluster stickstoffhaltiger Aromaten mit Acetylen und Struktur und Dynamik von Methylthymin-Wasser-Clustern angewendet. Zur Untersuchung der verschiedenen Systeme wurden IR-UV- und UV-UV-Doppelresonanzexperimente mit zeitverzögerter Ionisation, sowie die Ein- und Zweifarben REMPI-Spektroskopie eingesetzt. Die experimentellen Ergebnisse wurden von quantenchemischen *ab initio*-Rechnungen der Strukturen, Stabilitäten und Schwingungsspektren dieser Systeme begleitet.

Die Untersuchungen der isolierten Moleküle und Cluster sollen die Grundlage für ein tieferes Verständnis der Vorgänge in makroskopischen Systemen bilden.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Spektroskopische Methoden

2.1.1 Resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation

Bei der resonanzverstärkten Mehrphotonenionisation (engl. REMPI: Resonance Enhanced MultiPhoton Ionisation) wird das zu untersuchende Teilchen (Atom, Molekül oder Cluster) durch zwei oder mehr Photonen ionisiert. Durch das erste Photon wird das Teilchen vom elektronischen Grundzustand S_0 in einen elektronisch angeregten Zustand S_n mit $n > 0$ angehoben und durch das zweite Photon ionisiert. Diesen speziellen Fall, in dem das Teilchen durch 2 Photonen ionisiert wird, bezeichnet man als Resonante Zweiphotonenionisation (engl. R2PI: Resonant 2-Photon Ionisation). Die gebildeten Ionen werden mit einem Ionendetektor nachgewiesen. Die Größe des Ionensignals hängt davon ab, ob mit dem ersten Photon eine Resonanz im angeregten elektronischen Zustand des Systems getroffen wird. Das System bleibt in diesem Fall lange genug in diesem angeregten Zustand, so dass zwei aufeinander folgende Einphotonenprozesse stattfinden können. Trifft man keine Resonanz im elektronisch angeregten Zustand, so relaxiert das System so schnell, dass nur ein, im Vergleich zu den beiden Einphotonenprozessen, intensitätsschwacher Zweiphotonenprozess stattfinden kann.

In Abhängigkeit von der Anzahl der beim REMPI-Prozess benötigten Photonen bezeichnet man diese Spektroskopiemethode als $(n + m)$ -REMPI. Die Zahlen n und m geben an, wie viele Photonen zur elektronischen Anregung, bzw. zur Ionisation benötigt werden. Im einfachen Fall verwendet man Photonen derselben Wellenlänge, die für gewöhnlich beide in einem Laser erzeugt werden. Diese Methode nennt man $(1 + 1)$ -REMPI (Einfarben-REMPI) oder $(1 + 1)$ -R2PI (Einfarben-R2PI).

Je nach zu untersuchendem Teilchen kann es vorkommen, dass die Energie des zweiten Photons entweder nicht ausreicht, um das Teilchen zu ionisieren, oder dass die Energie zu groß ist und es zur Fragmentation des zu untersuchenden Moleküls oder Clusters kommt. Zur Untersuchung dieser Teilchen ist die Zweifarben-REMPI-Methode besser geeignet. Hierbei wird die Energie des zweiten Photons der Ionisations- bzw. der Fragmentationsenergie der zu untersuchenden Probe angepasst. Dieses Photon wird in einem separaten Laser erzeugt. Da die beiden erzeugten Laserstrahlen räumlich und zeitlich überlagert werden müssen, ist diese Spektroskopiemethode komplizierter als die Einfarbenmethode. Die Zweifarben-REMPI-Methode bezeichnet man auch als $(1 + 1')$ -REMPI oder $(1 + 1')$ -R2PI.

Zur Detektion der Ionen verwendet man ein Flugzeitmassenspektrometer (engl. ToF-MS: Time Of Flight Mass Spectrometer). Es hat den Vorteil, nicht nur die spektrale Information über das zu untersuchende Teilchen zu liefern, sondern auch die Masseninformation. Es ist so möglich, die überlagerten Spektren verschiedener Teilchen aufgrund der unterschiedlichen Massen ihrer Ionen voneinander zu trennen.

2.1.2 Doppelresonanzspektroskopie

Durch R2PI gelingt es, Teilchen mit unterschiedlicher Masse spektral zu unterscheiden. Mit der Methode der Doppelresonanzspektroskopie –auch Spektrales Lochbrennen genannt– (engl. SHB: Spectral

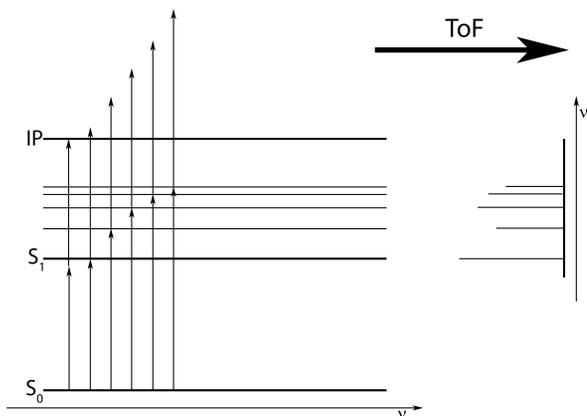


Abbildung 2.1: Termschema des REMPI-Prozesses

Hole Burning) ist es darüber hinaus möglich, die Spektren von Teilchen gleicher Massen aber mit verschiedenen Grundzuständen (z.B. Isomere) voneinander zu separieren. Hierbei arbeitet man mit zwei Lasern, dem sog. Brennlaser und dem sog. Analyselaser. Der Analyselaser wird festfrequent auf ein REMPI-Signal eingestellt. Der Brennlaser wird 50 – 100 ns vor dem Analyselaser eingestrahlt und depopuliert den Grundzustand. Dieser Laser ist über einen weiten Spektralbereich durchstimmbare. Regt der Brennlaser die Elektronen in ein stabiles Niveau an, so findet der Analyselaser weniger Moleküle im Grundzustand vor und es ist ein entsprechender Signaleinbruch im Analyselasersignal zu sehen. Trifft der Brennlaser kein stabiles Niveau, so relaxiert das System und man sieht keinen Einbruch des Analyselasersignals. Man unterscheidet entsprechend der Wellenlänge der verwendeten Laser zwischen mehreren Arten des Lochbrennens: der IR/UV-, UV/UV- und der UV/IR-Doppelresonanzspektroskopie. Mit Hilfe des IR/UV-Lochbrennens erhält man Informationen über die Schwingungszustände im S_0 -Zustand des zu untersuchenden Systems. Möchte man weitere Informationen über den elektronischen Grundzustand S_0 , so verwendet man die UV/UV-Doppelresonanzspektroskopie.

Die Größe des zu beobachtenden Einbruchs des Analyselaser-signals ist eine für den Spektroskopiker wichtige Größe, denn von ihr hängt ab, ob diese Methode überhaupt geeignet ist. Der Grad der Depopulation des Grundzustandes, die sog. „Lochtiefe“ kann bei einem reinen Zweiniveausystem 50% nicht überschreiten [3]. Dieser Wert ist durch die stimulierte Emission gegeben. Existieren jedoch weitere (im Vergleich zum 10 ns langen Laserpuls) schnelle Prozesse in weitere Verlustkanäle des S_1 -Zustandes, so kann diese Rate überschritten werden. Solch schnelle Prozesse sind z. B. ISC (Inter System Crossing), intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung (engl. IVR: Intramolecular Vibrational Redistribution), chemische Reaktionen wie VP (Vibrational Predissociation) [4], Photodissoziation im S_1 -Zustand und Fluoreszenz in angeregte Schwingungszustände des elektronischen Grundzustands S_0 .

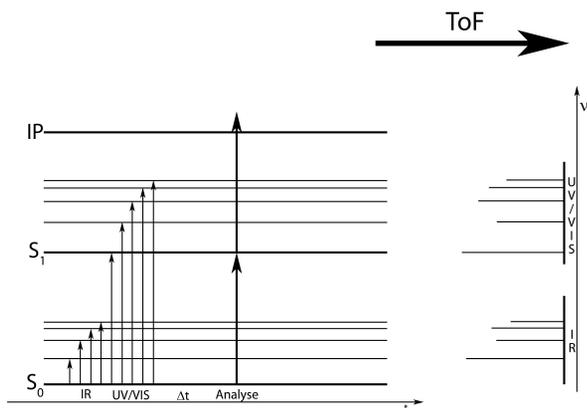


Abbildung 2.2: Termschema der IR/UV- und UV/UV-Doppelresonanzspektroskopie

2.1.3 Zeitverzögerte Ionisation

Die Methoden der REMPI-Spektroskopie und der Doppelresonanzspektroskopie sind nicht für alle Chromophoren geeignet. Liegt der zu untersuchende elektronische Zustand S_n energetisch im Bezug zum Ionisationspotential (IP) der Substanz sehr niedrig, so reicht die Energie der Photonen aus dem Analyselaser nicht aus, um das Molekül zu ionisieren. Für diese Systeme eignet sich die Methode der zeitverzögerten Ionisation.

Hierbei nutzt man den Umstand, dass sich das zu untersuchende System nicht mit einem Photon mit 193 nm Wellenlänge ionisieren lässt. Das System wird, wie bei den zuvor beschriebenen spektroskopischen Methoden, mittels eines Analyselasers elektronisch angeregt. Nach einer Zeit von typischerweise 25 bis 100 ns ist das System in einen schwingungsangeregten elektronischen Grundzustand S_0 relaxiert. Dieser Zustand ist jedoch im Gegensatz zum schwingungslosen elektronischen Grundzustand S_0 so energiereich, dass ein Photon mit 193 nm nun ausreicht, um das Molekül zu ionisieren. Dieser Zustand ist möglicherweise auch um mehrere Zehnerpotenzen langlebiger als der gepumpte Zustand. So lassen sich auch Systeme untersuchen, die wegen der Kurzlebigkeit ihrer elektronisch angeregten Zustände bislang nicht untersucht werden konnten.

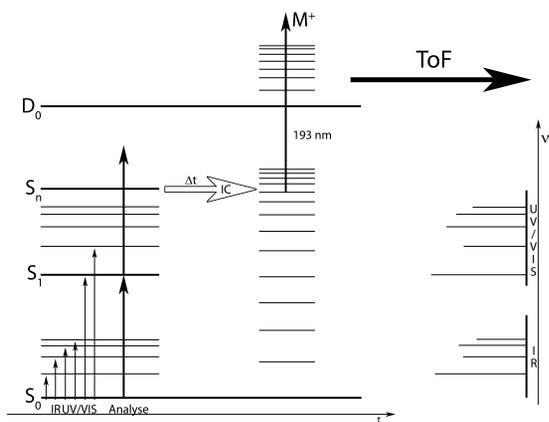


Abbildung 2.3: Termschema der IR/UV- und UV/UV-Doppelresonanzspektroskopie mit zeitverzögerter Ionisation bei 193 nm

2.2 Molekularstrahlen

2.2.1 Verwendung von Überschalldüsenstrahlen

Die Probesubstanz mit einem Überschalldüsenstrahl ins Vakuum zu bringen hat im Gegensatz zu anderen Methoden (Matrixspektroskopie, Spektroskopie in superfluiden Edelgaströpfchen) folgende Vorteile :

- Durch isentropische Abkühlung [5] wird eine Temperatur von wenigen Kelvin erzeugt. Dies führt dazu, dass nur die niedrigsten Rotations- und Schwingungsniveaus besetzt werden. Durch das Fehlen heißer Banden wird die Interpretation der erhaltenen Spektren deutlich vereinfacht und es können hoch aufgelöste Spektren gemessen werden.
- Die zu untersuchenden Cluster sind nur schwach aneinander gebunden. Bei höheren Temperaturen würden sie sofort dissoziieren. Durch die niedrigen Temperaturen ist es möglich, auch diese fragilen Cluster zu untersuchen.
- Man reduziert die Dopplerverbreiterung bei der Arbeit mit Überschallstrahlen, da alle Teilchen im Strahl so gut wie keinen Geschwindigkeitsanteil parallel zum Laserstrahl, also senkrecht zur Expansionsrichtung des Molekularstrahls besitzen.

Als Trägergas verwendet man inerte, einatomige Edelgase wie Helium, Argon, Neon, etc. Diese Gase gehen keine chemischen Reaktionen mit den zu untersuchenden Spezies ein. In dieser Arbeit wurden ausschließlich Helium bzw. mit bis zu 20% Acetylen gemischtes Helium und Argon als Trägergase verwendet, da es den besonderen Vorteil hat, nur in geringem Maße polarisierbar zu sein und damit weniger zur Bildung von van-der-Waals-Clustern zu neigen. Es bildet außerdem im S_0 -Zustand keine stabilen Edelgaskomplexe wie z.B. He_2 . Die durch Überschallstrahlen erzeugte Translationstemperatur liegt bei unter einem Kelvin. Durch Stöße der Probe mit dem Trägergas werden die Translationsfreiheitsgrade der Probenmoleküle auf dieselbe Temperatur abgekühlt. Die Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade werden ebenfalls durch

Stöße mit dem Trägergas abgekühlt. Dies geschieht jedoch nicht so effektiv wie bei den Translationsfreiheitsgraden. Typischerweise liegt die Schwingungstemperatur bei ca. 10 – 20K, die Rotations-temperatur bei ca. 1 – 5K [6].

2.2.2 Theorie der Überschalldüsenstrahlen

Zur Erzeugung eines Molekularstrahls benötigt man ein Hochdruckreservoir, welches eine Öffnung besitzt, aus der das Gas ausströmen kann. Wird der erzeugte Gasstrahl durch Blenden kollimiert, so spricht man von einem Molekularstrahl. Die im Reservoir befindlichen Moleküle bewegen sich in allen Raumrichtungen mit Geschwindigkeiten, die der Maxwell–Boltzmann–Geschwindigkeitsverteilung gehorchen. Ist der Durchmesser D der Öffnung des Reservoirs sehr groß im Vergleich zur mittleren freien Weglänge des Gases λ_0 , so finden in der Öffnung des Reservoirs keine Stöße zwischen den Molekülen des austretenden Gasstrahls statt. Die im Gasstrahl befindlichen Moleküle gehorchen daher derselben Maxwell–Boltzmann–Geschwindigkeitsverteilung wie in der Quelle. Einen solchen Molekularstrahl bezeichnet man als effusiven Strahl.

Wählt man den Durchmesser der Öffnung so, dass $D \ll \lambda_0$ ist, so finden sehr viele Stöße zwischen den Gasatomen in der Öffnung statt. Durch diese Stöße wird die Translationsenergie der Moleküle umverteilt und die Massenflussgeschwindigkeit u erhöht sich. Die Umwandlung der ungerichteten atomaren Bewegungen in einen gerichteten Massenfluss bedingt die Abnahme der Temperatur.

Die für Düsenstrahlen charakteristische Größe –die Machzahl M – gibt die Geschwindigkeit der Teilchen im Gasstrahl u relativ zur Schallgeschwindigkeit a an:

$$M \equiv \frac{u}{a} \quad (2.1)$$

$$a = \sqrt{\frac{\gamma kT}{m}} \quad \text{mit } \gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad (2.2)$$

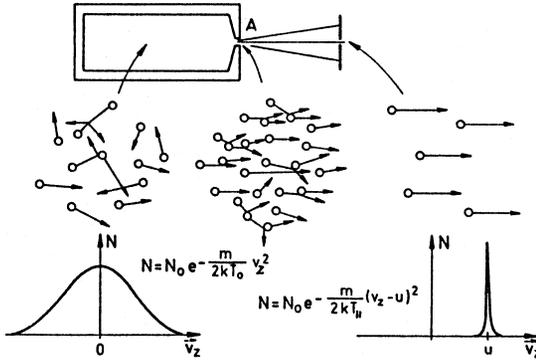


Abbildung 2.4: Atomares Modell der adiabatischen Abkühlung während der Expansion aus der Quelle mit den entsprechenden Geschwindigkeitsverteilungen [7]

Mit sinkender Temperatur nimmt die Schallgeschwindigkeit ab, die Machzahl M nimmt jedoch zu. Außerhalb der Düse steigt die Machzahl auf über 1 an, es bildet sich ein sogenannter Überschalldüsenstrahl. Die Abnahme der lokalen Schallgeschwindigkeit und nicht der Anstieg des Massenflusses ist für dieses Phänomen verantwortlich. Durch Verwendung eines Skimmers in kurzem Abstand vor der Düse schält man den mittleren, homogenen Teil aus dem Überschallstrahl heraus. Der turbulente Teil des Strahls wird so abgetrennt. Neben der Geschwindigkeit der Teilchen im Strahl ist auch ihre Temperatur von Interesse. Um Aussagen über die Strahltemperatur machen zu können, geht man von einer isentropischen Expansion eines idealen Gases unter reversiblen, adiabatischen Bedingungen aus. Gelten diese Bedingungen, so kann man die folgende Gleichung zur Beschreibung für Temperatur, Dichte und Druck des Strahls in Abhängigkeit der Länge heranziehen [8]:

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{\gamma-1} = \left(1 + \frac{\gamma-1}{2}M^2\right)^{-1} \quad (2.3)$$

T_0 , P_0 und ρ_0 geben die Werte in der Quelle an, die nichtindizier-

den Parameter die Werte im Strahl. Behandelt man das expandierende Gas wie ein kontinuierlich austretendes Medium, so ergibt sich die Machzahl als Funktion des Abstandes X von der Düsenöffnung.

$$M = A \left(\frac{X}{D} \right)^{\gamma-1} \quad (2.4)$$

A ist eine von γ abhängige Konstante ($A = 3,26$ für monoatomare Gase), D ist der Düsendurchmesser. Zur Berechnung der maximal möglichen Machzahl haben Anderson und Fenn [9] die folgende, empirische Formel gefunden. Sie betrachten die Gasatome dabei als harte, nicht deformierbare Kugeln.

$$M_{max} = 2,05\varepsilon^{-\frac{1-\gamma}{\gamma}} \left(\frac{\lambda_0}{D} \right)^{-\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 133 (P_0 D)^{0,4} \text{ für Argon} \quad (2.5)$$

ε ist die effektive Stoßkonstante, die die wahllose Verteilung der Geschwindigkeit beim Stoß berücksichtigt.

2.3 Erzeugung von Laserstrahlen

2.3.1 Das Laserprinzip

Die Wahrscheinlichkeit für einen elektronischen Übergang zwischen zwei unterschiedlichen Niveaus ist bei nichtentarteten Zuständen für Absorption und Emission gleich. In Abhängigkeit von den Besetzungen der beteiligten Niveaus erfolgt normalerweise eine Absorption von Licht, da das untere Niveau aufgrund der Boltzmann-Statistik stärker besetzt sein muss als das obere Niveau. Möchte man eine Verstärkung des eingestrahlt Lichtes erreichen, so muss man dafür sorgen, dass sich mehr Moleküle im angeregten Zustand befinden als im Grundzustand. Diesen Zustand bezeichnet man als Besetzungsinversion. Bei einem reinen Zweiniveausystem ist eine solche Inversion der Besetzung jedoch aufgrund der Boltzmann-Statistik nicht erreichbar, da in einem Zweiniveausystem nach Boltzmann maximal 50% der Moleküle angeregt sein können. Um einen Laserstrahl

erzeugen zu können, benötigt man also ein System mit mindestens 3 Niveaus. Die einzige Ausnahme hiervon ist der in Kapitel 2.5.3 beschriebene Excimer-Laser.

Zuerst regt man möglichst viele Moleküle aus dem Grundzustand A in einen energetisch höheren Zustand B an. Diesen Prozess kann man auf verschiedene Arten durchführen, z.B. optisch durch Bestrahlen mit Blitzlampen oder Leuchtdioden (engl. LED: Light Emitting Diode) oder elektrisch durch Anregung in Gasentladungsröhren. Diesen Vorgang bezeichnet man als pumpen. Durch strahlungslose Übergänge gelangt ein Teil der angeregten Moleküle vom angeregten Zustand B in ein energetisch tiefer gelegenes Niveau C, von dem aus die Moleküle durch stimulierte Emission von Lichtquanten wieder in den Grundzustand A fallen können. Die Voraussetzung für das Funktionieren eines solchen Dreiniveaulasers ist ein schneller Übergang von B nach C und ein sehr langsamer Übergang von C in den Grundzustand A, damit C stärker gepopuliert sein kann als A.

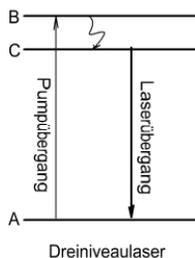


Abbildung 2.5: Der Dreiniveaulaser

Eine andauernde Besetzungsinversion ist bei einem Dreiniveaulaser nur schwer zu erreichen. Daher ist es von Vorteil ein weiteres Niveau D zu haben, in das der Laserübergang erfolgt. Gehen die Moleküle nach dem Laserübergang sehr schnell wieder in den Grundzustand A zurück so ist es wesentlich einfacher, eine

Besetzungsinversion zwischen C und D herbeizuführen. Ein in dieser Arbeit verwendeter Vierniveaulaser ist der Nd:YAG-Laser.

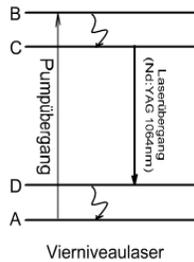


Abbildung 2.6: Der Vierniveaulaser (Nd:YAG-Laser)

2.4 Nichtlineare Optik

2.4.1 Grundlagen der nichtlinearen Optik

In der Spektroskopie spielen Kristalle mit nichtlinearen optischen Eigenschaften eine große Rolle. Sie werden zur Erzeugung von Licht im nahen Infrarot, sowie im Vakuum-UV verwendet, da es in diesen Bereichen noch keine kontinuierlich durchstimmbaren Laser gibt [7]. Durch Ladungsverschiebung induziert eine elektromagnetische Welle

$$E = E_0 \cos(\omega t - kz) \quad (2.6)$$

ein elektrisches Dipolmoment in einem dielektrischen Medium. Die dielektrische Polarisation $P(E)$ in Abhängigkeit von der Feldstärke E kann man durch den folgenden Ansatz beschreiben.

$$P(E) = \varepsilon_0[\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots] \quad (2.7)$$

χ^n beschreibt die Suszeptibilität n-ter Ordnung. In dieser Größe spiegelt sich der Grad der nichtlinearen Rückstellkraft wider, die bei der Verformung der Elektronenhülle durch die einfallende Lichtwelle entsteht. Obwohl $\chi^1 \gg \chi^2$ ist, liefern die höheren Terme bei ausreichend großen Feldstärken E wesentliche Anteile zu $P(E)$. Die oszillierenden, induzierten, atomaren Dipolmomente stellen die Startpunkte neuer elektromagnetischer Wellen dar, deren Frequenzspektrum nur durch die $P(E)$ -Abhängigkeit bestimmt ist. Die folgende Gleichung gilt für zwei überlagerte, ebene Wellen mit den Frequenzen ω_1 und ω_2 .

$$E = E_1 \cos(\omega_1 t - k_1 z) + E_2 \cos(\omega_2 t - k_2 z) \quad (2.8)$$

Durch Einsetzen dieser Gleichung in den quadratischen Term von (2.7) erhält man für $z = 0$ die Frequenzanteile

$$P^{(2)}(\omega) =$$

$$\varepsilon_0 \chi^{(2)} [E_1^2 \cos^2 \omega_1 t + E_2^2 \cos^2 \omega_2 t + 2E_1 E_2 \cos \omega_1 t \cos \omega_2 t] \quad (2.9)$$

$$= \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi^{(2)} [(E_1 + E_2) + E_1^2 \cos 2\omega_1 t + E_2^2 \cos 2\omega_2 t + 2E_1 E_2 \cos(\omega_1 + \omega_2)t + 2E_1 E_2 \cos(\omega_1 - \omega_2)t] \quad (2.10)$$

Aus dieser Gleichung geht hervor, dass die Polarisation zweiter Ordnung $P^{(2)}(\omega)$ einen konstanten, frequenzunabhängigen Term, Anteile mit $2\omega_1$ und $2\omega_2$, deren Amplituden proportional zum Quadrat der Feldstärken E_1 und E_2 sind, sowie Terme enthält, die auf der Summen- bzw. Differenzfrequenz oszillieren. Da die Intensität $I(2\omega)$ der von den oszillierenden, induzierten Dipolen abgestrahlten Oberwellen proportional zum Quadrat ihrer Schwingungsamplituden ist, muß gelten

$$I(2\omega) \propto I^2(\omega) \quad (2.11)$$

$$I(\omega_1 \pm \omega_2) \propto I(\omega_1) \times I(\omega_2) \quad (2.12)$$

Zur Erzeugung ausreichend großer Intensitäten benötigt man Laser. Aus diesem Grund können die nichtlinearen Eigenschaften von Kristallen erst seit der Entwicklung geeigneter Lasersysteme ausgenutzt und erforscht werden. Die Phasengeschwindigkeit der von den induzierten Dipolen abgestrahlten Wellen im nichtlinearen Medium ist gegeben durch

$$\nu_{Ph} = \frac{\omega}{k} = \frac{c_0}{n(\omega)} \quad (2.13)$$

$n(\omega)$ ist der Brechungsindex des nichtlinearen Mediums. Eine Überlagerung der von den einzelnen Atomen erzeugten Wellen zu einer makroskopischen Welle kann jedoch nur dann erfolgen, wenn alle mikroskopischen Anteile „in Phase“ sind. Also wenn die erzeugende Grundwelle und die erzeugten Oberwellen genau dieselbe Phasengeschwindigkeit haben. Dies ist genau dann der Fall, wenn die Phasen Anpassungsbedingung erfüllt wird.

$$k(\omega_1 \pm \omega_2) = k(\omega_1) \pm k(\omega_2) \quad (2.14)$$

Diese Gleichung geht aus dem Impulserhaltungssatz für die drei an der Frequenzmischung beteiligten Photonen hervor. Da $k \propto n$ ist, lässt sich die Erfüllung dieser Phasen Anpassungsbedingung durch geeignete Winkel- und Temperaturänderung des nichtlinearen Kristalls gewährleisten.

2.4.2 Frequenzverdopplung

Beide zur Frequenzverdopplung benötigten Photonen kommen aus demselben Laser, daher gelten:

$$\omega_1 = \omega_2 = \omega \quad (2.15)$$

$$E_1 = E_2 = E_0 \cos(\omega t - kz) \quad (2.16)$$

Eine Frequenzverdopplung kann nur stattfinden, wenn die Phasenanpassungsbedingung (2.12) erfüllt ist. Daher muss gelten:

$$k(2\omega) = 2k(\omega) \implies \nu_{Ph}(2\omega) = \nu_{Ph}(\omega) \quad (2.17)$$

2.4.3 Differenzfrequenzmischung

Für die Differenzfrequenzmischung gilt:

$$\omega_D = \omega_1 - \omega_2 = 2\pi c \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right) \quad (2.18)$$

Für die Phasenanpassungsbedingung muss gelten:

$$k_D = k_1 - k_2 \quad (2.19)$$

2.5 Experimenteller Aufbau

Die verwendete Apparatur und deren Bestandteile werden in Abbildung 2.7 gezeigt. Diese Apparatur besteht aus fünf Lasersystemen, der Molekularstrahlapparatur, der zeitlichen Steuerung und der Datenerfassung.

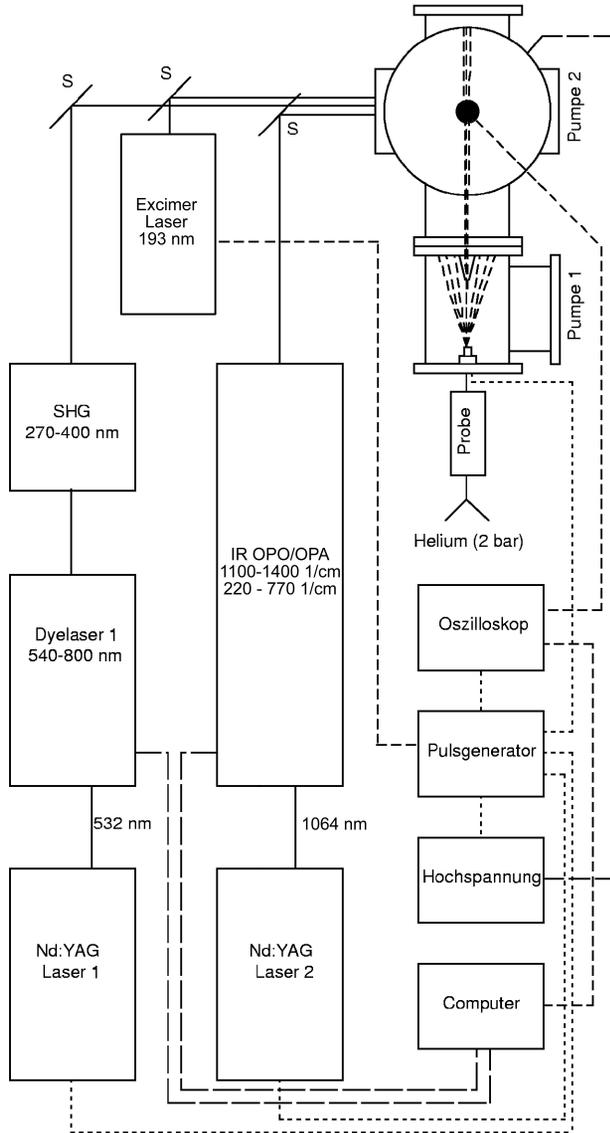


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der IR/UV-Doppelresonanzapparatur

2.5.1 Die Lasersysteme

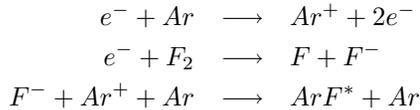
Das für die REMPI-Spektroskopie verwendete Lasersystem besteht aus einem Farbstofflaser (LAS LDL 205), der von einem frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser (Spectra Physics GCR 170-30) gepumpt wird. Als Laserfarbstoffe wurden Fluorescein 27, Rhodamin 6G, Pyrromethen 589, Rhodamin 6G/B, Rhodamin B, Sulforhodamin B, DCM, Coumarin 102 sowie Coumarin 307 in Methanol gelöst, verwendet. Mit diesen Farbstoffen lässt sich der Spektralbereich von 500 nm bis 655 nm erzeugen. Durch Frequenzverdopplung in einem β -Bariumboratkristall (BBO) können Wellenlängen von 250 nm bis 328 nm im ultravioletten Spektralbereich erzeugt werden. Für die Doppelresonanzexperimente wurde zusätzlich ein weiterer Laser, das IR OPO/OPA System von Laser Vision, welches wiederum von einem Nd:YAG-Laser (Spectra Physics INDI) gepumpt wird.

2.5.2 Nd:YAG-Laser

Der Nd:YAG-Laser gehört zur Gruppe der Feststofflaser. Das aktive Medium ist ein mit 1% Nd^{3+} dotierter Stab aus Yttrium-Aluminium-Granat (YAG; $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). Der Laserübergang beim Nd:YAG-Laser erzeugt Photonen mit der Wellenlänge 1064 nm und liegt somit im infraroten Spektralbereich. Durch Frequenzverdopplung bzw. -verdreifachung mit einem Kaliumdihydrogenphosphat-Kristall (KDP), können die Wellenlängen 532 nm (grün) sowie 355 nm (ultraviolett) erzeugt werden. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wurde die Fundamentale, sowie die frequenzverdoppelte, die frequenzverdreifachte und die frequenzverfünffachte Strahlung mit den Wellenlängen von 1064 nm, 532 nm, 355 nm und 213 nm verwendet.

2.5.3 Excimer-Laser

Abweichend von der Aussage in Kapitel 2.3.1, dass man ein System mit mindestens drei Niveaus benötigt um einen Laserstrahl zu erzeugen gibt es eine Ausnahme, den Excimer-Laser. Excimer ist eine Wortneuschöpfung. Diese Abkürzung bedeutet „EXCited state di-MERs“, womit ein elektronisch angeregtes Molekül bezeichnet wird, das lediglich im elektronisch angeregten Zustand und auch nur dort kurzzeitig existiert. Bei den Edelgashalogenid-Excimerlasern wird ein derartiges Molekül aus einem Edelgasatom (Ar) und einem Halogenatom (F) durch Anregung mit einem Elektronenstrahl gebildet.



Seine Lebensdauer beträgt bis zu einigen 10 ns, wonach es unter Aussendung eines Photons wieder in den elektronischen Grundzustand gelangt.



Da dieser Zustand kein Minimum besitzt, zerfällt das Molekül schnell (ca. 1 ps) in seine Atome. Die physikalische Besonderheit dieses Lasers besteht also darin, dass das laseraktive Medium nur ein oberes, nicht jedoch ein unteres Laserniveau, hat. Durch den Wegfall des in diesem Fall nicht stabilen, unteren Laserniveaus, besteht das Termschema des Excimer-Lasers nur aus zwei Niveaus. Die Besetzungsinversion wird erreicht, da das Excimer Lebensdauern im ns-Bereich hat, während der Grundzustand schon nach ps wieder depopuliert ist. Die Emissionswellenlänge des benutzten Argon-Fluorid-Lasers beträgt 193 nm.

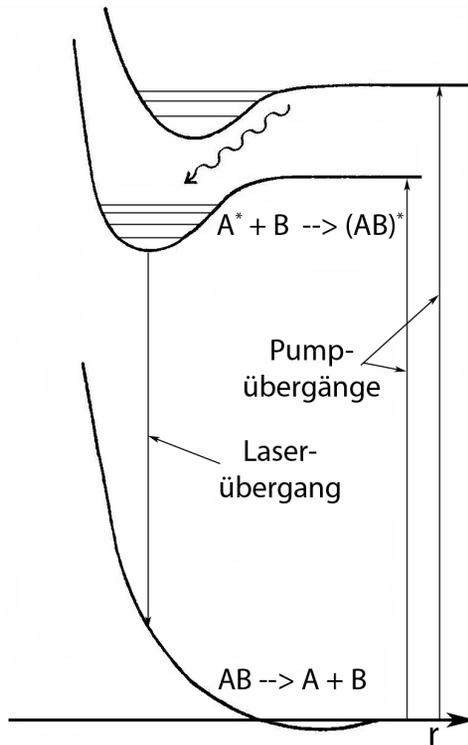


Abbildung 2.8: Das Termschema des Excimer-Lasers

2.5.4 Farbstofflaser

Möchte man den Laserstrahl über einen weiten Bereich durchstimmen, so sind Feststofflaser wie der Nd:YAG-Laser ungeeignet, da sie nur Laserlicht bestimmter Wellenlängen liefern können. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente ist es jedoch notwendig, einen mehrere tausend Wellenzahlen großen Spektralbereich abzudecken. Aus diesem Grund werden Farbstofflaser eingesetzt. Man erzeugt den Laserstrahl, indem man eine Farbstofflösung — in dieser Arbeit wurden ausschließlich in Methanol gelöste Farbstoffe verwendet — in den Strahlengang eines Pumplasers bringt. Der Pumplaser regt die Farbstoffmoleküle elektronisch an. Nach der Anregung gehen die Moleküle unter Abgabe eines Lichtquants wieder in den elektronischen Grundzustand über. Durch Stöße mit den Lösungsmittelmolekülen verbreitert sich die Schwingungsstruktur der Übergänge in den Farbstoffmolekülen. Dadurch erhält man breite Emissionsbanden und man ist nun in der Lage, den Laser über einen breiten Spektralbereich durchzustimmen. Durch geeignete Wahl des Farbstoffs kann man den Wellenlängenbereich, in dem die Emission auftritt, selektieren, wobei zu beachten ist, dass die Emissionsbanden des verwendeten Farbstoffs immer rotverschoben (also zu größeren Wellenlängen, d.h. energieärmer) zur Frequenz des Pumplasers sind.

Da die elektronischen Anregungsenergien der untersuchten Systeme zwischen 30.500 cm^{-1} und 40.000 cm^{-1} bzw. zwischen 250 nm und 328 nm liegen, muss der erzeugte Farbstofflaserstrahl frequenzverdoppelt werden.

2.5.5 IR-OPO/OPA

Die IR-OPO/OPA-Einheit besteht aus zwei DFM- (Differenz-Frequenz-Mischungs) Systemen, die in Kombination ein kontinuierliches Durchstimmen der Ausgangswellenlänge von 7429 cm^{-1} bis 1966 cm^{-1} (1346 nm bis 5084 nm) ermöglichen.

Der Pumplaserstrahl (150 mJ , 1064 nm , p-polarisiert) gelangt

durch eine Eintrittsblende in das Gehäuse und wird vom Teleskop in Strahldurchmesser und Kollimierung angepasst. Der dem Teleskop folgende Spiegel 1 (S1) reflektiert nun 33% des einfallenden Lichtes in den Oszillator-Zweig der Einheit (OPO) und transmittiert die verbleibenden 66% in den Zweig des Optisch Parametrischen Verstärkers (OPA).

Der in den OPO reflektierte Laserstrahl erfährt an der $\lambda/4$ -Verzögerungsplatte eine Phasenverschiebung, wodurch das p-polarisierte Laserlicht zirkular polarisiert wird. Im nun folgenden KTP-Kristall findet eine Frequenzverdopplung des einfallenden Laserlichtes statt. Der frequenzverdoppelte Laserstrahl (532 nm, p-polarisiert) wird über zwei Spiegel (S2 und S3) in die Oszillator-Kavität geleitet. Der verbleibende Anteil der eingekoppelten 1064 nm Laserstrahlung wird nach dem Durchlauf des Frequenzverdopplers in eine Strahlfalle ausgekoppelt. S4, welcher hoch reflektiv bei 532 nm ist, koppelt den Laserstrahl in den KTP-Kristall des Oszillators ein. S5 und S6, die ebenfalls hoch reflektiv bei 532 nm sind, reflektieren den Strahl als Retroreflektor für einen weiteren Umlauf in sich selbst durch den KTP-Kristall zurück.

Die S7 und S8 bilden den Resonator des OPO und ermöglichen eine DFM mit dem einfallenden 532 nm Laserlicht. Durch Rotation des KTP-Kristalls parallel zur Tischoberfläche kann das Verhältnis der gebildeten Frequenzen bestimmt werden. In diesem Prozess entstehen 14084 cm^{-1} bis 11363 cm^{-1} (710 nm bis 880 nm, später als Oszillatorwellenlänge bezeichnet) und 4709 cm^{-1} bis 7429 cm^{-1} (2124 nm bis 1346 nm, später als Signalwellenlänge bezeichnet). Um eine für das gesamte IR-OPO/OPA-System einheitliche Nomenklatur zu erhalten, wird die Bezeichnung Signalwellenlänge eingeführt. Im Gegensatz zur nichtlinearen Optik (engl NLO: Non Linear Optics), wo der Begriff Signal die Strahlung kürzerer Wellenlänge bezeichnet. Weiterhin ist zu beachten, dass die Oszillatorstrahlung p- und die Signal-Strahlung s-polarisiert ist.

Beide Strahlen durchlaufen den so genannten Berek-Compensator. Diese Wellenplatte prägt der p-polarisierten Signal-Strahlung eine s-Polarisation auf ($\lambda/2$ -Platte). Die Änderung

der Polarisationsrichtung erfolgt nur aus Lasersicherheitsgründen und ermöglicht das spätere, horizontale Verkippen der vier OPA-Kristalle. Ein vertikales Verkippen ist zu vermeiden, da hierdurch Reflexe des Laserlichtes ins Auge gelangen können und somit die Arbeitssicherheit des Lasers gefährdet ist.

Die in das System eingekoppelten und an S1 transmittierten 66% der 1064 nm Laserstrahlung passieren eine $\lambda/2$ -Platte, wodurch sich ihre Polarisation von p-polarisiert zu s-polarisiert ändert. Ein nachgestelltes Brewster-Fenster filtert verbleibende p-polisierte Strahlanteile aus. Der s-polarisierte 1064nm Laserstrahl wird durch die Spiegel S9 und S10 in die OPA-Kristalle eingekoppelt. Der hinter den KTA-Kristallen angebrachte Spiegel (S10) reflektiert die verbleibende 1064 nm Pumplaserstrahlung in eine Strahlfalle.

Die im OPO erzeugten Oszillator- und Signalwellenlängen passieren Spiegel 9 und werden in die 4 horizontal verkippbaren KTA-Kristalle eingekoppelt. Es findet eine zweite Differenz-Frequenz-Mischung der einfallenden Signalwellenlänge (4709 cm^{-1} bis 7429 cm^{-1}) und der Pumpstrahlung (9398 cm^{-1} , 1064 nm) statt. In diesem Verstärkungsprozess wird die Signalwellenlänge verstärkt und eine weitere Strahlung, die Idlerstrahlung im durchstimmbaren Bereich von 4786 cm^{-1} bis 1966 cm^{-1} (2133 nm bis 5084 nm) gebildet. Die s-polarisierte Idlerstrahlung und die p-polarisierte Signalstrahlung werden aus dem OPA-System ausgekoppelt und passieren ein letztes Brewster-Fenster. Dieses besteht aus mehreren im Brewster-Winkel parallel hintereinander angebrachten Quarz-Gläsern und einem optischen Tiefpassfilter. Somit kann durch senkrecht stellen des Fensters selektiv die s-polarisierte Idlerstrahlung ausgekoppelt werden. Gleiches gilt für die Auskopplung der p-polarisierten Signalstrahlung bei horizontaler Stellung des Fensters. Die verbleibende Oszillatorstrahlung wird vom Tiefpassfilter absorbiert.

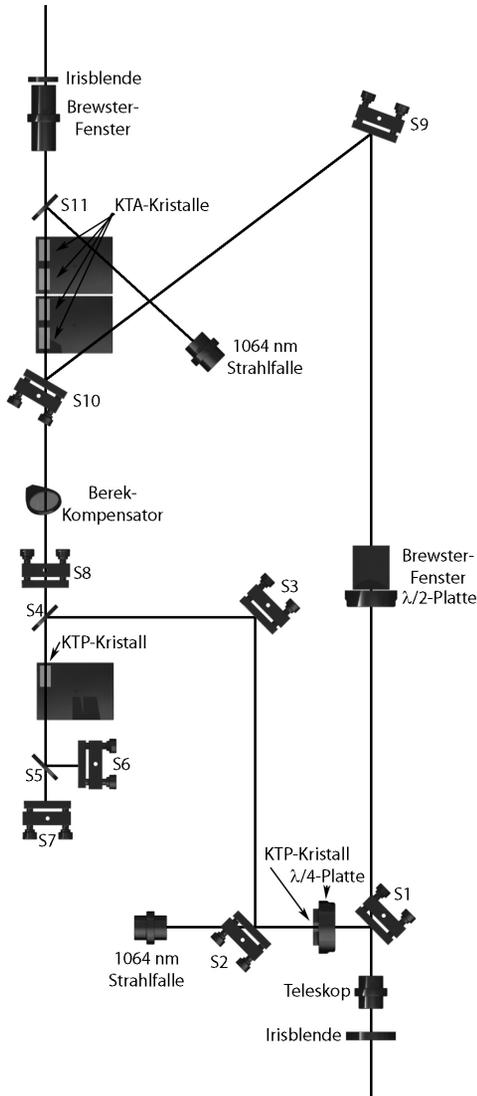


Abbildung 2.9: Schematische Zeichnung der IR-OPO/OPA-Einheit [13]

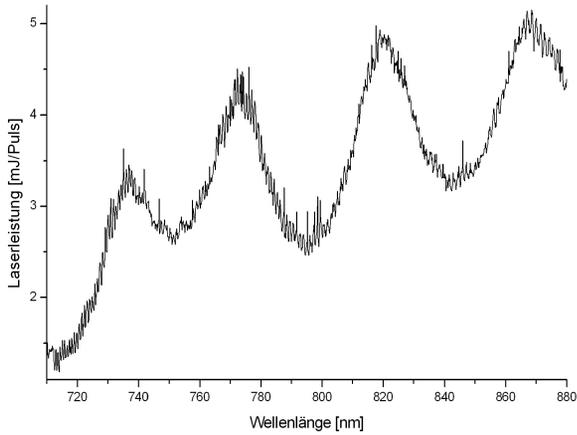


Abbildung 2.10: Intensität der Ausgangsstrahlung des Resonators als Funktion der Wellenlänge

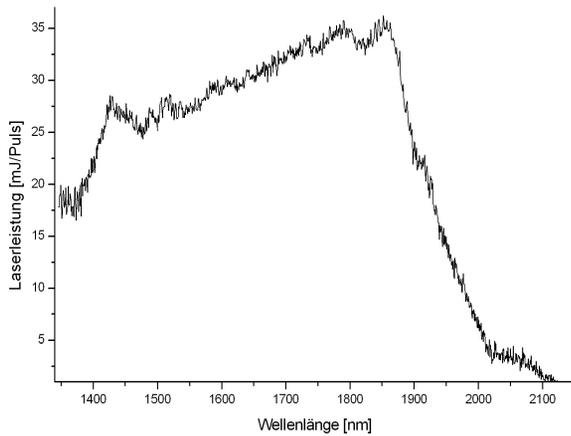


Abbildung 2.11: Intensität der Signalstrahlung als Funktion der Wellenlänge

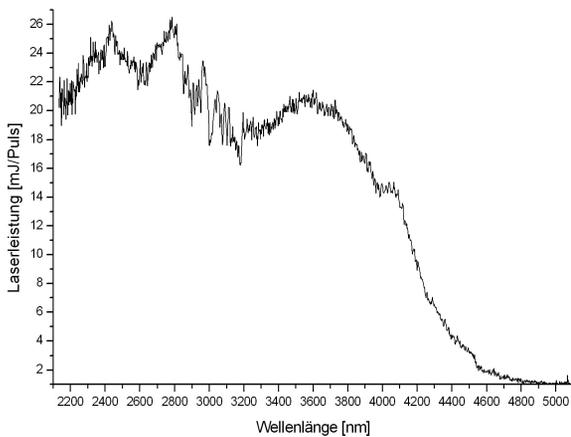


Abbildung 2.12: Intensität der Idlerstrahlung als Funktion der Wellenlänge

2.5.6 Molekularstrahlapparatur

Die Molekularstrahlapparatur, die zur Aufnahme der REMPI-Spektren verwendet wird, ist in drei Teilbereiche untergliedert. Diese drei Teilbereiche werden getrennt beschrieben.

Expansionskammer In der Expansionskammer befinden sich die beiden hintereinander angebrachten Probenbehälter und die Pulsdüse (General Valve Iota One). Die Proben befinden sich in Quarzglaseinsätzen in den Edelstahlprobentöpfen. Diese Einsätze schützen die Proben, da die Probenbehälter auf bis zu 280°C erhitzt werden müssen, und verhindern so eine katalytische Zersetzung an der Metallwand der Probentöpfe. Die Heizung der Probenbehälter erfolgt, getrennt voneinander, über elektrische Heizwiderstände. Die Strecke zwischen dem vorderen Probenbehälter und der Pulsdüse, sowie die Pulsdüse selbst, werden mit Hilfe eines Koaxialdrahtes geheizt. Zwischen den beiden Probengefäßen und der Pulsdüse wird ein Temperaturgradient angelegt, um ein Auskondensieren der Probe auf der Strecke zur Pulsdüsenkappe zu verhindern. Auf Grund der hohen Temperaturen in der Pulsdüse (bis 350°C) werden zur Abdichtung der Pulsdüse O-Ringe aus Kalrez und Pulsdüsenstößel aus hochtemperaturbeständigem Kunststoff verwendet.

Als Trägergas für die Erzeugung des Molekularstrahls verwendet man Helium, da es wie bereits erwähnt, keine Cluster mit der Probe bildet und chemisch inert ist. Das Gas strömt zuerst über die aufgeheizten Proben und wird dann bei einem Stagnationsdruck von ca. 3 Bar durch die 500 μm große Öffnung ins Vakuum expandiert. Die Düsenöffnungszeit beträgt 300 – 400 μs . Ein 30 mm hinter der Pulsdüse angebrachter Skimmer mit einem Durchmesser von 2 mm (Beam Dynamics) lässt nur den inneren kalten Kern des Molekularstrahls in die Ionisationskammer hineinströmen, wodurch die Dopplerverbreiterung der gemessenen Signale, sowie der abzusaugende Gasballast, minimiert werden.

Der entstehende Gasballast wird mit einer 1800 ls^{-1} Diffusionspumpe (Pfeiffer Dif 250) mit Baffle (Balzers BFA 250 MF),

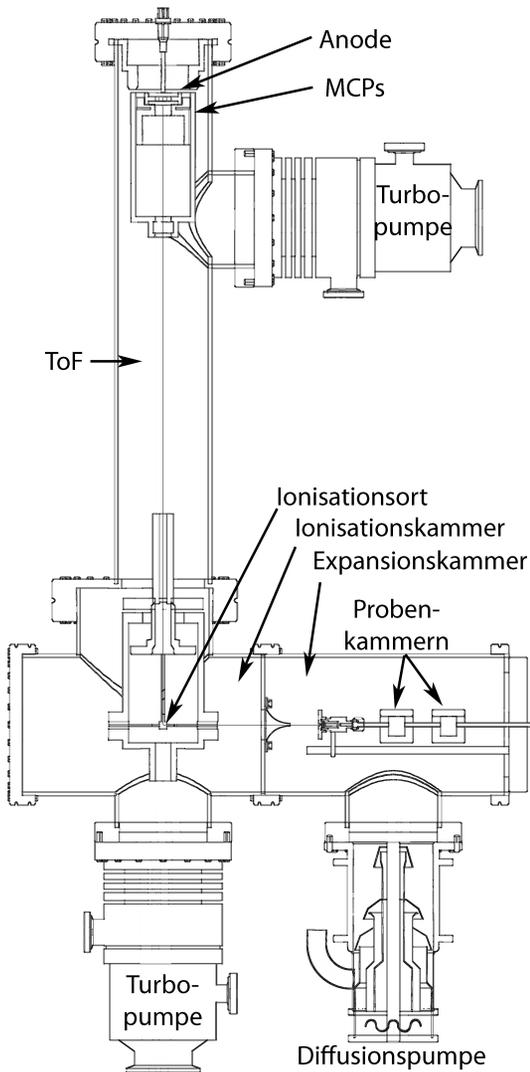


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der Molekularstrahlapparatur [13]

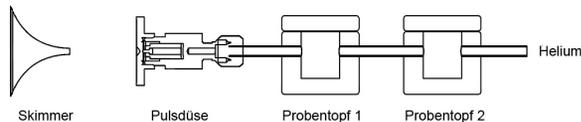


Abbildung 2.14: Anordnung der Pulsdüse und der Probenentöpfe vor dem Skimmer [13]

vorgeschalteter Wälzkolbenpumpe (Leybold Ruvac WA 251) und Drehschieberpumpe (Leybold DB 65B) abgepumpt. Der Druck in der Expansionskammer sollte unter Gasballast unter $1 \cdot 10^{-4}$ mbar liegen, um ausreichende Bedingungen zur Erzeugung eines Überschalldüsenstrahls sicherzustellen. Ohne Gasballast kann ein Druck von ca. $1 \cdot 10^{-5}$ mbar erzeugt werden.

Ionisationskammer In der Ionisationskammer kreuzt der Laserstrahl den Molekularstrahl im rechten Winkel. Dabei werden die Moleküle elektronisch angeregt und ionisiert. Der Ionisationsort, mit einem Volumen von ca. 30 mm^3 , liegt mittig zwischen den Ablenkplatten der Ionenoptik des ToF-Massenspektrometers (Bergmann Gerätebau). Die erzeugten Ionen werden rechtwinklig zu Laser- und Molekularstrahl nach oben in die Flugstrecke beschleunigt. Durch die Verwendung einer variablen Spannungsrampe, die an den Abzugsplatten anliegt, ist es möglich Hintergrundionen, die nicht aus dem Molekularstrahl stammen, herauszuselektieren und nur die im Strahl gebildeten Ionen genau auf die Mikrokanalplatten (engl. MCP: Micro Channel Plates, Topac) abzubilden. Durch die variable Abzugsspannung erfahren die Ionen an den unterschiedlichen Stellen im Ionisationsvolumen ein angepasstes Abzugsfeld, wodurch eine hohe Auflösung realisiert wird ($m/\Delta m = 200$).

Für die UV/UV-Doppelresonanzexperimente benötigt man für die Ionenoptik einen schnellen Hochspannungsschalter (Behlke GHTS 60). Dieser ändert die an der Repellerplatte anliegende Spannung in 15 ns auf -2,2 kV, wodurch die vom ersten UV-Laserpuls erzeugten Ionen entfernt werden. Die durch diese Hintergrundionen

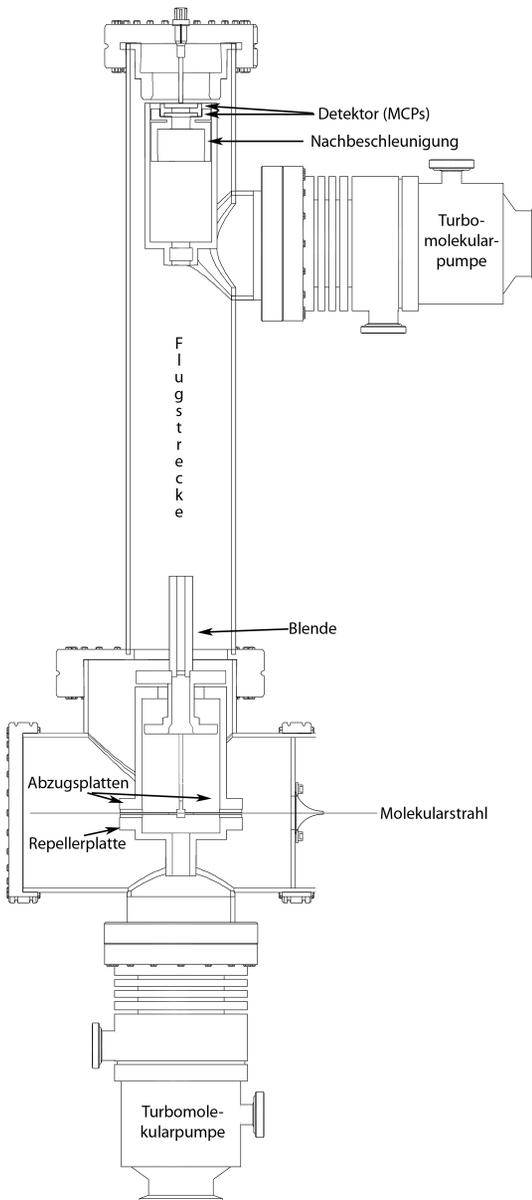


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung von Ionisationskammer und Flugzeitmassenspektrometer [13]

erzeugte Feldstörung würde die Detektion der durch den zweiten Laserpuls erzeugten Ionen unmöglich machen. Der Druck innerhalb der Ionisationskammer liegt mit Gasballast unter $2 \cdot 10^{-6}$ mbar. Erreicht wird dies durch eine Turbomolekularpumpe (Leybold Turbovac 151) mit einer vorgeschalteten Drehschieberpumpe (Alcatel 2033).

ToF–Massenspektrometer Das verwendete ToF–Massenspektrometer [11] ist in der sog. Wiley–McLaren–Anordnung [12] aufgebaut. In dieser Anordnung werden die Ionen nach einem primären Potentialgefälle in einer zweiten Zone, einem sekundären elektrischen Feld, beschleunigt. Erst dann gelangen sie in die potentialfreie Driftstrecke. Im Anschluss daran gelangen sie in die Nachbeschleunigung und auf die MCPs, die in Chevron–Anordnung angebracht sind. Die Nachbeschleunigung benötigt man für sehr schwere Ionen, die aufgrund ihrer zu geringen Geschwindigkeit keine Elektronen an den MCPs erzeugen können. Als Chevron–Anordnung bezeichnet man die Anordnung, in der die MCPs parallel im Abstand von ca. 2 mm liegen und um 180° gegeneinander gedreht sind. Durch diese Anordnung wird eine Rückkopplung durch die gebildeten Ionen vermieden. Die auf diese Weise erzeugten Ionen gelangen auf eine Anode und die erzeugte Spannung wird über einen Vorverstärker auf einem Digitaloszilloskop (Tektronics TDS 520A) dargestellt [1]. Der Druck in der feldfreien Driftstrecke liegt unter $1 \cdot 10^{-7}$ mbar. An der Flugstrecke ist nochmals eine weitere Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe angebracht. Das ToF–MS ist durch einen Schieber von der Ionisationskammer abgetrennt, damit die Apparatur separat belüftet werden kann.

2.5.7 Elektronische Messdatenerfassung

Die vom Speicheroszilloskop erzeugten Daten werden mittels GPIB–Schnittstelle (National Instruments/Computer Boards IEEE 488.2) auf den Messrechner übertragen und dort gespeichert. Die Steuerung der Experimente und die Datenerfassung geschieht rechnerseitig über ein Programm, welches von Thomas Häber mit National Instruments LabView programmiert und an diese Apparatur angepasst wurde. Es ist nicht nur möglich einzelne Spuren des ToF–Massenspektrums

aufzuzeichnen, sondern man kann einen weiten Bereich aufzeichnen und dann später die aufgezeichneten Daten nach Massen separieren und so 2D-Spektren erzeugen.

2.5.8 Zeitliche Steuerung des Experiments

Da die Lebensdauer der meisten der in dieser Arbeit untersuchten Zustände im Nanosekundenbereich liegt, ist eine genaue Steuerung des Experiments notwendig. Zu diesem Zweck werden Pulsgeneratoren verwendet, die eine minimale Schrittweite von bis zu 5 Pikosekunden zulassen. Es handelt sich bei diesen Komponenten um zwei Selbstbauuhren (Klaus Kelbert) mit Schrittweiten von 25 ns und 100 ns, sowie einer Uhr (Stanford Research DG 535) mit einer Schrittweite von 5 ps. Die Stanfordsuhr übernimmt die Steuerung des Q-Switches des Analyselasers, des Behlke-Schalters und des Oszilloskops. Die Blitzlampen beider Laser, der Q-Switch des Brennlasers, die Spannungsrampe des ToF-Massenspektrometers und die Pulsdüse werden über die beiden Selbstbauuhren gesteuert. Wurde nur ein Laser verwendet, so war es der hier als Brennlaser bezeichnete Laser. Das Experiment wird mit einer Repetitionsrate von 10 Hz gefahren. Tabelle 2.1 enthält alle zur zeitlichen Steuerung wichtigen Signale und deren Parameter. In Abbildung 2.13 sind die in Tabelle 2.2 angegebenen Steuerungszeiten der besseren Übersicht wegen graphisch gegeneinander aufgetragen.

Tabelle 2.1: Steuerpulse aller Komponenten

Gerät	Rate [Hz]	Pulsart
Q-Switch Brennlaser	10	TTL
Blitzlampen Brennlaser	20	5V
Q-Switch Analyselaser	10	TTL
Blitzlampen Analyselaser	10	5V
Q-Switch Excimer-Laser	10	TTL
Pulsdüse	10	TTL
Spannungsrampe ToF-MS	10	TTL invertiert
Oszilloskop	10	TTL
Behlke-Schalter	10	TTL

Tabelle 2.2: Steuerzeiten aller Komponenten

Gerät	Verzögerungszeit T_0+ [ms]
Pulsdüse	0.6287
Blitzlampen Brennlaser	2.06885
Blitzlampen Analyselaser	2.06605
Oszilloskop	2.254032
Q-Switch Brennlaser	2.253556
Q-Switch Analyselaser	2.253825
Q-Switch Excimer-Laser	2.253925
Spannungsrampe ToF-MS	2.250413
Behlke-Schalter	2.25204

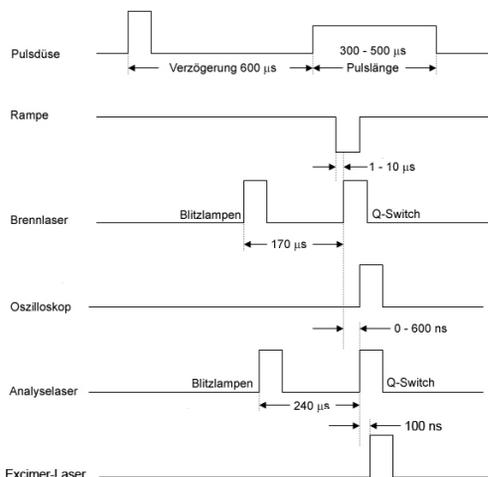


Abbildung 2.16: Graphische Auftragung aller Steuerpulse

2.6 Linienverbreiterungen

Die theoretisch zu erwartenden Linienspektren sind nicht zu beobachten. Stattdessen erhält man mehr oder weniger breite Banden. Die Hauptursachen für dieses Phänomen, der Verbreiterung spektroskopischer Linien zu Banden, werden in den nächsten Kapiteln erläutert.

2.6.1 Lebensdauerverbreiterung

Diese Art der Verbreiterung nennt man auch „Natürliche Linienverbreiterung“ oder „Unschärfeverbreiterung“, da sie ausschließlich von den Lebensdauern der am Übergang beteiligten Zustände abhängt und nicht durch geeignete Wahl experimenteller Methoden verändert werden kann. Nach Heisenberg kann man die Energie E eines Zustandes mit der Lebensdauer τ nicht unendlich genau bestimmen. Diese Energie ist der Unschärfe ΔE unterworfen:

$$\tau \Delta E \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.20)$$

$$\Delta E = h \Delta \nu \quad (2.21)$$

$$\Delta \nu = \frac{c}{\Delta \lambda} \quad (2.22)$$

$$\nu = \frac{1}{\lambda} \quad (2.23)$$

Durch Einsetzen von (2.21), (2.22) und (2.23) in (2.20) erhält man:

$$\Delta \nu \geq \frac{1}{1\pi c \tau} \quad (2.24)$$

Durch Ausmultiplizieren der Konstanten erhält man die folgende Gleichung für die Linienverbreiterung in Abhängigkeit von der Lebensdauer [16]:

$$\Delta\nu \geq \frac{5.30\text{cm}^{-1}}{\tau[\text{ps}]} \quad (2.25)$$

Die spektrale Breite der Linien ist also umgekehrt proportional zur mittleren Lebensdauer eines Zustands. Da kein Zustand unendlich lange stabil ist, muss also diese „natürliche Linienverbreiterung“ bei allen Signalen vorliegen.

2.6.2 Dopplerverbreiterung

Als Doppler-Effekt bezeichnet man das Phänomen, dass sich die Frequenz elektromagnetischer Strahlung verschiebt, wenn die Teilchen, die mit dieser elektromagnetischen Strahlung interagieren, eine Geschwindigkeitskomponente entlang der Ausbreitungsrichtung dieser Strahlung besitzen. Bewegt sich ein Molekül ausreichend schnell auf eine Lichtquelle zu, so hat das von ihr emittierte Licht für das Molekül, eine höhere Frequenz als für ein ruhendes Molekül. Diese Frequenz berechnet sich nach:

$$v' = \frac{v}{1 - \frac{v}{c}} \quad (2.26)$$

Bewegt es sich von der Lichtquelle weg, so erscheint das Licht langwelliger:

$$v' = \frac{v}{1 + \frac{v}{c}} \quad (2.27)$$

In einem Gas bewegen sich die Teilchen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten v' in alle Raumrichtungen. Es existiert eine Vielzahl von Molekülen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten entlang der Ausbreitungsrichtung des verwendeten Laserlichtes. Die Geschwindigkeiten der Gasteilchen gehorchen der Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung. Die resultierende Linienverbreiterung hat die Form einer Gaußkurve. Die Halbwertsbreite dieser Verbreiterung lässt sich nach der folgenden Formel berechnen:

$$\Delta\nu = \frac{2v}{c} \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{m}} \quad (2.28)$$

Die Dopplerverbreiterung ist also temperaturabhängig. Sie wird breiter, je höher die Temperatur wird. Um diese Art der Linienverbreiterung zu minimieren, arbeitet man mit Überschalldüsenstrahlen (Abschnitt 2.2.2).

2.6.3 Stoßverbreiterung

Durch Stöße zwischen Molekülen werden die Energieniveaus der beteiligten Stoßpartner verschoben. Die Verschiebung der Niveaus ist abhängig von der elektronischen Struktur der beteiligten Moleküle und deren Abständen. Nimmt man an, dass jeder Stoß zu einem Übergang zwischen zwei Zuständen führt, dann folgt aus der Heisenbergschen Unschärferelation die folgende Abhängigkeit der Energieunschärfe von der Lebensdauer τ der beteiligten Zustände:

$$\Delta\nu \geq \frac{1}{1\pi c\tau}$$

Stöße führen zur Verkürzung der Lebensdauer der beteiligten Zustände [16]. Daher ergibt sich für die Stoßverbreiterung, ebenso wie für die Lebensdauerverbreiterung, ein Lorentz-Profil. Auf dieser Art der Linienverbreiterung beruht das Prinzip der Farbstofflaser (Abschnitt 2.5.4). In der Spektroskopie lässt sich die Stoßverbreiterung durch die Verwendung von Molekularstrahlen minimieren, da innerhalb eines solchen Strahls nahezu stoßfreie Bedingungen herrschen (Abschnitt 2.2.2).

2.6.4 Sättigungsverbreiterung

Die Sättigungsverbreiterung tritt speziell in der Laserspektroskopie auf, da sie nur bei elektromagnetischer Strahlung mit einer hohen Intensität auftreten kann. Bei hohen Energien unterliegt das molekulare System der so genannten Rabi-Oszillation [17]. Man bezeichnet die Frequenz, mit der ein solches System schwingt, als Rabifrequenz ω_R . Diese Frequenz berechnet sich nach:

$$\omega_R = \frac{2\pi\mu_{10}E}{h} \text{ mit } \mu_{10} = \langle \Psi_1 | \mu | \Psi_0 \rangle \quad (2.29)$$

μ_{10} ist das Übergangsdipolmoment für den Übergang $\Psi_1 \leftarrow \Psi_0$. Für die Zeit Δt , die das Molekül im angeregten Zustand E_1 verbringt, muss folglich gelten:

$$\Delta t = \frac{h}{\mu_{10}E} \quad (2.30)$$

Setzt man (2.30) in die Heisenbergsche Unschärferelation

$$\Delta t \cdot \Delta E \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.31)$$

ein, so erhält man:

$$\Delta E \frac{h}{\mu_{10}E} \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.32)$$

oder in Einheiten der Frequenz ausgedrückt:

$$\Delta\nu \geq \frac{\omega_R \hbar}{4\pi} \quad (2.33)$$

Besonders bei Pulslasern, mit sehr kurzen Pulslängen im fs-Bereich, tritt die Sättigungsverbreiterung auf.

2.6.5 Bandenverbreiterung durch Erwärmung des Molekularstrahls

Bei der Bandenverbreiterung handelt es sich nicht um eine klassische Linienverbreiterung, sondern um eine Verbreiterung des gesamten Rotationsspektrums. Nach Boltzmann ist die Besetzungszahl eines Energieniveaus abhängig von der Temperatur.

$$\frac{N_J}{N_0} = (2J + 1)e^{-\frac{E}{kT}} \quad (2.34)$$

Mit steigender Temperatur nimmt der Exponentialterm zu, so dass mit höherer Temperatur immer höhere Energieniveaus populiert werden. Die Energie eines Niveaus ist beim asymmetrischen Rotor gegeben durch [34]:

$$E = \frac{1}{2}(A+C)J(J+1) + \frac{1}{2}(A-C) \frac{b^K(J+K)!}{8^{K-1}(J-K)![(K-1)!]^2} \quad (2.35)$$

Die Auswahlregeln für reine Rotationsübergänge in asymmetrischen Rotoren sind in Tabelle 2.4 aufgelistet.

Tabelle 2.3: Auswahlregeln für Rotationsübergänge in asymmetrischen Rotoren

Übergangstyp	Übergangsdipolmoment	Quantenzahlen
A-Typ	$\mu_a \neq 0$	$\Delta J = 0, \pm 1$
		$\Delta K_a = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$
		$\Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$
B-Typ	$\mu_b \neq 0$	$\Delta J = 0, \pm 1$
		$\Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$
		$\Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$
C-Typ	$\mu_c \neq 0$	$\Delta J = 0, \pm 1$
		$\Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$
		$\Delta K_c = \pm 0, \pm 2, \pm 4, \dots$

Die Intensitäten der einzelnen Übergänge sind gegeben durch:

$$S = |R|^2 = \int \Psi'^* \mu \Psi'' d\tau \quad (2.36)$$

Die Größe des Übergangsmomentes R ist abhängig von den Quantenzahlen J und K der beiden beteiligten Niveaus. Da bei höheren Temperaturen auch Energieniveaus mit höheren Quantenzahlen besetzt werden, nehmen ihre Übergangintensitäten ebenfalls zu. Die Energien der Übergänge mit höheren Quantenzahlen J liegen weiter weg vom Ursprung des Spektrums, als Übergänge mit kleineren J . Daher kommt es bei steigender Rotationstemperatur zu einer Verbreiterung des gesamten Rotationsspektrums.

2.7 Quantenchemische Methoden

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der quantenmechanischen Behandlung von molekularen Systemen kurz skizziert. Eine ausführlichere Abhandlung der vorgestellten Methoden sind in der Literatur zu finden [35–38].

2.7.1 Die Schrödinger–Gleichung

Die Quantenmechanik beschäftigt sich mit der Erklärung des Teilchen–Welle–Dualismus der Materie. Die Schrödinger–Gleichung beschreibt die Welleneigenschaften eines Teilchens.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\nabla^2 + V\right)\Psi(\vec{r}, t) = \frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial\Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (2.37)$$

Ψ : Wellenfunktion

m : Masse des Teilchens

t : Zeit

\hbar : Plancksches Wirkungsquantum

V : Potential (elektronische Energie), in dem sich das Teilchen bewegt

∇ : Nablaoperator ($\nabla = \frac{\partial}{\partial x}i + \frac{\partial}{\partial y}j + \frac{\partial}{\partial z}k$)

Das Produkt der Wellenfunktion mit ihrem komplex Konjugierten interpretiert man als Aufenthaltswahrscheinlichkeit pro Volumenelement. Im Falle eines Moleküls erweitert man die Schrödinger–Gleichung um die Koordinaten aller Atome. Wenn das Potential V zeitunabhängig ist kann man die Schrödinger–Gleichung durch Variablen–Separation vereinfachen.

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})\tau(t) \quad (2.38)$$

Setzt man Gleichung 2.38 in 2.37 ein, so erhält man zwei Gleichungen, eine ist ortsabhängig und eine ist zeitabhängig. Für das Problem der Berechnung der Energieeigenwerte E ist diese Separation gültig und man verwendet die zeitunabhängige Schrödinger–Gleichung:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2.39)$$

Da Elektronen zur Klasse der Fermionen gehören, muß die elektronische Wellenfunktion antisymmetrisch sein. Das heißt, dass die Wellenfunktion dem Pauli-Prinzip genügen muß:

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_n) = -\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_n) \quad (2.40)$$

2.7.2 Der molekulare Hamiltonoperator

Für ein molekulares System bezeichnet Ψ eine Funktion der Positionen der Elektronen und der Kerne innerhalb des Systems. Die Elektronen werden dabei einzeln betrachtet, wohingegen die Nukleonen nicht einzeln, sondern der Kern als eine Zusammenlagerung mehrerer Nukleonen betrachtet wird.

Der Hamiltonoperator ist die Summe der kinetischen und potentiellen Energieterme:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2.41)$$

Der kinetische Energieoperator setzt sich als Summe von ∇^2 über alle Teilchen des Moleküls zusammen:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{8\pi} \sum_k \frac{1}{m_k} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right) \quad (2.42)$$

Der Operator für die potentielle Energie ist die Coulombwechselwirkung zwischen jedem Paar geladener Teilchen:

$$\hat{V} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \sum_{k < j} \frac{e_j e_k}{\Delta r_{jk}} \quad (2.43)$$

Δr_{jk} : Abstand zwischen den Teilchen j und k

e_j, e_k : Ladung der Teilchen j und k

Daraus ergeben sich die Terme für die Kern-Elektronenanziehung, Elektron-Elektron-Abstoßung und Kern-Kern-Abstoßung.

Die fundamentalen Gleichungen der Quantenchemie definiert man in atomaren Einheiten, so dass sich die fundamentalen Konstanten herauskürzen, um so ihre Form zu vereinfachen. Die atomare Einheit der Länge ist der Bohrsche Radius:

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m_e e^2} = 5.2917725 \cdot 10^{-2} nm \quad (2.44)$$

Die Energien drückt man in der Einheit hartree aus. Diese Energie ist definiert als die Coulombabstoßung zwischen zwei Elektronen mit dem Abstand a_0 :

$$1E_h = \frac{e^2}{a_0} \quad (2.45)$$

Die Einheit der Masse ist die Masse des Elektrons $m_e = 1.6605402 \cdot 10^{-27} kg$.

2.7.3 Die Born–Oppenheimer Näherung

Unter der Born–Oppenheimer Näherung versteht man die Separation der Bewegung der Elektronen von der Bewegung der Kerne. Diese Näherung ist gültig, da die Kerne ca. zweitausend mal schwerer sind als die Elektronen. Daher bewegen sich die Kerne extrem langsam im Vergleich zu den Elektronen, so dass man näherungsweise sagen kann, dass sich die Elektronen sofort auf eine Änderung der Kernkoordinaten einstellen.

Diese Näherung erlaubt es nun das Problem in zwei Teile zu separieren und unabhängig voneinander zu lösen. Dazu wird ein elektronischer Hamiltonoperator konstruiert, der den kinetischen Energieterm der Kerne vernachlässigt:

$$\begin{aligned} \hat{H}^{E.} = & \\ & -\frac{1}{2} \sum_i^{E.} \nabla^2 - \sum_i^{E.} \sum_I^{K.} \left(\frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \right) + \\ & \sum_i^{E.} \sum_{j < i} \left(\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) + \sum_I^{K.} \sum_{J < I} \left(\frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right) \quad (2.46) \end{aligned}$$

Durch den Gebrauch atomarer Einheiten fallen die fundamentalen physikalischen Konstanten heraus. Dieser elektronische Hamiltonoperator wird in die Schrödinger-Gleichung eingesetzt, um die Bewegung der Elektronen im Potentialfeld der als fix angenäherten Kerne zu beschreiben.

$$H^E \cdot \psi^E(\vec{r}, \vec{R}) = E^{eff}(\vec{R}) \psi^E(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.47)$$

Die Lösung dieser Gleichung ergibt dann die effektive Kernpotentialfunktion E^{eff} . Diese Funktion ist abhängig von den Kernkoordinaten und beschreibt die Potentialhyperfläche des Systems. Ausserdem verwendet man E^{eff} als effektives Potential im nuklearen Hamiltonoperator.

$$\hat{H}^K = \hat{T}^K(\vec{R}) + E^{eff}(\vec{R}) \quad (2.48)$$

Diesen Operator benutzt man in der Schrödinger-Gleichung für die Beschreibung der Kernbewegung. Hiermit kann man die Translations-, Rotations- und vibronischen Zustände der Kerne beschreiben. Zur Berechnung des Schwingungsspektrums eines Moleküls muss dieser Hamiltonoperator zumindest näherungsweise gelöst werden.

2.7.4 Die Hartree-Fock Theorie (HF)

2.7.4.1 Molekülorbitale

Da die Wellenfunktion ausschließlich für Systeme mit nur einem Elektron analytisch korrekt lösbar ist, muss man die Wellenfunktion als Kombination von Eielektronenwellenfunktionen nähern. Diese Eielektronenwellenfunktionen nennt man Molekülorbitale ϕ_i . Die einfachste Kombination dieser Molekülorbitale ist das Hartreeprodukt.

$$\psi(\vec{r}) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)\dots\phi_n(\vec{r}_n) \quad (2.49)$$

Diese Funktion ist nicht antisymmetrisch und daher keine adäquate Lösung dieses Problems. Die einfachste antisymmetrische Funktion aus einer Kombination von Molekülorbitalen ist eine Determinante.

2.7.4.2 Elektronenspin

Bevor diese Determinante gebildet werden kann, muss man den Elektronenspin berücksichtigen. Elektronen können nur zwei verschiedene Spins ($+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$) annehmen. Gleichung 2.49 beschreibt ein Molekülorbital das ein Elektron besitzt. Ein Großteil der Rechnungen basiert jedoch auf geschlossenschaligen Systemen (engl. closed shells: geschlossene Schalen), wo die Molekülorbitale doppelt (also mit jeweils zwei Elektronen) besetzt sind. Die Elektronen müssen aufgrund des Pauli- Verbots in einem Orbital immer entgegengesetzten Spin aufweisen. Es werden also zwei Spinfunktionen α und β definiert.

$$\alpha(\uparrow) = 1 \quad \alpha(\downarrow) = 0 \quad \beta(\uparrow) = 0 \quad \beta(\downarrow) = 1 \quad (2.50)$$

Das Produkt aus Molekülorbital und Spinfunktion bezeichnet man als Spinorbital. Diese Spinorbitale weisen die gleichen Eigenschaften auf wie Molekülorbitale. Sie sind also ebenfalls orthogonal und normiert. Nun kann man eine Wellenfunktion für geschlossene Schalen aufstellen, indem man eine Determinante bildet. Hierzu definiert man für ein System mit n Elektronen $\frac{n}{2}$ Molekülorbitale, denen man jeweils zwei Elektronen mit antiparallelem Spin zuordnet.

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1)\alpha(1) & \phi_1(\vec{r}_1)\beta(1) & \cdots & \phi_{n/2}(\vec{r}_1)\beta(1) \\ \phi_1(\vec{r}_2)\alpha(2) & \phi_1(\vec{r}_2)\beta(2) & \cdots & \phi_{n/2}(\vec{r}_2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_i)\alpha(i) & \phi_1(\vec{r}_i)\beta(i) & \cdots & \phi_{n/2}(\vec{r}_i)\beta(i) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_n)\alpha(n) & \phi_1(\vec{r}_n)\beta(n) & \cdots & \phi_{n/2}(\vec{r}_n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (2.51)$$

Diese Determinante erfüllt das Antisymmetriekriterium. Denn bei Vertauschung zweier Elektronen werden zwei Reihen in der Determinante getauscht. Dies ergibt einen Vorzeichenwechsel in einer Determinante. Ausserdem wird die Determinante gleich Null, wenn zwei Reihen gleich sind. Die Quantenmechanik besagt, dass ein Elektron nicht exakt lokal bestimmt ist, sondern dass seine Position nur über seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit beschrieben werden kann. Die

Determinante ist eine Mischung aller Molekülorbitale und aller Elektronen des zu berechnenden Systems. Diese Determinante ist eine Darstellung der Wellenfunktion für dieses System.

2.7.4.3 Basissätze

Im nächsten Schritt kombiniert man die Basisfunktionen um die Molekülorbitale auszudrücken. Generell finden zwei Arten von Basissätzen Anwendung, die beide auf die analytischen Lösungen des Wasserstoffatoms zurückgehen, die STOs (engl. Slater Type Orbitals) und die GTOs (engl. Gaussian Type Orbitals). Die STOs geben durch ihre exponentielle Abhängigkeit vom Kern-Elektron-Abstand und ihrer Diskontinuität für $r = 0$, dem sog. *cusp*, die Verhältnisse im Wasserstoffatom exakt wieder. Die Diskontinuität führt jedoch dazu, dass Drei- und Vierzentren Zweielektronen Integrale analytisch nicht lösbar werden. GTOs sind aufgrund ihrer allgemeinen Form

$$g(\alpha, \vec{r}) = cx^l y^m z^n e^{-\alpha r^2} \quad (2.52)$$

rechnerisch besser handhabbar. In einer Gauss-Funktion gibt α die radiale Ausbreitung der Funktion an. c ist eine Konstante zur Normierung der gesamten Funktion, so dass gilt:

$$\int_{\tau} g^2 = 1 \quad (2.53)$$

Dementsprechend ist c abhängig von α, l, m und n . Die GTOs haben im Gegensatz zu den STOs zwei Nachteile aufgrund ihrer quadratischen Abhängigkeit des Kern-Elektron-Abstandes:

1. Die GTOs besitzen ein Maximum bei $r = 0$, was zu einer schlechten Beschreibung der kernnahen Wellenfunktion führt.
2. Kernferne Regionen der Wellenfunktion werden nur unzureichend durch den zu raschen Abfall beschrieben.

Diese beiden Nachteile können durch Linearkombinationen (Kontraktion) von GTOs kompensiert werden, wobei man etwa drei GTOs benötigt, um eine Beschreibung zu erreichen, die in ihrer Qualität der eines STOs entspricht.

$$\chi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (2.54)$$

$d_{\mu p}$ s sind fixierte, basissatzabhängige Konstanten. Diese Konstanten führen schließlich zum folgenden Ausdruck für die Molekülorbitale:

$$\phi_i = \sum_\mu c_{\mu i} \chi_\mu = \sum_\mu c_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (2.55)$$

In der vorliegenden Arbeit verwendete Basissätze:

- 6-31G(d,p)
- b3-lyp
- bh-lyp
- TZVP
- TZVPP

2.7.4.4 Resolution of the Identity (RI) Näherng

Die *resolution of the identity* (RI) Näherung beschreibt eine effiziente Methode zur Näherung der rechenzeitintensiven Vierzentren Zweielektronen Integrale. [39] In der RI Methode werden Zweielektronen Integrale angenähert durch

$$\langle ik|jl \rangle = (ij|kl) \approx \sum_P b_{ij}^P b_{kl}^P \quad (2.56)$$

mit

$$b_{ij}^P = \sum_Q (ij|Q) V_{PQ}^{-\frac{1}{2}} \quad (2.57)$$

und

$$V_{PQ} = \iint \frac{P(r_1)Q(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (2.58)$$

P und Q sind beides Elemente sogenannter Hilfsbasissätze. Die RI Näherung kann in vielen quantenchemischen Verfahren angewendet werden, wie z.B. DFT [40] (nur „reine“ Funktionale) und MP2 [41].

2.7.4.5 Variationsprinzip

Das Variationsprinzip besagt, dass jeder Erwartungswert einer antisymmetrischen, normierten Funktion immer größer oder gleich dem Energieeigenwert der exakten Funktion sein muß:

$$E(\Xi) > E(\Psi); \Xi \neq \Psi \quad (2.59)$$

Das bedeutet, dass der Eigenwert der exakten Funktion den unteren Grenzwert für alle berechneten Energien darstellt. Dementsprechend muß man bei der Approximation nach dem Satz an Koeffizienten suchen, der das Ergebnis mit der minimalsten Energie liefert.

2.7.4.6 Die Roothaan–Hall Gleichungen

Das Variationsprinzip führt zu den folgenden Gleichungen, die die Molekülorbitalexpansionskoeffizienten $c_{\nu i}$ beschreiben [42]:

$$\sum_{\nu=1}^N (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 \quad (2.60)$$

mit $\nu = 1, 2, \dots, N$

Gleichung 2.60 kann man auch in Matrixform schreiben, als:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon \quad (2.61)$$

In Gleichung 2.61 ist jedes Element eine Matrix. ε ist eine Diagonalmatrix der Orbitalenergien. Jedes Element ε_i ist die Einelektronenorbitalenergie für das korrespondierende Molekülorbital χ_i . \mathbf{F} ist die sog. Fockmatrix. Für ein geschlossenschaliges System lauten ihre Elemente:

$$\mathbf{F}_{\mu\nu} = \mathbf{H}_{\mu\nu}^K + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N \mathbf{P}_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma) \right] \quad (2.62)$$

$\mathbf{H}_{\mu\nu}^K$ ist eine weitere Matrix, welche die Energien eines einzelnen Elektrons im Feld des reinen Kernes darstellt. \mathbf{P} ist die sog. Dichtematrix, die wie folgt definiert ist.

$$\mathbf{P}_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{bes.} c_{\lambda i}^* c_{\sigma i} \quad (2.63)$$

Man summiert die Koeffizienten über alle besetzten Orbitale. Der Faktor 2 ergibt sich durch die Doppelbesetzung aller Orbitale. Die Matrix \mathbf{S} auf Gleichung 2.60 ist die Überlappungsmatrix. Sie zeigt die Überlappung zweier Orbitale an.

Sowohl die Fockmatrix, wie auch die Orbitale sind abhängig von den Molekülorbitalexpansionskoeffizienten. Deshalb ist Gleichung 2.60 nicht linear und muß daher iterativ gelöst werden. Diese Prozedur bezeichnet man als *Self-Consistent Field*-Methode (SCF). Bei ihrer Konvergenz ist die Energie minimal und die Orbitale generieren ein Feld, welches dieselben Orbitale wieder reproduziert. Die Anzahl der berechneten Orbitale ist gleich der Anzahl der verwendeten Basisfunktionen, wobei nur halb so viele besetzte Orbitale produziert werden, wie die Anzahl der Elektronen im System beträgt. In Gleichung 2.62 wird das Zweielektronenabstoßungsintegral durch den Term $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ dargestellt. Jedes Elektron „sieht“ also alle anderen Elektronen als eine mittlere Verteilung der Elektronen. Man berücksichtigt also keine direkte Elektronenwechselwirkung.

2.7.5 Elektronenkorrelationsmethoden

In der Hartree–Fock Näherung betrachtet man jedes Elektron im gemittelten Feld aller anderen Elektronen. Die Austauschwechselwirkung zwischen Elektronen gleichen Spins wird durch die Determinante berücksichtigt, die unter Anwendung des Pauli–Prinzips aufgestellt wurde. Elektronen mit unterschiedlichen Spins können sich im Hartree–Fock–Verfahren jedoch beliebig nahe kommen. Sind die Elektronen nicht mehr unabhängig voneinander, so werden sie als korreliert bezeichnet. Die Elektronenkorrelationsenergie definiert

Löwdin [43] als die Differenz zwischen dem exakten Eigenwert der Energie E und der Hartree–Fock Energie E_{HF} .

$$E_{corr} = E - E_{HF} \quad (2.64)$$

Auf Grund des $\frac{1}{r_{ij}}$ -Operators hat die Wellenfunktion an der Stelle $r_{ij} = 0$ eine Unstetigkeitsstelle, welche man *cusps* nennt. Jedes Elektron ist umgeben von einem sog. Coulomb–Loch, einer Region, die von anderen Elektronen gemieden wird. Die Wechselwirkung der Elektronen in der Nähe von $r_{ij} = 0$ nennt man dynamische Korrelation bzw. Korrelation kurzer Reichweite. Man unterscheidet hiervon die statische Korrelation bzw. die Korrelation mit langer Reichweite. Diese Unterscheidung lässt sich am Beispiel der Dissoziation des H_2 -Moleküls zeigen: Gegeben sei das H_2 -Molekül in einer Minimalbasis, d.h. jedes Atom wird durch ein $1s$ -Orbital beschrieben. Die Grundzustandskonfiguration ist dann:

$$\begin{aligned} \Psi_G = & N[1s_a(1)1s_a(2) + 1s_a(1)1s_b(2) + \\ & 1s_b(1)1s_a(2) + 1s_b(1)1s_b(2)] \end{aligned} \quad (2.65)$$

die Atome seien a und b , die Elektronen seien 1 und 2.

In dieser Konfiguration tauchen zu gleichem Anteil Terme auf, in denen sich die beiden Elektronen an verschiedenen oder am gleichen Atom befinden. Letztere Terme entsprechen „ionischen Strukturen“, also einem H^+ - und einem H^- -Ion. Mit zunehmendem Abstand der beiden H-Atome wird diese Beschreibung immer schlechter. Eine Dissoziation in H-Ionen wird bei diesem Ansatz gleichwertig mit einer Dissoziation in H-Atome. Aufgrund der Hartree–Fock Näherung, die Elektronen im gemittelten Feld aller anderen Elektronen beschreibt, ist ein Aufenthalt beider Elektronen am gleichen Atom genauso wahrscheinlich, wie ein Aufenthalt an unterschiedlichen Atomen. Die langreichweitige Korrelation der Elektronen wird also vernachlässigt. Dieses Problem lässt sich umgehen, indem man die Wellenfunktion in einen ionischen und einen kovalenten Anteil aufteilt und diese Anteile jeweils mit Wichtungskoeffizienten versieht.

$$\Psi = c_{ion}\Psi_{ion} + c_{kov}\Psi_{kov} \quad (2.66)$$

Im Gleichgewicht sind die Koeffizienten c_{ion} und c_{kov} dann etwa gleich. Für das vollständig dissoziierte Molekül wird c_{ion} gleich Null. Um dies zu verwirklichen existieren mehrere Ansätze. Drei von ihnen werden in den nächsten Unterkapiteln vorgestellt.

2.7.5.1 Møller–Plesset–Störungstheorie (MP2)

Ein Ansatz zur besseren Beschreibung der Elektronenwechselwirkung ist die Møller–Plesset–Störungstheorie [44]. Diese Methode kommt aus der mathematischen Physik und ist bekannt als Vielkörperstörungstheorie. Die Møller–Plesset–Störungstheorie fügt der Hartree–Fock–Methode höhere Anregungen in Form einer nicht-iterativen Korrektur hinzu. Der Hamilton–Operator wird hierzu in zwei Teile zerlegt:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (2.67)$$

$$\hat{V} = \sum_{i < j} \hat{r}_{i,j}^{-1} - \sum_i (\hat{J}_i + \hat{K}_i)(HF) \quad (2.68)$$

Dabei soll \hat{H}_0 exakt lösbar sein und $\lambda \hat{V}$ ist eine auf \hat{H}_0 wirkende Störung. Diese Störung soll klein im Vergleich zu \hat{H}_0 sein weswegen man die gestörte Wellenfunktion, bzw. die Energie in einer Potenzreihe entwickeln kann.

$$\psi = \psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \lambda^2 \psi^{(2)} + \lambda^3 \psi^{(3)} + \dots \quad (2.69)$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \quad (2.70)$$

Setzt man die Gleichungen 2.69 und 2.70 in die Schrödingergleichung 2.39 ein, multipliziert die entstehenden Produkte aus und sortiert die anfallenden Terme nach den Potenzen von λ , so erhält man durch Koeffizientenvergleich der jeweiligen Potenz die Störungsgleichungen.

$$\begin{aligned} (\hat{H}_0 + \lambda \hat{V})(\psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \dots) = \\ (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \dots)(\psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \dots) \end{aligned} \quad (2.71)$$

In den folgenden drei Gleichungen sind die ersten drei Störungsgleichungen gezeigt.

$$(\hat{H}_0 + E^{(0)})\psi^{(0)} = 0 \quad (2.72)$$

$$(\hat{H}_0 + E^{(0)})\psi^{(1)} = (E^{(1)} - \hat{V})\psi^{(0)} \quad (2.73)$$

$$(\hat{H}_0 + E^{(0)})\psi^{(2)} = (E^{(1)} - \hat{V})\psi^{(1)} + E^{(2)}\psi^{(0)} \quad (2.74)$$

\hat{H}_0 ist im Fall der Møller–Plesset Störungstheorie definiert als die Summe der Einelektronen–Fockoperatoren:

$$\hat{H}_0 = \sum_i \hat{F}^i \quad (2.75)$$

Die Hartree–Fock–Determinante, sowie alle substituierten Determinanten, sind Eigenfunktionen von \hat{H}_0 . Diese Lösungen sind die erste Komponente des geteilten Hamiltonoperators für den die folgende Lösung gilt:

$$\hat{H}_0\psi_s = E_s\psi_s \quad (2.76)$$

Hierzu muß jede der drei Gleichungen in den Gleichungen 2.72–2.74 betrachtet werden. Im ersten Fall (Gleichung 2.72) bildet man das innere Produkt beider Seiten durch Multiplikation mit $\langle\psi^{(0)}|$ und erhält dabei den folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} \langle\psi^{(0)}|\hat{H}_0 - E^{(0)}|\psi^{(0)}\rangle &= 0 \Rightarrow \\ \langle\psi^{(0)}|\hat{H}_0|\psi^{(0)}\rangle &= E^{(0)}\langle\psi^{(0)}|\psi^{(0)}\rangle = E^{(0)} \end{aligned} \quad (2.77)$$

Da \hat{H}_0 die Summe aller Fockoperatoren ist, muß $E^{(0)}$ die Summe aller Orbitalenergien sein.

$$E^{(0)} = \langle\psi^{(0)}|\hat{H}_0|\psi^{(0)}\rangle = \sum_i \varepsilon_i \quad (2.78)$$

Den Ausdruck für $E^{(1)}$ erhält man auf die gleiche Art und Weise aus Gleichung 2.73.

$$\begin{aligned}
\langle \psi^{(0)} | (\hat{H}_0 - E^{(0)}) | \psi^{(1)} \rangle &= \\
\langle \psi^{(0)} | (E^{(1)} - \hat{V}) | \psi^{(0)} \rangle &\Rightarrow \\
\langle \psi^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi^{(1)} \rangle - E^{(0)} \langle \psi^{(0)} | \psi^{(1)} \rangle &= \\
E^{(1)} \langle \psi^{(0)} | \psi^{(0)} \rangle - \langle \psi^{(0)} | \hat{V} | \psi^{(0)} \rangle & \quad (2.79)
\end{aligned}$$

Die linke Seite von Gleichung 2.79 wird gleich Null, da $\hat{H}_0\psi^{(0)} = E\psi^{(0)}$ und $\hat{H}_0\psi^{(0)} = \psi^{(0)}\hat{H}_0$ gelten. Hieraus folgt als Ausdruck für $E^{(1)}$:

$$E^{(1)} = \langle \psi^{(0)} | \hat{V} | \psi^{(0)} \rangle \quad (2.80)$$

Durch Addition der Gleichungen 2.78 und 2.80 ergibt sich die Hartree–Fock–Energie zu:

$$\begin{aligned}
E^{(0)} + E^{(1)} &= \langle \psi^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi^{(0)} \rangle + \langle \psi^{(0)} | \hat{V} | \psi^{(0)} \rangle \\
&= \langle \psi^{(0)} | \hat{H}_0 + \hat{V} | \psi^{(0)} \rangle \\
&= \langle \psi^{(0)} | \hat{H} | \psi^{(0)} \rangle \\
&= E^{HF} \quad (2.81)
\end{aligned}$$

Gleichung 2.74 betrachtet man auf analoge Weise:

$$\begin{aligned}
\langle \psi^{(0)} | (\hat{H}_0 - E^{(0)}) | \psi^{(2)} \rangle &= \\
\langle \psi^{(0)} | (E^{(1)} - \hat{V}) | \psi^{(1)} \rangle + E^{(2)} \langle \psi^{(0)} | \psi^{(0)} \rangle &\Rightarrow \\
E^{(2)} = \langle \psi^{(0)} | \hat{V} - E^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle &= \\
\langle \psi^{(0)} | \hat{V} | \psi^{(1)} \rangle & \quad (2.82)
\end{aligned}$$

Um $E^{(2)}$ bestimmen zu können, muss zuerst eine Lösung für $\psi^{(1)}$ gefunden werden. Man bildet die Wellenfunktion durch eine Linearkombination von substituierten Wellenfunktionen und berechnet anschließend die Koeffizienten a_s .

$$\psi^{(1)} = \sum_s a_s \psi_s \ni \hat{H}_0 \psi_s = E_s \psi_s \quad (2.83)$$

Unter Verwendung von Gleichung 2.73 können nun die Koeffizienten für $\psi^{(1)}$ gefunden werden.

$$(\hat{H}_0 - E^{(0)}) \sum_s a_s \psi_s = (E^{(1)} - \hat{V})\psi^{(0)} \quad (2.84)$$

Man bildet das innere Produkt von Gleichung 2.84 mit einer beliebigen substituierten Wellenfunktion ψ_t und löst sie für a_t :

$$\begin{aligned} \langle \psi_t | (\hat{H}_0 - E^{(0)}) | \sum_s a_s \psi_s \rangle &= \\ \langle \psi_t | (E^{(1)} - \hat{V}) | \psi^{(0)} \rangle &\Rightarrow \\ \sum_s a_s \langle \psi_t | \hat{H}_0 - E^{(0)} | \psi_s \rangle &= \\ E^{(1)} \langle \psi_t | \psi^{(0)} \rangle - \langle \psi_t | \hat{V} | \psi^{(0)} \rangle &\Rightarrow \\ \sum_s a_s \left(\langle \psi_t | \hat{H}_0 | \psi_s \rangle - \langle \psi_t | E^{(0)} | \psi_s \rangle \right) &= \\ E^{(1)} \langle \psi_t | \psi^{(0)} \rangle - \langle \psi_t | \hat{V} | \psi^{(0)} \rangle & \end{aligned} \quad (2.85)$$

Die linke Seite von Gleichung 2.85 ist nur für $s = t$ von Null verschieden. Daraus folgt die Gleichung:

$$\begin{aligned} a_t (E_t - E^{(0)}) &= -\langle \psi_t | \hat{V} | \psi^{(0)} \rangle \Rightarrow \\ a_t &= \frac{\langle \psi_t | \hat{V} | \psi^{(0)} \rangle}{E^{(0)} - E_t} \end{aligned} \quad (2.86)$$

Gleichung 2.86 zeigt, dass Substitutionen mit Energien ähnlich der des Grundzustandes, größere Beiträge zur Störung liefern. Je stärker also ein Zustand mit dem Grundzustand mischt, desto größer wird sein Einfluss auf die Störung. Diese Koeffizienten ergeben schließlich den folgenden Ausdruck für $\psi^{(1)}$:

$$\psi^{(1)} = \sum_t \left(\frac{\langle \psi_t | \hat{V} | \psi^{(0)} \rangle}{E^{(0)} - E_t} \right) \psi_t \quad (2.87)$$

Nun kann Gleichung 2.82 mit Hilfe von Gleichung 2.87 ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned}
E^{(2)} &= \langle \psi^{(0)} | \hat{V} | \psi^{(1)} \rangle = \left\langle \psi^{(0)} | \hat{V} | \sum_t a_t \psi_t \right\rangle \\
&= \sum_t a_t \langle \psi^{(0)} | \hat{V} | \psi_t \rangle = \sum_t \frac{\langle \psi^{(0)} | \hat{V} | \psi_t \rangle \langle \psi_t | \hat{V} | \psi^{(1)} \rangle}{E^{(0)} - E_t} \\
&= - \sum_t \frac{|\langle \psi^{(0)} | \hat{V} | \psi_t \rangle|^2}{E_t - E^{(0)}} \tag{2.88}
\end{aligned}$$

In Gleichung 2.88 sind sowohl Zähler wie Nenner positiv. Im Nenner gibt $E^{(0)}$ den niedrigsten Energieeigenwert des ungestörten Systems an, zusätzlich wird der Zähler nur ungleich Null bei Doppelsubstitution. Durch einfache Substitutionen ergibt sich nach Brillouins Theorem der Wert Null. Höhere Substitutionen ergeben ebenfalls den Wert Null, da nur Ein- und Zweielektronenterme im Hamiltonoperator enthalten sind.

Es folgt daraus, dass $E^{(2)}$ immer negative Werte annehmen muss. Hierbei ist zu beachten, dass die Møller–Plesset–Methode nicht dem Variationsprinzip gehorcht. Dementsprechend kann die Störungsrechnung eine zu hohe Korrektur liefern, was sich in einer zu niedrigen Energie für das System äußern kann.

2.7.5.2 Konfigurationswechselwirkung (CI)

Die Konfigurationswechselwirkung beruht auf der Annahme, dass die exakte Wellenfunktion ψ nicht durch eine einzige Determinante ausgedrückt werden kann. In der Konfigurationswechselwirkungsmethode werden daher zusätzliche Determinanten zur Hartree–Fock–Determinante hinzugefügt. Diese Determinanten zeichnen sich dadurch aus, dass in ihnen ein oder mehrere besetzte Orbitale durch virtuelle Orbitale ersetzt werden. Dies entspricht dann einer Anregung in einen höheren elektronischen Zustand, der dann mit dem Grundzustand mischen kann. Diese Methode kann man so lange ausweiten, bis man zur vollen Konfigurationswechselwirkung (engl. full CI) kommt. Das bedeutet, dass sich die resultierende Determinante

als Linearkombination aus der Hartree–Fock–Determinanten ψ_0 mit allen verschiedenen substituierten Determinanten ψ_s ergibt.

$$\psi = b_0\psi_0 + \sum_{s>0} b_s\psi_s \quad (2.89)$$

Betrachtet man Gleichung 2.89 unter physikalischen Gesichtspunkten, so steht sie für die Mischung aller möglichen elektronischen Zustände des Moleküls. Da die volle Konfigurationswechselwirkung sehr aufwendig und nur mit einem extremen Bedarf an Rechenleistung zu realisieren ist, findet sie nur bei sehr kleinen Systemen Anwendung. Aufgrund dieses Nachteils entwickelte man die limitierte Konfigurationswechselwirkungsmethode, bei der man nur Einzelsubstitutionen (CIS), nur Doppelsubstitutionen (CID) oder beides (CISD) zur Hartree–Fock–Determinante hinzufügt. Diese Methode ist im Gegensatz zur vollen Konfigurationswechselwirkungsmethode nicht größenkonsistent und größeninvariant, was einen nicht zu unterschätzenden Nachteil darstellt.

2.7.5.3 Multikonfigurationsverfahren

CASSF

Die Dissoziation des H_2 -Moleküls ist, wie bereits gezeigt, ein Beispiel für das Versagen der Eindeterminanten–Hartree–Fock–Näherung. Der Ansatz der Wellenfunktionen in Gleichung 2.66, der zur besseren Beschreibung des Systems beiträgt, ist ein Multikonfigurationsansatz mit den beiden Konfigurationen Ψ_{kov} und Ψ_{ion} . Im dissoziierten H_2 -Molekül, also bei unendlich großem Abstand der beide Atome voneinander, sind die beiden Konfigurationen nicht entartet. Für eine richtige Beschreibung der Dissoziation von mehreren Bindungen müssen die verwendeten Wellenfunktionen komplexer werden und mehr Konfigurationen enthalten. Nicht nur beim Bindungsbruch, sondern überall dort, wo nahezu entartete Konfigurationen miteinander mischen, ist eine Eindeterminantenbeschreibung (single reference) nicht mehr sinnvoll. Beispiele dafür sind Übergangszustände oder Verbindungen mit Übergangsmetallatomen. Auch für die Berechnung von elektronisch angeregten

Zuständen ist ein Multikonfigurationsverfahren notwendig. Eine Full-CI-Rechnung, in der man alle möglichen Konfigurationen berücksichtigt, ist im Normalfall nur für sehr kleine Probleme realisierbar. Die Beschränkung auf einfach angeregte Determinanten (CIS) stellt eine nur sehr grobe Näherung dar. Als vernünftiger Mittelweg hat sich die MCSCF (Multi Configuration Self Consistent Field)-Rechnung erwiesen, in der nur diejenigen Konfigurationen und Determinanten berücksichtigt werden, die für eine qualitative richtige Beschreibung notwendig sind. Zur Auswahl dieser Konfigurationen müsste man jedoch die exakte Wellenfunktion bereits kennen. Dieses Problem löst man zumindest teilweise durch die CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field)-Methode, die in [45 - 48] beschrieben ist.

Bei der CASSCF-Methode ersetzt man die Auswahl relevanter Konfigurationen durch die Auswahl sog. aktiver Orbitale. Diese Molekülorbitale unterteilt man in drei Gruppen:

1. inaktive Orbitale: diese sind in allen Konfigurationen doppelt besetzt
2. aktive Orbitale: diese weisen Besetzungszahlen η von $0 \leq \eta \leq 2$ auf
3. virtuelle (externe, sekundäre) Orbitale: diese sind in allen Konfigurationen unbesetzt

Innerhalb des Raumes der aktiven (also nicht doppelt besetzten) Orbitale führt man dann eine Full-CI-Rechnung durch. Die Größe der CI-Entwicklung und damit die Anzahl der Konfigurationen N_{CAS} wächst mit der Anzahl der aktiven Elektronen und der aktiven Orbitale. Sie läßt sich über die sog. Weyl-Formel bestimmen:

$$N_{CAS} = \frac{2S+1}{n+1} \binom{n+1}{\frac{N}{2}-S} \binom{n+1}{\frac{N}{2}+S+1} \quad (2.90)$$

mit S Gesamtspin; N Anzahl der Elektronen und n Anzahl der aktiven Orbitale

Die momentan größten Systeme, die noch mit CASSCF-Rechnungen lösbar sind, besitzen ca. 10–15 aktive Orbitale. Bei symmetrischen Molekülen verringert sich die Anzahl der zu berechnenden Konfigurationen durch die Ausnutzung der Orbitalsymmetrie, da Anregungen zwischen Orbitalen unterschiedlicher Symmetrien verboten sind. Eine Erweiterung des CASSCF-Modells ist der RAS (Restricted Active Space)-Ansatz [49, 50]: Hierbei werden die drei Subräume des CASSCF-Modells um zwei weitere Räume (RAS1 und RAS3) erweitert. Der RAS1-Raum beinhaltet alle Orbitale, aus denen heraus eine bestimmte Anzahl Elektronen angeregt werden kann. RAS2 entspricht dem aktiven Raum einer CASSCF-Rechnung und RAS3 beschreibt den Raum, in den eine Anzahl Elektronen hinein angeregt werden kann.

Im Gegensatz zum herkömmlichen CI-Ansatz werden in einer CASSCF- oder RASSCF-Rechnung nicht nur die Koeffizienten der CI-Entwicklung bei der Variationsrechnung optimiert, sondern auch die Koeffizienten der Molekülorbitale. Dazu werden vielfältige Verfahren verwendet [46,51]. Die Verfahren lassen sich unterteilen in Methoden erster Ordnung, welche die Energie und deren erste Ableitung bestimmen und Methoden, welche die ersten und zweiten Ableitungen der Energie berechnen. Der Energieeigenwert der CASSCF-Wellenfunktion bestimmt sich zu:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{i,j} h_{ij} D_{ij} + \sum_{i,j,k,l} g_{ijkl} P_{ijkl} \quad (2.91)$$

h_{ij} sind die Einelektronenintegrale und g_{ijkl} sind die Zweielektronenintegrale, welche die Molekülorbitale, bzw. die Koeffizienten in der LCAO-Entwicklung, beschreiben. Die Wellenfunktion Ψ setzt man als Linearkombination von Slaterdeterminanten an:

$$\Psi = \sum_m c_m \psi_m \quad (2.92)$$

Die Matrix

$$D_{ij} = \langle \Psi | \hat{E}_{ij} | \Psi \rangle = \sum_{m,n} c_m c_n D_{ij}^{mn} \quad (2.93)$$

mit den Eielektronenkopplungstermen

$$D_{ij} = \langle \psi_m | \hat{E}_{ij} | \psi_n \rangle \quad (2.94)$$

nennt man reduzierte Dichtematrix erster Ordnung. Die Matrix

$$P_{ijkl} = \sum_{m,n} c_m c_n P_{ijkl}^{mn} \quad (2.95)$$

mit den Zweielektronenkopplungstermen

$$P_{ijkl}^{mn} = \frac{1}{2} \langle \psi_m | \hat{E}_{ij} \hat{E}_{kl} - \delta_{jk} \hat{E}_{il} | \psi_n \rangle \quad (2.96)$$

wird analog reduzierte Dichtematrix zweiter Ordnung genannt. Die Dichtematrizes enthalten die Information über die CI-Koeffizienten. Der Operator \hat{E}_{ij} ist ein Anregungsoperator im Formalismus der zweiten Quantisierung.

$$\hat{E}_{ij} = \sum_{\sigma} \hat{a}_{i\sigma}^{\dagger} \hat{a}_{j\sigma} \quad (2.97)$$

Er beschreibt die Anregung eines Elektrons aus dem Spinorbital i in das Spinorbital j mit Hilfe zweier Operatoren. \hat{a}_i^{\dagger} bezeichnet man als Vernichtungsoperator, \hat{a}_j als Erzeugeroperator. Es handelt sich also im Prinzip um eine Anregung zu Ψ_i^j . Da man mit Hilfe der CASSCF-Methode sowohl den elektronischen Grundzustand, als auch elektronisch angeregte Zustände berechnen kann, ist ein direkter Vergleich von Moleküleigenschaften, wie Struktur, Ladungsverteilung oder Schwingungsfrequenzen in unterschiedlichen elektronischen Zuständen möglich.

CASPT2

Mit Hilfe von MCSCF-Techniken lässt sich langreichweitige Korrelation gut darstellen. Als solches bezeichnet man Effekte, die durch energetische Entartung unterschiedlicher Konfigurationen entstehen. Dynamische oder kurzreichweitige Korrelation wird hierbei aber nur ungenügend berücksichtigt. Die Entwicklung von CI-Verfahren beschränkt sich auf den aktiven Raum, der auf die Darstellung statischer Korrelationseffekte zugeschnitten ist. Eine Möglich-

keit zur Betrachtung der dynamischen Elektronenkorrelation ist eine Multireferenz–CI–Entwicklung. Hierbei entwickelt man die Wellenfunktion in alle einfach und doppelt angeregten Konfigurationen bezüglich einer Referenzkonfiguration.

$$\Psi = \sum_I \left(C_I \Phi_I + \sum_{i,a} C_{Iia} \Phi_{Iia} + \sum_{i,a,j,b} C_{Iiajb} \Phi_{Iiajb} \right) \quad (2.98)$$

Ein solcher Ansatz ist jedoch nur für kleine Systeme praktikabel. Eine echte Alternative bietet eine störungstheoretische Entwicklung. Ausgehend von einer CASSCF–Referenzfunktion wird hierbei der verbleibende Anteil an Korrelation durch Störungstheorie zweiter Ordnung abgeschätzt. Andersson und Roos veröffentlichten diesen Ansatz unter dem Namen CASPT2 [52–56]. Die Referenzfunktion nullter Ordnung ist eine CASSCF–Wellenfunktion und der Hamiltonoperator wird auf ähnliche Art und Weise gewählt, wie in Gleichung 2.67

$$\hat{H}_0 = \hat{P}_0 \hat{F} \hat{P}_0 + \hat{P}_K \hat{F}_K \hat{P}_K + \hat{P}_{SD} \hat{F} \hat{P}_{SD} + \hat{P}_X \hat{F} \hat{P}_X \quad (2.99)$$

mit \hat{P} : Projektionsoperator $\hat{P} = |\Psi\rangle\langle\Psi|$
 0: Referenzfunktion
 K: Rest des CAS–CI–Raumes
 SD: Alle einfach und doppelt angeregten Configuration State Functions (CSFs)
 X: Rest es CI–Raumes

Der CI–Raum wird also in vier Unterräume aufgeteilt. Der Unterraum 0 enthält die Referenzfunktion, K den Rest des CAS–CI–Raumes, SD alle einfach und doppelt angeregten Konfigurationszustandsfunktionen (CSFs) bezüglich der CAS–Referenz und X den verbleibenden Rest des CI–Raumes, und damit alle dreifach oder höher angeregten CSFs.

Der Fockoperator \hat{F} ist ein Einelektronenoperator

$$\hat{F} = \sum_{p,q} f_{pq} \hat{E}_{pq} \quad (2.100)$$

mit

$$f_{pq} = h_{pq} + \sum_{r,s} D_{rs} [(pq|rs) - \frac{1}{2}(pr|qs)] \quad (2.101)$$

Für die Definition des Anregungsoperators \hat{E}_{pq} siehe Gleichung 2.97. Nach Gleichung 2.99 müssen nur solche Konfigurationen in der Wellenfunktion erster Ordnung berücksichtigt werden, die direkt mit der CASSCF-Wellenfunktion wechselwirken. Dies sind die Konfigurationen des SD -Unterraumes:

$$\Psi^{(1)} = \sum_{p,q,r,s} C_{pqrs} \hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} \Psi_0 \quad (2.102)$$

Die Energie zweiter Ordnung berechnet sich nach Gleichung 2.88 zu

$$E^{(2)} = \langle \Psi_0 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle \quad (2.103)$$

Von Celani und Werner wurde der MRPT-Ansatz (Multi Reference Perturbation Theory) vorgestellt, bei dem sie ebenfalls eine Störungstheorie auf eine MCSCF-Referenzfunktion anwenden [57]. Die Referenzfunktion wird bei diesem Ansatz in den Konfigurationsräumen kontrahiert, so dass Anregungen nicht bezüglich der CSFs der Referenzfunktion betrachtet werden, sondern bezüglich der gesamten MCSCF-Wellenfunktion. Diese wird wiederum aus Linearkombinationen der CSFs gebildet.

CASSI

Bei den bisher beschriebenen Verfahren handelt es sich um Methoden mit deren Hilfe sich die Wellenfunktion für einen bestimmten Zustand berechnen und optimieren lässt, wenn man von der Möglichkeit der „state averaged“ CASSCF-Rechnung absieht, bei der verschieden stark gewichtete elektronische Zustände der Wellenfunktion gleichzeitig optimiert werden können. Die elektronischen

Wellenfunktionen zweier verschiedener elektronischer Zustände, die man aus zwei verschiedenen CASSCF-Rechnungen erhalten kann, sind nicht orthogonal zueinander. Dies ist jedoch die Voraussetzung, damit man die Wechselwirkung zwischen diesen beiden Zuständen richtig beschreiben kann. Eine Methode, die es ermöglicht aus unabhängig voneinander berechneten und optimierten Wellenfunktionen verschiedener Zustände eines Systems zueinander orthogonale Wellenfunktionen zu erzeugen ist die CASSI (engl. Complete Active Space State Interaction). Sie ist von Malmqvist [58,59] entwickelt worden.

Hierbei werden beide Sätze von Molekülorbitalen so transformiert, dass sie biorthonormal, d.h. zueinander orthogonal sind. Die CI-Koeffizienten werden ebenfalls, aber unter Erhalt der Wellenfunktionen, transformiert. Die Voraussetzung für diese Transformationen ist, dass bei allen vorangegangenen Berechnungen die gleiche Basis von Atomorbitalen zugrunde liegt und dass in den betreffenden CASSCF-Rechnungen die gleiche Anzahl aktiver und inaktiver Orbitale festgelegt wurde.

Mit der neuen Basis ist es nun möglich die Übergangseigenschaften zwischen den beiden Zuständen zu berechnen. Also alle Eigenschaften, die sich durch $\langle \Psi_n | \hat{O} | \Psi_m \rangle$ berechnen lassen, wobei \hat{O} ein Eielektronenoperator ist. Dies ist zum Beispiel das Übergangsdipolmoment zwischen zwei elektronischen Zuständen.

2.7.6 Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Die Methode der Dichtefunktionaltheorie macht sich die allgemeine Annahme zu nutze, dass sich alle Eigenschaften eines Systems aus der betreffenden Elektronendichte herleiten lassen. Sie verdankt ihren Ursprung dem Hohenberg-Kohn Theorem [60] das im Jahre 1964 aufgestellt wurde. Hohenberg und Kohn zeigten, dass ein einzigartiges Funktional existiert, das die Grundzustandsenergie und die Elektronendichte exakt beschreibt. Die angenäherten Funktionale, die in aktuellen DFT-Methoden Verwendung finden, unterteilen die elektronische Energie in verschiedene Terme:

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.104)$$

Hierbei ist E^T der kinetische Energieterm, der die Bewegung der Elektronen berücksichtigt, E^V beschreibt die Kern-Elektron-Anziehung und die Kern-Kern-Abstoßung. E^J ist der Elektron-Elektron-Abstoßungsterm und E^{XC} ist der Austausch-Korrelationsterm und beinhaltet sämtliche bisher nicht berücksichtigten Elektron-Elektron-Wechselwirkungen. Alle Terme bis auf den Kern-Kern-Abstoßungsterm sind Funktionen der Elektronendichte ρ . E^J wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$E^J = \frac{1}{2} \int \int \rho(\vec{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.105)$$

$E^T + E^V + E^J$ entsprechen der klassischen Energie der Ladungsverteilung ρ . Der Term E^{XC} in Gleichung 2.104 macht die übrigen Terme der Energie aus:

1. Die Austauschenergie, die von der Antisymmetrie der quantenmechanischen Wellenfunktion herrührt.
2. Dynamische Wechselwirkungen in der Bewegung der einzelnen Elektronen.

2.7.6.1 Austausch-Korrelations-Funktional

Hohenberg und Kohn haben gezeigt, dass E^{XC} vollständig von der Elektronendichte ρ bestimmt ist. Viele Funktionale nähern E^{XC} mit Hilfe eines Integrals über die lokalen Spindichten und deren Gradienten.

$$E^{XC}(\rho) = \int f(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha(\vec{r}), \nabla\rho_\beta(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (2.106)$$

E^{XC} trennt man für gewöhnlich in einen Austausch- und einen Korrelationsteil. Diese Trennung beruht auf den Spin-Spin-Wechselwirkungen, die aus Spin-Spin-Wechselwirkungen gleicher Spins, wie auch unterschiedlicher Spins herrühren.

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (2.107)$$

E^X wird Austauschfunktional und E^C wird Korrelationsfunktional genannt. Beide Komponenten können zwei verschiedenen Klassen angehören:

1. Lokale Funktionale: Diese sind nur von der Elektronendichte ρ abhängig.
2. Gradienten-korrigierte Funktionale: Diese sind abhängig von der Elektronendichte ρ und vom Gradienten $\nabla\rho$.

Die lokalen Austauschfunktionale (LDA) definiert man im allgemeinen wie folgt:

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}} d^3\vec{r} \quad (2.108)$$

Dabei ist ρ eine Funktion von \vec{r} . Diese Form wurde zur Wiedergabe der Austauschenergie eines einheitlichen Elektronengases entwickelt. Diese Form weist jedoch Schwächen bei der Beschreibung von molekularen Systemen auf. Becke formulierte daher das folgende gradienten-korrigierte Austauschfunktional, basierend auf dem LDA-Austauschfunktional [61], welches heute häufig genutzt wird.

$$E_{Becke}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{\frac{4}{3}} x^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3\vec{r} \quad (2.109)$$

mit $x = \rho^{-\frac{4}{3}} |\nabla\rho|$

γ ist ein frei definierter Parameter, der so gewählt wurde, dass die berechneten Austauschenergien den bereits bekannten Austauschenergien der Edelgasatome entsprechen. Becke wählt für γ einen Wert von 0.0042 hartree . Gleichung 2.109 zeigt deutlich, dass es sich beim Becke-Funktional um eine korrigierte Version des lokalen LDA-Funktional handelt.

Wie beschrieben gehören auch die Korrelationsfunktionale zu einer der beiden Gruppen, also den lokalen oder den gradientenkorrigierten Funktionalen. Beispielhaft soll der lokale Teil des Korrelationsfunktionals von Perdew und Wang gezeigt werden.

$$\begin{aligned}
 E^C &= \int \rho \varepsilon_c(r_s(\rho(\vec{r})), \xi) d^3\vec{r} & (2.110) \\
 r_s &= \left[\frac{3}{4\pi\rho} \right]^{\frac{1}{3}} \\
 \xi &= \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta} \\
 \varepsilon_c(r_s, \xi) &= \varepsilon_c(\rho, 0) + \alpha_c(r_s) \frac{f(\xi)}{f''(0)} (1 - \xi^4) \\
 &\quad + [\varepsilon_c(\rho, 1) - \varepsilon_c(\rho, 0)] f(\xi) \xi^4 \\
 f(\xi) &= \frac{[(1 + \xi)^{\frac{4}{3}} + (1 - \xi)^{\frac{4}{3}} - 2]}{(2^{\frac{4}{3}} - 2)}
 \end{aligned}$$

mit r_s : Dichteparameter

ξ : relative Spinpolarisation

Ist die relative Spinpolarisation $\xi = 0$, so entspricht das gleichen Dichten α und β . Ist $\xi = \pm 1$, so entspricht dies der gesamten Dichte α bzw. β ($f(0) = 0$ und $f(\pm 1) = 1$). Der allgemeine Ausdruck für ε_c beinhaltet sowohl r_s als auch ξ . Der letzte Term führt eine Interpolation für die Fälle gemischter Spins durch.

Die folgende Funktion g benötigt man zur Berechnung der Werte von $\varepsilon_c(r_s, 0)$, $\varepsilon_c(r_s, 1)$ und $-a_c(r_s)$.

$$\begin{aligned}
 G(r_s, A, \alpha_1, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, P) &= \\
 &= -2A(1 + \alpha_1 r_s) \\
 &\quad \ln \left(1 + \frac{1}{2A \left(\beta_1 r_s^{\frac{1}{2}} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{\frac{3}{2}} + \beta_4 r_s^{P+1} \right)} \right) & (2.111)
 \end{aligned}$$

Alle Argumente in Gleichung 2.111 bis auf r_s sind von Perdew und Wang gewählte Parameter, die akkurate Berechnungen eines Elektronengases erst reproduzierbar machen. Analog zu den lokalen Austauschfunktionalen kann man auch lokale Korrelationsfunktionale durch einen Gradienten korrigieren.

2.7.6.2 Hybridfunktional

In der Praxis führt man konsistente Kohn–Sham DFT–Rechnungen [62] analog zu den SCF–Rechnungen iterativ durch. Die Hartree–Fock–Theorie beinhaltet kongruent zur Dichtefunktionaltheorie einen Austauschterm in ihrer Formulierung, daher kam Becke auf die Idee ein Funktional zu formulieren, welches eine Mischung aus Hartree–Fock–, DFT–Austauschtermen und DFT–Korrelationstermen beinhaltet.

$$E_{\text{hybrid}}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (2.112)$$

mit $c = \textit{konst.}$.

Als Beispiel sei hier das Drei–Parameter–Funktional nach Becke gezeigt, welches wie folgt definiert ist:

$$\begin{aligned} E_{B3LYP}^{XC} = & E_{LDA}^X + 0.2(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + \\ & 0.72\Delta E_{Becke}^X + E_{VWN3}^C + \\ & 0.81(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \end{aligned} \quad (2.113)$$

Hierbei erlaubt es der Parameter c_0 (0.2 im B3LYP–Fall) jede Mischung von Hartree–Fock und lokalen LDA–Austauschfunktionalen einzustellen. Zusätzlich zu den lokalen LDA–Austauschfunktionalen hat Becke eine Gradientenkorrektur implementiert. Analog baut man den Korrelationsterm auf. Hierbei nutzt man zunächst das lokale VWN3–Korrelationsfunktional und berichtigt es dann mit der LYP–Korrelationskorrektur [63].

2.7.7 Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT)

Da die Anzahl der Integrale für das Lösen der Kohn–Sham–Gleichungen nur mit der vierten Potenz der Anzahl der Basisfunktionen skaliert, wird die DFT–Methode als sehr ressourcenschonend angesehen. Sie produziert dabei akkurate Ergebnisse und korrigiert viele Probleme der HF (Hartree–Fock) Näherung. Daher besteht großes Interesse daran, diese Methode auf elektronisch angeregte Zustände auszudehnen. Die klassische Hohenberg–Kohn–Sham–Formulierung der Dichtefunktionaltheorie beschränkt sich auf den zeitunabhängigen Fall. Dementsprechend muss der DFT–Formalismus zur Behandlung von zeitabhängigen Systemen auf den zeitabhängigen Fall ausgedehnt werden. Die heute am weitesten verbreitete Methode zur Berechnung von Anregungsenergien und elektronischen Spektren ist die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TDDFT). Diese Methode wurde gemeinsam von verschiedenen Arbeitsgruppen entwickelt [64–67].

Ihr Ausgangspunkt ist die zeitabhängige Schrödingergleichung:

$$\hat{H}\Psi(t) = i \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} \quad (2.114)$$

Der Hamiltonoperator \hat{H} besteht aus dem kinetischen Energieoperator \hat{T} , dem Coulombwechselwirkungsoperator \hat{U} und dem Operator für das zeitabhängige externe Potential $\hat{V}(t)$.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}(t) \quad (2.115)$$

Das externe Potential $\hat{V}(t)$ kann aus verschiedenen, zeitabhängigen, externen Potentialen zusammengesetzt sein, wobei jedoch jedes von ihnen um die endliche Zeit t_0 in einer Taylorreihe entwickelbar sein sollte. Die Rolle des zweiten Hohenberg–Kohn Theorems im zeitabhängigen Fall, ist in der TDDFT durch Einbeziehung des Variationsprinzips erfüllt.

$$A = \int_{t_0}^{t_1} \left\langle \Psi(t) \left| i - \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) \right| \Psi(t) \right\rangle dt \quad (2.116)$$

Man kann A auch als Dichtefunktional $A[\phi(r, t)]$ sehen:

$$A[\rho(r, t)] = \int_{t_0}^{t_1} \left\langle \Psi[\rho](t) \left| i - \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) \right| \Psi[\rho](t) \right\rangle dt \quad (2.117)$$

Dieses Funktional muß einen stationären Punkt $\frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho(r, t)} = 0$ bei der exakten zeitabhängigen Elektronendichte haben. Gleichung 2.117 kann man auch folgendermaßen schreiben:

$$A[\rho] = B[\rho] - \int_{t_0}^{t_1} \int v(r, t) \rho(r, t) dr dt \quad (2.118)$$

Das allgemeine Funktional $B[\rho]$ ist dabei unabhängig vom externen Potential v :

$$B[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} \left\langle \Psi[\rho] \left| i - \frac{\partial}{\partial t} - \hat{T} - \hat{V} \right| \Psi[\rho] \right\rangle dt \quad (2.119)$$

Zur Anwendung dieser Methode ist die Ableitung eines Sets von zeitabhängigen Kohn–Sham (KS) Gleichungen notwendig. Dies geschieht analog zum zeitunabhängigen Fall durch Annahme eines Potentials $v_S(r, t)$ für ein unabhängiges System, dessen Orbitale $\phi_i(r, t)$ die gleiche Ladungsdichte $\rho(r, t)$ besitzen, wie das wechselwirkende System. Die exakte zeitabhängige Elektronendichte berechnet man mit den zeitabhängigen Kohn–Sham Gleichungen:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_j(r, t) = \left(-\frac{\nabla^2}{2} + v_s[\rho](r, t) \right) \phi_j(r, t) \quad (2.120)$$

mit der Ladungsdichte der nicht wechselwirkenden Orbitale:

$$\rho(r, t) = \sum_{n=1}^N |\phi_n(r, t)|^2 \quad (2.121)$$

Das Potential $v(r, t)$ nennt man das zeitabhängige KS Potential.

$$v_s[\rho](r, t) = v(r, t) + \int d^3 r' \frac{\rho(r', t)}{|r - r'|} + \frac{\delta A_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r, t)} \quad (2.122)$$

Hierbei beschreibt $v(r, t)$ das externe Feld und $\frac{\delta A_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r, t)}$ bezeichnet man als zeitabhängiges Austausch- und Korrelationspotential. Es ist unbekannt und muß approximiert werden. Obwohl das Funktional A_{XC} unbekannt ist, wird es in einem externen Potential, welches sich zeitlich nur langsam ändert, folgende Form annehmen:

$$A_{XC} = \int_{t_0}^{t_1} E_{XC}[\rho_t] dt \quad (2.123)$$

E_{XC} ist das Austausch- und Korrelationsfunktional der zeitunabhängigen KS Theorie. Man nennt diesen Sachverhalt adiabatische Näherung. Um die zeitabhängige Antwort (Response) des wechselwirkenden Systems zu beschreiben, betrachtet man die Situation, in der das System anfangs im Grundzustand ist und man den zeitabhängigen Teil des externen Feldes v adiabatisch einschaltet. Zur Berechnung benötigt man in guter Näherung nur den linearen „Response Kernel“ des nicht wechselwirkenden KS-Systems. Eine genauere Beschreibung der Resonsetheorie ist in [68] zu finden.

Mit der gebräuchlichen Notation $\mathbf{X}_{\mathbf{ia}\sigma} = \mathbf{P}_{\mathbf{ia}\sigma}(\omega)$ und $\mathbf{Y}_{\mathbf{ia}\sigma} = \mathbf{P}_{\mathbf{ai}\sigma}(\omega)$ kann man die gekoppelten Matrixgleichungen folgendermaßen zusammenfassen:

$$\left[\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} - \omega \begin{pmatrix} -1 & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & 1 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = -f(\omega) \begin{pmatrix} \mathbf{V} \\ \mathbf{V}^* \end{pmatrix} \quad (2.124)$$

mit

$$A_{i\alpha\sigma, jbr} = \delta_{\sigma r} \delta_{ij} \delta_{ab} (\varepsilon_{a\sigma} - \varepsilon_{i\sigma}) + K_{i\alpha\sigma, jbr} \quad (2.125)$$

$$B_{i\alpha\sigma, jbr} = K_{i\alpha\sigma, jbr} \quad (2.126)$$

\mathbf{X} und \mathbf{Y} sind die Lösungsvektoren der einzelnen Partikel-Loch Amplituden (Anregungen, $|i \rangle \langle a|$) und Loch-Partikel Amplituden

(Abregungen, $|a \rangle \langle i|$) und \mathbf{A} und \mathbf{B} sind abhängig von den Hamiltonmatrizen zwischen den einzelnen An- und Abregungen. Sie bestehen aus den Einpartikeleigenwerten und den Coulomb- und Austauschintegralen über alle MOs. Die Anregungsenergien werden als Pole der Responsefunktion beschrieben. Diese führen zu Eigenwerten von Null für die Matrix auf der linken Seite der Gleichung 2.124. Man kann sie daher als Lösungen des folgenden nicht-hermiteschen Eigenwertproblems bestimmen:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B} & \mathbf{A} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \Delta E \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} \quad (2.127)$$

Gleichung 2.127 hat die selbe Struktur wie das Eigenwertproblem der RPA (Random Phase Approximation) in der HF Theorie. Wenn die Matrix \mathbf{B} gleich Null ist, dann reduziert sich Gleichung 2.127 zu einem normalen Eigenwertproblem mit Einzelanregungen ($\mathbf{Y}=0$, CIS).

Die Größe der Anregungsenergie wird größtenteils von den Diagonalelementen der Matrix \mathbf{A} bestimmt. Für den closed shell Fall ergibt sich in erster Näherung die Anregungsenergie eines Zustandes durch Einzelanregung aus den MOs ϕ_i und ϕ_b .

$$\begin{aligned} \Delta E = & \varepsilon_b - \varepsilon_i - c_{HF}(\phi_i\phi_i|\phi_b\phi_b) - \\ & (1 - c_{HF})(\phi_i\phi_i|\phi_b\phi_b) + 2(\phi_i\phi_b|\phi_i\phi_b) \end{aligned} \quad (2.128)$$

2.7.8 Geometrieoptimierung

Alle bisher vorgestellten Berechnungen der elektronischen Gesamtenergie E eines Moleküls wurden für eine feste Geometrie durchgeführt. Die Gesamtenergie setzt sich zusammen aus der elektronischen Energie und der Kernabstoßungsenergie.

$$\sum_I^{Kerne} \sum_{J < I} \left(\frac{Z_I Z_J e^2}{\Delta R_{IJ}} \right) \quad (2.129)$$

Hierbei steht Z für die Ladung und R für den Abstand der Atome zueinander. Zur Durchführung zuverlässiger Schwingungsanalysen

muss man die Struktur mit der kleinsten Gesamtenergie finden. Dies bedeutet, dass man eine Geometrieoptimierung durchführen muss, nach welcher der Energiegradient entlang aller inneren oder kartesischen Kernkoordinaten nahezu Null ist. Die Geometrieoptimierung erfolgt mit Hilfe von Gradientenverfahren [69], bei denen die Hesse-Matrix ermittelt werden muß, welche die zweiten Ableitungen der Energie nach den Ortskoordinaten, und damit die Kraftkonstanten, enthält. Da die vollständige Berechnung der Kraftkonstanten durch zweifache analytische Ableitung der SCF-Energien sehr zeitaufwändig ist, schätzt man die Elemente der Hesse-Matrix zunächst aus den Ergebnissen von Kraftfeldrechnungen ab. Die Optimierung der Geometrie wird erst beendet, wenn die Konvergenzkriterien (engl. tight : eng, fest) erfüllt sind. Am Beispiel des Gradienten der Energie bedeutet dies, dass der Mittelwert aller Gradienten kleiner als $1 \cdot 10^{-8} \text{hartree}$ sein muss. Sollten in dem zu untersuchenden System besonders flache Potentiale auftreten, wie z.B. bei den untersuchten van der Waals Clustern, dann kann es für die Ermittlung sinnvoller Schwingungsfrequenzen notwendig sein, die Konvergenzkriterien noch enger zu fassen.

Basierend auf der optimierten Geometrie des Systems kann nun eine Frequenzanalyse erfolgen, bei der alle Kraftkonstanten in kartesischen Koordinaten durch zweifache analytische Ableitung der *ab initio*-Potentialfläche berechnet werden. Für Moleküle, die keine van der Waals oder Wasserstoffbrückenbindungen enthalten, erfüllen auch die *ab initio*-Kraftkonstanten die Konvergenzkriterien, die für die Optimierung der Struktur gesetzt wurden. Sollte das nicht der Fall sein, dann wird im Normalfall ein weiterer Geometrieoptimierungsschritt vorgenommen und schließlich werden die *ab initio*-Kraftkonstanten erneut berechnet.

Kapitel 3

Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der REMPI-, der IR/UV-Doppelresonanzuntersuchungen und der zeitverzögerten Ionisation mit 193 nm vorgestellt. Außerdem wurden *ab initio*-Rechnungen durchgeführt, deren Ergebnisse hier ebenfalls gezeigt werden. Dieses Kapitel untergliedert sich in drei Unterkapitel. Das erste Unterkapitel handelt sämtliche durchgeführten Untersuchungen am Flavon und verwandten Molekülen ab. Das zweite Unterkapitel beschäftigt sich mit den Untersuchungen am Benzol und seinen verwandten Heteroaromaten mit einem bzw. zwei Stickstoffatomen im Ring und ihrer Clusterbildung mit Acetylen. Das letzte Unterkapitel beschreibt die Untersuchungen am 1-Methylthymidin, der in 1-Position methylierten Spezies, einer der vier DNS-Basen, die für die Speicherung der Erbinformation in der Prokaryotischen DNS verantwortlich sind.

3.1 Flavone

Die Flavone gehören zur Stoffklasse der Flavonoide. Ihren Namen verdanken diese wasserlöslichen Moleküle ihrer charakteristischen, gelblichen Farbe (gr. flavus: gelb). Flavone absorbieren Licht im blauen bis ultravioletten Spektralbereich, wodurch sie gelblich erscheinen. Verschiedenste Flavonderivate werden in die Epidermis der Pflanzen eingelagert [70], um die Reaktionszentren des Photosystems II vor der photochemischen Zerstörung durch UV-B-Strahlung zu schützen, [72] indem sie reaktive Sauerstoffspezies abfangen [73]. Sie spielen eine weitere wichtige Rolle in Bezug auf ihre Signalwirkung auf Insekten, die sie wichtig für die Bestäubung der Blüten und damit für die Fortpflanzung der höheren Pflanzen macht [73].

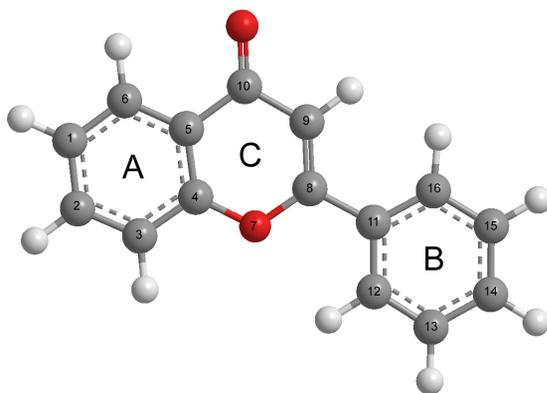


Abbildung 3.1: Allgemeiner Aufbau von Flavonoiden

Die Wirksamkeit eines Flavonoids hängt eng mit seiner Struktur zusammen. Für die antioxidativen Eigenschaften der Flavonoide sind mehrere strukturelle Merkmale verantwortlich: [74]

- Ortho-dihydroxy-Struktur in Ring B
- 8,9-Doppelbindung mit der 10-Ketogruppe in Ring C
- 6- und 9-Hydroxygruppe mit der 10-Ketogruppe in Ring C

Auch die Struktur des B-Ringes ist wichtig für die antioxidativen Eigenschaften eines Flavonoids [75] [76]. In dieser Arbeit sollen jedoch die spektroskopischen Unterschiede bei Abwesenheit dieses Ringes untersucht werden.

3.1.1 4-Chromanon

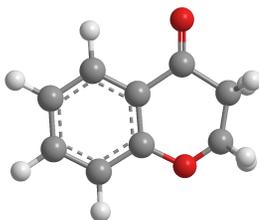


Abbildung 3.2: Strukturformel von 4-Chromanon

4-Chromanon ist eng mit dem Flavon verwandt. Ihm fehlen der B-Ring in Position 8 und es besitzt eine Ketogruppe in Position 10. Die weiße Substanz sublimiert bei ca. 150°C und zersetzt sich bei ca. 200°C . Das aufgenommene Einfarb-REMPI-Spektrum ist in Abbildung 3.3 gezeigt.

Das Spektrum besteht aus bis zu 300 cm^{-1} breiten Banden, die auf eine kurze Lebensdauer des angeregten Zustands schließen lassen. Durch die Intensitätsverteilung (der Ursprung bei 31.995 cm^{-1} ist nicht so intensiv, wie die Banden blau von ihm), lässt sich auf eine starke Geometrieverzerrung in angeregten Zustand schließen.

Ab initio-Rechnungen auf TD-DFT/MRCI-Basis ergeben eine adiabatische Übergangsenergie von 31.624 cm^{-1} für den S_2 -Zustand. Die Abweichung zum Experiment beträgt nur 1,2 %. Weitere berechnete Übergangsenergien, sowie die Oszillatorstärken der Übergänge und ihr Übergangstyp, sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Abbildung 3.4 zeigt das HOMO (engl. Highest Occupied Molecular Orbital: Höchstbesetztes Molekülorbital) und das LUMO (engl.

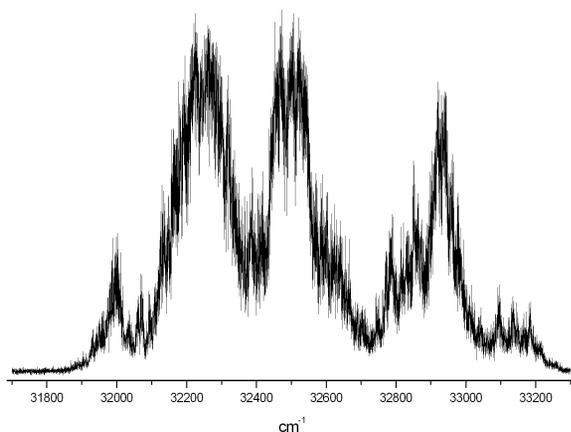


Abbildung 3.3: REMPI-Spektrum von 4-Chromanon

Tabelle 3.1: Adiabatische Übergangsenergien (TD-DFT/MRCI), Oszillatorstärken und Übergangstypen des 4-Chromanons

Übergang	Energie [cm^{-1}]	Oszillatorstärke [L]	Typ
$S_0 \rightarrow S_1$	26.636	0,00015	$n\pi^*$
$S_0 \rightarrow S_2$	31.624	0,07835	$\pi\pi^*$
$S_0 \rightarrow S_3$	40.193	0,24176	$\pi\pi^*$
$S_0 \rightarrow T_1$	21.633	0,00263	$n\pi^*$
$S_0 \rightarrow T_2$	24.774	0,00981	$n\pi^*$
$S_0 \rightarrow T_3$	26.813	0,01041	$\pi\pi^*$

Lowest Unoccupied Molecular Orbital: niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) des 4-Chromanons. Dieser Übergang macht ca. 78 % des Gesamtanteils aus. Die übrigen 22 % stammen von der Beteiligung höherer Orbitale. Der Übersichtlichkeit wegen wurden die Molekülorbitalkoeffizienten mit unter 5 % Beteiligung nicht abgebildet.

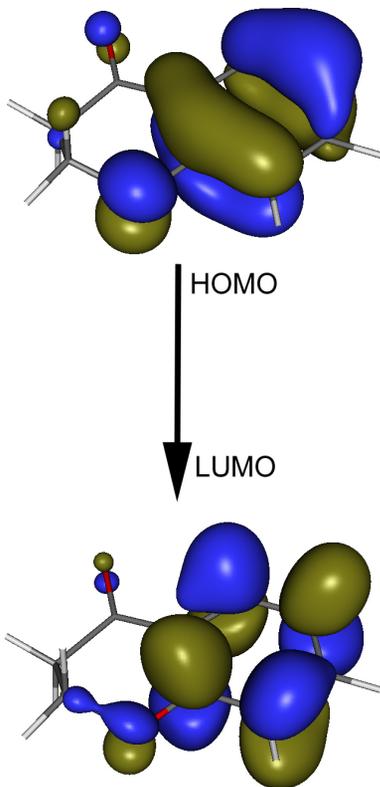


Abbildung 3.4: Bilder der am Übergang bei 31.624 cm^{-1} beteiligten Orbitale

3.1.2 Chromon

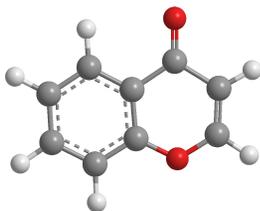


Abbildung 3.5: Strukturformel von Chromon

Das Chromon besitzt neben der Ketogruppe des Chromanons zusätzlich eine Doppelbindung in 8,9-Position. Die Sublimationstemperatur von Chromon beträgt 180°C . Seine spektroskopischen Eigenschaften sind deutlich verändert gegenüber denen des 4-Chromanons. Chromon ist nicht unter Einfarbbedingungen ionisierbar. Daher wurde bei diesem Experiment neben dem Anregungslaser der Excimer-Laser mit einer Zeitverzögerung von 100 ns verwendet.

In Abbildung 3.7 ist das aufgenommene REMPI-Spektrum von Chromon abgebildet. Es weist im Vergleich zum 4-Chromanon deutlich schmalere Banden mit Halbwertsbreiten von 10 bis 20 cm^{-1} auf. Der Ursprung bei 33.891 cm^{-1} ist der intensivste Übergang des Spektrums, dies weist im Gegensatz zum 4-Chromanon auf eine weniger verzerrte Geometrie im angeregten Zustand und eine längere Lebensdauer hin.

Die Berechnungen auf TD-DFT/MRCI-Basis ergeben eine adiabatische Übergangsenergie von 33.781 cm^{-1} für den S_1 -Zustand. Die Abweichung zum Experiment beträgt weniger als 1% und stimmt damit sehr genau überein. Weitere berechnete Übergangsenergien sind analog zu Tabelle 3.1 in Tabelle 3.2 aufgelistet.

Tabelle 3.2: Adiabatische Übergangsenergien (TD-DFT/MRCI), Oszillatorstärken und Übergangstypen des Chromons

Übergang	Energie [cm ⁻¹]	Oszillatorstärke [L]	Typ
S ₀ → S ₁	33.781	0,12051	ππ*
S ₀ → S ₂	39.807	0,00022	nπ*
S ₀ → S ₃	41.365	0,04763	ππ*
S ₀ → T ₁	16.153	0,01184	nπ*
S ₀ → T ₂	19.228	0,07843	ππ*
S ₀ → T ₃	21.972	0,03151	nπ*

Abbildung 3.6 zeigt das HOMO und das LUMO des Chromons. Der gezeigte Übergang trägt 75 % zum Gesamtübergang S₀ → S₁ bei.

Abbildung 3.8 zeigt die Abhängigkeit der Anzahl ionisierter Moleküle von der Verzögerungszeit zwischen den beiden Laserpulsen. Obwohl ein zeitgleiches Auslösen beider Laser die größte Ionenausschüttung bringt, zeigt eine Zeitdifferenz ab 100 ns ein deutlich besseres Signal zu Rausch-Verhältnis und wird daher bevorzugt. Die rote Kurve ist die Simulation eines exponentiellen Abfalls mit einer Lebensdauer von 117 ns. Der Regressionskoeffizient dieser Funktion beträgt 0,9995.

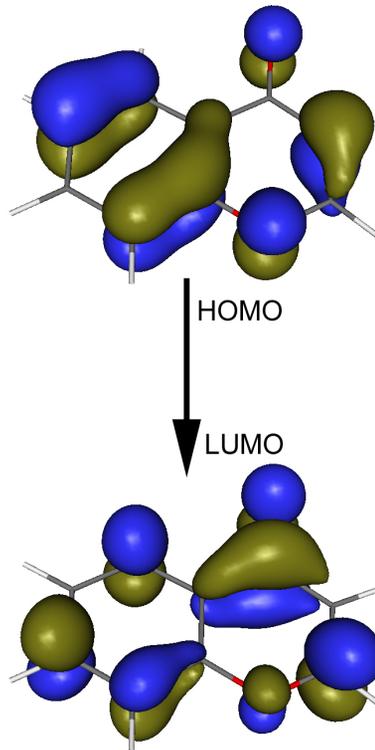


Abbildung 3.6: Bilder der am Übergang bei 33.781 cm^{-1} beteiligten Orbitale

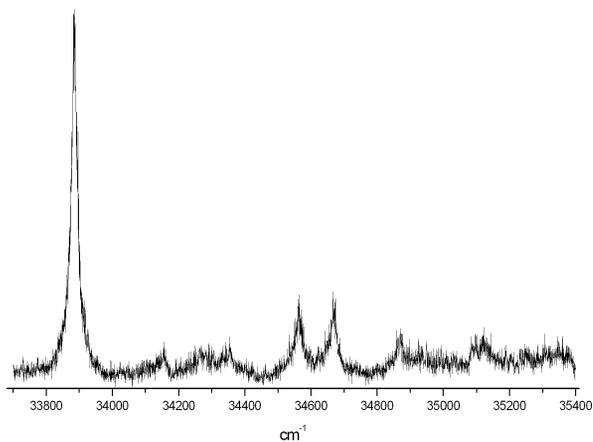


Abbildung 3.7: REMPI-Spektrum von Chromon

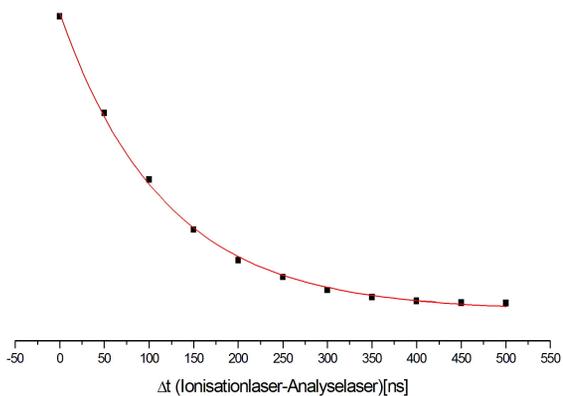


Abbildung 3.8: Abhängigkeit der Ionenanzahl von der Verzögerungszeit. Die Halbwertszeit des Zustandes beträgt 177 ns.

3.1.3 Isochroman

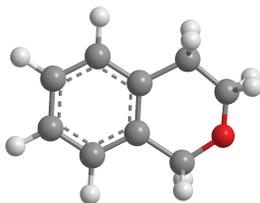


Abbildung 3.9: Strukturformel von Isochroman

Isochroman hat sein Sauerstoffatom nicht in 7-Position, sondern als einziges, der untersuchten Flavon-Derivate, in 8-Position. Sein REMPI-Spektrum (Abb. 3.11) zeigt auch die mit Abstand schmalsten Banden der betrachteten Flavone. Auffällig sind die kleinen Banden bei 36.688 und 36.711 cm^{-1} . Bei diesen Signalen könnte es sich um heiße Banden, also um Signale von Molekülen handeln, die sich zum Zeitpunkt des Experiments nicht im schwingungslosen, elektronischen Grundzustand, sondern in einem der schwingungsangeregten Zustände des elektronischen Grundzustandes befinden. Die Tatsache, dass die Signale in diesem Spektrum Halbwertsbreiten von nur ca. 1 cm^{-1} aufweisen und dass die Intensitätsverteilung der Banden unabhängig von den Expansionsbedingungen ist, weist sehr stark darauf hin, dass es sich nicht um heiße Banden handelt.

Sein Ursprung bei 36.688 cm^{-1} geht fast im Rauschen unter und ist im gezeigten Spektrum nur durch die mathematische Mittelung über insgesamt neun Spektren sichtbar geworden, da durch diese Prozedur das Signal zu Rausch-Verhältnis stark verbessert werden kann. Der Vergleich des experimentellen Ursprungs mit dem auf TD-DFT/MRCI-Basis gerechneten Ursprung des S_1 , der bei 37.518 cm^{-1} liegt ergibt eine Abweichung von $2,3$ %. Tabelle 3.3 enthält sämtliche berechneten adiabatischen Übergangsenergien.

Die Tatsache, dass der Ursprung nur so schwach ist, deutet darauf hin, dass eine starke Geometrieänderung im angeregten Zustand stattfindet. Die DFT-Rechnungen haben gezeigt, dass sich der Ring mit dem Sauerstoff im angeregten Zustand aus der Ebene

faltet (Abb. 3.10), was diesen Zustand stabilisiert. Der Winkel α beträgt $15,4^\circ$ und der Winkel β beträgt -17° .

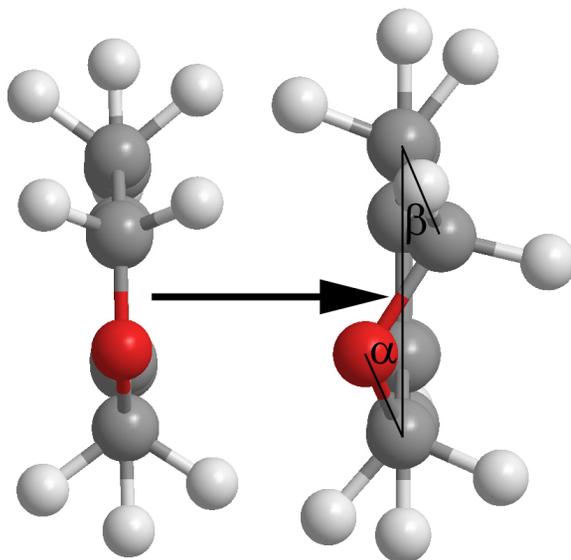


Abbildung 3.10: Winkeländerung im C-Ring des Isochromans im elektronisch angeregten Zustand

Der $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang des Isochromans setzt sich aus zwei ungefähr gleichstarken $\pi\pi^*$ -Übergängen zusammen. Der HOMO-LUMO-Übergang trägt ca. 51 % bei, der HOMO-1-LUMO+1-Übergang 36 %. Die dazugehörigen Orbitalbilder sind in Abbildung 3.12 gezeigt.

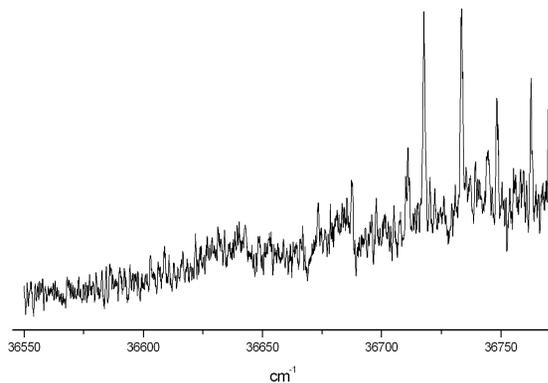


Abbildung 3.11: REMPI-Spektrum von Isochroman

Tabelle 3.3: Adiabatische Übergangsenergien (TD-DFT/MRCI), Oszillatorstärken und Übergangstypen des Isochromans

Übergang	Energie [cm^{-1}]	Oszillatorstärke [L]	Typ
$S_0 \rightarrow S_1$	37.518	0,00405	$\pi\pi^*$, $\pi\pi^*$
$S_0 \rightarrow S_2$	47.154	0,00048	$\pi\pi^*$, $\pi\pi^*$
$S_0 \rightarrow S_3$	53.089	0,71707	$\pi\pi^*$
$S_0 \rightarrow T_1$	19.851	0,00087	$n\pi^*$
$S_0 \rightarrow T_2$	27.562	0,03010	$\pi\pi^*$, $\pi\pi^*$
$S_0 \rightarrow T_3$	28.902	0,11117	$\pi\pi^*$

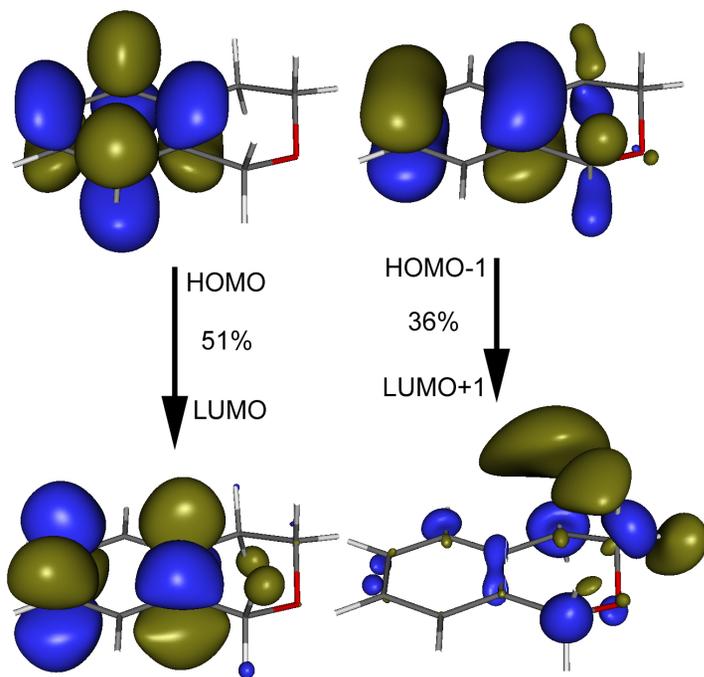


Abbildung 3.12: Bilder der am Übergang bei 37.518 cm^{-1} beteiligten Orbitale

3.1.4 Flavon

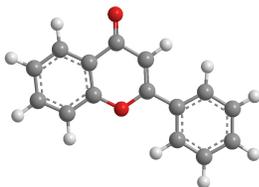


Abbildung 3.13: Strukturformel von Flavon

Das Flavon ist der Namensgeber der Stoffgruppe der Flavone. Es besitzt eine Ketofunktion in Position 10 und zusätzlich die bereits beschriebene Doppelbindung in 8,9-Position. Hier ist außerdem der B-Ring anelliert.

TD-DFT/MRCI-Rechnungen zeigen, dass sein Ursprung bei 30.844 cm^{-1} liegen sollte. Die berechneten, adiabatischen Übergänge sind in Tabelle 3.4 aufgelistet. Der berechnete Wert weicht nur um 1% vom gefundenen Ursprung bei 30.879 cm^{-1} ab. Dieser Ursprung ist im Vergleich zu den nachfolgenden Banden sehr schwach ausgeprägt. Dies deutet wieder auf eine Geometrieänderung im angeregten Zustand hin. Die durchgeführten Rechnungen zeigen in Übereinstimmung mit [107] im elektronischen Grundzustand eine Verdrehung des B-Ringes gegen die von den Ringen A und C aufgespannte Ebene um 21° . Im elektronisch angeregten Zustand S_1 ist die Struktur des Flavons planar.

Tabelle 3.4: Adiabatische Übergangsenergien (TD-DFT/MRCI), Oszillatorstärken und Übergangstypen des Flavons

Übergang	Energie [cm^{-1}]	Oszillatorstärke [L]	Typ
$S_0 \rightarrow S_1$	22.813	0,00069	$n\pi^*$
$S_0 \rightarrow S_2$	30.844	0,19797	$\pi\pi^*$
$S_0 \rightarrow S_3$	33.003	0,01866	$\pi\pi^*$
$S_0 \rightarrow T_1$	19.636	0,02596	$\pi\pi^*$
$S_0 \rightarrow T_2$	22.296	0,09230	$n\pi^*$
$S_0 \rightarrow T_3$	27.563	0,01758	$\pi\pi^*$

Abbildung 3.14 zeigt die am $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang beteiligten Orbitale und deren prozentualen Anteil am Übergang.

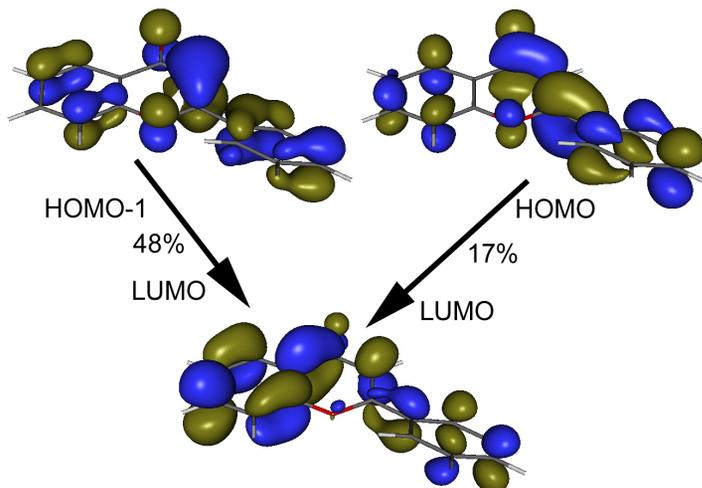


Abbildung 3.14: Bilder der am Übergang bei 30.844 cm^{-1} beteiligten Orbitale

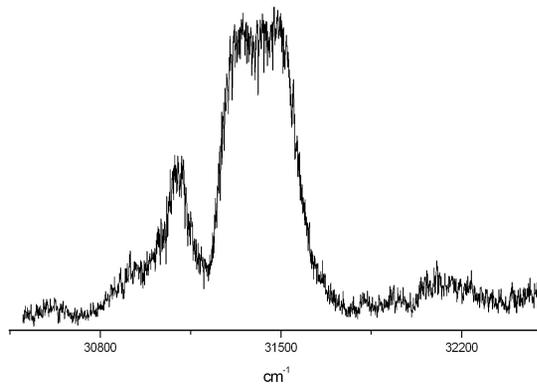


Abbildung 3.15: REMPI-Spektrum von Flavon

3.2 Heteroaromatencluster mit Acetylen

Die CH- π -Wechselwirkung ist die wohl schwächste Form der Wasserstoffbindung [77]. Sie kann sich zwischen einer schwachen Säure (CH) und einer schwachen Base (π -System) ausbilden [78]. Diese Wechselwirkung ist deshalb so schwach, weil die Azidität der CH-Gruppe für gewöhnlich viel geringer ist, als die herkömmlicher Protonendonatoren, wie OH- und NH-Gruppen [78-80].

Trotz ihrer sehr schwachen Energie von nur bis zu $2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ wird vermutet, dass diese Wechselwirkung eine Schlüsselrolle beim Aufbau von Kristallstrukturen [76-77] und bei der Erkennung von Molekülen im menschlichen Körper spielt [81-84].

Cluster bestehend aus Aromaten und Acetylen wurden bereits theoretisch [95] [109] und laserspektroskopisch untersucht [108]. Sowohl im Molekularstrahl [113] [112], als auch in Argontröpfchen [111]. Auch das Acetylenmonomer [114] und seine Custerbildung wurde bereits untersucht [110] [115].

3.2.1 Benzol-Acetylen

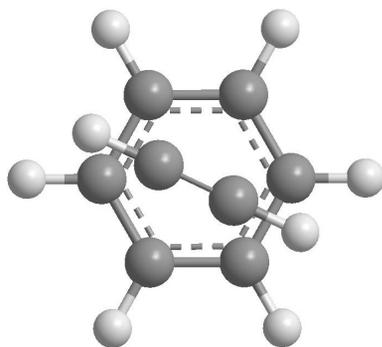


Abbildung 3.16: Strukturformel eines Benzol-Acetylen-Clusters

Das System Benzol-Acetylen ist ein Modellsystem für Cluster

die durch CH- π -Wechselwirkungen entstehen [85-87]. Das Ionisationspotential des Benzols liegt bei 9.24 eV ($2 \times 37.263 \text{ cm}^{-1}$) [88], Benzol kann daher durch die verwendete Laserstrahlung ionisiert werden.

Abbildung 3.17 zeigt das REMPI-Spektrum des Benzols. Die Literaturwerte der markierten Banden sind $38.606,098 \text{ cm}^{-1}$ [116] und $39.528,636 \text{ cm}^{-1}$ [117].

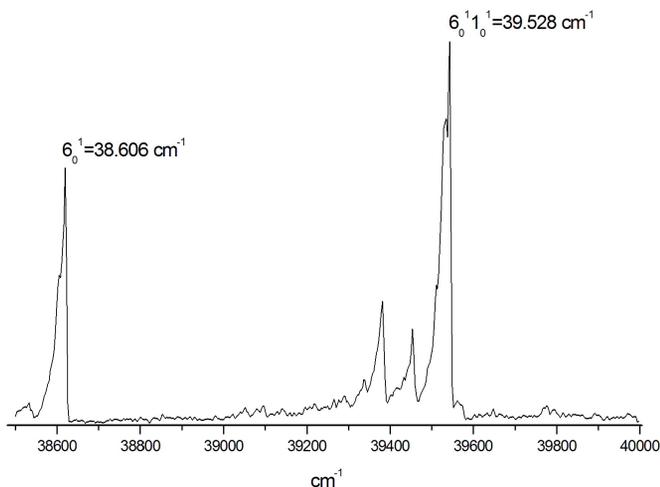


Abbildung 3.17: REMPI-Spektrum von Benzol

Freies Acetylen besitzt zwei CH-Schwingungen. Die antisymmetrische CH-Streckschwingung (ν_3) ist IR-aktiv und liegt bei 3288.7 cm^{-1} , die IR-inaktive, symmetrische CH-Streckschwingung (ν_1) liegt bei 3374 cm^{-1} [92]. Das Acetylen Homo-dimer hat eine T-förmige Struktur [91,94]. Seine (ν_3)-Schwingungen sind leicht nach 3273 und 3281 cm^{-1} rot verschoben [94]. Der Übersichtlichkeit wegen sind die Frequenzen der Acetylen-Schwingungen in Abbildung 3.19 als Linien gekennzeichnet.

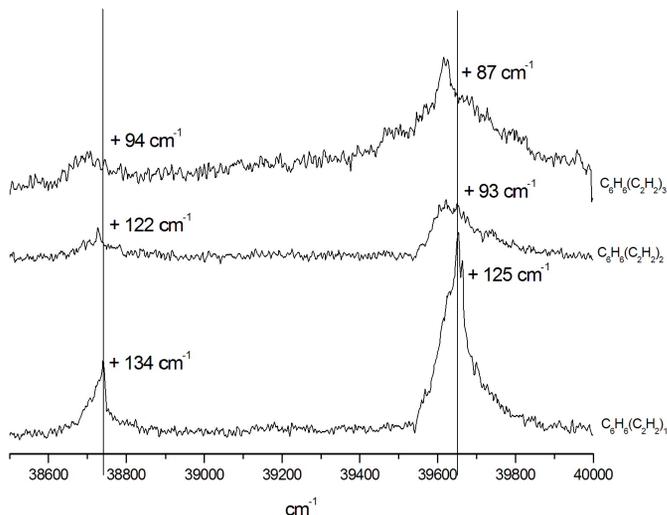


Abbildung 3.18: REMPI-Spektren der Benzol-Acetylen-Cluster. Angegeben sind die Verschiebungen relativ zum 6_0^1 - bzw. zum $6_0^1 1_0^1$ -Übergang des Monomers. Die eingezeichneten Hilfslinien dienen zur Veranschaulichung der unterschiedlichen Verschiebungen.

Die (ν_3) des Benzol-Acetylen-Clusters ist 32 cm^{-1} rot verschoben. *Ab initio*-Rechnungen auf MP2/cc-pVDZ Niveau haben gezeigt, dass der Benzol-Acetylen-Cluster, ebenso wie das Homo-Dimer des Acetylens, T-förmig ist [95].

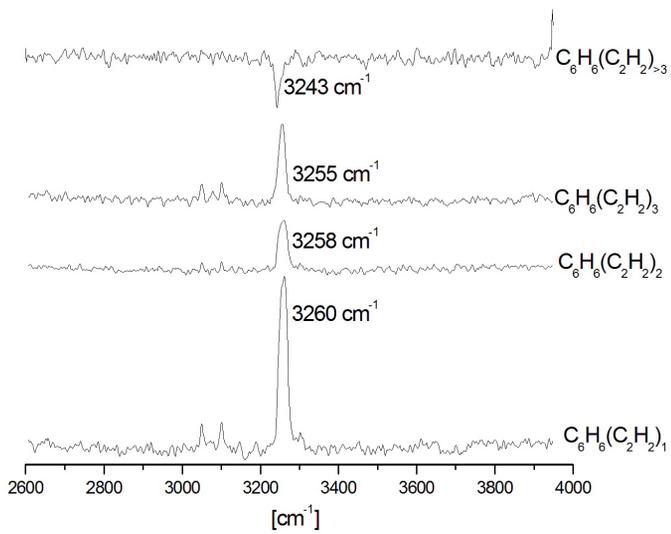


Abbildung 3.19: IR-Lochbrenn-Spektrum von Benzol-(Acetylen)₁₋₄-Cluster

3.2.2 Pyridin–Acetylen

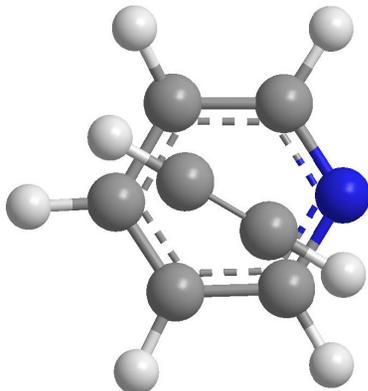


Abbildung 3.20: Strukturformel eines Pyridin–Acetylen–Clusters

Das System Benzol–Acetylen ist bereits umfassend theoretisch untersucht worden [112]. Das homologe System mit einem Stickstoffatom im Aromaten anstelle eines Kohlenstoffatoms, das Pyridin–Acetylen, ist noch nicht so umfassend untersucht worden. Wie man in Abb. 3.21 erkennen kann, bilden sich bei Beimischung von Acetylen in das als Trägergas verwendete Helium, spontan Pyridin–Acetylen–Cluster bis ca. $n=7$.

Die vielen Massenpeaks bei Retentionszeiten zwischen 8 und 10 μs stammen von organischen Verunreinigungen des Acetylen, welche sogar im verwendeten 95%igen, zur Atomabsorbtiionsspektroskopie eingesetzten Acetylen, noch nachweisbar waren. Aufgrund des geringen Anteils und der vom Acetylen deutlich unterscheidbaren Molekülmasse stellen diese Bestandteile jedoch kein Problem dar.

Abb. 3.22 zeigt einen Ausschnitt des REMPI–Spektrums des Pyridins. Pyridin lässt sich unter Einfarbbedingungen bei den verwendeten Wellenlängen durch einen 3–Photonenprozess ionisieren (untere Spur). Dieser Prozess hat jedoch eine deutlich geringere

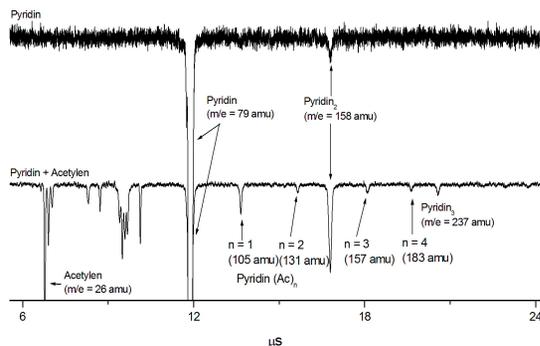


Abbildung 3.21: Vergleich der Flugzeitmassenspektren von Pyridin bei Expansion mit Helium und Helium–Acetylen 5:1

Quantenausbeute als ein Einphotonenprozess mit anschließender zeitverzögerter Ionisation bei 193 nm (obere Spur). Diese Methode liefert ein um den Faktor 200 besseres Signal zu Rausch–Verhältnis, so dass auch Signale deutlich vom Rauschen zu trennen sind, die vorher im Rauschen untergegangen sind.

Das Ionisationspotential des Pyridins liegt bei 9,34 eV ($3 \times 25.111 \text{ cm}^{-1}$, oder $2 \times 37.666 \text{ cm}^{-1}$) [88]. Abbildung 3.23 zeigt das vollständige mittels zeitverzögerter Ionisation aufgenommene REMPI–Spektrum von Pyridin.

In Abbildung 3.24 erkennt man dasselbe Phänomen wie beim Benzol. Auf der Masse, die der Pyridinmuttermasse plus 1 amu entspricht, findet man das selbe Spektrum vor, wie auf der Muttermasse. Dieses Spektrum ist 4 bis 5 cm^{-1} nach blau verschoben. Dies ist ein Anzeichen für die Existenz eines Pyridin–Dimers, welches bei der Bestrahlung in Pyridin+H und Pyridin–H dissoziiert. Durch seine T-förmige Struktur, bei der ein Pyridin–Molekül senkrecht über dem Ring des zweiten Pyridin–Moleküls steht, werden die

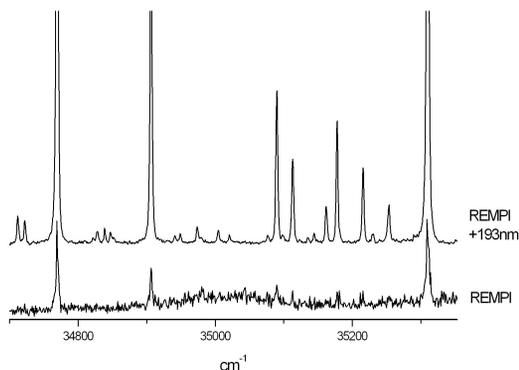


Abbildung 3.22: Vergleich der REMPI-Spektren von Pyridin mit und ohne zeitverzögerter Ionisation

Schwingungen der H-Atome nur schwach gestört, was sich in der mit dem Monomeren nahezu identischen, elektronischen Struktur seines angeregten Zustandes äußert.

Trotz der zahlreichen Massensignale im Flugzeitmassenspektrum konnten im untersuchten Spektralbereich von $34.400 - 36.400 \text{ cm}^{-1}$ und $30.500 - 32.500 \text{ cm}^{-1}$ keine Spektren, ausser auf der Muttermasse und der M+H-Masse, gefunden werden. Das auf der Muttermasse aufgenommene Infrarot-Lochbrennspektrum zeigt nur die drei bereits aus der Literatur [98] bekannten Schwingungen. Diese C-H-Streckschwingungen gehören, wie Rechnungen auf MP2-Niveau zeigen, zum Monomer (Abb. 3.25). Das oberste der abgebildeten Strichspektren zeigt die Schwingungsfrequenzen von FTIR-Untersuchungen an Pyridin in Heliumtröpfchen. Der Peak bei 3008 cm^{-1} konnte nicht zugeordnet werden, er könnte von höheren Clustern wie z.B. Trimeren stammen.

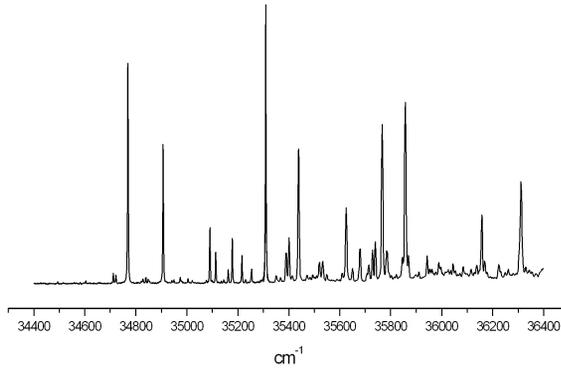


Abbildung 3.23: REMPI-Spektrum von Pyridin mittels zeitverzögerter Ionisation

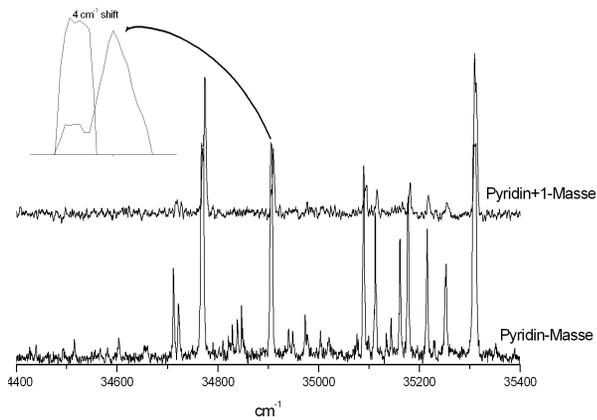


Abbildung 3.24: Vergleich der REMPI-Spektren auf der Pyridin-Masse und der Pyridin+H-Masse

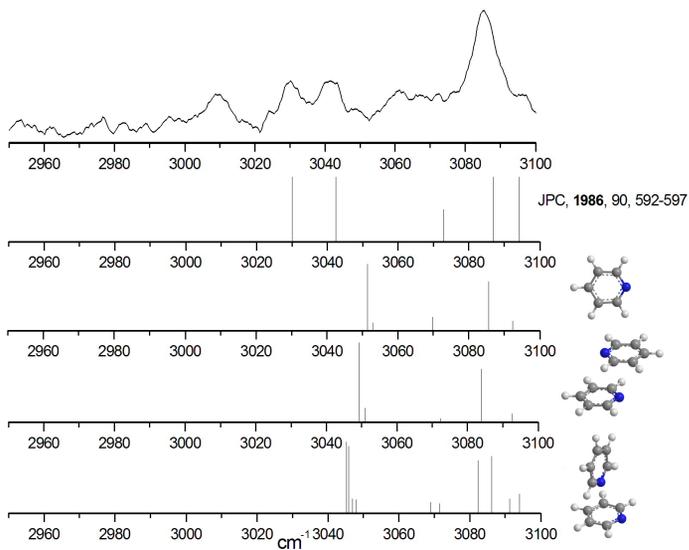


Abbildung 3.25: Vergleich des IR-Lochbrennspektrums auf der Pyridin-Masse mit MP2-Rechnungen

3.2.3 Pyrazin–Acetylen

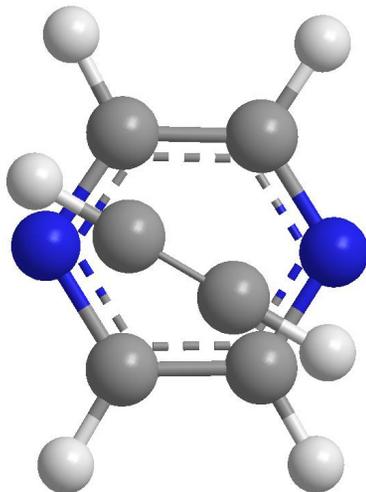


Abbildung 3.26: Strukturformel eines Pyrazin–Acetylen–Clusters

Das System Pyrazin–Acetylen ist das dritte untersuchte System aus der Reihe der benzoiden Aromaten mit Acetylen. Hierbei ist ein weiteres Kohlenstoffatom – das in Parastellung zum Stickstoff – gegen ein weiteres Stickstoffatom substituiert worden.

Aus dem in Abb. 3.27 gezeigten Flugzeitmassenspektrum kann man entnehmen, dass Pyrazin deutlich mehr verschiedene Cluster bildet als Pyridin, indem es stärker mit molekularen Verunreinigungen im Acetylen (Ethan, Ethen, Propen, Buten, ...) clustert. Pyrazin hat im Vergleich zum Pyridin zwei Stickstoffatome, die auf die Clusterbildung Einfluss nehmen können.

Abbildung 3.28 zeigt das komplette REMPI–Spektrum von Pyrazin. Im Bereich von $30.000 - 33.000 \text{ cm}^{-1}$ konnten keine weiteren Signale gefunden werden. Das IP von Pyrazin beträgt 9.63 eV [88] ($2 \times 38.836 \text{ cm}^{-1}$), so dass sich Pyrazin nicht unter Einfarb-

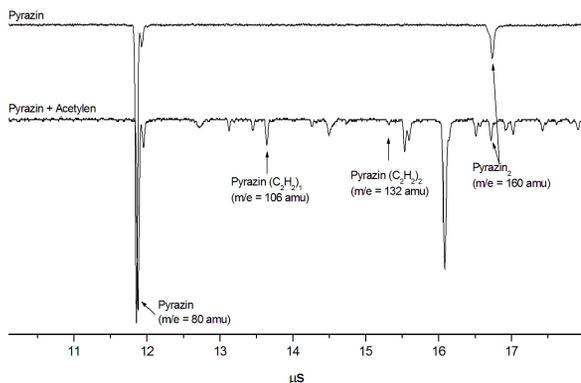


Abbildung 3.27: Vergleich der Flugzeitmassenspektren bei Expansion mit Helium und Helium-Acetylen 5:1

bedingungen ionisieren lässt. Zur Aufnahme der REMPI-Spektren wurde daher die Methode der zeitverzögerten Ionisation verwendet.

Abbildung 3.29 zeigt das für diese Systeme typische Verhalten, bei dem sich das Spektrum der Muttermasse auf der $M+H$ -Masse um ca. 5 cm^{-1} nach blau verschoben wiederholt.

Abbildung 3.30 zeigt das REMPI-Spektrum auf der Pyrazin-Acetylen-Masse im Vergleich zum Spektrum auf der Pyrazin-Muttermasse. Beide Spektren wurden gleichzeitig aufgezeichnet. Die breiten Banden auf der Clustermasse deuten auf eine sehr kurze Lebensdauer hin. Sie ist nicht auf Geräteparameter oder auf Fragmente von höheren Clustern zurückzuführen. Das ebenfalls abgebildete REMPI-Spektrum auf der Muttermasse wäre sonst ebenfalls verbreitert.

Mit dem Analyselaser festfrequent auf dem Maximum des Pyrazin-Acetylen-Signals bei 31.320 cm^{-1} und einer Verzögerungs-

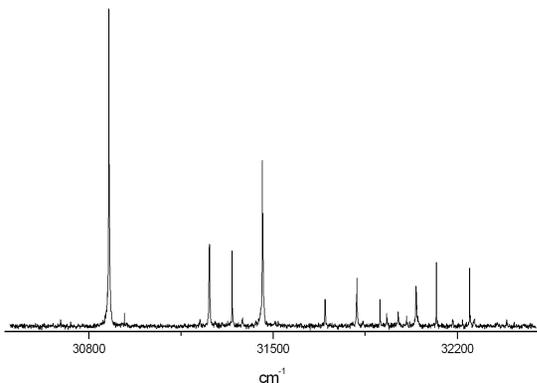


Abbildung 3.28: REMPI-Spektrum von Pyrazin mittels zeitverzögerter Ionisation

zeit von 25 ns wurde das abgebildete Spektrum 3.31 aufgenommen.

Abbildung 3.32 zeigt noch einmal das Infrarotlochbrennspektrum des Pyrazin–Acetylen–Clusters. Der Vergleich dieses Spektrums mit den angefertigten *ab initio*-Rechnungen auf RIMP2/TZVPP–Niveau ergibt keine klare Strukturzuordnung. Die relativen Energien der gerechneten Strukturen sind in Tabelle 3.5 abgebildet.

Tabelle 3.5: Relative Energien der gerechneten Strukturen für den Pyrazin–Acetylen–Cluster

Struktur	rel. Energie [cm^{-1}]
A	0
B	+12
C	+123
D	+334
E	+335
F	+336

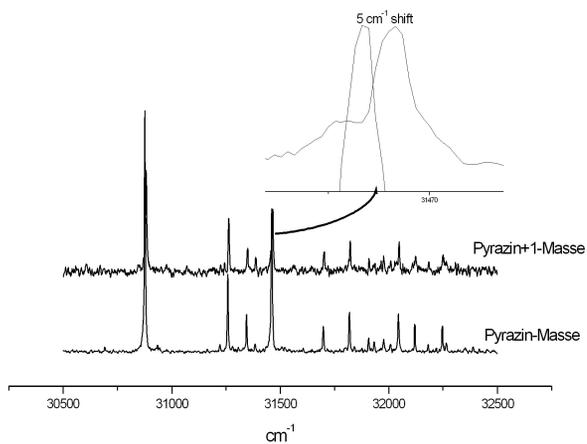


Abbildung 3.29: Vergleich der REMPI-Spektren auf der Pyrazin-Masse und der Pyrazin+H-Masse

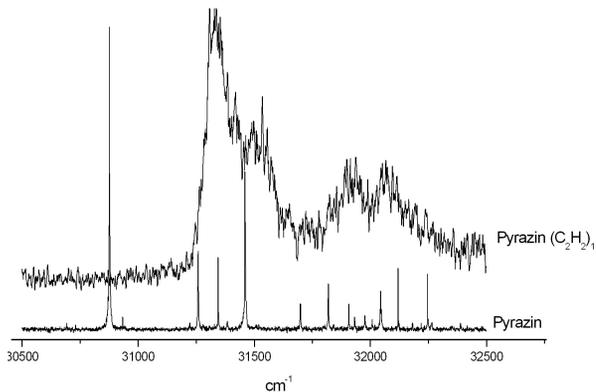


Abbildung 3.30: REMPI-Spektrum von Pyrazin-Acetylen

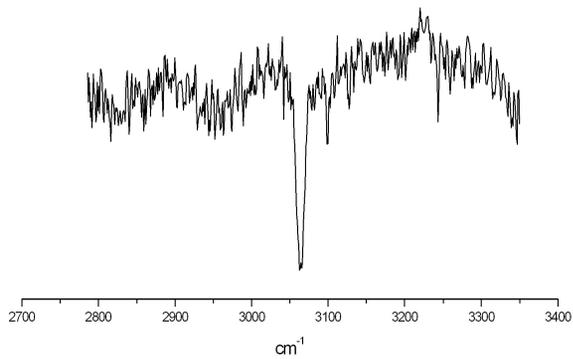


Abbildung 3.31: IR/UV-Lochbrennspektrum vom Pyrazin-Acetylen-Cluster mittels zeitverzögerter Ionisation

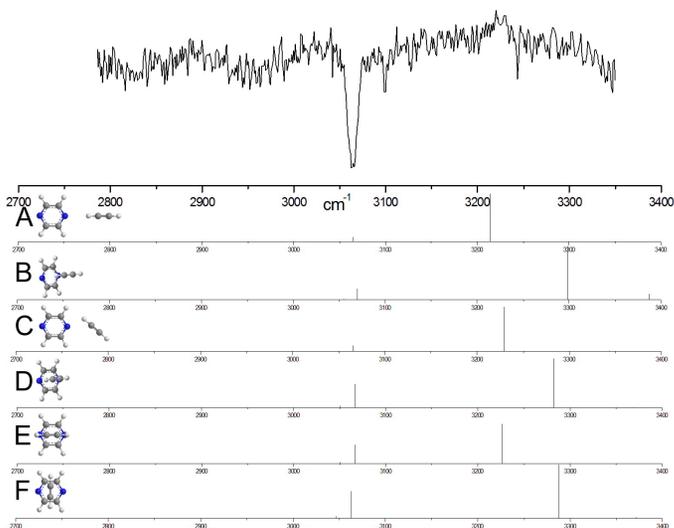


Abbildung 3.32: Vergleich des auf der Pyrazin–Acetylen–Masse aufgenommenen IR–Lochbrennspektrums mit den durchgeführten Rechnungen auf RIMP2/TZVPP–Niveau. Alle berechneten Schwingungsfrequenzen wurden mit 0,94 skaliert.

3.3 1-Methylthymidin und seine Wasser-Cluster

Thymin ist eine der vier DNS-Basen. Zusammen mit Adenin, Guanin und Cytosin wird mit Hilfe des Thymins die Erbinformation in der DNS gespeichert. In der DNS ist das Thymin an 1-Position über eine glykosidische Bindung mit der Ribose und damit dem Phosphatrückgrat verbunden. Um diese Tatsache in der Gasphase zu simulieren, wurde das in 1-Position methylierte 1-Methylthymidin untersucht. Da die DNS in der Zelle in einem wässrigen Milieu vorliegt, sind auch Untersuchungen an Methylthymidin-Wasser-Clustern vorgenommen worden. Zur Gewinnung von strukturellen Informationen wurden außerdem IR-UV-Lochbrennspektren aufgenommen und mit Rechnungen auf RIMP2/ccpVDZ-Niveau verglichen. Schließlich wurden noch die Lebensdauern der verschiedenen Spezies untersucht.

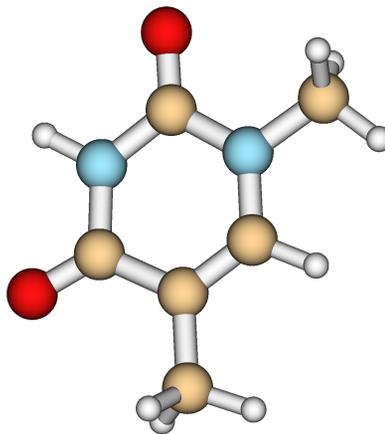


Abbildung 3.33: Strukturformel von 1-Methylthymidin

3.3.1 Das Flugzeitmassenspektrum von 1-Methylthymin mit Wasser

Es ist möglich verschiedene Methylthymin-Wasser-Cluster zu erzeugen, indem man das Trägergas durch ein mit Wasser gefülltes Reservoir leitet. Durch Temperierung des Wassers im Bereich von -192 °C bis Raumtemperatur gelingt es die Größe der Wassercluster zu steuern, bis hin zum wasserlosen Monomer. Abbildung 3.34 zeigt ein aufgenommenes Flugzeitmassenspektrum von 1-MT mit Wasser bei Raumtemperatur. Die Verzögerungszeit bei allen Spektren in diesem Kapitel der Arbeit beträgt 25 ns zwischen Analyselaser und Ionisationslaser. Ohne Einsatz des Excimer-Lasers bei 193 nm war es nicht möglich Methylthymin zu ionisieren.

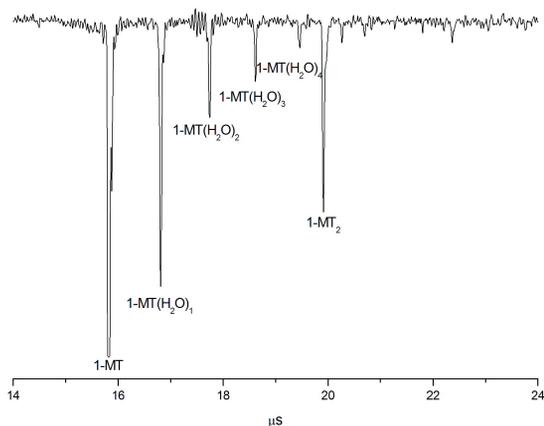


Abbildung 3.34: Flugzeitmassenspektrum von 1-Methylthymin mit Wasser im Trägergas

3.3.2 REMPI-Spektren bei 1 Bar Stagnationsdruck

Integriert man die Signale des Flugzeitmassenspektrums und ändert die Wellenlänge des eingestrahltten Laserlichtes, so erhält man das REMPI-Spektrum. Das in Abbildung 3.35 gezeigte Spektrum ist unter wasserfreien Bedingungen bei einer Proben­temperatur von 160 °C aufgenommen worden. Um das Signal zu Rausch-Verhältnis zu verbessern, wurden 27 aufgenommene Spektren gemittelt.

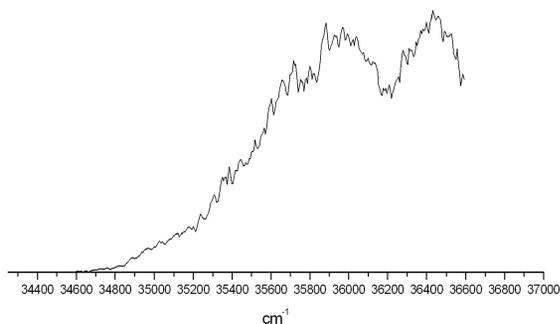


Abbildung 3.35: REMPI-Spektrum von 1-Methylthymine ohne Wasser (Das Wasser aus dem Helium-Trägergas wurde mit flüssigem Stickstoff ausgefroren.)

Die folgenden Spektren wurden bei 160 °C Proben­temperatur mit einer Wassertemperatur von -6 °C aufgenommen. Abbildung 3.36A zeigt das auf der 1-MT Monomermasse aufgezeichnete REMPI-Spektrum, welches sich deutlich von dem unter wasserfreien Bedingungen aufgezeichneten Spektrum unterscheidet. Es ähnelt vielmehr dem in Abb.3.36B gezeigten Spektrum, welches auf der 1-MT+H₂O-Masse bei identischen Bedingungen aufgezeichnet

wurde. Dies deutet darauf hin, dass die entstehenden Wassercluster bei der Ionisation auf die Muttermasse herunterfragmentieren. Bei $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ Wassertemperatur ist der $1\text{-MT}+(\text{H}_2\text{O})_1$ -Cluster der größte im Flugzeitmassenspektrum sichtbare Wassercluster.

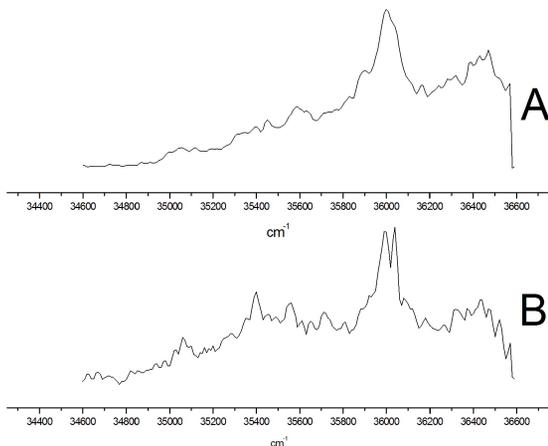


Abbildung 3.36: REMPI-Spektren auf der 1-MT -Masse(A) und der $1\text{-MT}+\text{H}_2\text{O}$ -Masse(B) bei einer Wassertemperatur von $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei 1 Bar Heliumdruck gegen Vakuum

Das letzte in diesem Unterkapitel gezeigte REMPI-Spektrum (Abb. 3.37) wurde auf der 1-MT -Dimermasse aufgezeichnet. Es zeigt einen ca. 2000 cm^{-1} breiten Buckel. Die breite Struktur der REMPI-Spektren ist ein Indiz für die kurze Lebensdauer des Methylthyminclusters im elektronisch angeregten Zustand.

Das REMPI-Spektrum des Dimers ohne Wasserzusatz ist von dem in Abbildung 3.37 nicht zu unterscheiden. Die auf der Dimermasse aufgezeichneten REMPI-Spektren sind nicht von der Wasserkonzentration im Molekularstrahl abhängig.

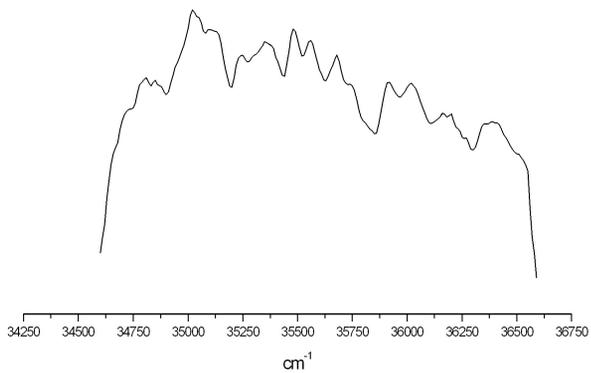


Abbildung 3.37: REMPI-Spektrum vom 1-Methylthymin-Dimer auf der Dimermasse aufgezeichnet, mit Wasser (H_2O bei 25°C) bei 1 Bar Stagnationsdruck

3.3.3 REMPI-Spektren bei 3 Bar Stagnationsdruck

Durch Erhöhung des Stagnationsdruckes wird das Verhältnis von Methylthymine zu Wasser im Molekularstrahl verändert. Durch die geringere Methylthyminkonzentration im Strahl kommt es außerdem zu einer besseren Abkühlung der Teilchen. Durch die geringere Konzentration im Strahl verschlechtert sich jedoch das Signal zu Rausch-Verhältnis, so dass man den Stagnationsdruck nicht beliebig steigern kann. Bei einem Stagnationsdruck von 3 Bar ist die Konzentration des Methylthymins im Strahl noch hoch genug, um die Aufnahme reproduzierbarer REMPI-Spektren zu ermöglichen.

Vergleicht man die bei 3 Bar Stagnationsdruck aufgenommenen Spektren mit den bei 1 Bar Stagnationsdruck aufgenommenen, so erkennt man eine ausgeprägtere Struktur, sowie neue Banden auf der roten Seite des Spektrums. Diese Banden stammen von höheren Wasserclustern, da die Wasserkonzentration im Vergleich zur Methylthyminkonzentration durch den erhöhten Stagnationsdruck zugenommen hat und daher die Wahrscheinlichkeit der Bildung höherer Wassercluster zugenommen hat.

Auch das in Abbildung 3.40 gezeigte Spektrum des Dimers zeigt nun vier deutlich voneinander getrennte Banden, welche aus dem 2000 cm^{-1} breiten Untergrund gewachsen sind. Das bei 1 Bar Stagnationsdruck und in Abb. 3.37 gezeigte REMPI-Spektrum des Dimers zeigt diese Banden nicht.

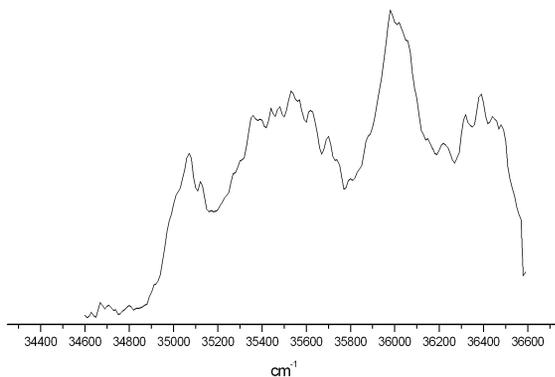


Abbildung 3.38: REMPI-Spektrum von 1-Methylthymin mit wenig Wasser (H_2O bei 6°C) im Trägergas bei 3 Bar

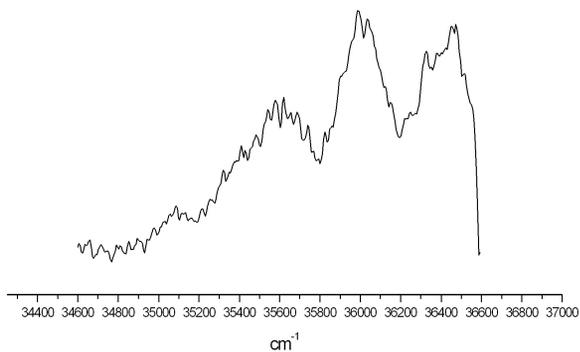


Abbildung 3.39: REMPI-Spektrum vom 1-Methylthymin-Wasser-Cluster (H_2O bei 25°C) bei 3 Bar

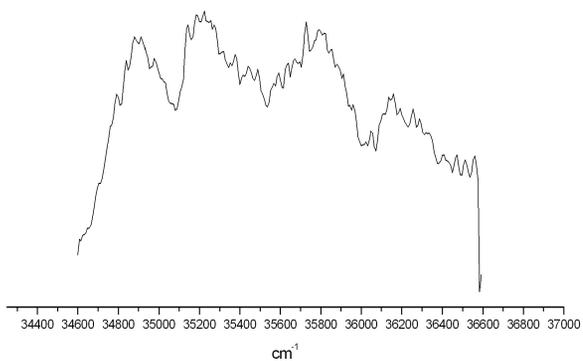


Abbildung 3.40: REMPI-Spektrum vom 1-Methylthymin-Dimer mit Wasser (H₂O bei 25°C) im Trägergas bei 3 Bar

3.3.4 IR–Lochbrenn–Spektren bei verschiedenen Stagnationsdrücken

Das in Abbildung 3.41 gezeigte IR–UV–Lochbrennspektrum wurde bei den Analysewellenlängen von 35.800, 36.000 und 36.500 cm^{-1} aufgezeichnet. Die Verzögerungszeit zwischen Brenn- und Analyselaser beträgt 35 ns, die Zeit zwischen Analyselaser und Ionisationslaser beträgt 25 ns. Als Ionisationslaser wurde ein ArF–Excimerlaser mit 193 nm Wellenlänge verwendet. Man erkennt eine prominente Bande mit einer Halbwertsbreite von 12 cm^{-1} bei 3398 cm^{-1} , sowie zwei schwach sichtbare Banden bei 2958 und 2999 cm^{-1} .

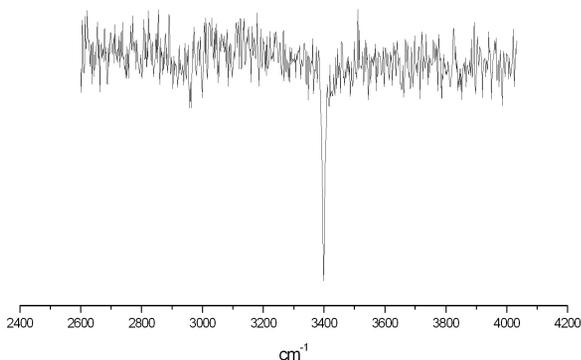


Abbildung 3.41: IR/UV–Lochbrennspektrum von 1–Methylthymine im NH–Streck–Bereich

Alle weiteren gezeigten Lochbrennspektren wurden bei einer Analysewellenlänge von 36.000 cm^{-1} aufgenommen. Als Ionisationslaser kam hierbei die frequenzverfünffachte Fundamentale eines Nd:YAG–Lasers bei 213 nm zum Einsatz. In Abbildung 3.42 erkennt man vier Banden bei 3253, 3359, 3427 und 3698 cm^{-1} . Dieses Spektrum wurde mit einem Stagnationsdruck von 1 Bar angefertigt und über 9 Einzelspektren gemittelt, um das Signal zu

Rausch-Verhältnis zu verbessern.

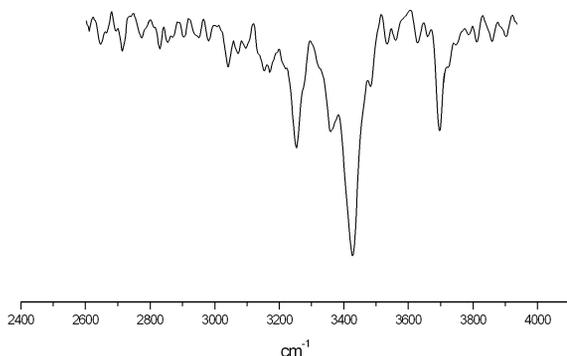


Abbildung 3.42: IR/UV-Lochbrennspektrum vom 1-Methylthymin-Wasser-Cluster

Abbildung 3.43 zeigt das selbe IR-UV-Lochbrennexperiment bei einem Stagnationsdruck von 1,5 Bar. Die Bande bei 3427 cm^{-1} ist hier deutlich verbreitert und bei 3052 cm^{-1} wächst eine neue Struktur heraus. Dies deutet darauf hin, dass sich höhere Wassercluster formen und auf die Masse des $1\text{-MT}(\text{H}_2\text{O})_1$ -Clusters herunterfragmentieren. Die geringe Größe der Signale im Flugzeitmassenspektrum bedingt das schlechtere Signal zu Rausch-Verhältnis. Um dies zu kompensieren wurden 18 Spektren gemittelt.

Das letzte Spektrum wurde bei 3 Bar Stagnationsdruck aufgenommen und zeigt sieben erkennbare Banden bei 2638, 2695, 3301, 3357, 3440, 3504 und 3700 cm^{-1} . Trotz der Mittelung von 27 Einzelspektren sind einige Banden nicht mehr vom Hintergrundrauschen zu unterscheiden. Die wachsende Anzahl an Banden deutet auf weitere Wasser-Cluster hin, die sich unter diesen Bedingungen bilden und auf die $1\text{-MT}(\text{H}_2\text{O})$ -Clustermasse herunterfragmentieren.

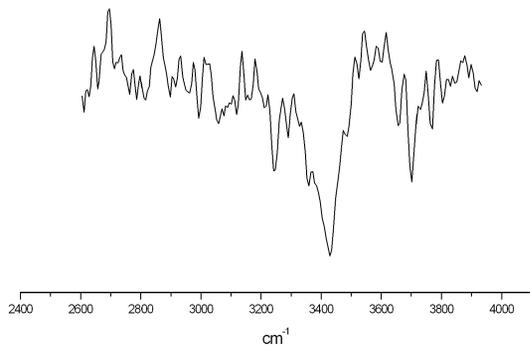


Abbildung 3.43: IR/UV-Lochbrennspektrum vom 1-Methylthymin-Wasser-Cluster bei 1.5 Bar

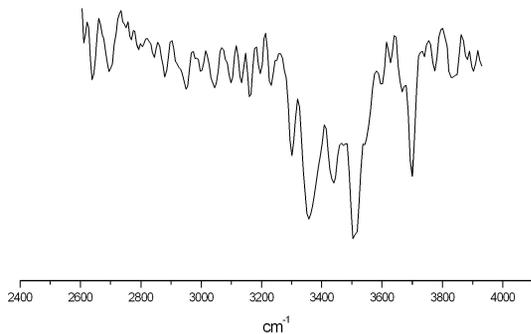


Abbildung 3.44: IR/UV-Lochbrennspektrum vom 1-Methylthymin-Wasser-Cluster bei 3 Bar

3.3.5 *Ab initio*-Rechnung zum 1-Methylthymिन

Die Strukturformel des 1-Methylthymins ist in Abbildung 3.33 gezeigt. Grafik 3.45 zeigt den Vergleich des IR-UV-Lochbrennspektrums des wasserfreien 1-Methylthymins mit den Ergebnissen der Rechnung auf RIMP2/cc-pVDZ-Niveau. In Tabelle 3.6 sind die experimentellen und die gerechneten Schwingungsfrequenzen, der Übersichtlichkeit halber, noch einmal numerisch aufgetragen. Die Differenzen zwischen gerechneten und experimentellen Schwingungsfrequenzen liegen mit bis zu 3 % in sehr guter Übereinstimmung.

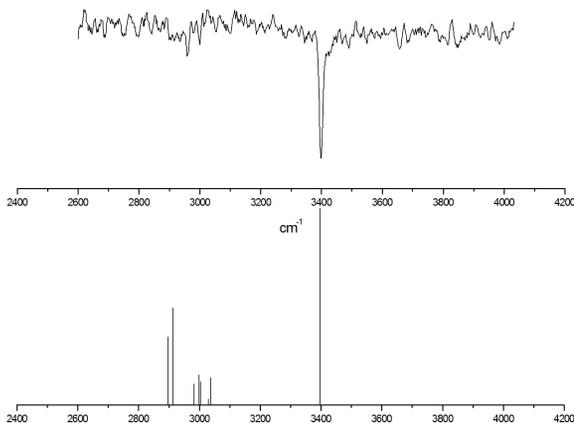


Abbildung 3.45: Vergleich der berechneten Schwingungsfrequenzen mit dem Experiment

Tabelle 3.6: Vergleich der IR-Schwingungsfrequenzen des Experimentes mit den gerechneten Frequenzen

Experiment [cm^{-1}]	MP2 [cm^{-1}]	Δ [%]	Zuordnung
2958	2897	2,1	CH ₃ sym.C-H-Streck
2999	2913	3,0	CH ₃ sym.C-H-Streck
3051	2998	1,8	CH ₃ antisym.C-H-Streck
3099	3037	2,0	C-H-Streck
3398	3397	0	N-H-Streck

3.3.6 *Ab initio*-Rechnungen zum 1-Methylthymin-Wassercluster

Grafik 3.46 zeigt die gerechneten 1-Methylthymin-Wasser-Cluster mit einem bis drei Wassermolekülen. Die Strukturen A und B sind jeweils einfach über ein Wassermolekül verbrückt. Die Strukturen C und D sind ebenfalls einfach verbrückt, aber mit zwei Wassermolekülen. Die Struktur E ist doppelt verbrückt mit insgesamt drei Wassermolekülen.

In Abbildung 3.47 wird das Spektrum 3.42 erneut gezeigt mit den fünf simulierten Strichspektren der Strukturen A bis E. Man erkennt eine gute Übereinstimmung der Spuren A und B mit dem experimentellen Spektrum. Da das IR-UV-Lochbrennspektrum unter nahezu wasserfreien Bedingungen aufgenommen wurde ist es auch logisch wenn sich fast keine höheren Wassercluster formen als 1-MT(H₂O)₁.

Vergleicht man nun auch die Spektren in den Abbildungen 3.43 und 3.44 mit den Abbildungen 3.48 und 3.49 so erkennt man, dass die anwachsenden Banden in diesen beiden Abbildungen mit den Frequenzen, die den berechneten Frequenzen der Spuren C und D mit einer Abweichung von unter 2% sehr gut entsprechen. Die für unter 3000 cm⁻¹ berechneten Signale sind in keiner der drei Abbildungen zu erkennen. Diese Banden sind vermutlich sehr breit und gehen daher im Untergrundrauschen unter. Man kann jedoch deutlich sehen, dass sich mit steigendem Expansionsdruck höhere Wassercluster bilden, die auf die Masse des 1-MT(H₂O)₁-Clusters herunterfragmentieren. Die gerade diskutierten Spektren wurden alle mit dem Analyselaser auf dem Ursprung der Muttermasse aufgenommen.

In Tabelle 3.7 sind die berechneten Schwingungsfrequenzen der Strukturen A bis E numerisch abgebildet. Die Δ -Werte geben die prozentuale Abweichung von der nächstliegenden Bande des experimentellen Spektrums an. Keine der berechneten Schwingungsfrequenzen weicht um mehr als 2 % vom Experiment ab. Der Skalierungsfaktor für die berechneten Werte beträgt 0,95.

Tabelle 3.7: Vergleich der IR-Schwingungsfrequenzen des Experimentes mit den gerechneten Frequenzen

Experiment [cm^{-1}]	3039	3253	3359	3425	3483	3695
MP2 A [cm^{-1}]		3218			3519	3711
ΔA [%]		1,09			1,02	0,43
MP2 B [cm^{-1}]		3208			3495	3707
ΔB [%]		1,40			0,34	0,32
MP2 C [cm^{-1}]	2988		3366		3472	
ΔC [%]	1,70		0,21		0,32	
MP2 D [cm^{-1}]	2982		3369	3461	3461	
ΔD [%]	1,91		0,30	1,04	0,64	
MP2 E [cm^{-1}]	3101				3510	
ΔE [%]	2,00				0,77	

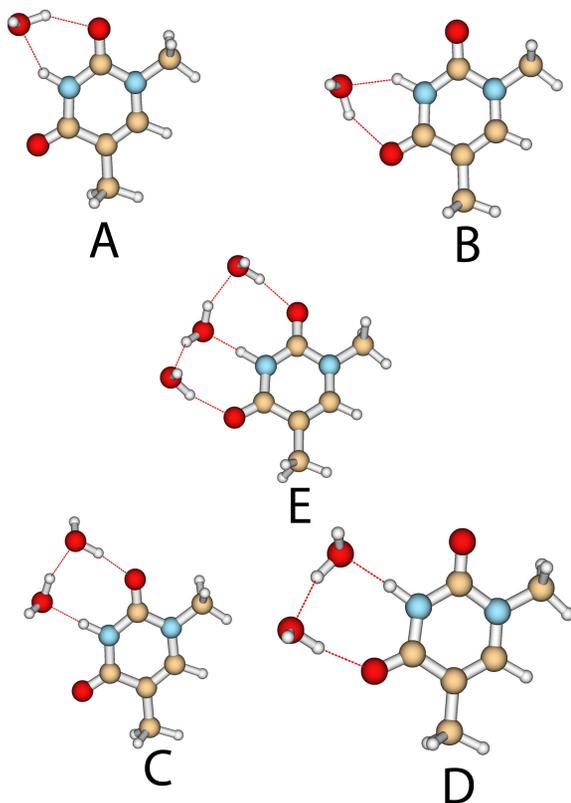


Abbildung 3.46: Strukturen von 1-MT(H₂O)₁₋₃ auf RIMP2/cc-pVDZ-Niveau gerechnet

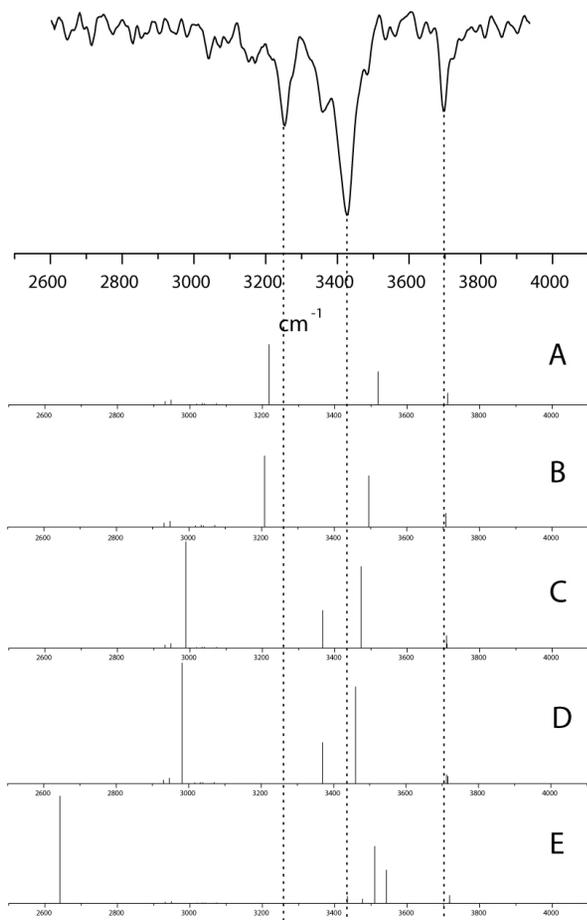


Abbildung 3.47: Vergleich der berechneten Schwingungsfrequenzen mit dem Experiment bei 1 Bar Stagnationsdruck. Aufgezeichnet auf der 1-MT(H₂O)₁-Masse.

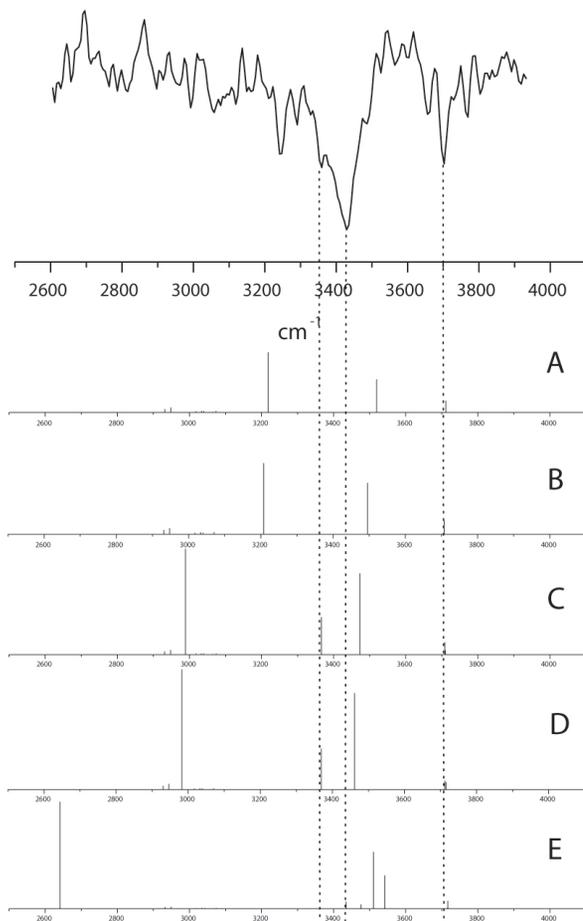


Abbildung 3.48: Vergleich der berechneten Schwingungsfrequenzen mit dem Experiment bei 1,5 Bar Stagnationsdruck. Aufgezeichnet auf der 1-MT(H_2O)₁-Masse.

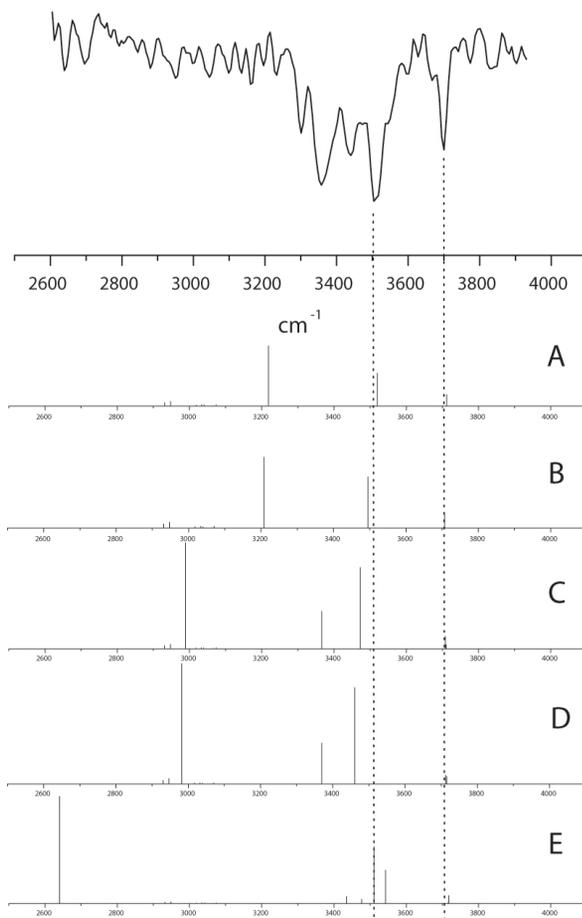


Abbildung 3.49: Vergleich der berechneten Schwingungsfrequenzen mit dem Experiment bei 3 Bar Stagnationsdruck. Aufgezeichnet auf der 1-MT(H₂O)₁-Masse.

3.3.7 Lebensdaueruntersuchungen

In Abbildung 3.50 ist die integrierte Fläche des Massensignals des 1-Methylthymins im Flugzeitmassenspektrum gegen die Verzögerungszeit zwischen Analyselaser und Ionisationslaser aufgetragen. Diese Art der Untersuchungen wurde bei verschiedenen Wasserkonzentrationen und beim wasserfreien 1-Methylthymin durchgeführt. Die Analysewellenlänge betrug dabei immer 35.800 cm^{-1} . Als Ionisationslaser wurde immer der Excimer-Laser bei 193 nm eingesetzt. Die Lebensdauer beträgt $261,3 \pm 8,8\text{ ns}$, bei einem Regressionskoeffizienten von $0,995$. Die mit Punkten dargestellten Messwerte stammen von höheren Wasserclustern mit 4 oder mehr Wassermolekülen, die durch Quadrate abgebildeten Messwerte stammen vom wasserfreien Monomer und von Wasserclustern aus bis zu 3 Wassermolekülen.

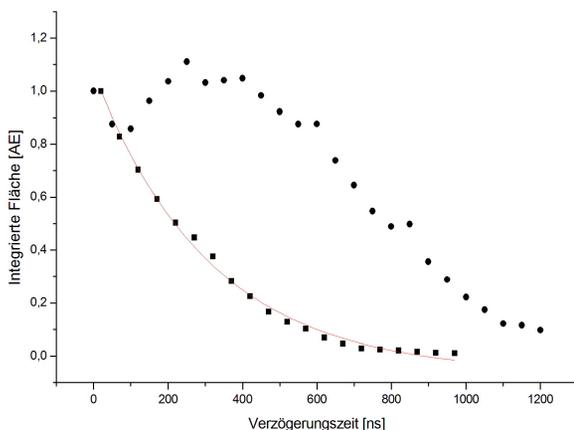


Abbildung 3.50: Lebensdauern von 1-Methylthymin und seinen Wasserclustern. $1\text{MT}(\text{H}_2\text{O})_n$ mit $n = 0 - 3$ ist mit Quadraten aufgetragen, die Wassercluster mit $n > 4$ sind mit Punkten aufgetragen.

Abbildung 3.51 zeigt den Potentialenergieverlauf des 1-MT(H₂O) Systems. Mit dem Photon des Analyselasers wird das System vom Schwingungsgrundzustand des S₀ in den S₁ angehoben. Dieser Zustand ist nur wenige ps stabil [24,99-106]. Die Energie der eingestrahlichten Photonen reicht nicht aus, um das Molekül direkt zu ionisieren. Nach einer Wartezeit von 25 ns ist der S₁ nicht mehr populiert, da er nicht lange genug lebt. Befände sich das Molekül wieder im elektronischen Grundzustand S₀ könnte das Molekül nicht mit einem Photon der Wellenlänge 193 nm ionisiert werden. Das Experiment zeigt jedoch noch Ionen bei Verzögerungszeiten von 600 ns. Daher muss das Molekül in einen anderen, dunklen Zustand übergehen (roter Pfeil), der lange genug leben muss, um auch nach 600 ns noch mit einem Photon aus dem Excimer-Laser ionisiert zu werden.

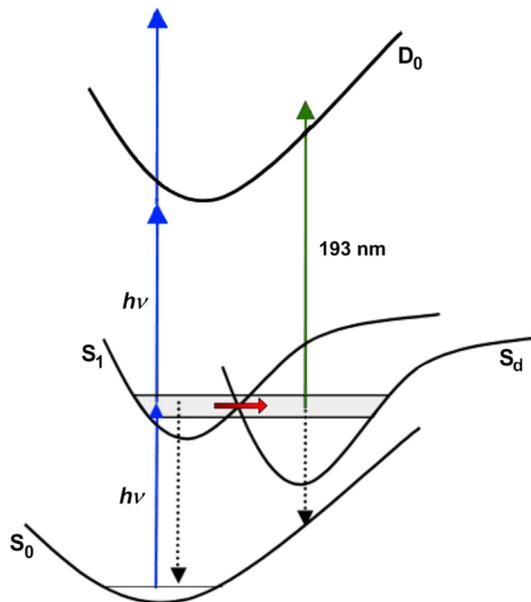


Abbildung 3.51: Schematische Darstellung eines dunklen Zustands S_d im 1-Methylthymine-Wasser-Cluster

Kapitel 4

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die in Abbildung 2.13 gezeigte Molekularstrahlapparatur wieder komplett neu aufgebaut und getestet. Außerdem wurden nach der Integration der IR-OPO/OPA-Einheit und des Excimer-Lasers in den bestehenden Versuchsaufbau zum ersten mal IR-UV-Lochbrennexperimente und Experimente mit zeitverzögerter Ionisation an dieser Apparatur durchgeführt.

Mit Hilfe dieses Aufbaus wurden REMPI-Experimente mit zeitverzögerter Ionisation an den Flavonoiden 4-Chromanon, Chromon, Isochroman und am Flavon durchgeführt und zum ersten mal REMPI-Spektren dieser Substanzen angefertigt. Diese Experimente wurden mit den Ergebnissen der auf TD-DFT/MRCI-Niveau durchgeführten Rechnungen verglichen.

Außerdem wurden die Monomere und die Acetylen-Cluster von Benzol, Pyridin und Pyrazin mittels REMPI- und IR-UV-Doppelresonanzexperimenten mit zeitverzögerter Ionisation untersucht und diese Ergebnisse mit Rechnungen auf RIMP2/TZVPP-Niveau verglichen. Durch diese Rechnungen gelang es im Falle des Pyridins und des Pyrazin-Acetylen-Clusters, Strukturvorschläge zu machen.

Die letzte Gruppe der Experimente beschäftigt sich mit dem

1-Methylthymidin und seinen Wasserclustern. An diesem System wurden REMPI- und IR-UV-Doppelresonanzexperimente mit zeitverzögerter Ionisation durchgeführt. Es gelang das vollständige REMPI-Spektrum des Monomers aufzuzeichnen. Durch den Vergleich der experimentellen IR-UV-Lochbrenndaten mit Rechnungen auf RIMP2/cc-pVDZ-Niveau konnte gezeigt werden, dass mit steigendem Stagnationsdruck immer größere Wassercluster entstehen und auf die Masse des 1-MT(H₂O)₁-Clusters herunterfragmentieren. Die durchgeführten Lebensdaueruntersuchungen am Monomer und am Wassercluster zeigen, dass die Lebensdauern der Systeme weitgehend unabhängig von der Wasserkonzentration sind.

Literaturverzeichnis

- [1] C. Plützer, Dissertation, Heinrich–Heine–Universität Düsseldorf (2002)
- [2] J.D. Watson, F.H.C. Crick, *Nature*, **171** (1953), 737
- [3] R.J. Stanley, A.W. Castleman Jr., *J. Chem. Phys.*, **94** (1991), 7744
- [4] D. Spangenberg, Dissertation, Heinrich–Heine–Universität Düsseldorf (2000)
- [5] R.E. Smalley, L. Wharton, D.H. Levy, *Acc. Chem. Res.*, **10** (1977), 139
- [6] J.M. Hollas, *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, F. Vieweg & Sohn, Braunschweig, Deutschland (1995)
- [7] W. Demtröder, *Laserspektroskopie*, 4. Auflage, Springer Verlag Berlin (2000)
- [8] N.F. Ramsey, *Molecular Beams*, Oxford University Press, Oxford, England (1956)
- [9] J.B. Anderson, J.B. Fenn, *Phys. Fluids*, **8** (1965), 780
- [10] D. Löwenich, Diplomarbeit, Heinrich–Heine–Universität Düsseldorf (2003)
- [11] Bergmann Messgeräte Entwicklung KG, Murnau
- [12] W.C. Wiley, I.H. McLaren, *Rev. Sci. Instr.*, **26** (1955), 1150

- [13] Einar Hönel, erstellt mit Cinema 4D, Maxon Computer GmbH
- [14] C. Jacoby, programmiert mit LabView (National Instruments), Heinrich–Heine–Universität Düsseldorf (1994-98)
- [15] C. Plützer, Diplomarbeit, Heinrich–Heine–Universität Düsseldorf (1998)
- [16] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2. Auflage, VHC Weinheim (1996)
- [17] P.F. Bernath, *Spectra of atoms and molecules*, Oxford University Press, Oxford, England (1995)
- [18] M Schmitt, Habilitation, Heinrich–Heine–Universität Düsseldorf (2000)
- [19] H.F. Blum, *Carcinogenesis by Ultraviolet Light*, Princeton University Press, Princeton, NY (1959)
- [20] F. Urbach, *The Biological Effects of Ultraviolet Radiation*, Pergamon, New York (1969)
- [21] D.N. Nikogosyan, D. Angelov, S. Benoit, L. Lindqvist, *Chem. Phys. Lett.*, **252** (1996), 322
- [22] A. Reither, H. Iglev, R. Laenen, A. Lauberau, *Chem. Phys. Lett.*, **325** (2000), 360
- [23] J. Peon, A.H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.*, **348** (2001), 255
- [24] J.–M.L. Pecourt J. Peon, B. Kohler, *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (2001), 10370
- [25] N.J. Kim, G. Jeong, Y.S. Kim J. Sung, S.K. Kim, *J. Chem. Phys.*, **113** (2000), 10051
- [26] E.Nir, K. Kleinermanns L. Grace, M.S. de Vries, *J. Phys. Chem. A*, **105** (2001), 5106
- [27] D.C. Lührs, J. Viallon, I. Fischer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3** (2001), 1827

- [28] P.O. Löwdin, *Adv. Quantum Chem.*, **2** (1965), 213
- [29] U. Gerlach-Mayer, E. Linnebach, K. Kleinermanns, J. Wolfrum, *Chem. Phys. Lett.*, **133** (1987), 113
- [30] J. Dräger, *Beobachtungen*, (1997)
- [31] C. Plützer, K. Kleinermanns, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4** (2002), 4877
- [32] C. Plützer, I. Hünig, K. Kleinermanns, E. Nir M.S. de Vries, *Chem. Phys. Chem.*, **4** (2003), 838
- [33] A. Liguori, A. Napoli, G. Sindona, *J. Mass. Spectrom.*, **35** (2000), 139
- [34] C.H. Townes, A.L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy*, Dover Publications Inc., New York (1975)
- [35] J.B. Foresman, A.E. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, (1996)
- [36] J.D. Greybeal, *Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, (1988)
- [37] P.A. Gorry, *BASIC molecular Spectroscopy*, Butterworth, London, (1985)
- [38] E. Lewars, *Computational Chemistry Introduction to the Theory and Applications of Molecular Quantum Mechanics*, (1985)
- [39] J. Almlöf, M.W. Feyereisen, O. Vahtras, *Chem. Phys. Lett.*, **213**, (1993), 514
- [40] K. Eickhorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, **240**, (1995), 283
- [41] F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.*, **97**, (1997), 331
- [42] C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, (1951), 69
- [43] P.O. Löwdin, *Int. J. Quantum. Chem.*, **55**, (1995), 77
- [44] C. Möller, M.S. Plesset *Phys. Rev.*, **46**, (1934), 618

- [45] B.O. Roos, P.R. Taylor, P.E.M. Siegbahn, *Chem. Phys.*, **48**, (1980), 157
- [46] B.O. Roos, P.O. Widmark, *European Summerschool in Quantum Chemistry 2003 Book II*, Lund, Schweden, (2003), 285
- [47] B.O. Roos, *Lecture Notes in Quantum Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, (1992), 177
- [48] B.O. Roos, M.P. Fülcher, P.Å. Merchan, L. Serrano-Andres, *Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy*, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, Niederlande, (1995)
- [49] J. Olsen, B.O. Roos, P. Jørgensen, H.J.A. Jensen, *J. Chem. Phys.*, **89**, (1988), 2185
- [50] P.Å. Malmqvist, A. Rendell, B.O. Roos, *J. Phys. Chem.*, **94**, (1990), 5477
- [51] J. Olsen, D.L. Yeager, P. Jørgensen, *Adv. Chem. Phys.*, **54**, (1983), 1
- [52] K. Andersson, P.Å. Malmqvist, B.O. Roos, A.J. Sadlej, K. Wolinski, *J. Phys. Chem.*, **94**, (1990), 5483
- [53] K. Andersson, P.Å. Malmqvist, B.O. Roos, *J. Chem. Phys.*, **96**, (1992), 1218
- [54] K. Andersson, *Multiconfigurational Perturbation Theory*, Dissertation, Lund University, Lund, Schweden, (1992)
- [55] K. Andersson, *Theor. Chim. Acta.*, **91**, (1995), 31
- [56] B.O. Roos, K. Andersson, M.P. Fülcher, L. Serrano-Andres, K. Pierlot, M. Mehan, V. Molina, *J. Mol. Struct. Theochem.*, **388**, (1996), 257
- [57] P. Celani, H.J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **112**, (2000), 5546
- [58] P.Å. Malmqvist, *Int. J. Quant. Chem.*, **30**, (1986), 479

- [59] P.Å. Malmqvist, B.O. Roos, *Chem. Phys. Lett.*, **155**, (1989), 189
- [60] P. Hohenberg, W. Kohn, *J. Phys. Rev. B*, **136**, (1964), 864
- [61] A.D. Becke, *J. Phys. Rev. A*, **38**, (1988), 3098
- [62] W. Kohn, L. Sham, *J. Phys. Rev. A*, **140**, (1965), 1133
- [63] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *J. Phys. Rev. B*, **37**, (1988), 785
- [64] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, **256**, (1996), 454
- [65] S.J.A. van Gisbergen, J.G. Snijders, E.J. Baerends, *J. Chem. Phys.*, **103**, (1995), 9347
- [66] C. Jamorski, M.E. Casida, D.R. Salahub, *J. Chem. Phys.*, **104**, (1996), 5134
- [67] M. Petersilka, U.J. Gossmann, E.K.U. Gross, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, (1996), 1212
- [68] E.K.U. Gross, W. Kohn, *Adv. Quant. Chem.*, **21**, (1990), 255
- [69] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, J.H. Jensen, S. Koseki, M.S. Gordon, K.A. Nguyen, T.L. Windus, S.T. Elbert, *QCPE Bulletin*, 10, (1990), 52
- [70] M.I. Wilson, B.M. Greenberg, *Am. Soc. Photobiol.*, **57**, **3**, (1993), 556
- [71] M. Meyer, *Int. J. Quantum Chem.*, **76**, (2000), 724
- [72] J.R: Durrant, L.B. Giorgi, J. Barber, D.R. Klug, G. Porter, *Biochim. Biophys. Acta*, **1017**, (1990), 167
- [73] J. B. Harborne, C. A. Williams, *Phytochemistry*, **55**, (2000), 481
- [74] W. Bors, W. Heller, C. Michael, M. Saran, *Methods Enzymol.*, **186**, (1990), 343
- [75] A.S. Pannala, T.S. Chan, P.J. O'Brian, C.A. Rice-Evans, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, **282**, (2001), 1162

- [76] S.A.B.E. van Acker, M.J. de Groot, D.-J. van den Berg, M.N.J.L. Tromp, G.D.-O. den Kelder, W.J.F. van der Vijgh, A. Bast, *Chem. Res. Toxicol.*, **9**, (1996), 1305
- [77] Y. Kodama, K. Nishihata, M. Nishio, Y. Iitaka, *J. Chem. Soc.*, **2**, (1976), 1490
- [78] M. Nishio, M. Hirota, Y. Umezawa, *Nature and Consequences*, (1998)
- [79] G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bond*, Oxford University Press, New York, (1997)
- [80] G.R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond*, Oxford University Press, New York, (1999)
- [81] S. Scheiner, *Hydrogen Bonding: A Theoretical Perspective*, Oxford University Press, New York, (1997)
- [82] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami, K. Tanabe, *J. Phys. Chem. A*, **103**, (1999), 8265
- [83] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami, K. Tanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, (2000), 3746
- [84] J. Novoa, F. Mota, *Chem. Phys. Lett.*, **318**, (2000), 345
- [85] K.S. Kim, P. Tarakeshwar, J.Y. Lee, *Chem. Rev.*, **100**, (2000), 4145
- [86] E. Carrasquillo, T.S. Zwier, D.H. Levy, *J. Chem. Phys.*, **83**, (1985), 4990
- [87] M.Y. Shelley, H.-L. Dai, T. Troxler, *J. Chem. Phys.*, **110**, (1999), 9081
- [88] *NIST Chemistry WebBook*, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, (2005)
- [89] R.K. Sampson, S.M. Bellm, J.R. Gascooke, W.D. Lawrance, *Chem. Phys. Lett.*, **372**, (2003), 307
- [90] A.J. Gotch, T.S. Zwier, *J. Chem. Phys.*, **96**, (1992), 3388

- [91] A.W. Garrett, T.S. Zwier, *J. Chem. Phys.*, **96**, (1992), 3402
- [92] W.J. Lafferty, R.J. Thibault, *J. Mol. Spectrosc.*, **14**, (1964), 79
- [93] G.T. Fraser, R.D. Suenram, F.J. Lovas, A.S. Pine, J.T. Hougen, W.J. Lafferty, J.S. Muentzer, *J. Chem. Phys.*, **89**, (1988), 6028
- [94] G. Fischer, R.E. Miller, P.F. Vohralik, R.O. Watts, *J. Chem. Phys.*, **83**, (1985), 1471
- [95] A. Fujii, S. Morita, M. Miyazaki, T. Ebata, N. Mikami, *J. Phys. Chem. A*, **108**, (2004), 2652
- [96] M.Y. Shelley, H.-L. Dai, T. Troxler, *J. Chem. Phys.*, **110**, **18**, (1999), 9081
- [97] J.A. Booze, T. Baer, *J. Chem. Phys.* **98(1)**, (1993), 186
- [98] V.A. Walters, D.L. Snavely, S.D. Colson, K.B. Wiberg, K.N. Wong, *J. Phys. Chem.*, **90**, (1986), 592
- [99] M. Daniels, W. Hauswirth, *Science*, **171**, (1971), 675
- [100] P.R. Callis, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **34**, (1983), 329
- [101] D.N. Nikogosyan, D. Angelov, B. Soep, L. Lindqvist, *Chem. Phys. Lett.*, **252**, (1996), 322
- [102] T. Häupl, C. Winolph, T. Jochum, O. Brede, R. Hermann, *Chem. Phys. Lett.*, **280**, (1997), 520
- [103] A. Reuther, D.N. Nikogosyan, R. Laenen, A. Laubereau, *J. Phys. Chem.*, **100**, (1996), 5570
- [104] A. Reuther, H. Iglev, R. Laenen, A. Laubereau, *Chem. Phys. Lett.*, **325**, (2000), 360
- [105] J.-M.L. Pecourt, J. Peon, B. Kohler, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, (2000), 9348
- [106] T. Gustavsson, A., D. Markovitsi, *Chem. Phys. Lett.*, **351**, (2002), 195

- [107] L. Vrielynck, J.P. Cornard, J.C. Merlin, P. Bopp, *J. Mol. Struct.*, **297**, (1993), 227
- [108] K. Shibasaki, A. Fujii, N. Mikami, S. Tsuzuki, *J. Phys. Chem.*, **111**, (2007), 753
- [109] A. Tekin, G. Jansen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, (2007), 1680
- [110] M. Fujii, S. Tanabe, Y. Okuzawa, M. Ito, *Laser Chem.*, **14**, (1994), 161
- [111] K. Sundararajan, K.S. Viswanathan, A.D. Kulkarni, S.R. Gadre, *J. Mol. Struct.*, **613**, (2002), 209
- [112] M.Y. Shelley, H.L. Dai, T. Troxler, *J. Chem. Phys.*, **110**, (1999), 9081
- [113] R.K. Sampson, S.M. Bellm, J.R. Gascooke, W.D. Lawrence, *Chem. Phys. Lett.*, **372**, (2003), 307
- [114] T. Omi, H. Shitomi, N. Sekiya, K. Takazawa, M. Fujii, *Chem. Phys. Lett.*, **252**, (1996), 287
- [115] Y.F. Zhu, S.L. Allman, R.C. Phillips, W.R. Garrett, C.H. Chen, *Chem. Phys. Lett.*, **224**, (1994), 7
- [116] M. Okruss, R. Müller, A. Hese, *J. Mol. Spec.*, **193**, (1999), 293
- [117] R.M. Helm, R. Neuhauser, H.J. Neusser, *Chem. Phys. Lett.*, **249**, (1996), 365

Abbildungsverzeichnis

2.1	Termschema des REMPI-Prozesses	5
2.2	Termschema der IR/UV- und UV/UV-Doppelresonanzspektroskopie	6
2.3	Termschema der IR/UV- und UV/UV-Doppelresonanzspektroskopie mit zeitverzögerter Ionisation bei 193 nm	8
2.4	Atomares Modell der adiabatischen Abkühlung während der Expansion	11
2.5	Der Dreiniveaulaser	13
2.6	Der Vierniveaulaser (Nd:YAG-Laser)	14
2.7	Schematische Darstellung der IR/UV-Doppelresonanzapparatur	18
2.8	Das Termschema des Excimer-Lasers	21
2.9	Schematische Zeichnung der IR-OPO/OPA-Einheit [13]	25
2.10	Intensität der Strahlung des Resonators als Funktion der Wellenlänge	26
2.11	Intensität der Signalstrahlung als Funktion der Wellenlänge	26
2.12	Intensität der Idlerstrahlung als Funktion der Wellenlänge	27
2.13	Schematische Darstellung der Molekularstrahlapparatur [13]	29
2.14	Anordnung der Pulsdüse und der Probenköpfe vor dem Skimmer [13]	30
2.15	Schematische Darstellung von Ionisationskammer und Flugzeitmassenspektrometer [13]	31

2.16	Graphische Auftragung aller Steuerpulse	34
3.1	Allgemeiner Aufbau von Flavonoiden	72
3.2	Strukturformel von 4-Chromanon	73
3.3	REMPI-Spektrum von 4-Chromanon	74
3.4	Bilder der am Übergang bei 31.624 cm^{-1} beteiligten Orbitale	75
3.5	Strukturformel von Chromon	76
3.6	Bilder der am Übergang bei 33.781 cm^{-1} beteiligten Orbitale	78
3.7	REMPI-Spektrum von Chromon	79
3.8	Abhängigkeit der Ionenanzahl von der Verzögerungszeit. Die Halbwertszeit des Zustandes beträgt 177 ns.	79
3.9	Strukturformel von Isochroman	80
3.10	Winkeländerung im C-Ring des Isochromans im elektronisch angeregten Zustand	81
3.11	REMPI-Spektrum von Isochroman	82
3.12	Bilder der am Übergang bei 37.518 cm^{-1} beteiligten Orbitale	83
3.13	Strukturformel von Flavon	84
3.14	Bilder der am Übergang bei 30.844 cm^{-1} beteiligten Orbitale	85
3.15	REMPI-Spektrum von Flavon	86
3.16	Strukturformel eines Benzol-Acetylen-Clusters	87
3.17	REMPI-Spektrum von Benzol	88
3.18	REMPI-Spektren der Benzol-Acetylen-Cluster. Angegeben sind die Verschiebungen relativ zum 6_0^1 - bzw. zum $6_0^1 1_0^1$ -Übergang des Monomers. Die eingezeichneten Hilfslinien dienen zur Veranschaulichung der unterschiedlichen Verschiebungen.	89
3.19	IR-Lochbrenn-Spektren der Benzol-(Acetylen) $_{1-4}$ -Cluster	90
3.20	Strukturformel eines Pyridin-Acetylen-Clusters	91
3.21	Vergleich der Flugzeitmassenspektren von Pyridin bei Expansion mit Helium und Helium-Acetylen 5:1	92
3.22	Vergleich der REMPI-Spektren von Pyridin mit und ohne zeitverzögerter Ionisation	93

3.23	REMPI-Spektrum von Pyridin mittels zeitverzögerter Ionisation	94
3.24	Vergleich der REMPI-Spektren auf der Pyridin-Masse und der Pyridin+H-Masse	94
3.25	Vergleich des IR-Lochbrennspektrums auf der Pyridin-Masse mit MP2-Rechnungen	95
3.26	Strukturformel eines Pyrazin-Acetylen-Clusters	96
3.27	Vergleich der Flugzeitmassenspektren bei Expansion mit Helium und Helium-Acetylen 5:1	97
3.28	REMPI-Spektrum von Pyrazin mittels zeitverzögerter Ionisation	98
3.29	Vergleich der REMPI-Spektren auf der Pyrazin-Masse und der Pyrazin+H-Masse	99
3.30	REMPI-Spektrum von Pyrazin-Acetylen	99
3.31	IR/UV-Lochbrennspektrum vom Pyrazin-Acetylen-Cluster mittels zeitverzögerter Ionisation	100
3.32	Vergleich des auf der Pyrazin-Acetylen-Masse aufgenommenen IR-Lochbrennspektrums mit den durchgeführten Rechnungen auf RIMP2/TZVPP-Niveau. Alle berechneten Schwingungsfrequenzen wurden mit 0,94 skaliert.	101
3.33	Strukturformel von 1-Methylthymin	102
3.34	Flugzeitmassenspektrum von 1-Methylthymin mit Wasser im Trägergas	103
3.35	REMPI-Spektrum von 1-Methylthymin ohne Wasser (Das Wasser aus dem helium-Trägergas wurde mit flüssigem Stickstoff ausgefroren.	104
3.36	REMPI-Spektren auf der 1-MT-Masse(A) und der 1-MT+H ₂ O-Masse(B) bei einer Wassertemperatur von 6°C bei 1 Bar Heliumdruck gegen Vakuum	105
3.37	REMPI-Spektrum vom 1-Methylthymin-Dimer auf der Dimermasse aufgezeichnet, mit Wasser (H ₂ O bei 25°C) bei 1 Bar Stagnationsdruck	106
3.38	REMPI-Spektrum von 1-Methylthymin mit wenig Wasser (H ₂ O bei 6°C) im Trägergas bei 3 Bar	108
3.39	REMPI-Spektrum vom 1-Methylthymin-Wasser-Cluster (H ₂ O bei 25°C) bei 3 Bar	108

- 3.40 REMPI-Spektrum vom 1-Methylthimin-Dimer mit Wasser (H_2O bei 25°C) im Trägergas bei 3 Bar 109
- 3.41 IR/UV-Lochbrennspektrum von 1-Methylthimin im NH-Streck-Bereich 110
- 3.42 IR/UV-Lochbrennspektrum vom 1-Methylthimin-Wasser-Cluster 111
- 3.43 IR/UV-Lochbrennspektrum vom 1-Methylthimin-Wasser-Cluster bei 1.5 Bar 112
- 3.44 IR/UV-Lochbrennspektrum vom 1-Methylthimin-Wasser-Cluster bei 3 Bar 112
- 3.45 Vergleich der berechneten Schwingungsfrequenzen mit dem Experiment 113
- 3.46 Strukturen von $1\text{-MT}(\text{H}_2\text{O})_{1-3}$ auf RIMP2/cc-pVDZ-Niveau gerechnet 117
- 3.47 Vergleich der berechneten Schwingungsfrequenzen mit dem Experiment bei 1 Bar Stagnationsdruck. Aufgezeichnet auf der $1\text{-MT}(\text{H}_2\text{O})_1$ -Masse. 118
- 3.48 Vergleich der berechneten Schwingungsfrequenzen mit dem Experiment bei 1,5 Bar Stagnationsdruck. Aufgezeichnet auf der $1\text{-MT}(\text{H}_2\text{O})_1$ -Masse. 119
- 3.49 Vergleich der berechneten Schwingungsfrequenzen mit dem Experiment bei 3 Bar Stagnationsdruck. Aufgezeichnet auf der $1\text{-MT}(\text{H}_2\text{O})_1$ -Masse. 120
- 3.50 Lebensdauern von 1-Methylthimin und seinen Wasserclustern. $1\text{MT}(\text{H}_2\text{O})_n$ mit $n = 0 - 3$ ist mit Quadraten aufgetragen, die Wassercluster mit $n > 4$ sind mit Punkten aufgetragen. 121
- 3.51 Schematische Darstellung eines dunklen Zustands S_d im 1-Methylthimin-Wasser-Cluster 122

Tabellenverzeichnis

2.1	Steuerpulse aller Komponenten	33
2.2	Steuerzeiten aller Komponenten	34
2.3	Auswahlregeln für Rotationsübergänge in asymmetrischen Rotoren	39
3.1	Adiabatische Übergangsenergien (TD-DFT/MRCI), Oszillatorstärken und Übergangstypen des 4-Chromanons	74
3.2	Adiabatische Übergangsenergien (TD-DFT/MRCI), Oszillatorstärken und Übergangstypen des Chromons	77
3.3	Adiabatische Übergangsenergien (TD-DFT/MRCI), Oszillatorstärken und Übergangstypen des Isochromans	82
3.4	Adiabatische Übergangsenergien (TD-DFT/MRCI), Oszillatorstärken und Übergangstypen des Flavons	84
3.5	Relative Energien der gerechneten Strukturen für den Pyrazin-Acetylen-Cluster	98
3.6	Vergleich der IR-Schwingungsfrequenzen des Experimentes mit den gerechneten Frequenzen	114
3.7	Vergleich der IR-Schwingungsfrequenzen des Experimentes mit den gerechneten Frequenzen	116

Symbol	Bedeutung
Ω	Ohm
χ	Suszeptibilität
ε_0	Dielektrizitätskonstante $8.854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/(\text{J m})$
λ_0	Mittlere freie Weglänge eines Gases
ν	Frequenz
τ	Mittlere Lebensdauer eines Zustandes
v	Wellenzahl
ω	Frequenz einer elektromagnetischen Welle
Ψ	Wellenfunktion
∇	Nablaoperator
\hbar	$h / 2\pi = 1.054 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
a	Schallgeschwindigkeit
<i>bar</i>	Bar
<i>BBO</i>	Bariumborat
<i>C</i>	Coulomb
<i>c</i>	Lichtgeschwindigkeit $2.998 \cdot 10^8 \text{ m/s}$
<i>CI</i>	Configuration Interaction
<i>cm⁻¹</i>	Wellenzahlen
<i>C_p</i>	Wärmekapazität bei konstantem Druck
<i>C_v</i>	Wärmekapazität bei konstantem Volumen
<i>D</i>	Düsendurchmesser
<i>DFG</i>	Difference Frequency Generation
<i>DFM</i>	/tDifferenzfrequenzmischung
<i>DFT</i>	Dichtefunktionaltheorie
<i>DNS</i>	Desoxyribonukleinsäure
<i>e</i>	Ladung
<i>E</i>	Energie
<i>Eximer</i>	Exited State Dimer
<i>GTO</i>	Gauss Type Orbital
<i>h</i>	Plancksche Konstante $6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
<i>HOMO</i>	Höchstes besetztes Molekülorbital
<i>Hz</i>	Hertz
<i>IP</i>	Ionisationspotential
<i>IR</i>	Infrarot
<i>ISC</i>	Inter System Crossing
<i>IVR</i>	Intramolecular Vibrational Redistribution
<i>k</i>	Boltzmann-Konstante

Symbol	Bedeutung
<i>K</i>	Kelvin
<i>KDP</i>	Kaliumdihydrogenphosphat
<i>KTP</i>	Kaliumtriphosphat
<i>l</i>	Liter
<i>LED</i>	Leuchtdiode (engl.: Light Emitting Diode)
<i>LUMO</i>	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
<i>M</i>	Machzahl
<i>m</i>	Masse (als Formelsymbol)
<i>m</i>	Meter (als Formaleinheit)
<i>MCP</i>	Micro Channel Plate
<i>mol</i>	Mol
<i>MP2</i>	Møller Plesset Störungstheorie
<i>n</i>	Brechungsindex
<i>NLO</i>	Nichtlineare Optik
<i>OPA</i>	Optischer Parametrischer Verstärker
<i>OPO</i>	Optischer Parametrischer Oszillator
<i>Nd</i>	: Neodym Yttrium Aluminium Granat
<i>YAG</i>	
<i>P_r</i>	Reservoirdruck
<i>r</i>	Abstand (Kernkoordinate)
<i>R2PI</i>	Resonant 2-Photon Ionisation
<i>REMPI</i>	Resonance Enhanced MultiPhoton Ionisation
<i>RI</i>	Resolution of Identity
<i>s</i>	Sekunde
<i>SHB</i>	Spectral Hole Burning
<i>SHG</i>	Second Harmonic Generation
<i>S_n</i>	n-ter elektronisch angeregter Zustand
<i>STO</i>	Slater Type Orbital
<i>T</i>	Temperatur
<i>t</i>	Zeit
<i>TD</i>	- Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie
<i>DFT</i>	
<i>ToF - MS</i>	Time of Flight Mass Spectrometer
<i>TTL</i>	Transistor-Transistor-Logik
<i>U</i>	Spannung
<i>u</i>	Massenflussgeschwindigkeit
<i>UV</i>	Ultraviolett

Symbol	Bedeutung
<i>V</i>	Volt
<i>V</i>	Potential
<i>VIS</i>	Sichtbarer Spektralbereich (engl.: visible light)
<i>VP</i>	Vibrational Predissociation