

**Interne Moleküldynamik und
Analyse von Gasmischungsspektren (BTEM)
mit der Neuentwicklung eines breitbandigen
Fouriertransform-Mikrowellen(FT-MW)-Spektrometers**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. David Alfred Dewald

geboren am 01.04.1984 in Bukarest, Rumänien

Referent: Prof. Dr. Jens-Uwe Grabow
Koreferent: Prof. Dr. Michael Binnewies
Tag der Promotion: 28.10.2015

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde ein neuartiges breitbandiges Fourier-Transform-Mikrowellen(FT-MW)-Spektrometer – das *In-phase/quadrature-phase-Modulation Passage-Acquired-Coherence Technique* (IMPACT)-FT-MW-Spektrometer – konstruktiv fertiggestellt, weiterentwickelt und zum ersten Mal in dieser Form verwendet. Die damit erfolgreich erzielten Ergebnisse wurden bereits teilweise veröffentlicht [1, 2]. Durch die breite Anwendbarkeit des Spektrometers kann es für eine Vielzahl unterschiedlicher Fragestellungen eingesetzt werden, die sich mit der Analyse molekülinterner Effekte, Molekül-Molekül-Wechselwirkungen oder mit anderen rotations-spektroskopischen Herausforderungen wie die genaue Strukturbestimmung beschäftigen.

Der Schwerpunkt meiner Arbeit lag neben der apparativen Entwicklung und Leistungsfähigkeit der Molekularstrahlquelle in der Analyse der Spektren von Molekülen mit interner Dynamik wie den Difluorphenolen, sowie der Datenanalyse von Gasmischungsspektren wie sie bei der *Band-Target Entropy Minimization* (BTEM)-Methode durchgeführt werden.

Moleküle mit interner Rotation einer Molekülgruppe – im Fall der Difluorphenole die Hydroxy-Gruppe – weisen durch die auftretende Tunnelbarriere spektrale Besonderheiten auf, die die Zuordnung der Übergänge erschweren. Da eine rechnerische Vorhersage in vielen Fällen sehr unbefriedigend ausfällt, sofern sie überhaupt möglich ist, erweist sich ein breitbandiges Spektrometer für die Zuordnung der durch die interne Rotation aufgespaltenen weit auseinanderliegenden Signale als besonders hilfreich. Da das neue IMPACT-Spektrometer aus dem gleichen Arbeitskreis stammt wie das durch seine hervorragende Auflösung führende *Coaxially Oriented Beam-Resonator-Arrangement* (COBRA)-Spektrometer, konnte es von dem hier vorhandenen Entwicklungssprung profitieren, so dass es über ähnliche hochauflösende Eigenschaften verfügt; somit erweist es sich gerade für die Analyse von kleinsten molekülinternen Effekten (wie zum Beispiel die Elektron-Kern-Wechselwirkung oder auch Zentrifugalverzerrungseffekte) als überaus wertvoll.

Diese Arbeit beschreibt sowohl die technischen, apparativen Details, als auch die theoretischen und experimentellen Aspekte der spektroskopischen Analyse der untersuchten molekularen Spezies.

Schlagwörter: Rotationsspektroskopie, Mikrowellen-Spektroskopie, *In-phase/quadrature-phase-Modulation Passage-Acquired-Coherence Technique* (IMPACT), Zirp-Anregung, Pulsanregung, interne Dynamik, interne Rotation, Inversion, Struktur, Feinstruktur, Hyperfeinstruktur, *Band-Target Entropy Minimization* (BTEM), Difluorphenol, *Coaxially Oriented Beam-Resonator-Arrangement* (COBRA)

Abstract

Within the scope of this work a novel broadband Fourier-Transform-Microwave (FT-MW)-spectrometer, the In-phase/quadrature-phase-Modulation Passage-Acquired-Coherence Technique

(IMPACT)-FT-MW-spectrometer, was constructed, improved, and utilized for the first time. Some of the successfully achieved results using this instrument are already published [1, 2]. The broad applicability of the IMPACT-spectrometer opens a variety of possibilities solving problems with regard to intramolecular and intermolecular effects or other rotational spectroscopic analyses like the determination of precise structures.

The focus of this work was on the development of the apparatus, the performance of the molecular beam source and on the analyses of spectra of molecules possessing internal rotors like difluorophenols. Moreover the broadband capability of the apparatus is also useful to capture spectra of gas mixtures to analyse the individual components using i. e. the Band-Target Entropy Minimization (BTEM) algorithm.

Molecules possessing internal rotors – in the case of the difluorophenols the hydroxy-group – show complicated spectral splittings due to the tunneling barrier small enough to be overcome and make the internal rotation feasible. In many cases of internal dynamics computational predictions are of limited help because the calculations are lacking the required accuracy and reliability. However, a broadband spectrometer is very helpful for the fast assessment of widely spread signals. Thus, the assignment of the different transitions can be substantially simplified. Furthermore, with the high resolution Coaxially Oriented Beam-Resonator-Arrangement (COBRA)-spectrometer in our research group, the new IMPACT-spectrometer could profit from this expertise and thus also features high resolution characteristics; as a result it is very suitable to capture tiny intramolecular effects such as electron-nucleus interactions.

This work describes the technical details of the apparatus as well as the theoretical and experimental aspects related to the spectral analysis of the studied molecular species.

Keywords: Rotational spectroscopy, Microwave Spectroscopy, In-phase/quadrature-phase-Modulation Passage-Acquired-Coherence Technique (IMPACT), chirp excitation, pulse excitation, internal dynamics, internal rotation, inversion, structure, fine structure, hyperfine structure, Band-Target Entropy Minimization (BTEM), difluorophenole, Coaxially Oriented Beam-Resonator-Arrangement (COBRA)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Einführung	3
2.1	Interne Dynamik: Systeme mit internen Freiheitsgraden der Bewegung . . .	3
2.1.1	Die Potentialfunktion für interne Rotation	4
2.1.2	Die Wahl des Koordinatensystems	7
2.1.3	Interne Rotation in asymmetrischen Molekülen: zweizählige Barrieren	8
2.1.4	Energieniveaufspaltung im Spektrum von Difluorphenolen	12
2.2	<i>Band-Target Entropy Minimization</i> (BTEM): Spektrale Extraktion reiner Komponenten aus Spektren von Mischungen	13
2.2.1	Grundlegende Betrachtung	15
2.2.2	Hauptkomponentenanalyse	15
2.2.3	Algorithmus zur Minimierung	18
2.2.4	BTEM-Algorithmus	20
3	Experimentelle Methoden	25
3.1	MW-Anregung eines Überschallmolekularstrahls durch Zirp-Technik . . .	25
3.2	Aufbau der IMPACT-Expansionskammer	29
3.3	Molekularstrahlquelle	30
3.3.1	Standard-Molekularstrahlquelle	31
3.3.2	LASER-Ablations-Molekularstrahlquelle	31
3.3.3	Heizbare Variante der Molekularstrahlquelle	35
3.3.4	Hochtemperatur- / Pyrolyse-Molekularstrahlquelle	35
3.4	Hochfrequenzelektronik des IMPACT-Spektrometers	40
3.4.1	MW Signalgenerator	43
3.4.2	MW pin-Dioden SPDT-Schalter	43
3.4.3	RF Arbiträr-Signalgenerator	44
3.4.4	I/Q-Modulator/Demodulator	47
3.5	Vergleich zu dem <i>broadband chirped pulse Fourier transform microwave spectrometer</i>	50
3.5.1	Hochfrequenzelektronik des <i>CP-FT-MW-Spektrometers</i>	50
3.6	Zusammenfassung und Ausblick	52
3.6.1	Das IMPACT-FT-MW-Spektrometer	52
3.6.2	Hochtemperatur / Pyrolyse-Molekularstrahlquelle	53

Inhaltsverzeichnis

4	Difluorphenole	54
4.1	Einleitung	54
4.2	Experimentelle Bedingungen	55
4.3	Rotationsspektren	55
4.4	Spektroskopische Konstanten	56
4.5	Diskussion	60
4.6	Zusammenfassung und Ausblick	61
5	ϵ-Caprolacton	64
5.1	Einleitung	64
5.2	Experimentelle Bedingungen	64
5.3	Rotationsspektren	66
5.4	Spektroskopische Konstanten	67
5.5	Zusammenfassung und Ausblick	67
6	Oxacycloheptan	70
7	Anorganische Spezies	72
7.1	Einleitung	72
7.2	Experimentelle Bedingungen	73
7.3	Zusammenfassung und Ausblick	75
8	Gasmischungen für BTEM-Experimente	76
8.1	Experimentelle Bedingungen	76
8.2	Rotationsspektren	78
8.3	Zusammenfassung und Ausblick	83
9	Weitere Veröffentlichungen	84
9.1	Chinazolin, Chinoxalin und Phthalazin	84
9.2	(-)-Lupinin	88
	Anhang	98

Abkürzungen

ARP	<i>Adiabatic Rapid Passage</i>
BTEM	<i>Band-Target Entropy Minimization</i>
COBRA	<i>Coaxially Oriented Beam-Resonator-Arrangement</i>
CP	<i>Chirped Pulse</i>
CW	<i>Continuous Wave</i>
FP	<i>Fast Passage</i>
FT-MW	<i>Fourier-Transform-MikroWellen, Fourier-Transform-Micro Wave</i>
HWHM	<i>Half Width Half Mean</i>
IMPACT	<i>In-phase/quadrature-phase-Modulation Passage-Acquired-Coherence Technique</i>
LAM	<i>Large Amplitude Motions</i>
LFP	<i>Linear Fast Passage</i>
LNA	<i>Low Noise Amplifier</i>
SAM	<i>Small Amplitude Motions</i>
SS	<i>Schmalbandig Stationär</i>

1 Einleitung

Mit den heute etablierten physikalischen Messverfahren verfügt man über eine große Anzahl an spektroskopischen Methoden, die Aufschluss über molekulare Vorgänge, Reaktionen, Strukturen und Wechselwirkungen mit elektrischen oder magnetischen Feldern geben können. Oftmals lassen sich diese Methoden mit weiteren Techniken kombinieren, um physikalisch-chemische Eigenschaften und Wirkungsmechanismen zu analysieren. Mithilfe der mikrowellenspektroskopischen Methoden werden Signale aufgenommen, welche auf Übergängen zwischen Rotationszuständen von Molekülen beruhen. Tatsächlich treten diese Übergänge für die meisten molekularen Systeme im Mikrowellenbereich auf. Dieser dehnt sich in dem Frequenzbereich von ungefähr 0.3 GHz auf 3 THz aus; das entspricht der Wellenlänge von 1 cm bis 0,1 mm. Traditionell wird die Molekülrotationspektroskopie mit der molekularen Strukturbestimmung in Verbindung gebracht, jedoch bietet die moderne Mikrowellenspektroskopie mittlerweile eine große Breite an grundlegenden und angewandten physikalisch-chemischen Problemstellungen; Analysen zur Molekülstruktur, Konformations- und Tautomerenumwandlung, chemischen Bindung, zum Ladungstransfer und zur internen Dynamik beschränken sich nicht auf isolierte Moleküle, sondern können auch für schwach gebundene – aber immer noch molekülartige Systeme durchgeführt werden. Hinzu kommt die Aufdeckung von Effekten, die fundamentale Fragestellungen der Teilchenphysik beantworten können. In der Rotationsspektroskopie werden sowohl kontinuierlich (*continuous wave* (CW)) anregende Absorptionsspektrometer, in letzter Zeit aber immer häufiger impulsanregende Spektrometer, die FT-MW Methoden, eingesetzt. Der Vorteil der CW-Methoden liegt in der einfachen Durchstimbarkeit der Quellen, wodurch größere Frequenzbereiche durchfahren werden können. Moderne gepulste FT-MW-Methoden, die vor allem im cm-Wellenbereich (0.3 – 30 GHz) eingesetzt werden, zeichnen sich durch ein sehr hohes Auflösungsvermögen (*half width half mean*(HWHM) \cong 6 kHz) und Empfindlichkeit aus. Diesen Vorteilen steht jedoch ihre aufwändige und langsame Durchstimbarkeit bei geringer spektraler Breite (\leq 1 MHz) der Einzelmessung entgegen. Wenn größere Frequenzbereiche erfasst werden sollen, bleibt das Experiment zeitaufwändig.

Kürzlich wurde jedoch ein neues FT-MW-Experiment vorgestellt, welches einen in meh-

1 Einleitung

renen Multiplikations- und Subtraktionsschritten erzeugten frequenzmodulierten Puls zur breitbandigen Anregung verwendet. Das hier vorgestellte neuartige Breitband-FT-MW-Spektrometer basiert auf einer im Vergleich zu diesem zuvor veröffentlichtem Spektrometer stark vereinfachten Hochfrequenzelektronik und auf einer verbesserten Mikrowellenfeld-Molekül-Wechselwirkung. Der Einsatz eines derartigen Spektrometers ist durch die Kombination eines Überschall-Molekularstrahls vielfältig und erweist sich z.B. als hervorragend für die Analyse interner Dynamik von molekularen Systemen in der Gasphase. Als interessanter Repräsentant solcher Systeme bieten sich symmetrische Difluorphenole an. Aufgrund der Bildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen sind mono- und dihalogenierte Phenole von großem Interesse und daher wurden bereits Rotationsspektren von mehreren dieser Spezies aufgenommen [3, 4, 5, 6]. Die in dieser Arbeit dargelegte Untersuchung des Rotationsspektrums von Difluorphenolen wurde mit dem gerade entwickelten, neuartigen, breitbandigen FT-MW Spektrometer mit dem Akronym IMPACT durchgeführt: IMPACT steht für *In-phase/quadrature-phase-Modulation Passage-Acquired-Coherence Technique*. Im Folgenden wird die Bedeutung dieser Begriffe und damit die Funktionsweise des IMPACT-Spektrometers erläutert. Anhand des 2,6- und 3,5-Difluorphenols, sowie anhand der *Band-Target Entropy Minimization*(BTEM)-Experimente wird die Einsatzfähigkeit des Spektrometers veranschaulicht.

2 Theoretische Einführung

2.1 Interne Dynamik: Systeme mit internen Freiheitsgraden der Bewegung

Um die Größe und Herkunft der Kräfte zu erforschen, welche die relative Bewegung von unterschiedlichen Molekülgruppen innerhalb eines Moleküls einschränken, muss man sich mit der internen Dynamik in Molekülen auseinandersetzen. Grundsätzlich handelt es sich bei internen Bewegungen um Schwingungsmoden, genauer gesagt um großamplitudige Schwingungen (*large amplitude motions* (LAM)). Im Vergleich zu den häufiger vorkommenden kleinamplitudigen Schwingungen (*small amplitude motions* (SAM)) besitzen die LAM eine deutlich niedrigere Frequenz. Die Energiebarrieren, die bei internen Bewegungen überwunden werden müssen, können erheblich variieren, sind aber selten so hoch, dass konformatorische Isomere isoliert werden können. Durch die Anwendung der Mikrowellenspektroskopie ist es nicht nur möglich die Barrieren zu bestimmen, sondern auch Gleichgewichtskonfiguration und strukturbezogene Wechselwirkungsdaten sind ermittelbar. Die Höhe der Barriere ist sowohl von der Bindungssituation, d.h. unter anderem vom Kovalenzradius des bindenden Gerüstatoms, als auch von sterischen Faktoren abhängig. Die wichtigsten durch Energiebarrieren erschwerten internen Bewegungen fallen in das Regime des quantenmechanischen Tunneleffekt. Im Hinblick auf die klassische Mechanik sind diese Bewegungen aufgrund von Energiebetrachtungen nicht möglich, aber sie treten auf, wenn die Wellennatur der Quantenmechanik berücksichtigt wird. Bei Betrachtung der internen Dynamik werden folgende Arten von Bewegungen unterschieden: die interne Rotation symmetrischer (meist Methyl-) Gruppen, die Inversion von Amino- oder Iminowasserstoffatomen, die interne Rotation von leicht asymmetrischen Gruppen (z. B. Hydroxy-, Thiol- oder Aminogruppen), ring puckering (Faltung innerhalb eines cyclischen Moleküls) von gesättigten vier- oder (nahezu) gesättigten fünfgliedrigen Ringen und Pseudorotation. Das Vorhandensein einer oder mehrerer interner Bewegungen wird im Spektrum durch unterschiedlich große Aufspaltungen von Rotationsübergängen sichtbar. Oftmals sind diese Aufspaltungen durch ab-initio Rechnung sehr schwer oder überhaupt nicht vorherzusagen und erschweren die Auswertung des Spektrums.

2 Theoretische Einführung

Im Hinblick auf das untersuchte 2,6-Difluorphenol spielt nur die interne Rotation einer leicht asymmetrischen Gruppe – in diesem Fall die Hydroxy-Gruppe – eine Rolle. Die Hydroxy-Gruppe ist die leichteste drehbare funktionelle Gruppe. Aufgrund dessen kann ihre Rotation selbst bei hohen Energiebarrieren Tunnel-Aufspaltungen verursachen; besonders große Aufspaltungen wurden bei Phenol [7] und bei 4-Hydroxypyridin [8] beobachtet, und es wurden relativ hohe Energiebarrieren von $V_2 = 14.4$ kJ/mol für Phenol und $V_2 = 18.1$ kJ/mol für 4-Hydroxypyridin ermittelt. Allgemein treten große Tunnel-Aufspaltungen für Moleküle auf, in denen die Hydroxy-Gruppe an einen aromatischen Ring gebunden ist.

Die folgende theoretische Abhandlung zu der Thematik der internen Dynamik, welche als Grundlage der hier durchgeführten Arbeiten angeführt ist, ist wie folgt aufgebaut: Zunächst wird die Potentialfunktion für interne Rotation nach Gordy und Cook [9] aufgeführt, die durch eine mit Hilfe von GAUSSIAN09[®] speziell für 2,6 - DFP erstellte graphische Auftragung im Hinblick auf die Potentialbarriere veranschaulicht wird (Abbildung 2.1). Anschließend wird die Wahl des Koordinatensystems vorgenommen und schließlich wird der zuvor vorgestellte theoretische Ansatz für asymmetrische Moleküle mit zweizähligen Barrieren konkretisiert. Bei dieser Ausführung wurde sich vor allem auf Arbeiten von Quade [10, 4] gestützt.

2.1.1 Die Potentialfunktion für interne Rotation

Meist befasst sich die Mikrowellen-Spektroskopie, wenn sie sich mit interner Moleküldynamik beschäftigt, mit interner Rotation. Dabei kann die Rotation zweier Teile eines Moleküls durch den Torsionswinkel α beschrieben werden. Die potentielle Energie variiert dann als Funktion von α . Oftmals treten bei der Rotation einer Gruppe N äquivalente Konfigurationen auf, die abhängig von der Symmetrie des Moleküls sind. So existieren z. B. für $\text{CH}_3\text{-CF}_3$ oder $\text{CH}_3\text{-CCl}_3$ drei äquivalente Positionen bezogen auf die Methyl-Gruppe, wenn diese relativ zum Rest des Moleküls rotiert.

Die Potentialfunktion sei eine periodische Funktion von α , die sich N -mal im Intervall $\alpha = 0$ bis $\alpha = 2\pi$ wiederholt [9]. Eine derartige periodische Funktion kann durch eine Fourier-Reihenentwicklung ausgedrückt werden. Wenn das Potential $V(\alpha)$ als gerade Funktion von α mit der Periode von $2\pi/N$ angenommen wird, kann sie ausgedrückt werden als

$$V(\alpha) = a_0 + \sum_{k=1}^{\infty} a_k \cos(kN\alpha) \quad (2.1)$$

2 Theoretische Einführung

wobei

$$a_0 = \sum_{k=1}^{\infty} a_k \quad (2.2)$$

Im Falle von $\alpha = 0, \pm 2\pi/N, \pm 4\pi/N, \dots$ ist $V(\alpha)$ gleich null. Für eine Potentialbarriere mit einer N -zähligen Symmetrie kann die Potentialfunktion folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$V(\alpha) = \frac{V_N}{2}(1 - \cos(N\alpha)) + \frac{V_{2N}}{2}(1 - \cos(2N\alpha)) + \dots \quad (2.3)$$

Wird die Rotation der Hydroxyl-Gruppe in den hier untersuchten Difluorphenolen (Abbildung 2.2,2.3) betrachtet, so liegt dort eine V_2 -Barriere vor. Wenn $N = 2$ in Gleichung (2.3) eingesetzt wird, erhält man:

$$V(\alpha) = \frac{V_2}{2}(1 - \cos(2\alpha)) + \frac{V_4}{2}(1 - \cos(4\alpha)) + \dots \quad (2.4)$$

Diese sinusförmige Potentialfunktion ist in Abb. 2.1 dargestellt. Die Energiebarriere wurde mittels Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2)[11] speziell für das 2,6-Difluorphenol errechnet (MP2 6-311++G(d,p)) und auf die y-Achse aufgetragen. Auf der x-Achse ist der Drehwinkel der Hydroxyl-Gruppe relativ zur Benzolringebene aufgetragen.

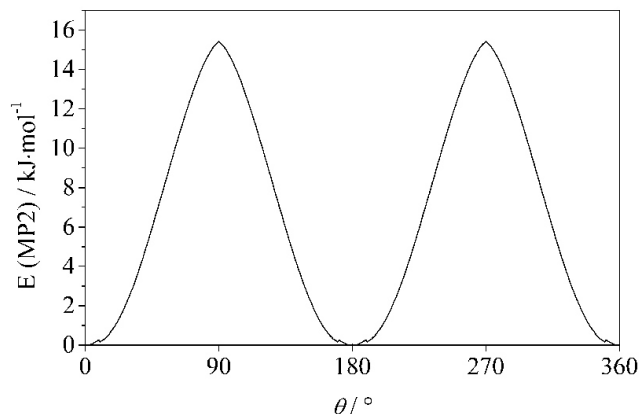


Abbildung 2.1: Potentialfunktion eines Moleküls mit zweizähliger Symmetrie, in diesem Fall 2,6-Difluorphenol, errechnet mittels MP2 6-311++G(d,p).

2 Theoretische Einführung

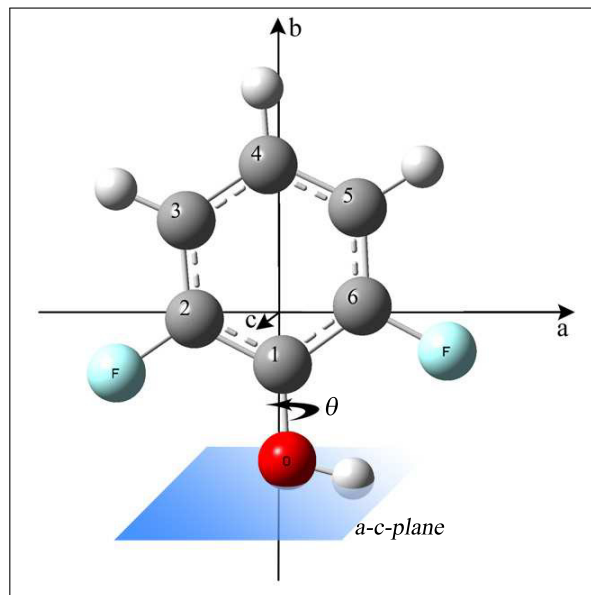


Abbildung 2.2: 2,6-Difluorphenol im Hauptachsensystem.

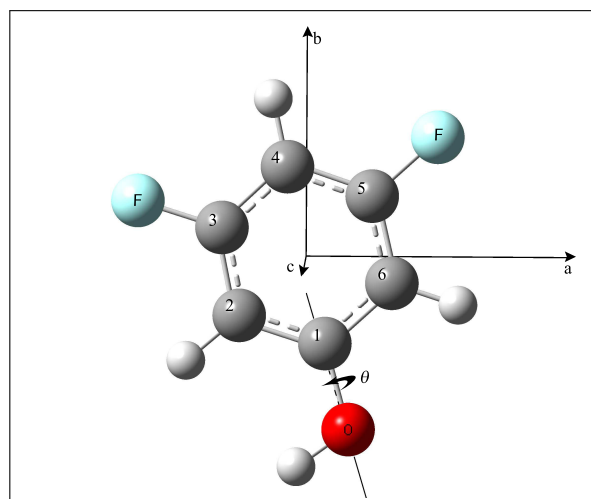


Abbildung 2.3: 3,5-Difluorphenol im Hauptachsensystem.

2.1.2 Die Wahl des Koordinatensystems

Es ist nützlich, je nach vorliegendem Problem ein besonders geeignetes Koordinatensystem zu wählen. Dabei wird zwischen mehreren gebräuchlichen Systemen unterschieden:

- I Die von Wilson [12] und Crawford [13] eingeführte Methode nutzt das Hauptachsensystem des gesamten Moleküls als Koordinatensystem und wird daher auch als Hauptachsen-Methode (*principal-axis method* (PAM)) bezeichnet. Die Achse der internen Rotation fällt im Falle eines Moleküls mit einem symmetrischen Rotor mit der Symmetrieachse eben dieses Rotors zusammen, aber die Achse fällt meist nicht mit einer der Hauptachsen zusammen. Aufgrund dessen und auch weiterer anderer Vorteile wird die PAM oftmals für Moleküle mit einem internen symmetrischen Rotor verwendet. Geeignet ist diese Methode vor allem in den Fällen hoher Barrieren, in der sogenannten *high-barrier approximation* [10]. Allerdings werden die hier auftretenden Barrieren als eher niedrig eingestuft.

- II Eine weitere Methode stellt die ρ -Achsen-Methode (*rho-axis method* (RAM) oder auch *rho-axis system* (RAS)) dar [14, 15]. Dabei handelt es sich bei ρ um einen Vektor, der vom Masseschwerpunkt des gesamten Moleküls zum Masseschwerpunkt der internen rotierenden Gruppe verläuft. Es werden hauptsächlich Moleküle mit symmetrischem Rotor, die an einem asymmetrischen Molekülgerüst hängen, mit dieser Methode behandelt. Daher kommt die RAM für die Difluorphenole nicht in Betracht.

- III In der Molekülrumpf-fixierten-Achsen-Methode (*framework-fixed-axis method* (FFAM)) schließlich werden die Molekülachsen so gewählt, dass diese parallel zu den im Molekülrumpf fixierten Achsen bleiben, während der interne Rotor seinen Winkel um α ändert. Die Kopplung zwischen Gesamtdrehimpuls und internem Drehimpuls wird nicht verschwindend klein und leistet einen finiten Beitrag zu der Rotationsenergie.

- IV Bei Umgang mit nichtperiodischen großamplitudigen Schwingungen wird neben dem FFAM oftmals auch das reduzierte-Achsen-System verwendet (*reduced-axis system* (RAS)), um die Schwingungs-Drehimpulse zu reduzieren. Ähnlich dazu ist auch das Molekülgerüst-fixierte Achsensystem nach Eckart (*Eckart molecule fixed*

frame (EMFF)) [16]. Dieses wird in dem Molekül mit Hilfe des Eckart-Gerüsts, das durch Eckart-Vektoren festgelegt wird, so gewählt, dass die internen Drehimpulse minimiert werden [17], [18].

V Mit der von Nielsen [19] und Dennison et. al. [20, 21, 22] eingeführten Internen-Achsen-Methode (*internal-axis method* (IAM)) wird eine Koordinatentransformation an dem Molekülachsensystem vorgenommen, um die Kopplung zwischen dem internen und dem Gesamt-Drehimpuls zu minimieren. Da diese Methode eine Kombination aus PAM und RAM darstellt, wird sie auch als kombinierte-Achsen-Methode (*combined-axis method* (CAM)) bezeichnet. Gerade für *high-barrier approximations* ist die IAM besonders geeignet.

Für die hier vorliegende Untersuchung von Molekülen mit zweizählige Barrieren ist die FFAM besonders gut geeignet. Daher wird im weiteren hauptsächlich diese Methode verwendet; bei Verwendung einer anderen Methode bzw. eines anderen Achsensystems wird explizit darauf hingewiesen.

2.1.3 Interne Rotation in asymmetrischen Molekülen: zweizählige Barrieren

Das 2,6-Difluorphenol zählt zu den asymmetrischen planaren Molekülen mit einer zweizähligen Potentialbarriere. Weitere ähnliche Beispiele stellen das bereits untersuchte Phenol [3], [23], Benzaldehyd [24] und das Nitrobenzol [25] dar. Bei Betrachtung solcher asymmetrischer Spezies werden drei Klassen unterschieden [10]:

- (i) Die Moleküle der ersten Klasse verfügen sowohl im Bezug auf den Molekülrumpf als auch auf den internen Rotor eine C_{2v} -Symmetrie.
- (ii) In den Molekülen der zweiten Klasse besitzt der interne Rotor eine C_{2v} -Symmetrie und der Molekülrumpf eine C_s -Symmetrie.
- (iii) In den Molekülen der dritten Klasse verfügt der interne Rotor über eine C_s -Symmetrie und der Molekülrumpf über eine C_{2v} -Symmetrie.

Die hier betrachteten Difluorphenole gehören eindeutig zu den Molekülen der Klasse (iii).

Die Potentialfunktion

Üblicherweise, sofern keine torsionsangeregte Zustände, sondern nur Torsionsgrundzustände beobachtet werden, wird die Expansion der Potentialfunktion V_2 (Gl. (2.4)) nach dem ersten Term abgebrochen.

$$V(\alpha) = \frac{V_2}{2}(1 - \cos(2\alpha)) \quad (2.5)$$

Falls notwendig, können höhere Terme durch eine entsprechende Störungsrechnung einbezogen werden. Ähnlich zu Molekülen mit dreizähligen Barrieren ist eine Ermittlung von V_2 durch *a priori* Rechnungen nur sehr ungenau (vgl. Tabelle 4.3). Der Hamilton-Operator besitzt die Form

$$H = H_{R^0} + H_{T^0} + H_{T'} + H_{TR} \quad (2.6)$$

wobei

$$H_{R^0} = \sum_{i,j} \mu^0 P_i P_j, \quad (2.7)$$

$$H_{T^0} = \mu_{T^0}^0 p^2 + V(\alpha), \quad (2.8)$$

$$H_{T'} = \mu^{1/4} \sum_{i,j} p_i \mu(\alpha) \mu^{-1/2} p_j \mu^{1/4} + \mu_{T'} \mu^{1/4} p \mu^{-1/2} p \mu^{1/4}, \quad (2.9)$$

$$H_{TR} = \sum_{i,j} \{ \mu(\alpha) P_i P_j - [\mu p_i + p_i \mu] P_i \}, \quad (2.10)$$

jeweils mit $i, j = x, y, z$ und $\mu = \mu_{ij} = (2I_{ij})^{-1}$ (I_{ij} steht für die Trägheitsmomente). Es handelt sich bei P_{ij} um die Komponenten des Gesamtdrehimpulses P . Der Index 0 (wie bei H_{R^0} oder μ_{T^0}) deutet auf α -unabhängige Terme, Variablen oder Konstanten hin, wobei es sich bei α um den Winkel der internen Rotation handelt. Die Indizes R bzw. T stehen für Rotation bzw. Torsion. Somit beinhaltet H_{R^0} die Rotationsterme, welche unabhängig von α sind, H_{T^0} repräsentiert den Torsions-Hamiltonoperator unter Vernachlässigung von α -abhängigen Termen in der kinetischen Energie und $H_{T'}$ enthält die α -abhängigen Anteile der kinetischen Energie. Schließlich stellt H_{TR} die Wechselwirkung zwischen der internen und der gesamten Rotation in Abhängigkeit der Rotationspara-

2 Theoretische Einführung

meter von α und die Kopplung des internen und gesamten Drehimpulses dar.

Der Unterschied in den Formulierungen der Molekülklassen (i), (ii) und (iii) liegt in der expliziten α -Abhängigkeit des Trägheitsmomentes. Für alle Klassen gilt die Torsionsgleichung (2.8), während H_T größer und komplizierter für die Klassen (ii) und (iii) ist; H_{TR} wird ebenfalls komplizierter. Eine dynamische Eigenschaft der Moleküle der Klasse (iii) ist die relative Bewegung des Rotor-Schwerpunktes und des Molekülumpfschwerpunktes mit der Änderung von α .

Die Torsions-Gleichung

Die Torsions-Gleichung nullter Ordnung wird aus H_{T^0} (Gleichung 2.8) erhalten und besitzt die Form

$$[-\mu_T^0(\partial^2/\partial\alpha^2) + \frac{1}{2}V_2(1 - \cos 2\alpha)]\phi(\alpha) = E\phi(\alpha) \quad (2.11)$$

Nun werden die Variablen wie folgt geändert:

$$x = \alpha - \frac{1}{2}\pi, \quad s = V_2/\mu_T^0, \quad b = E/\mu_T^0, \quad U(x) = \phi(\alpha - \frac{1}{2}\pi) \quad (2.12)$$

Das geschieht, um Gleichung (2.11) in die dimensionslose Gleichung

$$[(d^2/dx^2) + b - s \cos^2 x]U(x) = 0 \quad (2.13)$$

zu transformieren, die eine Form der Mathieu-Gleichung

$$[(d^2/dx^2) + b - s \cos^2 x]y(x) = 0 \quad (2.14)$$

darstellt, welche ausgiebig behandelt worden ist [26]. In Tabellenwerken, die im Zusammenhang mit der Mathieu-Gleichung aufgestellt werden, erfolgt die Auflistung der Werte der reduzierten Barriere s und der dazugehörigen Eigenwerte b neben anderen spektroskopisch relevanten Parametern. Werte der reduzierten Barriere werden wie folgt klassifiziert: Man bezeichnet eine Tunnelbarriere als hoch, wenn $s > 30$; bei $2 < s < 15$ handelt es sich um eine mittlere Barriere und bei $s < 2$ wird von einer niedrigen Energiebarriere gesprochen. Bei Werten von s , die zwischen 15 und 30 liegen, treten bei den Energieniveaus deutliche Abweichungen vom starren Rotator auf [9].

Der effektive Torsions-Hamiltonian

Bei Betrachtung der Molekülklasse (iii) erhält man nach mehreren mathematischen Annahmen und Transformationen [10] folgende Matrix zur effektiven Rotationsenergie für den n -ten Zustand :

$$H_{n\sigma} = A_{n\sigma}P_x^2 + B_{n\sigma}P_y^2 + C_{n\sigma}P_z^2 + E_{n\sigma} \quad \text{und} \quad (2.15)$$

$$H_{nA;nB} = F_n(P_yP_z + P_zP_y) + iG_nP_x \quad (2.16)$$

wobei $\sigma = A, B$ für die Energieniveaus A und B steht; der Koeffizient G_n ist sehr klein und wird als Korrekturfaktor angesehen; F_n ist bekannt unter dem Begriff der Coriolis-Kopplungskonstanten und mit ihr werden rotatorische und vibratorische Kopplung berücksichtigt. Neben anderen spektroskopischen Konstanten kann auch diese experimentell bestimmt werden. Rechnerisch ist diese nur schwer zugänglich.

Ein detaillierter mathematischer Formalismus zu Gleichung (2.16) ist in [10] zu finden. Durch das Aufstellen einer entsprechenden Matrix konnten die spektroskopischen Parameter für die hier in der Arbeit aufgeführten Moleküle an das Experiment angepasst werden.

Torsions-Rotations-Wechselwirkungen

Neben der Energieaufspaltung durch die interne Rotation bzw. Torsion, kann auch eine Veränderung der Energieabstände durch Torsions-Rotations-Wechselwirkungen auftreten. Schematisch wird dieser Fall in Abbildung 2.4 für Phenol dargestellt [4]. Im Allgemeinen und besonders durch derartige Effekte ist die Berechnung der exakten Energieaufspaltung ΔE nahezu unmöglich, was eine experimentelle Herangehensweise unabdingbar macht. ΔE ist direkt aus dem Aufspaltungsmuster des erfassten Spektrums entnehmbar.

2 Theoretische Einführung

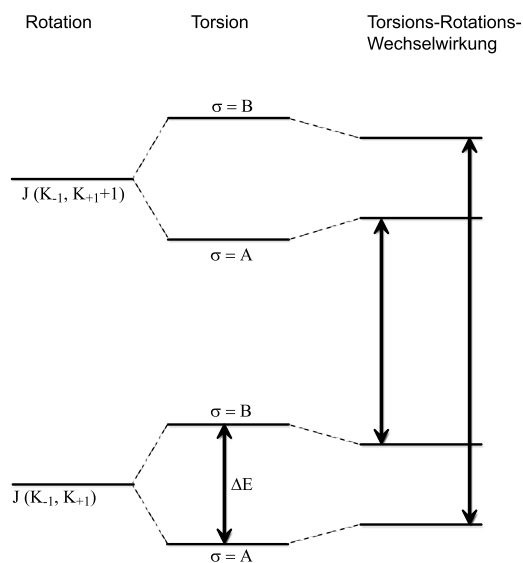


Abbildung 2.4: Torsions-Rotations-Wechselwirkungen in Phenol [4]

2.1.4 Energieniveaufspaltung im Spektrum von Difluorphenolen

Sowohl 2,6-, als auch 3,5-Difluorphenol weisen nur Dipolmomentkomponenten in a- und b-Richtung auf (vgl. Abbildung 2.2 und 2.3). In c-Richtung verschwindet das Dipolmoment. Damit sollten im Spektrum nur a- und b-Typ-Linien beobachtbar sein, was experimentell bestätigt wird. Schematisch lässt sich die zusätzlich beobachtete Aufspaltung dieser a- und b-Typ-Linien mit einem Energieniveaudiagramm wie in Abbildung 2.5 beschreiben.

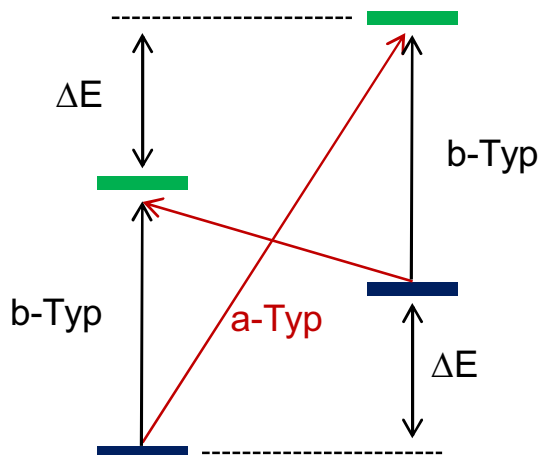


Abbildung 2.5: Energieniveaudiagramm für Moleküle mit internen zweizähligen Rotoren, die nur über a- und b-Dipolmomentkomponenten verfügen. Es ergibt sich dadurch eine spektrale Aufspaltung von $2\Delta E$.

2.2 *Band-Target Entropy Minimization* (BTEM): Spektrale Extraktion reiner Komponenten aus Spektren von Mischungen

In einer Vielzahl von chemischen Problemstellungen sind Spektren von reinen Stoffkomponenten notwendig. Die Unreinheit, der Zerfall oder die Umwandlung von Stoffen erschweren oftmals die Detektion reiner Komponentenspektren. Die kinetische Labilität eingesetzter Substanzen wie z. B. organometallische Spezies, die extrem feuchtigkeit-, sauerstoff- oder lichtempfindlich sind, spielen hierbei unter anderem eine entscheidende Rolle. Eine noch größere Herausforderung stellt die Interpretation von Spektren dar, die durch die Messung von organischen in-situ Synthesen entstehen, dessen (Zwischen-)Produkte größtenteils unbekannt sind. Das in dieser Arbeit beschriebene Breitband-FT-MW-Spektrometer eignet sich hervorragend, um große Mengen an Spektren in einem breiten Frequenzbereich zu sammeln und wird daher in Verbindung mit einem geeigneten Computerprogramm (unter Verwendung des *Band-Target-Entropy*

2 Theoretische Einführung

Minimization(BTEM)-Algorithmus [27]) auch für derartige Untersuchungen verwendet. Bisher wurde der BTEM-Algorithmus in Kombination mit verschiedenen experimentellen Methoden wie 2D NMR- [28] und FTIR-Spektroskopie [27], sowie mit Röntgenpulverdiffraktometrie [29] und RAMAN-Mikroskopie [30] eingesetzt. Allerdings existiert bis jetzt noch keine Publikation im Zusammenhang mit der FT-Mikrowellen-Spektroskopie, was jedoch schon aufgrund der hohen Auflösung der Methode anzustreben ist.

Die spektrale Rekonstruktion reiner Komponenten aus einem Stoffgemisch weist bereits eine umfangreiche Geschichte auf. Eine der frühen Methoden war diejenige von Lawton und Sylvestre [31], die sich zunächst nur mit der spektralen Extraktion reiner Komponenten aus Zweistoffgemischen auseinandersetzte. Basierend auf einer Hauptkomponentenanalyse und Nichtnegativitätsbedingungen benötigt diese Methode *a priori* Informationen, die unter anderem auch die Konzentrationen der Einzelkomponenten enthalten. Ohta [32] entwickelte daraufhin einen Algorithmus, der es ermöglichte Dreikomponenten-Stoffgemische spektral zu entschlüsseln. Mit der dabei verwendeten Monte-Carlo-Methode werden weniger spektrale Extrema der individuellen Komponenten bestimmt, sondern eher eine Auswahl an eventuell enthaltenen Spektren bestimmter Komponenten vorgeschlagen [27]. Die tatsächliche Extraktion individueller Einzelkomponentenspektren gelang erst Kawata, Sasaki et. al. [33, 34, 35], indem neben den Nichtnegativitätsbedingungen auch die Minimierung der Entropie eingebunden wurde. Letzteres Konzept wurde von Shannon [36] entwickelt. Allerdings war auch diese Entwicklung zur spektralen Entschlüsselung auf Zwei- oder Dreikomponentensysteme beschränkt.

Im Gegensatz zu diesen und ähnlichen, später entwickelten Methoden arbeitet die BTEM-Methode ohne die Berechnung einschränkende *a priori* Informationen und basiert auf dem bisher selten verwendeten Ansatz der Entropie-Minimierung. Dadurch ist der Experimentator davon unabhängig eine spektrale Charakteristik wie z. B. eine Lorentz-, Gauss- oder Pearson-Verteilung anzunehmen, wodurch im Idealfall keine Bindung an ein bestimmtes Modell auftritt. Ferner ist die Methode der Entropie-Minimierung auch bekannt für die enge Verbindung zur spektralen Mustererkennung.

Die nun folgende für das Verständnis der Problemstellung wichtige grundlegende Betrachtung basiert auf der entsprechenden Veröffentlichung von Sasaki, Kawata, et. al. von 1984 [34]. Anschließend wird die Hauptkomponentenanalyse dargestellt, worauf sich hierbei auf frühere Arbeiten von Sasaki et. al. [33] gestützt wird. Mit diesen Grundlagen kann die Betrachtung des Algorithmus zur Minimierung vorgenommen werden, was hier nach Geiger und Kanzow [37] geschieht. Schließlich gelangt man zum BTEM-Algorithmus selbst, der in der Veröffentlichung von Widjaja et. al. [38] sehr gut beschrieben ist.

2.2.1 Grundlegende Betrachtung

Angenommen M Mischungen, die $N (\leq M)$ Komponenten mit unterschiedlichen Konzentrationen enthalten, werden im einfachsten Fall mit einem Spektrophotometer bei L Wellenlängen $\lambda_1, \dots, \lambda_L$ gemessen. Das somit erhaltene Spektrum $\mathbf{x}_i = (x_{i1}, \dots, x_{iL})^T$ mit $i = 1, \dots, M$ kann als Linearkombination der Einzelkomponentenspektren $\mathbf{s}_j = (s_{j1}, \dots, s_{jL})^T$ mit $j = 1, \dots, N$ in Vektorform ausgedrückt werden:

$$\mathbf{x}_i = \sum_{j=1}^N c_{ij} \mathbf{s}_j, \quad i = 1, \dots, M \quad (2.17)$$

Dabei ist c_{ij} die Konzentration der j -ten Komponente in der i -ten Mischung und T deutet an, dass es sich um transponierte Vektoren handelt.

2.2.2 Hauptkomponentenanalyse

Das Ziel ist es nun das Komponentenspektrum \mathbf{s}_j aus dem Spektrum der Mischung \mathbf{x}_i unter der Bedingung zu erhalten, dass die Konzentrationen c_{ij} unbekannt sind. Dazu wird die Hauptkomponentenanalyse (*principal component analysis* (PCA)) herangezogen, welche dazu dient, eine Vielzahl statistischer Variablen durch eine Hauptachsentransformation durch eine geringere Zahl möglichst aussagekräftiger Linearkombinationen (die „Hauptkomponenten“) anzunähern. In dem hier vorliegenden Fall kann durch Anwendung dieses Verfahrens das Spektrum der Einzelkomponenten \mathbf{s}_j als Linearkombination von N orthonormalen Vektoren \mathbf{v}_k mit $k = 1, \dots, N$ ausgedrückt werden [33]:

$$\mathbf{s}_j = \sum_{k=1}^N t_{jk} \mathbf{v}_k, \quad j = 1, \dots, N, \quad (2.18)$$

wobei t_{jk} die Koeffizienten der orthonormalen Vektoren darstellen. Die Vektoren \mathbf{v}_k können als Eigenvektoren des Strukturtenors $[\mathbf{R}]$ der Mischungsspektren betrachtet werden:

$$[\mathbf{R}] = \sum_{i=1}^M \mathbf{x}_i \mathbf{x}_i^T / M \quad (2.19)$$

2 Theoretische Einführung

Der Strukturtensor wird im Englischen auch als *second moment matrix* bezeichnet und ist folgendermaßen definiert:

$$[\mathbf{R}] := G \cdot G^T = \begin{bmatrix} \sum G_{i1}^2 & \sum G_{i1}G_{i2} \\ \sum G_{i2}G_{i1} & \sum G_{i2}^2 \end{bmatrix} = \sum_{i,j} \nabla I_{ij}^T \nabla I_{ij}, \quad (2.20)$$

wobei ∇I_{ij} die Gradientenvektoren darstellen, die in einer $N^2 \times 2$ -Matrix $G := (\nabla I_{00} \dots \nabla I_{NN})^T$ zusammengefasst werden (siehe [39]).

Bei Betrachtung von Gleichung 2.18 ist ersichtlich, dass die Komponentenspektren s_j berechnet werden können, sobald die Koeffizienten t_{jk} bestimmt sind. Diese Koeffizienten sind aufgrund folgender Bedingungen auf einen bestimmten Bereich beschränkt: Zum Ersten aufgrund der Bedingung der Nichtnegativität des Spektrums bei einer beliebiger Wellenlänge:

$$s_{jl}(t_{11}, \dots, t_{NN}) \geq 0, \quad (2.21)$$

und zum Zweiten aufgrund dessen, dass die Konzentration der Komponenten nichtnegativ sein muss:

$$c_{ij}(t_{11}, \dots, t_{NN}) \geq 0 \quad (2.22)$$

Ausgehend von Gleichung 2.17 und 2.18 kann c_{ij} als Funktion von t_{jk} ausgedrückt werden:

$$c_{ij} = \sum_{k=1}^N t'_{jk} (\mathbf{v}_k^T \cdot \mathbf{x}_i) \quad (2.23)$$

Dabei ist t'_{jk} das jk -te Element der inversen Matrix von (t_{jk}) .

Üblicherweise werden die Spektren der Einzelkomponenten über die Gesamtfläche normiert:

$$\sum_{l=1}^L s_{jl} = 1 \quad (2.24)$$

Unter Beachtung der eben aufgestellten Bedingungen und der Normierung ergeben sich aus den Koeffizienten t_{jk} die vorausberechneten Banden des Komponentenspektrums s_j , die die tatsächlich vorliegenden Spektren der Einzelkomponenten beinhalten. Der Algorithmus, der verwendet wird um derartige Banden zu bestimmen, wird in [33] ausführlich

2 Theoretische Einführung

beschrieben. Allerdings ist zu beachten, dass das Frequenzband des vorausgerechneten Spektrums oftmals für qualitative Analysen nicht zufriedenstellend ist.

Daher wird ein Kriterium hinzugezogen, wodurch das Band zu einer einzigen Kurve reduziert wird. Dieses Kriterium wird in Abbildung 2.6 graphisch anhand von Computersimulationen veranschaulicht. Dargestellt in 2.6a ist ein Satz an simulierten Zweikomponenten-

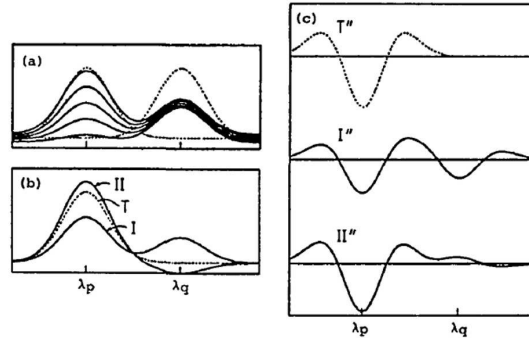


Abbildung 2.6: Computersimulation der Bestimmung eines Komponentenspektrums mithilfe des Entropie-Kriteriums [34]. (a) Ein Satz an simulierten Zweikomponenten-Mischungsspektren (durchgehende Kurven). Zwei einzelne Komponentenspektren sind als gepunktete gaußförmige Kurven dargestellt und besitzen bei λ_p bzw. bei λ_q jeweils ein Maximum. (b) Vorausgerechnete Ergebnisse der linksseitigen Komponente (durchgehende Kurven I und II) und das tatsächliche Komponentenspektrum (gepunktete Kurve T). (c) Zweite Ableitung des tatsächlichen Komponentenspektrums T und der Kurven I und II.

Mischungsspektren (durchgehende Kurven) und zwei gepunktete Kurven, die zu den jeweiligen Einzelkomponenten gehören mit je einem Maximum bei λ_p bzw. bei λ_q . Es wird in den Konzentrationsverhältnissen variiert, so dass fünf verschieden Mischungsspektren entstehen. Aus Abbildung 2.6b geht das Ergebnis der Vorausrechnung der im oberen Fenster linksseitig abgebildeten Komponente hervor. Die Kurven I und II enthalten das tatsächliche Komponentenspektrum T (gepunktete Kurve). Das nun vorherrschende Problem ist, wie die Kurve T erhalten werden soll. Obwohl die Graphen I und II mögliche Annäherungen an das Komponentenspektrum darstellen, treten Artefakte auf wie z. B., dass Kurve I ein Maximum bei λ_q besitzt, während Kurve II an derselben Stelle eine Senkung aufweist. Derartige fehlerhafte Verläufe können eliminiert werden, indem z. B. die Ableitungen der betrachteten Kurven einer Hochpassfilterung unterzogen werden. Die zweiten Ableitungen der Kurven T, I und II werden in Abbildung 2.6c normiert über die Gesamtfläche dargestellt. Um λ_q herum weisen die Graphen I' und II'' im Gegensatz

2 Theoretische Einführung

zu T'' eine gewisse Amplitudenauslenkung auf. Die Minima der Kurven I' und II'' sind ähnlich zu dem Minimum der Kurve T'' , allerdings sind sie nicht so stark ausgeprägt. Im Einklang sowohl mit weiteren theoretischen Betrachtungen, als auch mit experimentellen Beobachtungen gelangt man zu folgendem Ergebnis: Die Amplitude der zweiten Ableitung des tatsächlichen Spektrums der Einzelkomponente eignet sich hervorragend, um Extrema des Spektrums verlässlich zu lokalisieren. Diese Erkenntnis führt zu folgendem Minimierungs-Kriterium:

$$h_j = - \sum_{l=1}^L p_{jl} \cdot \log p_{jl} \rightarrow \min, \quad j = 1, \dots, N, \quad (2.25)$$

wobei p_{jl} die Amplitude der zweiten Ableitung des j -ten vorausgerechneten Spektrums bei der Wellenlänge λ_l ist. Die Normierung von p_{jl} über die Gesamtfläche wird wie folgt vorgenommen:

$$p_{jl} = \frac{|s''_{jl}|}{\sum_{l=1}^L |s''_{jl}|} \quad (2.26)$$

In Gleichung (2.25) erinnert h_j an die Definition der Entropie, sobald p_{jl} als diskrete Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion angesehen wird. Per Definition reduziert die Annahme der Entropieminimierung die Ungenauigkeit eines stochastischen Prozesses, was in dem hier betrachteten Fall zu der Lokalisierung der Signale im Spektrum und zu der Ebnung der Bereiche des Spektrums, in denen keine Signale erwartet werden, führt.

Um nun einen Satz an Spektren von Einzelkomponenten zu bestimmen, muss die Summe über h_j minimiert werden:

$$H = \sum_{j=1}^N h_j \rightarrow \min \quad (2.27)$$

2.2.3 Algorithmus zur Minimierung

Die hier beschriebene Herangehensweise beruht auf der Anwendung der *penalty*-Methode zur Lösung restringierter nichtlinearer Optimierungsprobleme [40], [37]. Anstatt das restringierte Problem direkt anzugehen, werden hierbei vielmehr eine Folge unrestringierter Probleme bearbeitet. Deren Zielfunktionen *bestrafen* das Verlassen des zulässigen Bereichs, daher ist im Folgenden auch die Rede von Straffunktionen.

Um nun das Minimierungsproblem aus Gleichung (2.27) in Bezug auf die Entropie H

2 Theoretische Einführung

unter Einhaltung der Bedingungen (2.21) und (2.22) wird folgende Relation aufgestellt:

$$U = H + P \rightarrow \min \quad (2.28)$$

Dabei ergibt sich die Zielfunktion U aus der Addition der Entropie H und der Straffunktion P . Letztere ist eine Funktion der rechnerisch abgeschätzten Koeffizienten t_{11}, \dots, t_{NN} der Orthogonalbasen und des Skalierungsfaktors γ . Die Straffunktion für die Ungleichungen (2.21) und (2.22) ist gegeben durch

$$P(t_{11}, \dots, t_{NN}, \gamma) = \gamma \cdot \left\{ \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^L F(s_{jl}) s_{jl}^2 + \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N F(c_{ij}) c_{ij}^2 \right\}, \quad (2.29)$$

wobei

$$F(y) = \begin{cases} 0 & (y \geq 0) \\ 1 & (y < 0) \end{cases} \quad (2.30)$$

Das berechnete Komponentenspektrum s_{jl} wird auf folgende Weise normiert:

$$\sum_{l=1}^L s_{jl}^2 = 1, \quad j = 1, \dots, N \quad (2.31)$$

Durch das Einsetzen der Gleichung (2.18) in Gleichung (2.31) wird folgende Gleichung erhalten unter der Voraussetzung, dass \mathbf{v}_k orthonormal ist:

$$\sum_{k=1}^N t_{jk}^2 = 1, \quad j = 1, \dots, N \quad (2.32)$$

Zur Minimierung der Zielfunktion U wird das Simplex-Verfahren angewendet [41]. Diese Methode wurde zur Lösung linearer Optimierungsprobleme, die durch Ungleichungen beschrieben werden, konzipiert [42]. Dabei werden durch Hinzufügen von Variablen die Ungleichungen in Gleichungen umgeformt. Aus den erhaltenen Gleichungen und der Grundgleichung werden sogenannte *Simplextabellen* erstellt, die numerisch gelöst werden. Die Methode konvergiert allerdings nur sehr langsam gegen ein lokales Minimum.

Für $\gamma \rightarrow \infty$ ist die Lösung, die Gleichung (2.28) genügt, sehr beschränkt. Allerdings kann unter Umständen keine Konvergenz bei Anwendung des Simplex-Verfahrens auftreten, wenn das Spektrum durch einen zu hohen Rauschpegel gestört ist und γ einen zu hohen Wert aufweist. Daher wird das Simplex-Verfahren mit einem variablen γ durchgeführt.

Das Verfahren beginnt bei einem Wert von $\gamma = 1$. Bei jeder neuen Iteration ändert sich der Wert für γ .

2.2.4 BTEM-Algorithmus

In einer kurzen Übersicht lässt sich der BTEM-Algorithmus zusammenfassen [38]: Das Verfahren startet mit (I) einer Datenzerlegung eines Satzes an Mischungsspektren. Daraufhin folgt (II) eine sequentielle Transformation der orthonormalen Basisvektoren in das individuelle Einzelkomponentenspektrum. Die Sequenz der umgesetzten Matrizen kann beschrieben werden als

$$\mathbf{A}^{exp} \rightarrow \mathbf{A}^{pre} \rightarrow \mathbf{V}^T \rightarrow \mathbf{a}_{s \times v}, \quad (2.33)$$

worin \mathbf{A}^{exp} die Matrix des experimentell erfassten Mischungsspektrums ist und im folgenden als $\mathbf{A}_{k \times v}$ deklariert wird (mit $k \neq v$). Dann stellt in Gleichung 2.33 stellt \mathbf{A}^{pre} die Matrix nach Abzug des Hintergrundrauschens bzw. unerwünschter Signale des Lösemittels etc. (pre steht für *preconditioned*, engl. für vorkonditioniert) dar. Des weiteren steht \mathbf{V}^T für die Rechts-Singulärvektoren und $\mathbf{a}_{s \times v}$ für das resultierende Einzelkomponentenspektrum. Im folgenden wird auf die Details der einzelnen Schritte eingegangen.

Wie es schon aus der Bezeichnung des Algorithmus hervorgeht, wird angestrebt, eine bestimmte spektrale Charakteristik, die im Mischungsspektrum bereits enthalten ist, in Form von Vektoren zu erhalten und diese Vektorenkombination auf ein globales Minimum im Bezug auf die Zielfunktion zu untersuchen. Der Hauptvorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass selbst geringe Komponenten des Spektrums, die über eine niedrige Signalintensität verfügen, im Mischungsspektrum präzise erfasst und in das Einzelkomponentenspektrum umgesetzt werden [38].

Singulärwertzerlegung

Der erste und auch zentrale Punkt (I), die Datenzerlegung, beruht auf einer speziellen Form der Hauptkomponentenanalyse (siehe Kapitel 2.2.2) – der Singulärwertzerlegung (*singular value decomposition* (SVD)).

Durch Anwendung dieser Methode kann eine Matrix $\mathbf{A} \in \mathfrak{R}^{m \times n}$ als Produkt dreier spezieller Matrizen dargestellt werden [43]:

$$\mathbf{A} = \mathbf{U}\Sigma\mathbf{V}^T \quad (2.34)$$

2 Theoretische Einführung

Dabei werden die Spalten der orthogonalen Matrix $\mathbf{U} \in \mathfrak{R}^{m \times m}$ als Links-Singulärvektoren bezeichnet. Diese sind Eigenvektoren von $\mathbf{A}\mathbf{A}^T$. Die Spalten der orthogonalen Matrix $\mathbf{V} \in \mathfrak{R}^{n \times n}$ werden Rechts-Singulärvektoren genannt und sind Eigenvektoren von $\mathbf{A}^T\mathbf{A}$. Bei $\Sigma \in \mathfrak{R}^{m \times n}$ handelt es sich um eine Diagonalmatrix, dessen Diagonalelemente Singulärwerte heißen. Diese Singulärwerte sind die positiven Quadratwurzeln der Eigenwerte von $\mathbf{A}\mathbf{A}^T$ und $\mathbf{A}^T\mathbf{A}$. Durch diese Werte können die Eigenschaften der Matrix \mathbf{A} charakterisiert werden [44].

Im speziellen Fall des BTEM-Algorithmus wird wie folgt vorgegangen: Ausgehend von dem Lambert-Beer-Bougeurschen Gesetz (besser bekannt als das Lambert-Beersche Gesetz) kann die Extinktionsmatrix $\mathbf{A}_{k \times v}$ (die aus den Daten des gemessenen Mischungspektrums erhalten wird) als Linearkombination einer Konzentrationsmatrix $\mathbf{C}_{k \times s}$ (die die Weglänge l enthält) und einer Absorptivitätsmatrix $\mathbf{a}_{s \times v}$ beschrieben werden. Dabei steht der Index k für die Zahl der Spektren in einem Experiment, v für die Zahl der Datenkanäle, die von den spektroskopischen Messungen abhängig ist und s steht schließlich für die Zahl der erwarteten Einzelkomponenten.

Zunächst erfolgt die Singulärwertzerlegung von $\mathbf{A}_{k \times v}$, was die abstrakten orthonormalen Matrizen $\mathbf{U}_{k \times k}$ und $\mathbf{A}_{v \times v}^T$ mit ihrer Singulärmatrix $\Sigma_{k \times v}$ erzeugt:

$$c = \mathbf{C}_{k \times s} \mathbf{a}_{s \times v} + \epsilon_{k \times v} = \mathbf{U}_{k \times k} \Sigma_{k \times v} \mathbf{V}_{v \times v}^T \quad (2.35)$$

$\epsilon_{k \times v}$ beschreibt eine Kombination aus experimentellem Fehler und spektralen Nichtlinearitäten. $\mathbf{A}_{k \times v}$ kann durch folgende Gleichung (2.36) genähert werden, wobei es sich bei $\mathbf{T}_{s \times z}$ um eine rechteckige Matrix, bei $\hat{\mathbf{a}}_{s \times v}$ um die Matrix der gemittelten Erwartungswerte der s Einzelkomponenten und bei $\hat{\mathbf{C}}_{k \times s}$ um die entsprechenden Erwartungswerte der Konzentration handelt. Der Index z steht dabei für die Zahl der Rechts-Singulärvektoren, die zur spektralen Rekonstruktion verwendet werden.

$$\mathbf{A}_{k \times v} \approx \hat{\mathbf{C}}_{k \times s} \hat{\mathbf{a}}_{s \times v} = \mathbf{U}_{k \times s} \Sigma_{s \times z} \mathbf{T}_{s \times z}^{-1} \mathbf{T}_{s \times z} \mathbf{V}_{z \times v}^T \quad \text{mit } k \geq z \geq s \quad (2.36)$$

$\hat{\mathbf{C}}_{k \times s}$ kann durch

$$\hat{\mathbf{C}}_{k \times s} = \mathbf{U}_{k \times s} \Sigma_{s \times z} \mathbf{T}_{s \times z}^{-1} = \mathbf{A}_{k \times v} \hat{\mathbf{a}}_{v \times s}^T (\hat{\mathbf{a}}_{s \times v} \hat{\mathbf{a}}_{v \times s}^T)^{-1} \quad (2.37)$$

berechnet werden.

Transformation der orthonormalen Basisvektoren

Die Transformation (II) der BTEM-Methode erfolgt über die Entropie-Minimierung, ähnlich wie sie in Kapitel 2.2.3 beschrieben wurde. Anstatt nun alle Zeilen der Transformationsmatrix $\mathbf{T}_{s \times z}$ gleichzeitig zu lösen, behandelt der BTEM-Algorithmus jeweils zunächst eine Zeile und dadurch wird jedes Spektrum sequentiell konstruiert. Der Erwartungswert für jedes Spektrum $\hat{\mathbf{a}}_{1 \times v}$ und der entsprechende Erwartungswert der Konzentration $\hat{\mathbf{C}}_{k \times 1}$ können durch

$$\hat{\mathbf{a}}_{1 \times v} = \mathbf{T}_{1 \times z} \mathbf{V}_{z \times v}^T \quad (2.38)$$

und

$$\hat{\mathbf{C}}_{k \times 1} = \mathbf{A}_{k \times v} \hat{\mathbf{a}}_{v \times 1}^T (\hat{\mathbf{a}}_{1 \times v} \hat{\mathbf{a}}_{v \times 1}^T)^{-1} \quad (2.39)$$

ausgedrückt werden. Die Zielfunktion, um die Elemente von $\mathbf{T}_{1 \times z}$ zu optimieren, wird gewählt als

$$\min G = - \sum_v h_v \ln h_v + P(\hat{\mathbf{a}}_{1 \times v}, \hat{\mathbf{C}}_{k \times 1}, \hat{\mathbf{a}}_{1 \times v}^{\max}), \quad (2.40)$$

wobei

$$h_v = \frac{\left| \frac{d\hat{\mathbf{a}}_v}{dv} \right|}{\sum_v \left| \frac{d\hat{\mathbf{a}}_v}{dv} \right|} \quad (2.41)$$

und

$$P(\hat{\mathbf{a}}_{1 \times v}, \hat{\mathbf{C}}_{k \times 1}, \hat{\mathbf{a}}_{1 \times v}^{\max}) = \gamma_a F_1(\hat{\mathbf{a}}_v) + \gamma_c F_2(\hat{\mathbf{C}}_k) + \gamma_{\max}, \quad (2.42)$$

wobei

$$F_1(\hat{\mathbf{a}}_v) = \sum_v (\hat{\mathbf{a}}_v)^2 \forall \hat{\mathbf{a}}_v < 0, \quad (2.43)$$

$$F_2(\hat{\mathbf{C}}_k) = \sum_k (\hat{\mathbf{C}}_k)^2 \forall \hat{\mathbf{C}}_k < 0, \quad (2.44)$$

2 Theoretische Einführung

$$\gamma_a = \begin{cases} 0 & F_1(\hat{\mathbf{a}}_v) < \lambda_1 \\ 10 & \lambda_1 \leq F_1(\hat{\mathbf{a}}_v) < \lambda_2 \\ 10^4 & F_1(\hat{\mathbf{a}}_v) \geq \lambda_2 \end{cases}, \quad (2.45)$$

$$\gamma_c = 10^3 \vee F_2(\hat{\mathbf{C}}_k), \quad (2.46)$$

und

$$\gamma_{\max} = \begin{cases} 10^4 & \hat{\mathbf{a}}_{1 \times v}^{\max} > \alpha \\ 0 & \hat{\mathbf{a}}_{1 \times v}^{\max} \leq \alpha \end{cases} \quad (2.47)$$

In Gleichung (2.40) beschreibt der erste Term auf der rechten Seite die Entropie-Funktion nach Shannon [36], die von der ersten Ableitung von $\hat{\mathbf{a}}_{1 \times v}$ abhängig ist (Gleichung (2.41)). Gleichung (2.42) stellt die Straffunktion P dar, die sicherstellt, dass (i) die Nichtnegativitätsbedingung für $\hat{\mathbf{a}}_{1 \times v}$ und $\hat{\mathbf{C}}_{k \times 1}$ eingehalten werden und (ii) dass eine annehmbare Maximum-Spektralabsorbption $\hat{\mathbf{a}}_{1 \times v}^{\max}$ erhalten wird. Unter Einbeziehung der Straffunktion gibt es drei Sätze an zusammenhängenden skalaren Parametern: 1.) γ_a, γ_c und γ_{\max} sind Koeffizienten der Straffunktion und werden durch Gleichungen (2.45), (2.46) und (2.47) beschrieben; 2.) $\lambda_1 = 10^{-3}$ und $\lambda_2 = 10^{-2}$ sind Einschränkungen für die Bedingung aus Gleichung (2.45) und 3.) setzt α in Gleichung (2.47) die Maximum-Spektralabsorbption $\hat{\mathbf{a}}_{1 \times v}^{\max}$ des aufgelösten Einzelkomponentenspektrums in Abhängigkeit zu der Ziel-Banden-Peak-Absorbanz $\hat{\mathbf{a}}_{1 \times v}^{\text{target}}$, welche normalisiert wird und dadurch exakt 1.0 beträgt. Zusätzlich zu der Zielfunktion (2.40), die auf der Entropie-Minimierung basiert, werden neue Zielfunktionen zur Vereinfachung der aufgelösten Banden in den Einzelkomponentenspektren eingeführt. Diese neuen Zielfunktionen enthalten die Minimierung der Summierung der ersten, zweiten oder vierten Ableitung von $\hat{\mathbf{a}}_{1 \times v}$ und die Minimierung der integrierten Fläche von $\hat{\mathbf{a}}_{1 \times v}$, um Artefakte im Komponentenspektrum zu reduzieren:

$$\min F_{\text{obj}} = \sum_v |ds_v| + \sum_v |\hat{\mathbf{a}}_v| + P(\hat{\mathbf{a}}_{1 \times v}, \hat{\mathbf{C}}_{k \times 1}, \hat{\mathbf{a}}_{1 \times v}^{\max}) \quad (2.48)$$

mit

$$ds_v = \frac{d^n \hat{\mathbf{a}}_v}{dv^n} \quad n = 1, 2, 4 \quad (2.49)$$

Allgemein kann gesagt werden, dass die Aufgabe der neuen Zielfunktion darin besteht, die Komplexität des rekonstruierten spektralen Profils zu minimieren.

Zusammenfassend handelt es sich bei dem BTEM-Algorithmus um eine Methode, die

2 Theoretische Einführung

keine *a priori* Informationen benötigt und nur die spektrale Charakteristik, die in dem Rechts-Singulärvektor \mathbf{V}^T enthalten ist, zu einem Spektrum umsetzt. Das geschieht wie oben beschrieben durch sequentielle Projektion von z Rechts-Singulärvektoren in einen eindimensionalen Raum.

3 Experimentelle Methoden

3.1 MW-Anregung eines Überschallmolekularstrahls durch Zirp-Technik

Sobald die Frequenz eines elektromagnetischen Feldes eine molekulare Resonanz in einer im Vergleich zur Relaxationszeit kurzen Zeitspanne durchläuft, wird von einer Zirp-Anregung (*chirp* oder auch *fast passage* (FP)) gesprochen. Obwohl die Moleküle nur eine sehr kurze Zeit angeregt werden, kann immer noch ein überraschend großer Populationstransfer auftreten, was dann eine beträchtliche oszillierende makroskopische Polarisation zur Folge hat. Diese Schnelldurchgangs-Anregung kann als transiente Absorption während des Frequenzdurchlaufs, gefolgt von einer transienten Emission nach Beendigung der Frequenzrampe betrachtet werden [45]. Der Vergleich der resultierenden Signalamplitude $S_{ab}(\text{FP})$ der Frequenzrampen-Technik und der Signalamplitude $S_{ab}(\text{SS})$ der schmalbandigen stationären Anregungsmethode, z.B. für $x \gg \Delta\omega$ im Bezug auf eine bestimmte Zellengeometrie mit flachem Frequenzgang ergibt [46]:

$$S_{ab}(\text{FP})/S_{ab}(\text{SS}) = x \sqrt{\left(\frac{2\pi}{\alpha}\right)} / \sin(x\tau_p) \quad (3.1)$$

mit der Rabi-Kreisfrequenz $x = \mu_{ab}\varepsilon/\hbar$ des Übergangs $b \leftarrow a$, charakterisiert durch das elektrische Dipol-Matrixelement μ_{ab} , der Polarisationsdauer τ_p und der Steigung $\alpha = d(\Delta\omega)/dt$ der Frequenzrampe eines z-polarisierten externen elektrischen Feldes ω_e mit der Amplitude ε bei einer Verstimmung $\Delta\omega = \omega_{ab} - \omega_e$ von der Resonanzfrequenz ω_{ab} .

Adiabatischer Schnelldurchgang (*adiabatic rapid passage* (ARP))

Zur Visualisierung für die Wechselwirkung mit einem schnell durchlaufenden elektromagnetischen Feld ist das Vektormodell gut geeignet [47]. Um die Effekte der Schnelldurchgangs-Anregung zu verstehen, schaut man sich zunächst die adiabatische FP (*adiabatic rapid*

3 Experimentelle Methoden

passage (ARP)) an. In einem kartesischen Koordinatensystem mit den Achsen u, v und w befinden sich die beiden Vektoren Ω (durchfahrender Vektor) und Θ (Bloch-Vektor) (siehe Abbildung 3.1). Der Ausgangspunkt dieser beiden Vektoren ist im Falle des thermischen Gleichgewichts dicht an der w -Achse. Der Bloch-Vektor Θ präzidiert auf einem sehr schmalen Kegel mit einer hohen Frequenz um den Vektor Ω [48]. Sobald nun begonnen wird, die Frequenz in Richtung der Resonanz zu durchfahren, verändert sich der Winkel ϑ zwischen Ω und der w -Achse. Allerdings, solange die Rate der Reorientierung klein im Vergleich zur Präzessionsfrequenz ist, also $d\vartheta/dt \ll \Omega_{ab}(t)$, folgt Θ dem Vektor Ω geschmeidig nach, bis das Experiment bei $\vartheta = \pi$ gestoppt wird. Ein derartiger ARP resultiert in einer vollständigen Populations-Inversion $\Delta N_{ab} = -\Delta N_{ab}^0$. Dabei bezieht sich der Ausdruck *adiabatisch* auf den Bloch-Vektor Θ , der geschmeidig der Präzessionsachse folgt; der Effekt ist nicht adiabatisch im Hinblick darauf, dass kein Übergang auftritt.

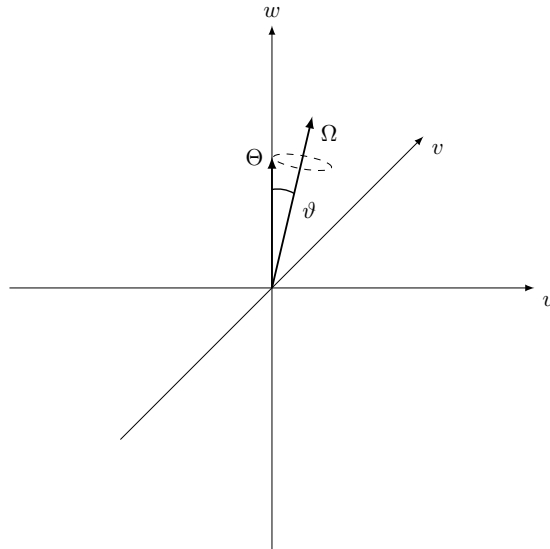


Abbildung 3.1: Das Bloch-Vektor-Modell mit Bloch-Vektor Θ , Vektor Ω und Winkel ϑ .

Linearer Schnelldurchgang (*linear fast passage*(LFP))

Mit $x^2/\alpha \ll 2\pi$ wird nun eine lineare Frequenzrampe (*linear fast passage* (LFP)) gemäß $x/2\pi \ll \alpha/x = d(\vartheta(\Delta\omega))/dt$ angenommen (siehe Abbildung 3.2). Es geht aus dem Bloch-Vektor-Modell hervor, dass z.B. für $x/2\pi \approx \alpha/x$ eine durch eine Zirp-Anregung erzeugte der Präzessionsfrequenz ähnliche Frequenz der Reorientierung der Präzessionsachse $d(\vartheta(\Delta\omega))/dt$ eine Populationsäquibrierung $\Delta N_{ab} \approx 0$ hervorrufen kann, was

3 Experimentelle Methoden

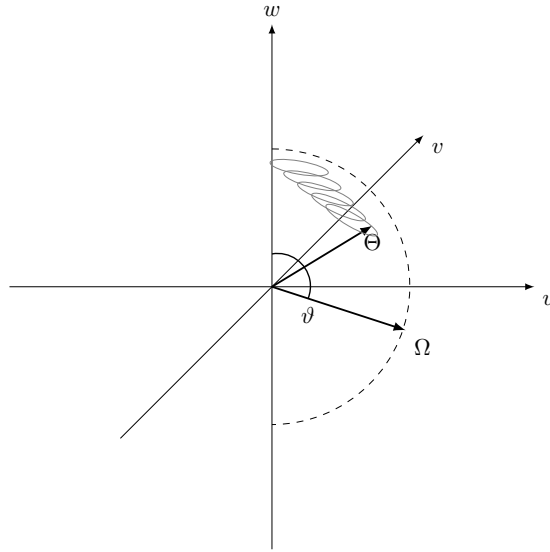


Abbildung 3.2: Linearer Schnelldurchgang: Die Präzessionsfrequenz ist klein im Vergleich zu dem Reorientierungs-Winkel ϑ .

maximaler Kohärenz gleichkommt. Jeder molekulare Übergang im Frequenzband, welches durch die Rampe $\omega_e(t)$ abgedeckt wird, z. B. bei den Frequenzen des Intervalls $\omega_i \leq \omega_e(t) \leq \omega_f$, wird polarisiert. Weil durchaus die Möglichkeit besteht, dass der Frequenzdurchgang Übergänge enthält, die gemeinsame Niveaus teilen, können unter Umständen auch Doppelresonanz (*double resonance* (DR))-Effekte auftreten. Allerdings gilt für eine LFP-Anregung $d(\Delta N_{ab})/dt \approx 0$ und daher sind Populationseffekte, die ΔN_{ab} beeinflussen, häufig vernachlässigbar. So kann die LFP in einer ausreichend kurzen Zeitspanne im Bezug auf die Relaxationszeiten, z. B. für $1/\alpha \ll T_2^2$ alle Übergänge in einem breiten Band durch Ausnutzung der Zeit-Domänen-Technologie anregen. Diese Anregung unterscheidet sich vom zuvor beschriebenen ARP, für den $x^2/\alpha \gg 2\pi$ gilt, also eine Präzessionsfrequenz, die hoch im Vergleich zu den Veränderungen $d(\vartheta(\Delta\omega))/dt$ der Richtung der Präzessionsachse ist. Die ARP ist in der Reinform also das π -Puls-Analogon der schmalbandigen stationären Anregungsmethode, wohingegen die LFP eher dem $\pi/2$ -Puls-Analogon entspricht. Während das Verhältnis $S_{ab}(\text{FP})/S_{ab}(\text{SS})$ eines Einzelerperiments typischerweise eine Größenordnung kleiner als Eins ist, ist die Bandbreite $\omega_f - \omega_i$ der Frequenzrampe mehrere Größenordnungen größer als die spektrale Erfassungsbreite eines stationären Frequenzpulses.

Die spektroskopischen Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich mit Hilfe des neu entwickelten breitbandigen IMPACT-FT-MW-Spektrometers durch-

3 Experimentelle Methoden

geführt. Da die Vakuumkammer, das Pumpsystem und ein Teil der Hochfrequenzelektronik dem bisher verwendeten COBRA (*Coaxially Oriented Beam-Resonator-Arrangement*)-FT-MW-Spektrometer in mehreren Punkten ähnelt, wird dieses im Folgenden vergleichend erwähnt. Die Details zu diesem Spektrometer sind in [49], [50] und [51] zu finden.

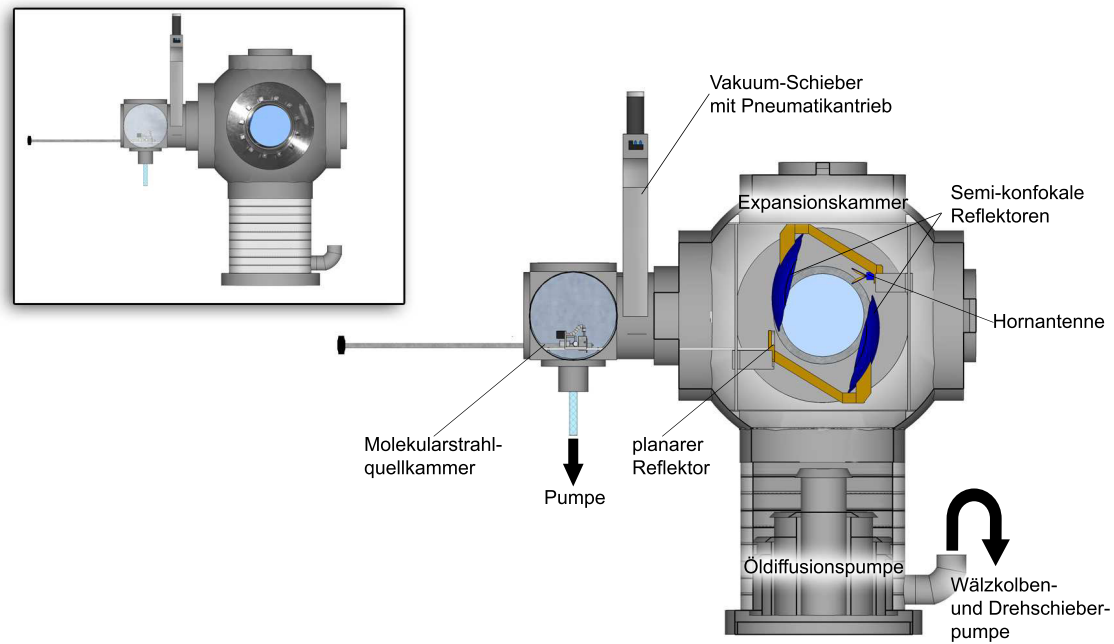


Abbildung 3.3: Außen- und Innen-Ansicht der IMPACT-Apparatur.

3.2 Aufbau der IMPACT-Expansionskammer

Die Expansionskammer des IMPACT-Spektrometers, in der das Experiment durchgeführt wird, besteht dem COBRA-Spektrometer entsprechend aus einem Vakuumtank, an dem ein 4-stufiges Pumpsystem angeschlossen ist: Es wird ein Vorvakuum ($10^{-2} - 10^{-3}$ mbar) durch Verwendung einer Wälzkolbenpumpe und einer zweistufigen Drehschieberpumpe erzeugt, um anschließend ein Hochvakuum ($10^{-5} - 10^{-6}$ mbar) mittels der direkt unter dem Vakuumtank befindlichen Öldiffusionspumpe zu erzielen. Eine sehr große Pumpleistung (20 000 L/s) ermöglicht eine Molekularstrahlpulstrate von 20 Hz; diese hohe Rate kann genutzt werden, um durch wiederholte Molekularstrahlexperimente eine Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses der Einzelmessung zu erzielen. Abbildung 3.3 zeigt den Aufbau der Expansionskammer im IMPACT-Spektrometer.

Die verwendete Überschallmolekularstrahlquelle wird aus der Quellenkammer, die von der Expansionskammer durch ein Plattenventil (Vakuumschieber) abgetrennt ist, mechanisch in die Expansionskammer mittels Edelstahlrohr hineingeschoben. Anschließend taucht die Quelle zentral in einen kleinen planaren Reflektor ein. Im Gegensatz zu der COBRA-Apparatur verfügt die IMPACT-Apparatur konstruktionsbedingt *nicht* über einen Resonator, allerdings ist die relative Anordnung von Hochfrequenzfeld und Mole-

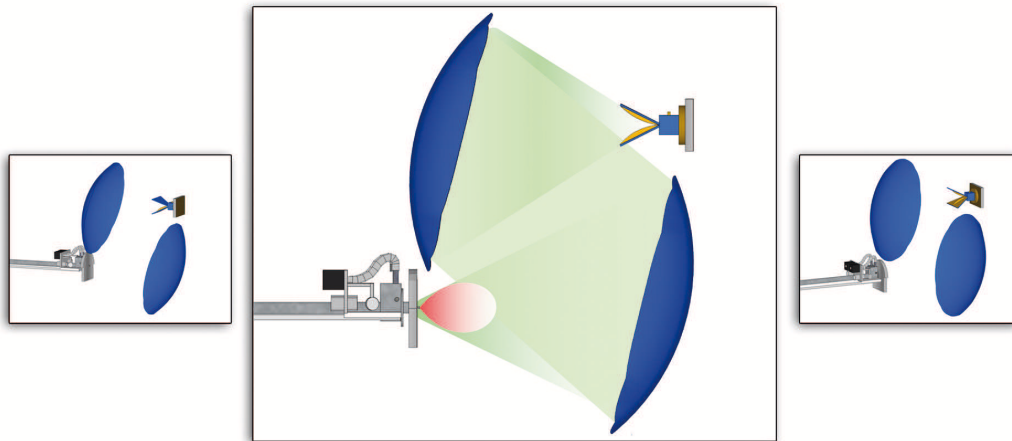


Abbildung 3.4: Seitliche Ansicht der Molekularstrahl-Reflektor-Hornantennen-Anordnung: Das Mikrowellenfeld (grün) interagiert mit dem Molekularstrahl (rot).

kularstrahl in beiden Apparaturen ähnlich. In dem IMPACT-Aufbau wird der von der Hornantenne abgegebene Mikrowellen-Anregungspuls von einem parabolischen Reflektor zu einem zweiten baugleichen Reflektor als ebene Welle transportiert, der wiederum den Anregungspuls auf den aus dem planaren Reflektor austretenden Molekularstrahl fokussiert (Abbildung 3.4). Die transiente molekulare Antwort der angeregten Moleküle wird über das Reflektorsystem wieder zurück zur Hornantenne reflektiert, die im zweiten Schritt als Detektor fungiert. Nähere Details zur Polarisierung und Detektion werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

Genau wie im COBRA-Experiment führt die Polarisierung der sich koaxial zum fokussierten Hochfrequenzfeld ausbreitenden Expansion des Molekularstrahls zu einem im Spektrum sichtbaren Doppler-Duplett. Aufgrund der anordnungsbedingten großen Beobachtungszeit weisen die Komponenten dieses Dupletts eine außergewöhnlich kleine spektrale Breite auf ($\text{HWHM} \cong 6 \text{ kHz}$).

3.3 Molekularstrahlquelle

Sowohl das COBRA-, als auch das IMPACT-FT-MW-Spektrometer verfügen über eine gepulste Überschallstrahlexpansionsquelle. Mit solch einer Molekularstrahlquelle wird die zu untersuchende Spezies durch eine adiabatische Überschallexpansion gasförmig in die Expansionskammer befördert. Unter diesen Umständen wird der Molekularstrahl soweit abgekühlt, dass ein effizienter Populationstransfer – vor allem werden Rotations-

zustände mit kleinen J -Quantenzahlen besetzt – eintritt.

3.3.1 Standard-Molekularstrahlquelle

Die in die Gasphase gebrachte Spezies gelangt stoßweise mit einem Trägergas (meist Neon oder Argon) bei einem Gasdruck von 0.5 – 5 bar in die Expansionskammer. Die kurzen Gaspulse (von wenigen 100 μs Länge) werden durch das elektromagnetische Ventil (bestehend aus Spule, Weicheisenkern, aus Teflon gefertigtem *poppet* und zwei Federn) erzeugt. Die Pulse formen Molekularstrahlpakete, die sich coaxial zum Mikrowellenfeld ausbreiten. Die Teilchendichte ρ des Molekularstrahls ist proportional zu $\cos^2 \theta / r^2$, wobei θ die Abweichung von der Strahlachse und r den Abstand von der Düsenöffnung angeben. Zu Beginn der Überschallexpansion treten Stoßwechselwirkungen auf, in deren Verlauf eine rotatorische Strahltemperatur von 2 – 4 K erreicht wird.

Um rotationsspektroskopische Untersuchungen gasförmiger Spezies oder fester bzw. flüssiger Spezies mit niedrigem Dampfdruck vorzunehmen, muss die im Folgenden beschriebene LASER-Ablations-Molekularstrahlquelle nur geringfügig angepasst werden, wie ebenfalls unten beschrieben wird.

3.3.2 LASER-Ablations-Molekularstrahlquelle

In Abbildung 3.5 und 3.6 ist der Aufbau der eingesetzten Molekularstrahlquelle, wie sie für ein LASER-Ablations-Experiment eingesetzt wird, dargestellt. Die Bauteile, die für eine LASER-Ablation notwendig sind (Nr. 1 – 12 in Abbildung 3.5 und 3.6), nehmen viel Platz ein, daher wurden sie bei der Konzeption der Quelle von Anfang an berücksichtigt. Das tragende Verbindungselement sämtlicher Teile der Quelle ist die Zentralplatte (10), die zusätzlich durch Querstreben an die aus gleitfähigem Kunststoff gefertigten Kufen (9) befestigt ist. Die Düse selbst (1) ist an einen Edelstahlblock (2) geschraubt, der von mehreren Bohrungen durchzogen ist. Zum einen verfügt er seitlich über zwei Öffnungen (je eine auf jeder Seite), durch die der LASER-Strahl ins Innere vordringen kann. Weiterhin gibt es zwei senkrecht zur Gaspulsrichtung verlaufende Gewindebohrungen, in die Gewindestangen (3) eingeführt werden können, welche Stäbe der zu ablatierenden Substanz(en) bewegen. Die Translation dieser Ablationsstäbe (3) wird durch Drehung der Gewindestangen über Federwendeln (11) erzielt, welche mit den Stepper-Motoren (8) angetrieben werden. Die letzte Bohrung des Edelstahlblocks (2) der Düsenkanal ist die sich konisch öffnende Verbindung von Pulsventil und Düse, aus der das jeweilige Gas ausströmt. Diese fünf Bohrungen treffen sich innerhalb der Edelstahlblocks (2) an einem Punkt, damit das ablatierte Material im Gasstrahl in die Expansionskammer gelangen

3 Experimentelle Methoden

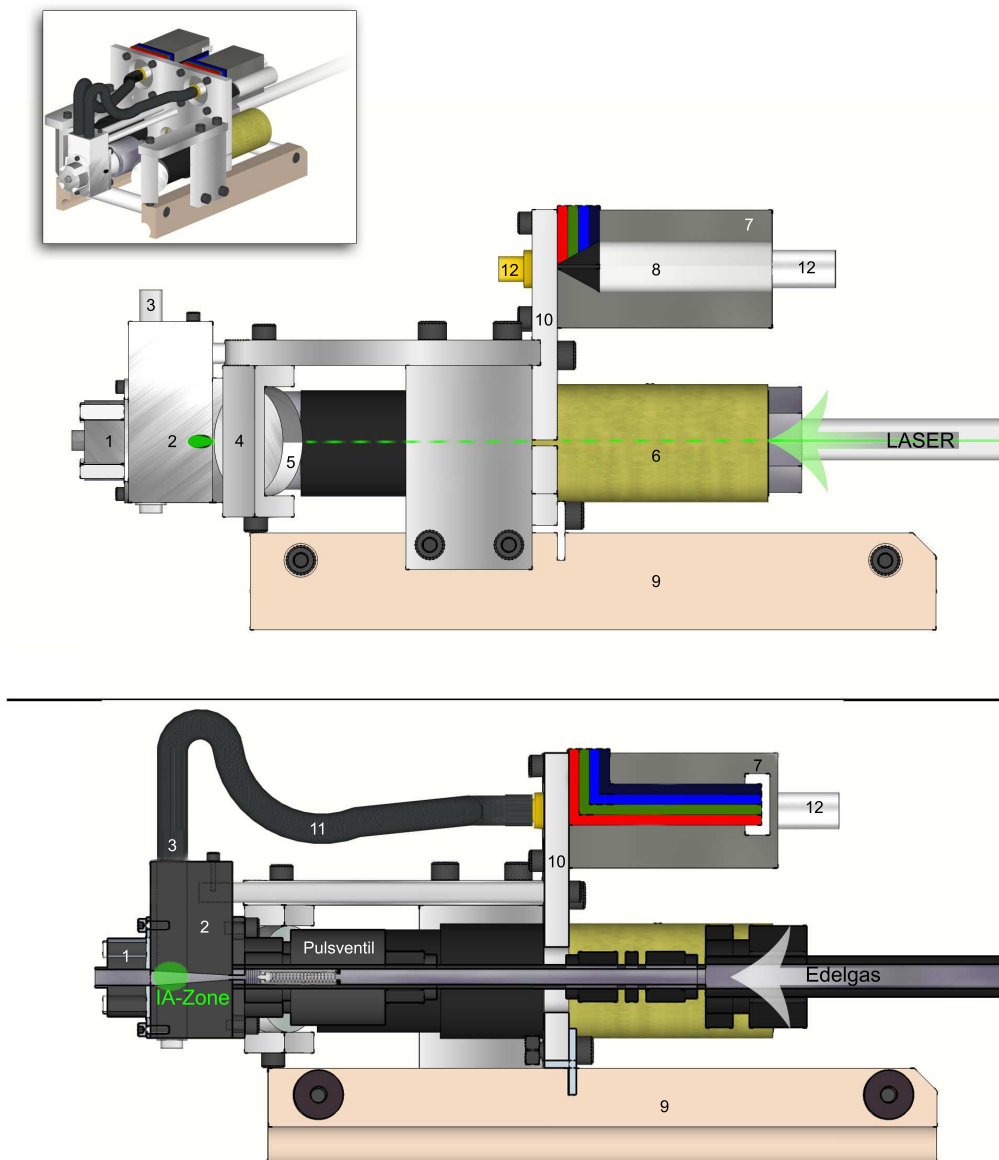


Abbildung 3.5: Seitliche und in der Mitte aufgeschnittene Darstellung der Molekularstrahlquelle (WW-Zone: Analyt-LASER-Wechselwirkungs-Zone); (1) Düsenkopf; (2) Edelstahlblock mit fünf Bohrungen; (3) Ablationsstäbe; (4) Halterung für die Spiegel; (5) Aluminiumbeschichtete Spiegel; (6) Messinghülse mit plankonkaver Linse und angeschraubtem Mikroskop-Okular; (7) Stepper-Motoren; (8) LEMO-Buchse für die Stromversorgung und Steuerung des jeweiligen Stepper-Motors; (9) Kunststoff-Kufen; (10) Edelstahl-Zentralplatte; (11) Federwendel; (12) Motorwelle.

3 Experimentelle Methoden

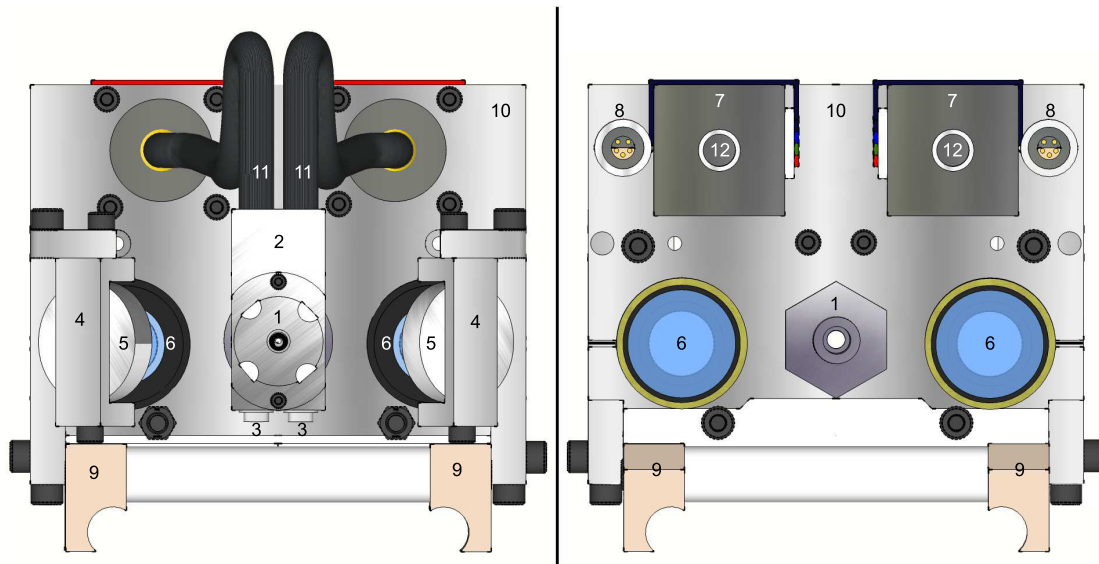


Abbildung 3.6: Vorder- und kehrseitige Darstellung der Molekularstrahlquelle; Nummerierung wie in Abbildung 3.5.

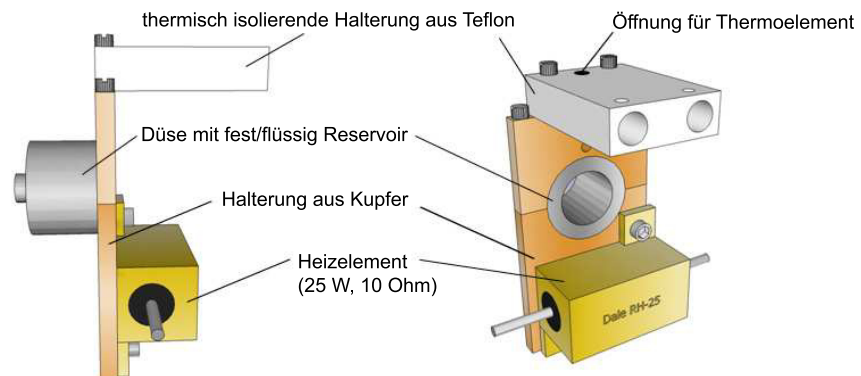


Abbildung 3.7: Seitliche und kehrseitige Ansicht des Düsen-Heiz-Systems.

3 Experimentelle Methoden

kann. Abbildung 3.5 zeigt in den ersten beiden Darstellungen den Pfad eines einfallenden LASER-Strahls. Dieser tritt zunächst durch eine in eine Messinghülse eingefasste plan-konkave Linse (6), um daraufhin mittels Mikroskop-Okular (6) nach Reflexion an einem aluminiumbeschichteten Spiegel (5) auf einen der zwei Ablationsstäbe (3) fokussiert zu werden. Dieser Vorgang kann auf beiden Seiten einer Doppelquelle durchgeführt werden, daher sind Stepper-Motoren, Spiegel, Okulare und Ablationsstäbe jeweils zweimal vorhanden.¹

Falls nun Experimente ohne LASER-Ablation durchgeführt werden sollen, so kann in dem modularen Aufbau der Edelstahlblock (2) einfach durch andere Bauelemente ersetzt werden. Für die direkte Messung fester oder flüssiger Substanzen wird der Block (2) durch eine 5 mm dicke Edelstahlplatte ersetzt. Das an der Rückseite geschraubte Verbindungsstück zu dem Pulsventil kann als Probenreservoir ausgebildet werden.

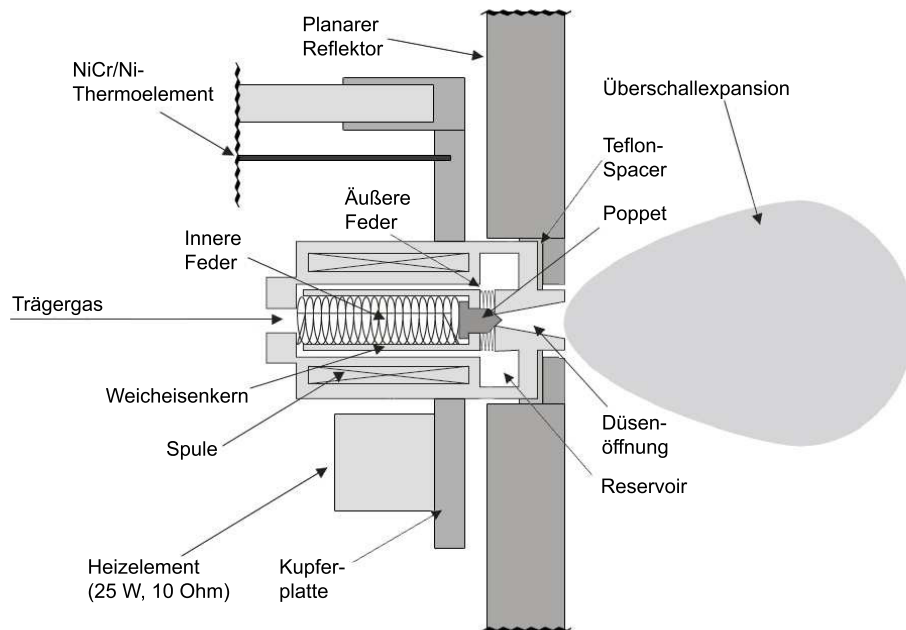


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der in den planaren Reflektor eintauchenden heizbaren Molekularstrahlquelle.

¹Die Aluminiumbeschichtung der Spiegel erweist sich als problematisch, da bei zu hohen LASER-Intensitäten die Beschichtung vom LASERstrahl abgetragen wird.

3.3.3 Heizbare Variante der Molekularstrahlquelle

Um eine Spezies in die gasförmige Phase des Molekularstrahls und somit in die Expansionskammer zu bringen, ist ein gewisser Dampfdruck vonnöten. Es erweist sich oftmals als sinnvoll, die eingesetzten festen oder flüssigen Substanzen, die zuvor in das Düsenreservoir eingefüllt wurden, zu erhitzen, um einen höheren Dampfdruck zu erzielen. Die eingesetzte Heizvorrichtung (Abbildung 3.8) wurde ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und basiert auf einen handelsüblichen 25 W-Widerstand (Dale RH-25, 10 Ω), der auf einer Kupferplatte aufgeschraubt ist, die an die Düse geklemmt wird (siehe Abbildung 3.7). Durch eine Bohrung in der Kupferplatte kann ein Thermoelement eingeführt werden, mit dem während des Experiments die Temperatur angefahren und überwacht werden kann.

Die Quelle kann in die durch das Plattenventil von der Hauptkammer abgetrennte Molekularstrahlquellkammer zurückgezogen werden (siehe Abbildung 3.3). Dort können Wartungsarbeiten wie der Austausch des *poppets* oder des Düsenkopfes durchgeführt werden ohne die Öldiffusionspumpe ausschalten und die lange Abkühlzeiten in Kauf nehmen zu müssen.

3.3.4 Hochtemperatur- / Pyrolyse-Molekularstrahlquelle

Selten weisen spektroskopisch untersuchte organische Moleküle einen Schmelzpunkt auf, der 250°C deutlich übersteigt. Anorganische Spezies, die aufgrund ihrer Ionenbindung einen sehr hohen Schmelzpunkt aufweisen, werden für rotationsspektroskopische Untersuchungen grundsätzlich mittels LASER ablatiert. Bei mehr als vier atomigen Molekülen treten jedoch Schwierigkeiten auf, die erwünschte Spezies in die Gasphase zu bekommen, da die genauen Vorgänge im LASER-Plasma wenig berechenbar sind. Unter anderem treten Fragmentierungen, Ionisierungen und weitere oftmals unerwünschte oder unvorhersehbare Effekte auf. Daher wird immer wieder der Wunsch nach weiteren Möglichkeiten geäußert, auch Stoffe mit einem hohen Schmelzpunkt bzw. mit einem sehr niedrigem Dampfdruck definiert in die Gasphase bringen zu können.

1992 publizierten Chen, Kohn und Clauberg einen Artikel [52], der eine Pyrolyse-Überschallmolekularstrahlquelle vorstellt, die die Möglichkeit eröffnet, pyrolytisch Radikale im Molekularstrahl zu erzeugen. Dabei wird die eingesetzte Edelgas-Analyt-Gasmischung von der Pulsdüse durch eine Düsenverlängerung aus Siliciumcarbid geleitet. In diesem SiC-Röhrchen kann mittels blitzartiger Temperaturerhöhung auf bis zu 1800°C eine Fragmentierung der im Gasstrom zur Verfügung stehenden Spezies hervorgerufen werden. Dadurch können instabile Spezies wie Radikale erzeugt und in einem MW-Spektrometer

3 Experimentelle Methoden

untersucht werden.

Ein Standard-Pulsdüsenventil (General Valves Series 9) lässt sich hingegen nicht jenseits von 250°C erhitzen. Das liegt zum einen daran, dass die im Inneren der Pulsdüse befindliche Spule aus einem Lackdraht gefertigt ist, der gegenüber höheren Temperaturen nicht resistent ist. Zum anderen kann das magnetische Verhalten zwischen Spule und Eisenkern durch eine stark erhöhte Temperatur beeinflusst werden; die Curie-Temperatur von Eisen liegt bei 768°C , bei Ferriten liegt sie je nach Zusammensetzung sogar deutlich unter 460°C . Die von Chen et. al. konstruierte Pyrolyse-Düse sieht eine weitestgehende Wärmeisolation der Pulsdüse durch Einsatz von Aluminiumoxid vor (siehe Abbildung 3.9).

Das Interesse diverse anorganische Verbindungen *ohne* Fragmentierung möglichst un-

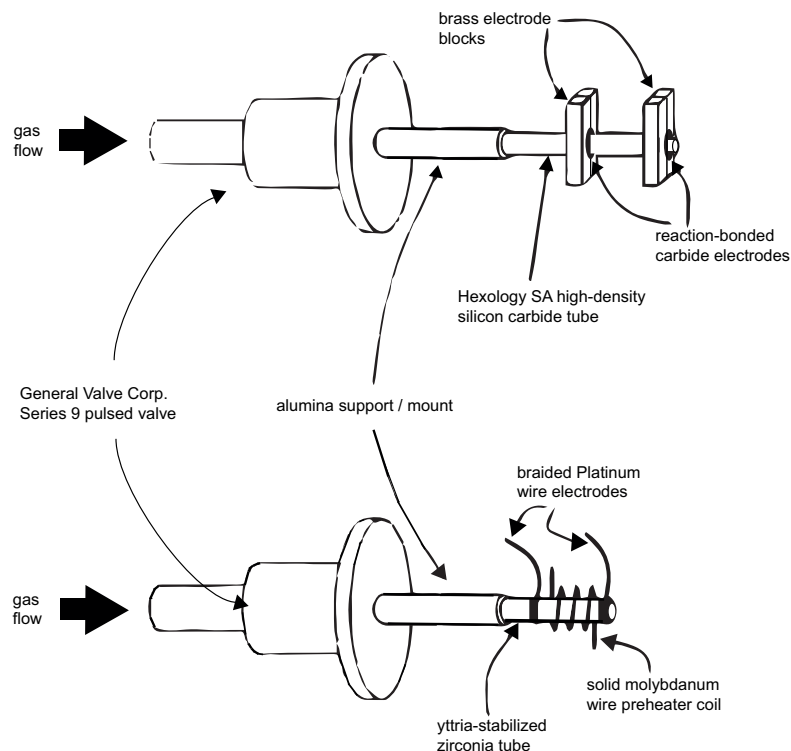


Abbildung 3.9: Grobe Darstellung der von Chen et. al. entwickelten *flash pyrolysis* Überschallmolekularstrahldüse [52].

versehrt zu untersuchen ist grundsätzlicher Natur. Es handelt es sich bei dem Vorhaben eine derartige Hochtemperatur-Molekularstrahlquelle zu entwickeln damit um eine zukunftsweisende Herausforderung. Auch in diesem Fall ist die breitbandige Apparatur von besonders hohem Nutzen, da die rotationsspezifischen Parameter anorganischer Salze

3 Experimentelle Methoden

bzw. metallhaltiger Spezies meist nur mit äußerstem Aufwand vorausberechnet werden können, sodass durch ein weites Spektrum die Suche nach unbekanntem oder nur grob berechenbaren Signalpositionen stark vereinfacht wird.

Die Grundüberlegung zur Entwicklung einer derartigen Molekularstrahlquelle basiert auf der Verlängerung der Pulsdüse durch ein hitzeresistentes Quarzglasröhrchen. Das eigens für diesen Zweck hergestellte Quarzglasröhrchen von rund 45 mm Länge verfügt über eine Kugelkammer in der Mitte, die zur Deposition der zu untersuchenden Spezies vorgesehen ist. Ein an der Pulsdüse aufgeschraubter Metallring dient zur Befestigung des Glasröhrchens und gewährleistet den verlustarmen Durchfluss des Trägergasstroms. Sobald das Glasröhrchen an die Pulsdüse angebracht ist, kann die Molekularstrahlquelle in die Expansionskammer geschoben werden; dadurch taucht das Glasröhrchen zwischen zwei an der planaren Reflektorplatte befestigten *Boralectric*[®]-Heizelemente ein (Abbildung 3.10). Um einen möglichst geringen Wärmeverlust zu gewährleisten bzw. das Aufheizen des Reflektors zu vermeiden, sind die eingesetzten Bornitrid-Heizelemente über Tantalgewindestangen an einen Keramikblock geschraubt, der wiederum an der Reflektorplatte befestigt ist. Ein die Heizelemente umschließendes Hitzeschild aus Molybdänblech verhindert den Energieverlust durch Strahlung. Das quaderförmige Hitzeschild verfügt über eine entsprechende Aussparung, um den Eintritt des Glasröhrchens zu ermöglichen.

3 Experimentelle Methoden

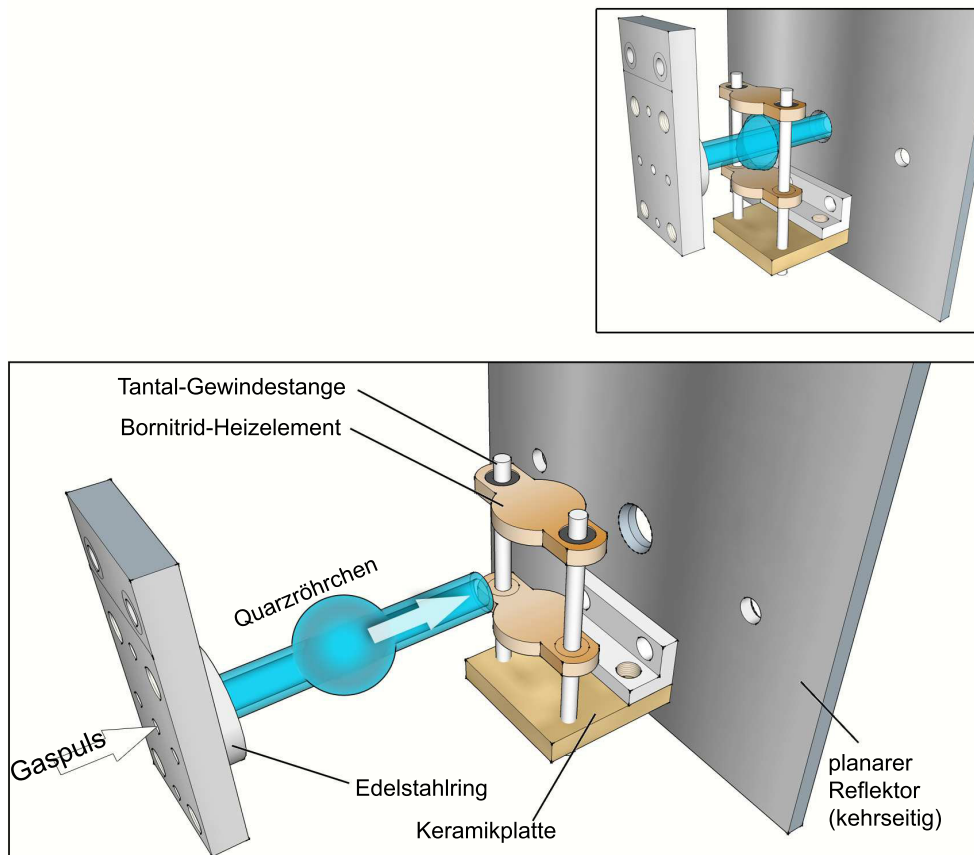


Abbildung 3.10: Hochtemperatur-Molekularstrahlquelle mit Quarzglasröhrchen und *Boralectric*[®]-Heizelementen (das Molybdän-Hitzeschild wurde zur Erhöhung der Übersichtlichkeit weggelassen). Das obere kleinere Bild zeigt die (eingeschobene) Position während eines Experiments.



Abbildung 3.11: Fotografische Aufnahme des in der Hochtemperatur-Molekularstrahlquelle eingesetzten Quarzglasröhrchens.

3 Experimentelle Methoden

Die eingesetzten *Boralectric*[®]-Heizelemente (200 W) können eine Temperatur von bis zu 1800°C erreichen und werden über eine separate Stromquelle gespeist. Die Probe innerhalb des Glasröhrchens konnte bisher problemlos auf 700°C erhitzt werden. Die Temperatur wurde durch ein ins Glasröhrchen eingeführtes Thermoelement ermittelt.

Alternative Hochtemperatur-Molekularstrahlquelle

Neben der von Chen et. al. entwickelten *flash pyrolysis* Überschallmolekularstrahldüse [52] wurde vor kurzem von Urbańczyk und Koperski eine Hochtemperatur-Molekularstrahldüse vorgestellt [53]. Diese Quelle (Abbildung 3.12) wurde für die Messung von van-der-Waals-Dimeren, die Cadmium-Atome enthalten, konzipiert. Dazu wurde Cadmium in einem direkt an der Pulsdüse befindlichen Reservoir auf ca. 630 – 730°C erhitzt und mittels Edelgas in den Molekularstrahl gebracht. Dabei konnten neben Cd₂-Dimeren auch Cadmium-Edelgas-Dimere erzeugt und gemessen werden. Durch einen Wasserkühlkreislauf wurde die Pulsdüse selbst vor Überhitzung geschützt. Das (üblicherweise aus Teflon gefertigte) *poppet* wurde aus hitzeresistentem und wenig wärmeleitfähigem Titan gefertigt. In der so dokumentierten Form lässt sich diese Molekularstrahlquelle nicht in das IMPACT-Spektrometer integrieren. Das Konzept kann jedoch auch in diesem Spektrometer Anwendung finden.

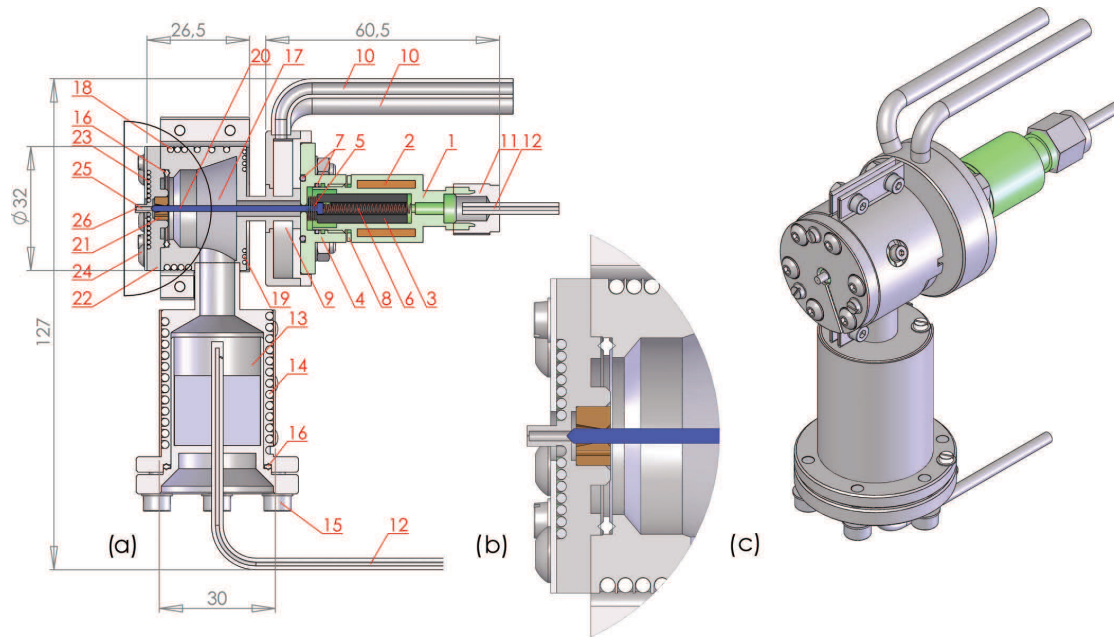


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung der von Urbańczyk und Koperski entwickelten gepulsten Hochtemperatur-Molekularstrahldüse [53]. 1 Pulsdüse; 2 Magnetspule; 3 Weicheisenkern; 4 Vakuumsflansch; 5 Äußere Feder (Stoßdämpfer); 6 Hauptfeder; 7 O-Ring; 8 Abstandsscheibe; 9 Wärmeschild; 10 Kühlwasserzuleitung und -ableitung; 11 Swagelok[®]-Verbindungsstück; 12 Edelgaszufuhr; 13 Cadmium Reservoir; 14 Reservoir-Heizelemente; 15 Reservoir-Schraube; 16 Eisen-Abstandshalter; 17 Reaktionskammer; 18 Reaktionskammer-Heizelemente; 19 Weitere Heizelemente; 20 poppet aus Titan; 21 Messing-Durchführung für das poppet; 22 Quellen-Hülse; 23 Front-Heizelemente; 24 Hülsen-Schraube; 25 Düsenkanal; 26 Pulsdüsenöffnung.

3.4 Hochfrequenzelektronik des IMPACT-Spektrometers

Abbildung 3.13 zeigt den Hochfrequenzaufbau der IMPACT-FT-MW-Apparatur als Block-Diagramm. Durch Verwendung eines I/Q-Modulationsschemas für direkte Einseitenband-Frequenzkonvertierung wird durch diesen Aufbau die In-Phase/Quadratur-Phase-Modulation durchgangserworbene Kohärenz Technik (*In-phase/quadrature-phase-Modulation Passage-Acquired-Coherence Technique*, IMPACT) eingeführt. Diese Implementation deckt durch die Verwendung von erst kürzlich verfügbaren Hochfrequenz-Komponenten einen breiten Frequenzbereich von 2 – 26.5 GHz ab. Eine Einzelmessung erfasst 1 GHz und liefert damit ein um den Faktor 1000 breiteres Spektrum als es bisher mit

3 Experimentelle Methoden

dem COBRA-FT-MW-Spektrometer erreicht wurde.

Das Funktionsprinzip der hier eingesetzten Zirp-Technik zeigt sich im Vergleich zu bisherigen FT-MW-Implementationen als recht einfach (Abbildung 3.13): Der Signalgenerator (1) erzeugt zunächst ein primäres Signal der Frequenz ν , welches mittels pin-Dioden (*single-pole-double-throw*, SPDT) Schalter (2a) entweder für die Probenpolarisation oder die Detektion verwendet wird. Für den ersten Fall der Polarisation wird der erzeugte MW Puls durch Einsatz des I/Q-Aufwärtsfrequenzwandler (5) moduliert und ein Signal der Frequenzen $\nu - \Delta \dots \nu + \Delta$ wird generiert. Das dafür benötigte Modulationssignal $\delta(t)$ wird zuvor von einem Zwei-Kanal-Arbiträrsignalgenerator (3) durch I/Q-Modulation über einen Frequenzbereich von $-\Delta \dots + \Delta = -500 \dots + 500$ MHz, das sogenannte Basisband, bereitgestellt. Dadurch wird eine breitbandige (> 1 GHz) Einseitenband-Frequenzrampe $\nu + (-\Delta \dots + \Delta)$ für eine phasen-invariant wiederholbare Anregung erzeugt. Der nachgeschaltete Leistungsverstärker (6) kompensiert Wandlungsverluste und ermöglicht hohe Anregungsleistungen, die bei kleinen Übergangsdipolmatrixelementen μ_{ab} erforderlich sind. Die Leistungskontrolle des Verstärkers (6) erfolgt über Einsatz von Richtkopplern und externen Leistungsmessern. In dem Abschluss (7) am pin-Dioden SPDT-Schalter (2b) wird das Leerlaufrauschen zwischen den Anregungspulsen terminiert. Nachdem das Anregungssignal den pin-Dioden SPDT-Schalter (2c) passiert hat, der zu diesem Zeitpunkt den Anregungspfad freigibt, wird der Polarisationspuls über die Hornantenne (9) in Kombination mit den Parabolreflektoren (10a+b) auf den planaren Reflektor (11) fokussiert, in dem die Pulsdüse eingesetzt ist. Dadurch wird die größtmögliche Effizienz zur molekularen Polarisation bei gegebener Quellleistung erreicht. Die molekulare Antwort im Frequenzbereich $\nu - \Delta \dots \nu + \Delta$ wird dann von derselben Antennen/Reflektor-Kombination detektiert und durchläuft den pin-Dioden SPDT-Schalter (2c), der diesmal den Empfangssignalfad freigibt. Dieser Schalter stellt nicht nur die Weichen für die beiden Pfade, sondern dient auch zum Schutz der empfindlichen MW Elektronik vor schädlichen Leistungsspitzen der Frequenzrampeanregung.

Unmittelbar nach der Detektion wird das molekulare Signal mit einem extrem rauscharmen Empfangsverstärker (*low noise amplifier* (LNA)) (12) verstärkt. Die Wahl der Verstärkung wurde so getroffen, dass die Einfügedämpfung der nachfolgenden Signalprozessierungsstufen nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf das S/N-Verhältnis hat und es nicht zur Leistungssättigung durch eine überhöhte Verstärkung kommt. Letzteres würde den Dynamikbereich des Spektrometers einschränken. Nun wird die breitbandige molekulare Antwort nach einer weiteren Verstärkerstufe (13) im Einseitenband-Modulator (14) als I/Q-Signal in das Basisband zurückkonvertiert. Jeder gewünschte Bereich des Spektrums zwischen 2 – 26.5 GHz kann durch Einstellen der Primärfre-

3 Experimentelle Methoden

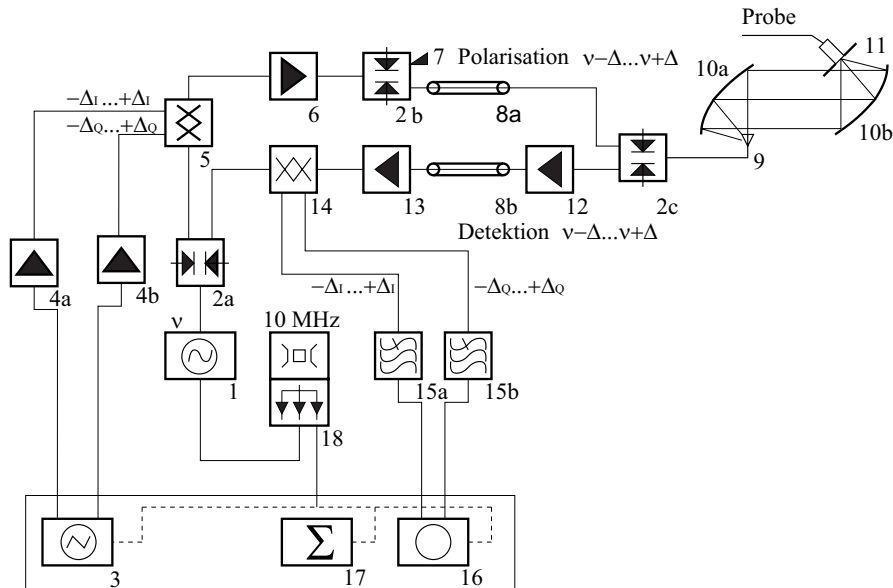


Abbildung 3.13: Aufbau der Hochfrequenzelektronik im IMPACT-FT-MW-Spektrometer: (1) MW Signalgenerator, Agilent E8257D, 2 – 40 GHz, 9 dBm Ausgangsleistung; (2) MW pin-Dioden-SPDT-Schalter, Sierra Microwave Technology SFD0526-001S, 0.5 – 26 GHz, 50 dB Isolation, 3 dB Einfügedämpfung; (3) RF Arbiträr-Signalgenerator, Agilent technologies N6030A, 2x1.25 Gs/s Abtastrate, 15 bit Auflösung; (4) RF DC-gekoppelte Verstärker, FAST TA2400, DC–2.4 GHz; (5) MW I/Q-Aufwärtsfrequenzwandler, Miteq SM0226LC1MDQ, 2 – 26 GHz, 15 dB Trägerunterdrückung, 12 dB Einfügedämpfung; (6) MW 1 W Hochleistungsverstärker, Agilent 83020A, 2 – 26.5 GHz, 30 dB Verstärkung, 30 dBm Ausgangsleistung; (7) MW Abschluss, Aeroflex TS260M, DC-26 GHz; (8) MW flexibles Koaxialkabel, United Microwave Products Microflex 150, DC-26.5 GHz; (9) MW Hornantenne, Satimo SH2000, 2 – 32 GHz, 20 dBi Verstärkung; (10) Parabolreflektor, Satimo Reflektor mit Interface für SH2000, 2 – 32 GHz; (11) Planarer Reflektor mit elektromagnetischem Ventil, General Valve series 9; (12) MW rauscharmer Empfangsverstärker, Miteq JS4-02002600-28-5P, 2 – 26 GHz, 2.8 dB Rauschzahl, 30 dB Verstärkung, 5 dBm Ausgangsleistung; (13) MW rauscharmer Empfangsverstärker, Miteq JS4-02002600-30-10P, 2 – 26 GHz, 3.0 dB Rauschzahl, 30 dB Verstärkung, 10 dBm Ausgangsleistung; (14) MW I/Q-Abwärtsfrequenzwandler, Miteq IRM0226LC1Q, 2 – 26 GHz, 18 dB Bildunterdrückung, 14.5 dB Einfügedämpfung; (15) RF Tiefpassfilter, Reactel 10L3-495-S11, DC-495 MHz, 2 dB Einfügedämpfung; (16) RF Digitalisierer, Agilent U1061A-002, 2x1 GS/s Echtzeit-Abtastung; (17) PXIe-basierte Experimentkontrolle, Datenaufnahme und -analysesystem, National Instruments e1065/6602/6221/e8106; (18) GPS-stabiler (Hewlett Packard 58533A) 10 MHz Rubidium-Frequenzstandard, Stanford Research Systems FS725, 10^{-12} Frequenzgenauigkeit.

3 Experimentelle Methoden

quenz ν in das Basisband projiziert werden. Durch die Frequenzwandlung aus dem und wieder in das Basisband zurück in jeweils einem Schritt werden die destruktiven Phasenfluktuationen (*phase-jitter*) minimiert. Die nachfolgenden Tiefpassfilter (15a+b) schneiden Signale jenseits der Nyquist-Frequenzgrenze entsprechend dem Faltungstheorem ab. Daraufhin erfolgt die A/D-Wandlung im Transientenrekorder (16) als Zwei-Kanal Quadratur-Detektion. Schließlich erhält man die spektrale Zusammensetzung der transienten Emission nach komplexer FT, welche im PXIe Experimentierkontrolle-, Datenaufnahme- Analysesystem (17) implementiert ist. Sowohl das IMPACT-, als auch das COBRA-FT-MW Spektrometer bedienen sich eines gemeinsamen Frequenzstandard (18), wodurch die phasenstabile Wiederholung individueller Experimente und damit die Erhöhung des S/N-Verhältnisses durch deren Addition ermöglicht wird.

3.4.1 MW Signalgenerator

Der in der IMPACT-FT-MW-Apparatur verwendete MW Signalgenerator (Agilent E82-67D PSG *vector signal generator*) verfügt über einen Frequenzbereich von 250 kHz bis 44 GHz und weist eine Auflösung von 0.001 Hz im CW (Dauerstrich, *continuous wave*) Modus und 0.01 Hz in allen anderen Modi auf. Seine Ausgangsleistung beträgt 10 dBm. Allgemein lässt sich ein derartiger MW Synthesizer als ein Oszillator beschreiben, der mindestens eine aktive Komponente besitzt (z. B. Halbleiterelemente). Sobald eine Spannung angelegt wird, entsteht in der aktiven Komponente ein Rauschen, das anschließend verstärkt wird. Nach Zurückführen des Rauschens durch frequenzselektive Stromkreise und wiederholte Verstärkung wird ein Gleichgewichtszustand erreicht; dabei entspricht das Zurückführen einer Oszillation, die regelmäßig durchgeführt wird. Die Frequenz der Oszillation wird durch äußere Komponenten wie z. B. Spulen und Kondensatoren aufrechtgehalten.

3.4.2 MW pin-Dioden SPDT-Schalter

Die eingesetzten pin-Dioden Schalter haben die nötige Eigenschaft sehr kurze Schaltzeiten aufzuweisen - die Schaltzeiten sind von der Länge der eigenleitenden i-Zone (*intrinsic zone*) zwischen p- und n-Zone abhängig. Für kurze Schaltzeiten beträgt die Länge der i-Zone zwischen 0.5 und 1 μm . Weiterhin weisen derartige Schalter geringe Oberwellenwerte, eine kleine Einfügedämpfung (*insertion loss*) und Verschleißarmut auf. Die hier eingesetzten pin-Dioden SPDT-Schalter (Sierra Microwave Technology SFD0526-001S, 0.5 – 26 GHz) besitzen eine Isolation von 50 dB und eine Einfügedämpfung von 3 dB.

3.4.3 RF Arbiträr-Signalgenerator

Der im Hochfrequenzaufbau eingesetzte RF Arbiträr-Signalgenerator (Agilent Technologies N6030A, *arbitrary waveform generator*) verfügt über eine maximale Wandlerrate von $2 \times 1.25 \text{ Gs/s}$ und eine Auflösung von 15 bit. Ferner erzeugt dieses Gerät Signale von 500 MHz Bandbreite mit einem störungsfreien dynamischen Bereich (*spurious free dynamic range* (SFDR)) von $\leq -65 \text{ dBc}$ für jeden der zwei verfügbaren Kanäle.

Die Vorteile sind zunächst die Möglichkeit die Frequenz des Signals im sub-Hertz-Bereich justieren (hohe Auflösung), wie auch die Phase einfach programmieren zu können. Der Aufbau des Gerätes ist relativ einfach (die Zahl der Teile ist gering), es tritt keine Beeinträchtigung aufgrund von Temperaturschwankungen auf, die einzelnen Teile sind alterungsbeständig (so lange der Frequenzstandard ein stabiles Signal liefert) und schließlich lässt sich ein Arbiträr-Signalgenerator problemlos in den Hochfrequenzaufbau einfügen. Es können Schwierigkeiten z.B. bei der Einstellung der Amplitude auftreten, da diese durch einen internen variablen Verstärker nur wenig veränderbar ist, sodass im Falle sehr kleiner Amplituden auch die effektive Bitzahl zur Signalerzeugung vermindert werden muss. Außerdem können Artefakte beim Erzeugen einer Sinusfunktion auftreten, da diese diskret-digital und nicht analog erfolgt. Diese Komplikationen können durch eine geeignete Wahl der Implementation minimiert werden.

Im Allgemeinen arbeiten derartige Signalgeneratoren nach dem Prinzip der direkten digitalen Synthese (*direct digital synthesis* (DDS)). Im einfachsten Fall basiert die Implementation hierfür auf einem Hochpräzisions-Frequenzstandard (Rubidium-Frequenzstandard), einem Adressgenerator, einem programmierbaren Lese-Halbleiterspeicher (*programmable read only memory* (PROM)) und einem Analog-Digital-Wandler (*digital-to-analog converter* (DAC)) [54]. Die gewünschte Signalform wird in dem PROM abgelegt, dessen Speicherstellen durch den in der Frequenz variablen Adressgenerator (Adresszähler) zyklisch abgerufen werden. Der DAC gefolgt von einem Ausgangsverstärker und einem Tiefpassfilter erzeugt aus den Zahlenwerten das Ausgangssignal. Die Steuerung aller Funktionen erfolgt über einen zentralen Mikroprozessor (*synchronization and memory core* (SMC)). Der beschriebene Aufbau ist in Abbildung 3.14 grob dargestellt.

Direkte Digitale Synthese

Die DDS geht von zwei fundamentalen Konzepten aus [55]:

- 1.) Erzeugung einer beliebigen periodischen Wellenform aus einer periodischen Sägezahnfunktion und

3 Experimentelle Methoden

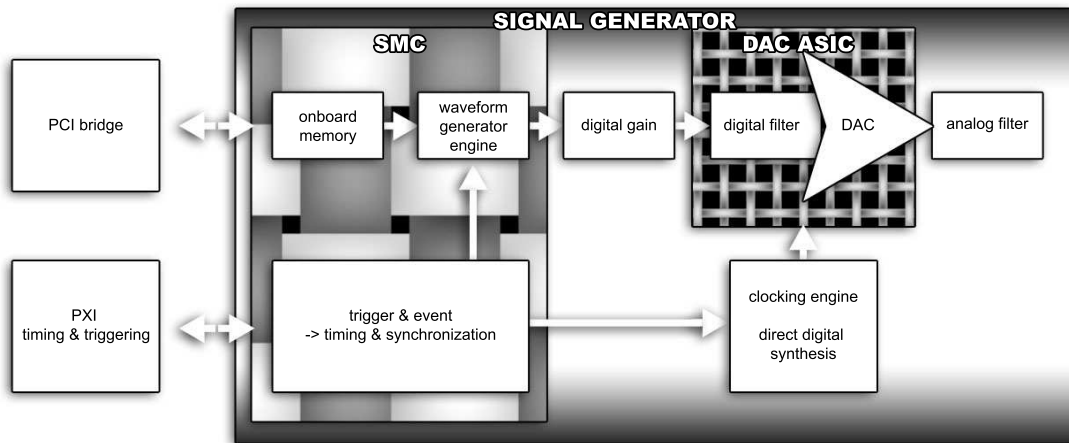


Abbildung 3.14: Allgemeiner Aufbau eines Arbiträr-Signalgenerators; SMC = Synchronization and Memory Core; DAC = Digital-to-Analog Converter; ASIC = Application-Specific Integrated Circuit; der Ausgang des Gerätes befindet sich am analogen Filter.

2.) Erzeugung einer digitalen Rampe.

Eine Sägezahnfunktion $R(t)$ variiert linear zwischen 0 und 1 mit der Periode T (Abbildung 3.15). Um 1.) aus einer derartigen Sägezahnfunktion eine beliebige periodische Funktion $f(\xi)$ der Periode T , die im Intervall $0 \leq \xi < 1$ definiert ist, zu erhalten, muss der Wert $R(t)$ zu jeder Zeit t durch den Wert $f(t/T - \text{int}(t/T))$ ersetzt werden. Dabei steht int für den ganzzahligen Wert (*integer*) von (t/T) und $t/T - \text{int}(t/T)$ ist eine Zahl im Intervall $[0, 1]$.

Beispielsweise kann $f(\xi)$ eine Sinusfunktion $\sin(2\pi\xi)$ sein mit $0 \leq \xi < 1$. Um diese aus

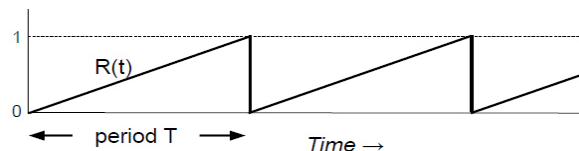


Abbildung 3.15: Sägezahnfunktion (periodische Rampenfunktion) mit der Periode T [55]

der Rampenfunktion $R(t)$ zu erzeugen, ist folgende Vorgehensweise sinnvoll:

- Es wird eine beliebige Zeit $t_u \geq 0$ ausgewählt.
- Es wird $\xi_u = t_u/T$ berechnet. Das Ergebnis wird eine reelle Zahl sein; davon wird der ganzzahlige Teil entfernt. Übrig bleibt ein Dezimalwert zwischen 0 und 1.
- Der Wert $R(t_u)$ wird durch den Wert $\sin(2\pi\xi_u)$ ersetzt.
- Diese Schritte werden für alle übrigen Zeiten wiederholt.

3 Experimentelle Methoden

Um nun 2.) eine digitale Rampe (Abbildung 3.16) zu erzeugen, wird $R(t)$ durch $r(t)$ ersetzt. Dazu wird die Schrittweite eines Adresszählers um den Wert δ hochgezählt. Be-

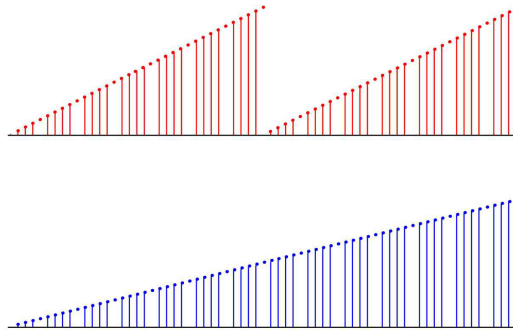


Abbildung 3.16: Digitale Rampenfunktionen. Die obere Funktion besitzt die halbe Periode der unteren Funktion. Beide Funktionen wurden mit der gleichen digitalen Abtastrate erzeugt [55].

stehend aus N Bits zählt der Adresszähler von 0 bis $2^N - 1$ hoch und wird anschließend wieder auf 0 gesetzt. Anstatt den Zähler bei jedem Schritt um 1 zu erhöhen, wird er um δ , wobei $1 \leq \delta \leq 2^N$ ist, erhöht. Sobald ein periodisches Taktsignal (in diesem Fall der Frequenzstandard) an den Adresszähler gekoppelt wird, wird eine digitale Rampe erhalten. In Abbildung 3.17 stellt jeder abgebildete Punkt einen Zählwert dar; der Adresszähler beginnt bei dem Wert 0 (Vektor mit durchgezogener Linie) und wird jeweils um den Wert δ erhöht. Graphisch kann dies durch die Bewegung des gestrichelten Vektors in Abbildung 3.17 verdeutlicht werden. Der aktuelle Wert des Zählers kann an diesem abgelesen werden (in der Abbildung liegt der Wert bei ca. 60°). Wenn nun dieser Vektor z.B. um 60° mit jedem Taktsignal gegen den Uhrzeigersinn rotiert, so werden folgende Werte erhalten: 0, $60/360$, $120/360$, $180/360$, $240/360$, $300/360$, $360/360$ (entspricht wieder 0),... Diese Werte sind umgerechnet in Dezimalzahlen: 0, 0.17, 0.33, 0.50, 0.67, 0.83, 0... Sobald diese Werte aufgetragen werden, wird die gewünschte digitale Sägezahnfunktion erhalten (Abbildung 3.16), woraus schließlich eine beliebige Funktion $f(\xi)$ erzeugt werden kann.

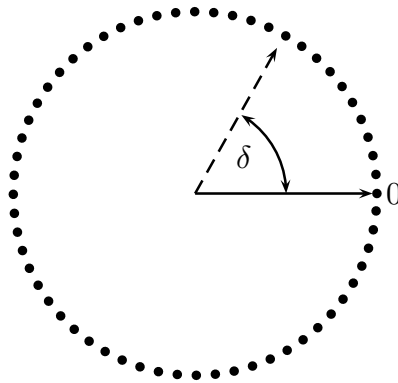


Abbildung 3.17: Adressgenerator (Adresszähler) zur Erzeugung einer digitalen Rampe.

3.4.4 I/Q-Modulator/Demodulator

Die hier eingesetzten passiven I/Q-Auf- und Abwärtsfrequenzwandler (Miteq SM0226LC-1MDQ bzw. Miteq IRM0226LC1Q) verfügen über eine Bandbreite von 2 – 26 GHz und eine Einfügedämpfung von 12 dB bzw. 14.5 dB. Im Hochfrequenzaufbau bewirken sie eine Kombination aus Amplituden- und Phasenmodulation, welche unter dem Begriff der *Quadraturamplitudenmodulation* bekannt ist [56, 57].

Quadraturamplitudenmodulation

Grundsätzlich existieren drei verschiedene Möglichkeiten die Eigenschaften eines periodischen (zeitkontinuierlichen) Signals durch ein anderes Signal zu modulieren ([58]):

- I Die Amplituden-Modulation bewirkt ausschließlich die Veränderung der Amplitude eines (hochfrequenten) Trägersignals. Frequenz und Phase bleiben erhalten.

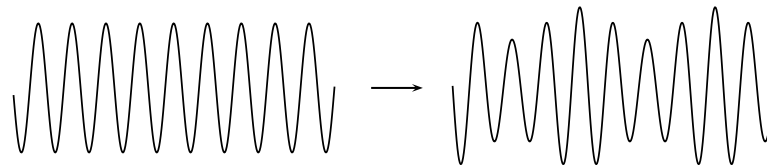


Abbildung 3.18: Amplituden-Modulation

3 Experimentelle Methoden

II Die Frequenz-Modulation verändert die Sendefrequenz des Signals um einen kleinen Betrag. Die Amplitude bleibt hierbei unverändert.

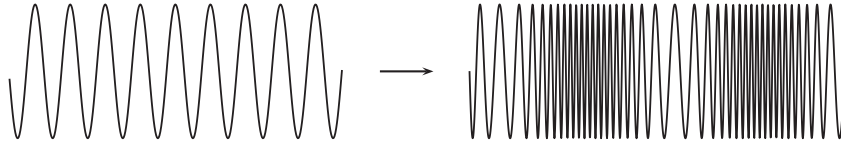


Abbildung 3.19: Frequenz-Modulation

III Die Phasen-Modulation zählt genau wie die Frequenz-Modulation zu dem Verfahren der Winkelmodulation. Wie es der Bezeichnung zu entnehmen ist, wird bei diesem Verfahren die Phase des Signals verändert, während Amplitude und Frequenz unverändert bleiben.

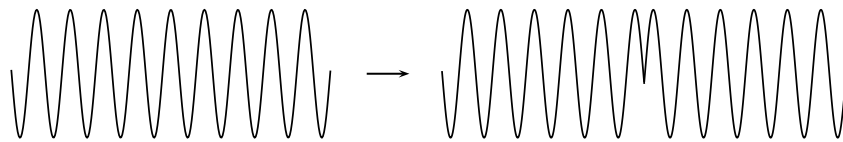


Abbildung 3.20: Phasen-Modulation

Die ersten beiden in der Vergangenheit analog erzeugten Modulationsarten I und II sind störanfällig und werden mittlerweile von digitalen Verfahren abgelöst, wozu auch III gehört. Neben höherer Störfestigkeit (d. h. verbesserte Übertragungsqualität) bieten digitale Modulationsverfahren auch weitere Vorteile wie erhöhte Bandbreiteneffizienz, preisgünstige Herstellung und die Möglichkeit der Verschlüsselung des Signals. Das einfachste digitale Verfahren ist das lineare Modulationsverfahren, bei dem ein linearer Zusammenhang zwischen dem modulierten Datensignal und dem Ausgangssignal besteht. Dieses lineare Verfahren lässt sich durch die Quadraturamplitudenmodulation realisieren.

Dabei wird ein komplexes Signal in zwei reelle Signale zerlegt: Das eine Basisbandsignal wird als Inphase (*in-phase component*, kurz I) bezeichnet und ist $\cos(\omega t)$ proportional. Das andere Signal wird als Quadratur (*quadrature component*, kurz Q) bezeichnet und ist $-\sin(\omega t)$ proportional. Dass die beiden Kanäle des Modulators in Quadratur (also orthogonal) zueinander stehen, ist wesentlich für die Demodulation im Empfänger;

3 Experimentelle Methoden

die Datenströme können in I- und Q-Kanal getrennt werden. Die zwei Basisbandsignale werden getrennt aufmoduliert und anschließend addiert, um das gewünschte Ausgangssignal zu erhalten. Ein Blockschaltbild des in der IMPACT-Apparatur eingesetzten I/Q-Aufwärtsfrequenzwandlers ist in Abbildung 3.21 dargestellt. Hierbei wird eine Fre-

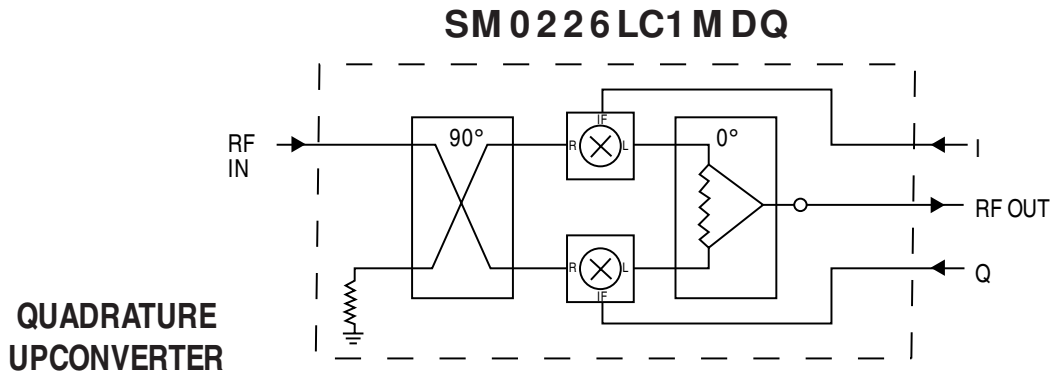


Abbildung 3.21: Blockschaltbild des I/Q-Modulator Miteq SM0226LC1MDQ 3.21.

quenz von ± 500 MHz als I/Q-Signal in den Modulator gesendet, was zur Erzeugung einer Frequenzrampe von 1 GHz Breite führt. Die Breitbandigkeit der Methode in der hochfrequenten Mikrowellenregion wird also erst durch den Einsatz eines Modulators ermöglicht. In den Eingang *RF IN* wird das Signal des Mikrowellensignalgenerators, welches als Zentralfrequenz fungiert, geschickt.

3.5 Vergleich zu dem *broadband chirped pulse Fourier transform microwave spectrometer*

Die erste Implementation für ein breitbandiges *chirped pulse Fourier transform microwave (CP-FT-MW)-spectrometer* wurde 2006 von Brooks H. Pate vorgestellt [59, 60]. Damit kann durch mehrere Multiplikations- und Subtraktionsschritte ein frequenzmodulierter Puls mit einer spektralen Breite von 11 GHz erreicht werden. Dieser erstaunlichen Frequenzbreite stehen allerdings mehrere Nachteile gegenüber, welche in dem IMPACT-Spektrometer systematisch umgangen werden. Um einen genauen Vergleich der beiden Spektrometer vornehmen zu können, wird im Folgenden die Hochfrequenzelektronik des *CP-FT-MW-Spektrometers* im Detail vorgestellt.

3.5.1 Hochfrequenzelektronik des *CP-FT-MW-Spektrometers*

Abbildung 3.22 zeigt das detaillierte Blockschaltbild des *CP-FT-MW-Spektrometers*. Zunächst wird per Arbiträr-Signalgenerator (V) eine Frequenzrampe $0 \dots \Delta/8$ (Zirp) von 162.5 – 1537.5 MHz erzeugt, die in dem Mischer (IVa) mit dem gefilterten Signal ν des MW Signalgenerator (I) kombiniert wird. Nach Passieren des Bandpassfilters (IIb) wird das resultierende Signal $\nu - (0 \dots \Delta/8)$ in dem Verstärker (VII) verstärkt. Durch das Vierfachen des Signals in dem Frequenzvierfacher (VIII) wird das Signal $4\nu - (0 \dots \Delta/2)$ erhalten. Dieses wird in dem MW Mischer (IVb) mit dem durch (X) zuvor verdoppelten Signal ν , also nun mit 2ν abgemischt und dem Verstärker (VIIb) zugeführt. Nach anschließendem Durchgang durch einen weiteren Frequenzverdoppler (X) wird das erzeugte Signal $4\nu - (0 \dots \Delta)$ erneut mit 2ν in (IVc) abgemischt. Nach Bandpassfilterung (IIc) wird der resultierende Polarisationspuls $2\nu - (0 \dots \Delta)$ mittels Festkörper-Verstärker (VIIc) verstärkt, ggf. durch den programmierbaren Abschwächer (XI) gedämpft und anschließend durch den TWT-Leistungsverstärker (XII) maximiert. Das auf diese Weise erzeugte Signal $2\nu - (0 \dots \Delta)$ wird durch die Hornantenne (XIIIa) in die Vakuumkammer eingestrahlt und wechselwirkt mit dem Molekularstrahl, der senkrecht zu den Hornantennen in die Vakuumkammer gepulst wird. Die molekulare Antwort wird von der zweiten Hornantenne (XIIIb) detektiert, durch den LNA (XV) verstärkt und mit einem vom Signalgenerator (XVI) zusätzlich erzeugtem Signal ω heruntergemischt. Dadurch erhaltene Signale im Bereich $(2\nu - \omega) - ((0 \dots \Delta) \cdot 8 \cdot 162.5 \text{ MHz}) \dots (2\nu - \omega) - ((0 \dots \Delta) \cdot 8 \cdot 1537.5 \text{ MHz})$ werden erfasst und fouriertransformiert.

Im Gesamtkontext lässt sich sagen, dass das hier betrachtete Spektrometer über eine enorme Breitbandigkeit innerhalb eines einzigen Pulses bzw. Experiments verfügt. Viele

3 Experimentelle Methoden

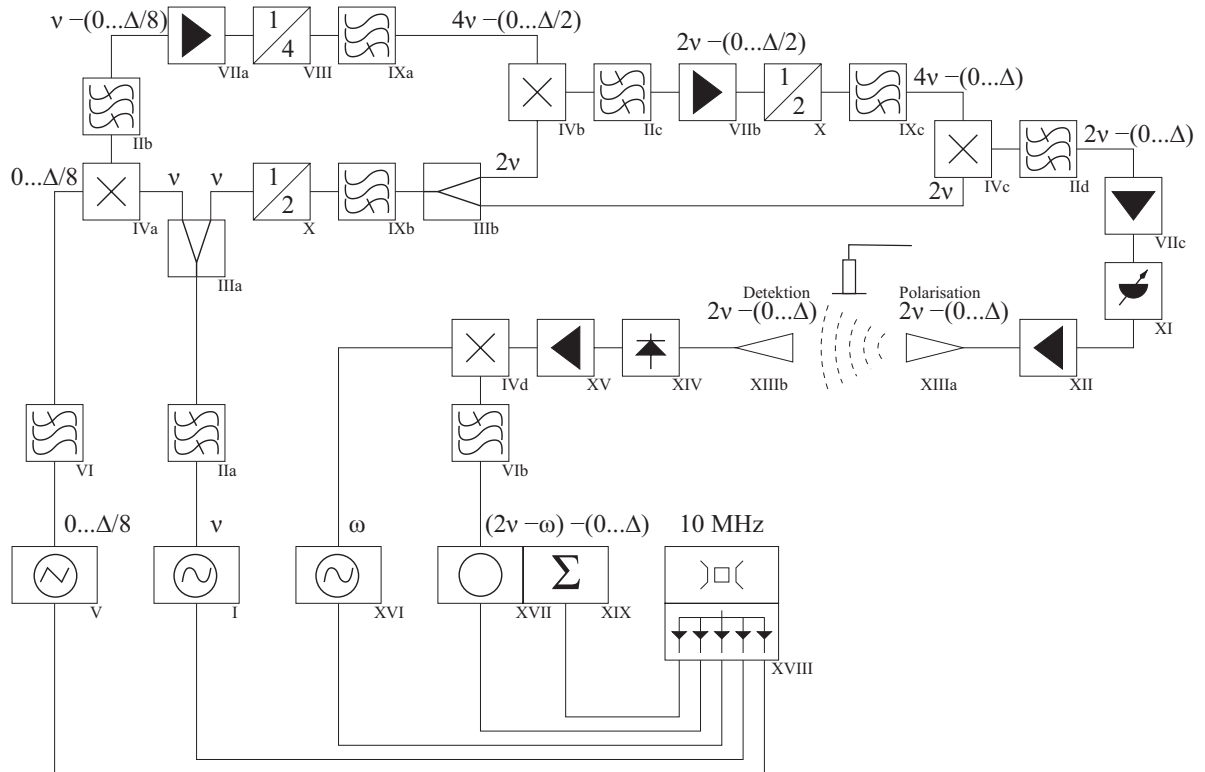


Abbildung 3.22: Blockschaltbild des *CP-FT-MW-spectrometer* [59, 60]

(I) MW Signalgenerator, Miteq PLDRO-010-09900-15P, 9.9 GHz, 13 dB Ausgangsleistung; (II) MW Bandpassfilter, Lorch 3CF799001200S, 9.9 GHz Zentralfrequenz; (III) Leistungsteiler, Narda 4326.2 Wilkinson, 6 – 18 GHz; (IV) MW Mischer, Miteq NM0412LW2, 4 – 12 GHz; (V) RF Arbiträr-Signalgenerator, Tektronix AWG710B, 4.2 Gs/s Austastung, 8 bit Auflösung; (VI) MW Tiefpassfilter, Mini Circuits VLF-1700, 1.7 GHz; (VII) MW Verstärker, Phase One SC12-2515, 6 – 12 GHz; (VIII) MW Frequenzvervierfacher, Phase One SX40-420, 6.5 – 10 GHz; (IX) MW Hochpassfilter, Microwave Circuits H26G4061, 26 GHz; (X) MW Frequenzverdoppler, Phase One SX26-223, 9 – 13.25 GHz; (XI) MW Leistungsabschwächer, Agilent 11713A, 0 – 81 dB; (XII) MW Wanderwellen-Röhrenverstärker, Amplifier Research 200T8G18A oder Amplifier Research 1000TP8G18, 300 W oder 2 kW; (XIII) MW Horn-Antenne; (XIV) MW Leistungslimitierer; (XV) MW rauscharmer Empfangsverstärker, Miteq AMF-5F-0800-1800-14-10P, 8 – 18 GHz; (XVI) MW Signalgenerator, Microwave Dynamics PLO-2000-18.99, 18.99 GHz; (XVII) Digitaloszilloskop, Tektronix TDS6124C, 12 GHz, 40 Gs/s; (XVIII) GPS-stabilisierter (Hewlett Packard 58533A) 10 MHz Rubidium-Frequenzstandard, Stanford Research Systems FS725, 10^{-12} Frequenzgenauigkeit; (XIX) Steuerungs-, Datenerfassungs- & Auswertesystem.

der damit bereits publizierten Artikel, z. B. [59, 61, 62, 63], überzeugen von der Anwendungstauglichkeit der Apparatur. Beim ersten Blick auf das Blockschaltbild 3.22 wird allerdings deutlich, dass die Anzahl der Hochfrequenzkomponenten des CP-FT-MW-Spektrometers erheblich größer als diejenige in der FT-MW-IMPACT-Implementation ist. Dieser konzeptionelle Nachteil bringt neben dem finanziellen und apparativem Aufwand auch im Hinblick auf die Signalqualitätsminderung durch die Nichtlinearität der einzelnen Komponenten eine Beeinträchtigung mit sich. Zusätzlich wird der nutzbare Frequenzbereich durch die Wahl der Komponenten prinzipbedingt auf 7.5 – 18.5 GHz beschränkt (im Vergleich liegt der Frequenzbereich des IMPACT-Spektrometers bei 2 – 26.5 GHz) und das Verfahren ist durch Einsatz von sieben analogen Frequenzumsetzungen anfälliger für Phasenjitter. Die Verwendung des für diesen Hochfrequenzaufbau unverzichtbaren Wanderwellen-Röhrenverstärkers (*traveling-wave tube amplifier* (TW-TA)) ist neben der Beschränkung des Frequenzbereichs auch von der Handhabung problematisch und auf längere Sicht nicht so zuverlässig und wartungsfrei wie der in dem IMPACT-Spektrometer verwendete Festkörper-Verstärker (*solid-state amplifier*, Abbildung 3.13 (6)). Ein zentraler Nachteil liegt auch in der deutlich größeren Linienbreite (HWHM \cong 80 kHz) im Vergleich zu dem FT-MW-IMPACT-Spektrometer (HWHM \cong 6 kHz), was mit einer Erniedrigung des Ausflösevermögens einhergeht. Dieser Schwachpunkt ist hauptsächlich auf den senkrecht anstelle koaxial zur Feldausbreitung des Anregungspuls expandierenden Molekularstrahl zurückzuführen. Durch diese Anordnung wird die Interaktionszeit von Mikrowellenpuls und Molekularstrahl stark verkürzt, was zu einem schneller abklingenden FID führt.

3.6 Zusammenfassung und Ausblick

3.6.1 Das IMPACT-FT-MW-Spektrometer

Die mit dem IMPACT-FT-MW-Spektrometer aufgenommenen und in dieser Arbeit dargestellten Rotationsspektren zeigen eindrucksvoll, welches Potential die neue Messapparatur mit sich bringt. Sowohl bei der konformativen Suche, bei der Generierung eines schnellen Übersichtsspektrums ohne oder nur mit einer sehr groben Vorausrechnung, als auch bei der Messung von Isotopen oder im Molekularstrahl bisher noch unbekannter Spezies erweist sich das Spektrometer als sehr hilfreich.

Zukünftige Optimierung der Hochfrequenzbauteile wie z. B. der Einsatz eines geeigneteren Verstärkers mit einer höheren Leistung (>1 W), aber dennoch mit der gleichen Breitbandigkeit wie der aktuell eingesetzte (2 – 26.5 GHz, siehe Abbildung 3.13, Nr. 6), wird mit erheblich erhöhter Signalstärke das Signal-zu-Rausch-Verhältnis deutlich verbessern.

Somit könnten auch molekulare Spezies mit geringerer Signalintensität wie seltene Isotope und Moleküle mit kleinem Dipolmoment schneller (geringere Zahl der Molekularstrahlpulse) und damit auch bei noch geringerem Substanzverbrauch (ohnehin schon sehr gering ist) erfasst werden. Allerdings ist bisher noch kein Verstärker verfügbar, der den gesamten Frequenzbereich 2 – 26.5 GHz abdeckt und gleichzeitig über eine höhere Leistung als 1 W verfügt. Alternativ könnte man den Frequenzbereich in zwei (oder mehr) Bereiche mit verfügbaren Verstärkern aufteilen. Mit einem geeigneten SPXT(*single-pole X-throw*)-Schaltern könnte dann der jeweilige Verstärker automatisiert gewählt werden.

3.6.2 Hochtemperatur / Pyrolyse-Molekularstrahlquelle

Erste Tests mit dieser neu konzipierten Quelle zeigen, dass eine Überschall-Gasexpansion auch bei Verlängerung des Düsenkanals mit einem Glasröhrchen samt Substanzreservoir möglich ist, welches die Untersuchung fester Substanzen mit hohem Schmelzpunkt aber niedrigen Dampfdruck ermöglichen soll. Festes 1,2-Dicyanobenzol so erfolgreich gemessen werden (siehe 7). Deutliche Nachteile sind jedoch die verminderte Signalintensität, sowie ein erhöhter Substanzverbrauch. Ein höheres Signal-zu-Rausch-Verhältnis wird zwar auch durch eine höhere Anzahl an Experimenten erzielt, jedoch erhöht sich dementsprechend der Substanz- und Zeitbedarf. Schließlich führen auch Langzeitmessungen bei sehr schwachen Signalen unterhalb des thermischen Rauschens zu keinem Ergebnis.

Viele der gewählten anorganischen Salze weisen ein Metallatom auf, welches über ein Quadrupolmoment verfügt und dadurch zu einer Aufspaltung der Signale aufgrund von Kernquadrupol-Wechselwirkung führt. Diese Aufspaltung erzeugt mehrere Signale geringerer Intensität. Jedoch sind es u. a. gerade diese Effekte, die die Untersuchung besonders interessant machen.

Eine weitere Optimierung des eingesetzten Glasröhrchens ist zweifelsohne erfolgsversprechend.

Alternativ kann versucht werden die von Urbańczyk und Koperski kürzlich entwickelte gepulste Hochtemperatur-Molekularstrahldüse [53] an das FT-MW-Experiment zu adaptieren (siehe 3.3.4).

4 Difluorphenole

4.1 Einleitung

Die Untersuchungen zur internen Dynamik gehen mit der Strukturanalyse von 2,6- und 3,5-Difluorphenol (Abbildung 2.2, 2.3) einher. In Kapitel 2.1.3 wurde bereits beschrieben, dass sich bei Vorhandensein einer zweizähligen Potentialbarriere eine Potentialfunktion mit zwei Maxima und zwei Minima ergibt (Abbildung 2.1). Nun kann z.B. durch Verwendung der MP2-Störungstheorie eine Potentialhyperfläche berechnet werden, die im speziellen Fall der Difluorphenole die plausiblen Bewegungspfade des Hydroxyl-Protons anschaulich darstellt. Dazu eignet sich unter anderem das Programm GAUSSIAN09[®]. Abbildung 4.1 zeigt die 2D-MP2 6-311++G(d,p) Potentialhyperfläche für das 2,6-Difluorphenol, wobei 6-311++G(d,p) den Basissatz angibt, der für die Berechnung verwendet wurde. Je dunkler die Farbe in dieser Grafik wird, desto häufiger ist das Proton an dieser Position aufzufinden. Am häufigsten hält es sich in den schwarzen Bereichen auf, wohingegen im roten Bereich (an der Position des Sauerstoff-Atoms) eine Lokalisierung des Protons nahezu ausgeschlossen ist. Die entsprechende Potentialhyperfläche für das 3,5-Difluorphenol ist derjenigen von 2,6-Difluorphenol aufgrund der ähnlichen elektronischen Umgebung graphisch nahezu identisch. Die deutlich abgeschwächte Wasserstoffbrücken-Wechselwirkung in 3,5-Difluorphenol führt zu einer leichten Erniedrigung der Potentialbarriere, was sich in einer etwas größeren Aufspaltung der *a*-typ-Linien widerspiegelt (siehe Tabelle 4.3). Die Gestalt der Hyperfläche entspricht der Beobachtung, dass zwei äquivalente Konfigurationen vorliegen, die eine im Spektrum beobachtbare Tunnelaufspaltung von $2\Delta E$ verursachen. Computergestützte Analysen haben bestätigt, dass die Tunnelbewegung des Hydroxy-H-Atoms, dirigiert durch eine intramolekulare Wasserstoffbrückenwechselwirkung zwischen den beiden Fluoratomen innerhalb der Benzolringebene (*a*-*b*-Ebene) stattfindet. Der Tunnelpfad kann am besten durch die Rotation um die C-O-Achse, also um die *b*-Achse, beschrieben werden.

4 Difluorphenole

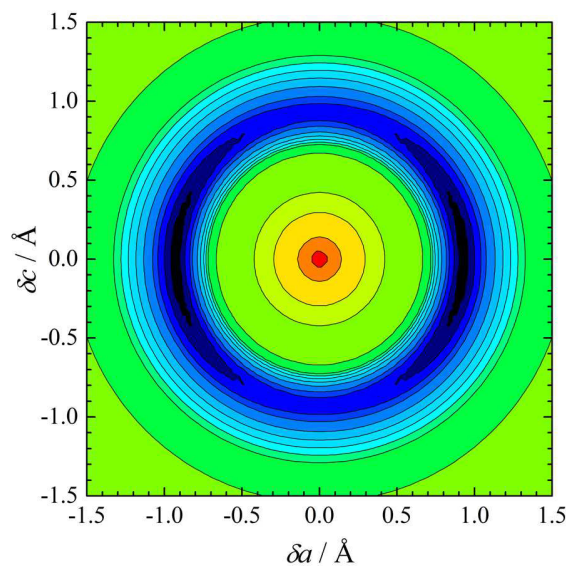


Abbildung 4.1: 2D-MP2 6-311++G(d,p) Potentialhyperfläche des 2,6-Difluorphenol; Darstellung der Verschiebung des Hydroxyl-Protons in der a-c-Ebene; der Ursprung befindet sich oberhalb des Sauerstoff-Atoms.

Um nun die absolute Tunnelbarriere zu ermitteln, wurde ein relaxierter eindimensionaler Scan entlang des C6-C1-O-H-Diederwinkels vorgenommen (siehe Abbildung 2.1). Daraus ergibt sich für 2,6-Difluorphenol eine Energiebarriere von 15.4 kJ/mol ($\hat{=} 1285.1 \text{ cm}^{-1}$) mit Maxima bei 90° bzw. bei 270° .

4.2 Experimentelle Bedingungen

Das kommerziell erworbene 2,6- und 3,5-Difluorphenol (Alfa Aesar, 98%) wurde ohne weitere Aufarbeitung direkt für das Experiment eingesetzt. Es wurde jeweils als Feststoff in das Reservoir der gepulsten Heizdüse eingefüllt, auf 50°C aufgeheizt und mittels Trägergas (Neon bzw. Argon) in die Vakuumkammer eingeleitet. Ein Gasdruck von 2 bar war notwendig, um die Überschallexpansion zu erreichen.

4.3 Rotationspektren

Abbildung 4.2 zeigt ein mit dem IMPACT-Spektrometer erfasstes Spektrum von 2,6-Difluorphenol. Zusätzlich ist das vorausgerechnete *a priori* Spektrum abgebildet, das im Vergleich zum beobachteten Spektrum deutlich verschoben ist. Die dort sichtbaren, vor-

4 Difluorphenole

ausgerechneten Übergänge sind aufgrund der deutlichen Musterübereinstimmung immer noch hervorragend geeignet, den gemessenen Signalen die richtigen Quantenzahlen zuzuordnen.

In Übereinstimmung mit den theoretisch errechneten Dipolmomenten $\mu_a = 1.35 \text{ D}$, $\mu_b = 1.72 \text{ D}$ und $\mu_c \approx 0 \text{ D}$ wird für das Molekül C_s -Symmetrie in der Gleichgewichtskonfiguration angenommen und weist im Spektrum nur μ_a - und μ_b -Linien auf (Abbildung 4.3). Durch die Tunnelbewegung des Hydroxy-H-Atoms wird die μ_a -Komponente des Dipolvektors invertiert, sodass die μ_a -Typ-Übergänge zwischen den beiden Symmetriespezies 0^+ und 0^- bei einer energetischen Aufspaltung von ΔE stattfinden müssen und dadurch ist eine spektrale Aufspaltung in zwei Komponenten $0^+ \rightarrow 0^-$ und $0^- \rightarrow 0^+$ mit einem Linienabstand von ca. 17 MHz zu beobachten ($\approx 2\Delta E/h$). Analog dazu weisen die μ_a -Typ-Übergänge des 3,5-Difluorphenols eine Aufspaltung von ca. 64 MHz auf. Der Grund für die deutlich größere Aufspaltung findet sich in der mangelnden Möglichkeit für eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen Hydroxy-H-Atom und den Fluoratomen, hervorgerufen durch den größeren Abstand. Dadurch wird die Tunnelbarriere des Hydroxy-H-Atom herabgesetzt, was sich wiederum in einer größeren Linienaufspaltung widerspiegelt. μ_b -Übergänge $0^+ \rightarrow 0^+$ und $0^- \rightarrow 0^-$ finden innerhalb einer Symmetriespezies statt und weisen daher bei beiden Difluorphenolen nur eine Aufspaltung von $< 540 \text{ kHz}$ auf. Alle auftretenden Aufspaltungen konnten durch den Einsatz des FT-MW-IMPACT-Spektrometers präzise erfasst werden. Über den Doppler-Effekt hinaus wurde keine weitere Aufspaltung im Spektrum beobachtet. Möglicherweise auftretende Hyperfeinaufspaltungen von Protonen oder Fluoratomen wurden nicht aufgelöst. Die 138 vom 2,6-Difluorphenol und die 152 vom 3,5-Difluorphenol registrierten (im Anhang aufgelisteten) Signale wurden mit Hilfe des Programms SPFIT [64, 65] gegen die in Tabelle 4.1 und 4.2 wiedergegebenen spektroskopischen Parameter angepasst.

4.4 Spektroskopische Konstanten

Die gemessenen Signale wurden unter Verwendung des quantenmechanischen Rechenprogramms SPFIT an einen gekoppelten Watson-Hamiltonian [66] angepasst (siehe Kapitel 2.1):

$$H = H_R + H_{CD} + H_{int} \quad (4.1)$$

mit dem Operator für die interne Inversionsbewegung

$$H_{int} = \Delta E + F_{ab} \times (P_a P_b + P_b P_a) + F_{ac} \times (P_a P_c + P_c P_a) \quad (4.2)$$

4 Difluorphenole

Tabelle 4.1: Spektroskopische Parameter von 2,6-Difluorphenol.

Parameter	Experiment ^b	Theorie ^c
A / MHz ^a	2345.0412(16)	2333
B / MHz	1761.23604(22)	1753
C / MHz	1005.8337(16)	1001
D_J / kHz	0.04606(46)	0.044
D_{JK} / kHz	0.09787(195)	0.093
D_K / kHz	0.00269 ^d	0.0027
d_1 / kHz	0.02464(26)	0.023
d_2 / kHz	0.007816(76)	0.0076
F_{ab} / MHz	12.3776(50)	
F_{ac} / MHz	-5.118(204)	
ΔE / MHz	8.47399(22)	
σ / kHz ^e	1.0	
N^f	138	

^a Rotationskonstanten A, B, C und quartische Zentrifugalverzerrungskonstanten $D_J, D_{JK}, D_K, d_1, d_2$ (Watson-S-Reduktion).

^b Standardabweichung in Klammern bezogen auf die letzte signifikante Stelle.

^c MP2/6-31++G(d,p), energetisch niedrigste Gleichgewichtskonfiguration.

^d Wert wird auf dem theoretischen Wert festgehalten.

^e Standardabweichung der Anpassungsrechnung.

^f Zahl der experimentell erfassten Übergänge in der Anpassungsrechnung.

wobei H_R die starren rotatorischen Anteile des Hamiltonians und H_{CD} die Anteile der Zentrifugalverzerrung sind - beide werden auf die gleichen Parameterwerte für 0^+ - und 0^- -Zustände gesetzt. Die energetischen Abstände zwischen den Tunnelniveaus werden durch ΔE repräsentiert. Bei $F_{ab} \times (P_a P_b + P_b P_a)$ und $F_{ac} \times (P_a P_c + P_c P_a)$ handelt es sich schließlich um (Coriolis-)Kopplungsterme, wobei P_a, P_b und P_c die Komponenten des Gesamtdrehimpulses darstellen.

In Tabelle 4.1 sind die Ergebnisse der rotationsspektroskopischen Messungen von 2,6-Difluorphenol aufgeführt [1]. Unter Einbeziehung der ermittelten Coriolis- Kopplungskonstanten F_{ab} und F_{ac} konnte die Anpassung an den experimentellen Fehler deutlich verbessert werden. Daneben sind in Tabelle 4.2 die spektroskopischen Parameter von 3,5-Difluorphenol aufgeführt [67].

4 Difluorphenole

Tabelle 4.2: Spektroskopische Parameter von 3,5-Difluorphenol.

Parameter	Experiment ^b	Theorie ^c
A / MHz ^a	1806.76757(54)	1843
B / MHz	1761.23604(22)	1795
C / MHz	890.962574(266)	909
D_J / kHz	-0.002175(169)	0.044
D_{JK} / kHz	0.31514(202)	0.093
D_K / kHz	-0.1823(54)	0.0027
d_1 / kHz	0.0117 ^d	0.0117
d_2 / kHz	0.0170 ^d	0.0170
F_{ab} / MHz	2.8420(53)	
F_{bc} / MHz	-3.465(33)	
ΔE / MHz	31.867369(276)	
σ / kHz ^e	0.85	
N^f	152	

^a Rotationskonstanten A, B, C und quartische Zentrifugalverzerrungskonstanten $D_J, D_{JK}, D_K, d_1, d_2$ (Watson-S-Reduktion).

^b Standardabweichung in Klammern bezogen auf die letzte signifikante Stelle.

^c hf/6-311++g(d,p), energetisch niedrigste Gleichgewichtskonfiguration.

^d Wert wird auf dem theoretischen Wert festgehalten.

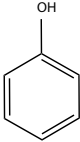
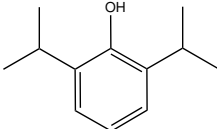
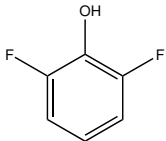
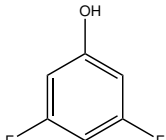
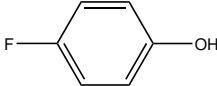
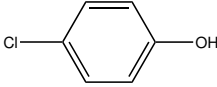
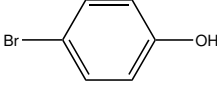
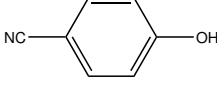
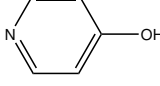
^e Standardabweichung der Anpassungsrechnung.

^f Zahl der experimentell erfassten Übergänge in der Anpassungsrechnung.

Wenn nun ein Vergleich zwischen den Torsionsaufspaltungen ΔE bzw. der Energiebarrieren verschieden substituierter Phenolringe angestrengt wird, so wird deutlich, welche Auswirkungen die Geometrie auf die Größe dieser Tunnelaufspaltungen aufweist. In Tabelle 4.3 sind die ΔE - und V_2 -Werte verschiedener Phenolderivate aufgelistet [63]. Diese Werte werden in im nächsten Abschnitt diskutiert.

4 Difluorphenole

Tabelle 4.3: Vergleich der Energieniveaufspaltungen ΔE und den Tunnelbarrieren V_2 zwischen verschiedenen Phenol-Derivaten mit symmetrischem Molekülgerüst

Substanz	$\Delta E/\text{MHz}$	V_2/cm^{-1}		
		exp	ab initio	
Phenol [68]	55.97	1213(18)	1076	
Propofol [63]	104.099(5)	905–940	995–1035	
2,6-Difluorphenol [1]	8.4739(2)		1285.1	
3,5-Difluorphenol [diese Arbeit]	31.8674(3)		1157.2	
<i>p</i> -fluorphenol [69]	177.121(8)	1006(3)		
<i>p</i> - ³⁵ chlorphenol [69]	79.496(11)	1148(10)		
<i>p</i> - ⁷⁹ bromphenol [69]	69.73(4)	1172(10)		
<i>p</i> -cyanophenol [70]	20.1608(6)	1413(2)		
<i>p</i> -hydroxypyridin [70]	7.97(4)	1513(10)		

4.5 Diskussion

Der Blick auf Tabelle 4.3 wirft einige Fragen betreffend der Größe der Aufspaltung der einzelnen Signale bzw. betreffend der unterschiedlich großen ΔE -Werte auf. Es besteht aus Sicht eines Chemikers ein enger Zusammenhang zwischen der Größe der Tunnelbarriere bzw. der -aufspaltung und den intramolekularen Wechselwirkungen zwischen den Substituenten wie z. B. Wasserstoffbrückenbindungen, der sterischen Hinderung durch räumlich anspruchsvolle Atomgruppen, der Stärke des induktiven und mesomeren Effekts und der Position am Ring des jeweiligen Substituenten. Ausgehend von Phenol, welches eine Hydroxy-Gruppe mit $-I$ -Effekt besitzt, haben zwei Substituenten in *ortho*-Position mit $+I$ -Effekt, wie z. B. die Isopropyl-Gruppe im Propofol, zur Folge, dass sich die Aufspaltung deutlich erhöht. Das entspricht einer Verkürzung der C–O-Bindung, die auch häufiger bei Einführung einer Isopropyl-Gruppe in Alkylacetaten auftritt [71]. Im speziellen Fall der Isopropyl-Gruppe spielt neben dem induktiven Effekt auch der Einfluss der sterischen Hinderung eine nicht unerhebliche Rolle, wodurch die Torsionsbewegung der Hydroxy-Gruppe stärker gehindert ist. Allerdings ist eine Erniedrigung der Barriere um ca. 25% im Vergleich zu Phenol zu beobachten, was wiederum dadurch zu erklären ist, dass die sterische Hinderung am Energieminimum der Potentialfunktion eine Anhebung der Energie an diesem Punkt bewirkt [63]. Im Gegensatz dazu bewirken zwei Substituenten mit $-I$ -Effekt, wie z. B. Fluor-Atome im 2,6-Difluorphenol, in der *ortho*-Position eine starke Erniedrigung der Aufspaltung ΔE .

In *para*-Position liegt eine andere Situation vor: ein Substituent mit einem $-I$ -Effekt, wie z. B. Fluor-, Chlor- oder Brom-Atome, erhöhen die Tunnelaufspaltung, wobei grundsätzlich gilt, je größer der $-I$ -Effekt ist, desto größer ist die Aufspaltung. Eine Sonderstellung nimmt hier der Cyano-Substituent ein, der allerdings neben dem großen $-I$ -Effekt im Gegensatz zu den Halogenen einen $-M$ -Effekt aufweist, was in einer im Vergleich zum Phenol niedrigeren Tunnelaufspaltung resultiert. Das hier auftretende Phänomen kann auch mit der Veränderung des Doppelbindungscharakters der C–O-Bindung in Verbindung gebracht werden, die durch die π -Donor-Substituenten wie den Halogenen variiert wird, wodurch in der Reihe vom Fluor zum Brom die Energiebarriere gesenkt wird [70]. Das *p*-cyanophenol setzt die Reihe fort. Kontroverserweise tritt bei *p*-hydroxypyridin eine Erhöhung der Energiebarriere um ca. 20% im Vergleich zu Phenol auf, die allenfalls durch den elektronenziehenden Effekt des Stickstoff-Atoms zu erklären ist.

Das in dieser Arbeit untersuchte 3,5-Difluorphenol nimmt eine Mittelstellung zwischen *p*-cyanophenol und *p*-hydroxypyridin ein, was durch die in der *meta*-Position lokalisierten Substituenten begründet wird. Umfassende Aussagen über das Verhalten von

meta-positionierten Substituenten werden sich in der Zukunft machen lassen, wenn weitere Phenolderivate mikrowellenspektroskopisch untersucht wurden, die symmetrisch in *meta*-Position substituiert sind.

Im Falle der hier untersuchten Difluorphenole lässt sich die unterschiedliche Größe der Energiedifferenz ΔE neben der Position der Substituenten auch an der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen messen. Während das Hydroxy-H-Atom im 2,6-Difluorphenol den Fluor-Atomen viel näher steht (ca. 2.31 Å) und eine entsprechende Bindung eingehen kann, fehlt durch die H-F-Distanz im 3,5-Difluorphenol (ca. 4.76 Å) eine derartige intramolekulare Wechselwirkung. Damit sollte die Tunnelbarriere im 3,5-Difluorphenol abgesenkt werden, sodass Tunnelzustände mit einem höheren Energieabstand ΔE resultieren. Genau dies ergibt sich auch aus der quantenchemischen Vorausrchnung (MP2 6-311++g(d,p)), die im Vergleich zu dem 2,6-Difluorphenol eine um ca. 128 cm⁻¹ niedrigere Barriere für das 3,5-Difluorphenol voraussagt.

4.6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Rotationsspektren von 2,6- und 3,5-Difluorphenol wurden erfolgreich mit dem IMPACT-FT-MW-Spektrometer erfasst und die jeweiligen spektroskopischen Parameter samt Tunnelaufspaltung angepasst. Diese Daten wurden strukturanalytisch ausgewertet und diskutiert. Für die Zukunft sind weitere Messungen ähnlicher aber anders substituierter Spezies sinnvoll, um den Zusammenhang zwischen Energieabstand ΔE bzw. des Tunnelverhaltens und der Molekülgeometrie besser zu verstehen. Dazu ist die hier vorgestellte Apparatur hervorragend geeignet.

4 Difluorphenole

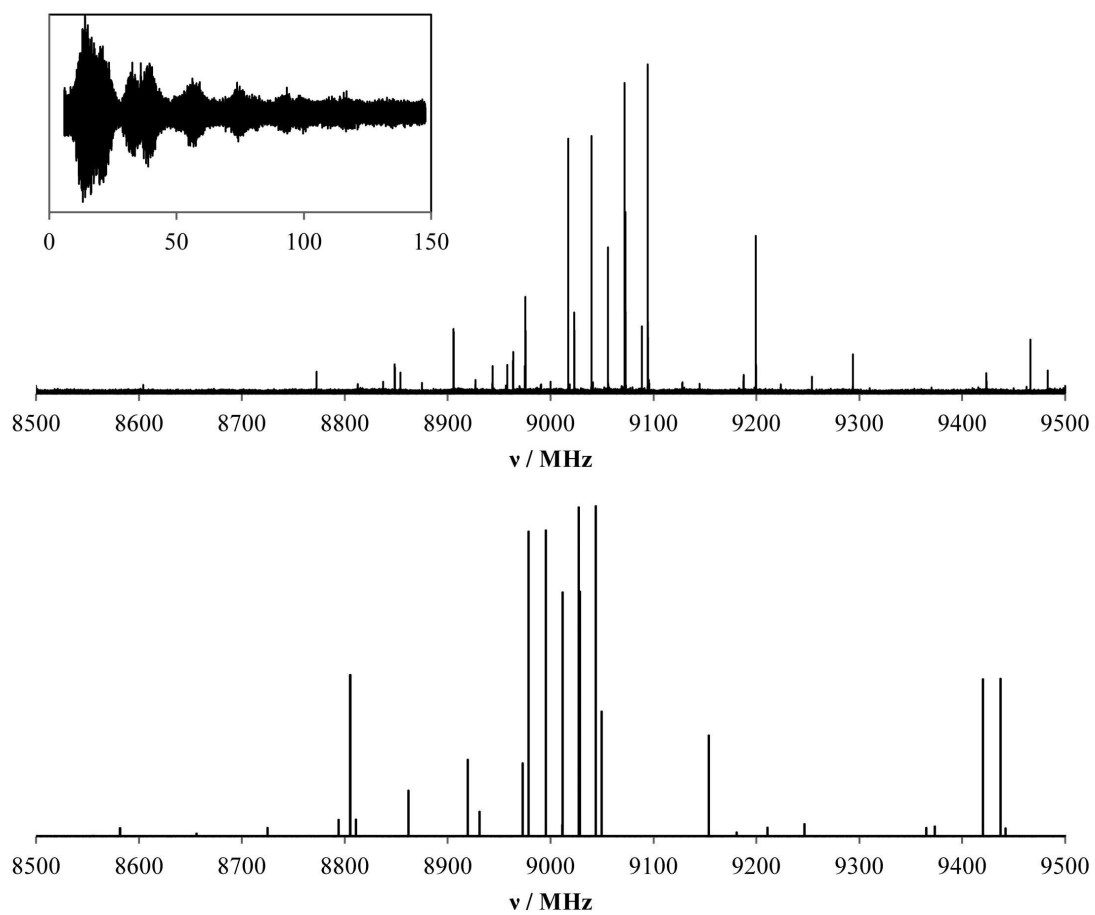


Abbildung 4.2: Oben: 1 GHz Ausschnitt des Spektrums von 2,6-Difluorphenol, erfasst mit dem IMPACT-Spektrometer in ca. 30 min Messzeit; der Ausschnitt zeigt das dazugehörige FID mit einer Länge von $140 \mu\text{s}$. Unten: *a priori* Vorausrrechnung des Spektrums.

4 Difluorphenole

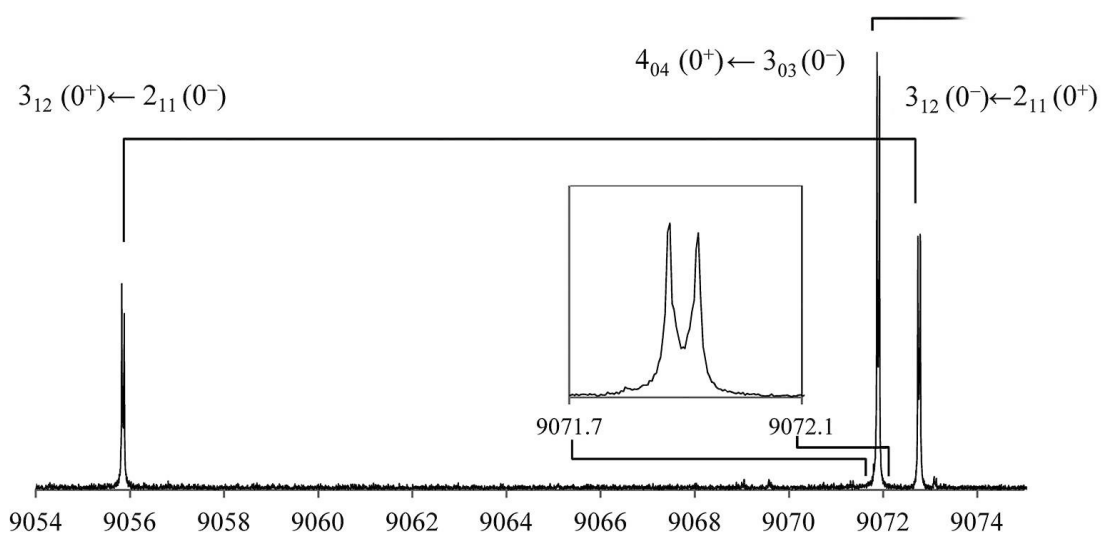


Abbildung 4.3: 2,6-Difluorphenol: Tunnelaufspaltung des $3_{12} \leftarrow 2_{11}$ a-Typ-Übergangs; der Ausschnitt zeigt eine vergrößerte Darstellung der Doppleraufgespaltenen $4_{04} \leftarrow 3_{03}$ Übergangs.

5 ϵ -Caprolacton

5.1 Einleitung

In Kooperation mit Prof. Alberto Lesarri¹ wurde das Rotationsspektrum eines sieben-gliedrigen organischen Ringsystems erfasst [2]. Dabei handelt es sich um das Spektrum des konformativ interessanten Moleküls ϵ -Caprolacton (Abbildung 5.1).

Ab-initio-Berechnungen (MP2 6-311++G(d,p)) weisen auf die Existenz von fünf stabilen

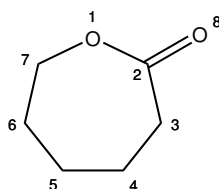


Abbildung 5.1: Struktur von ϵ -Caprolacton

Konformeren mit relativen Energien unter 21 kJ/mol (5 kcal/mol) und Interkonversionsenergien von bis zu 67 kJ/mol (16 kcal/mol) (siehe Tabelle 5.1) hin. Abbildung 5.2 zeigt die stabilsten Konformere des ϵ -Caprolactons; die Bezeichnung erfolgt hierbei durch eine einfache Nummerierung der Konformere, z. B. C1, C2, C3... (chair-Konformer1...) oder TB1, TB2,... (twist-boat-Konformer1,...). Zusätzlich werden die einzelnen Enantiomere der Konformere durch ein Plus- bzw. ein Minuszeichen unterschieden, z. B. ist TC3+ (twist-chair-Konformer3) das Enantiomer zu TC3-. Die spektroskopischen Konstanten, sowie die Energien der vier stabilsten Konformere sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

5.2 Experimentelle Bedingungen

Das kommerziell erworbene ϵ -Caprolacton (Alfa Aesar, 99%) wurde ohne weitere Aufarbeitung direkt für das Experiment eingesetzt. Es wurde als Feststoff in das Reservoir der gepulsten Heizdüse eingefüllt. Jedoch war ein Aufheizen nicht notwendig, da der

¹Departamento de Química Física y Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, E-47011 Valladolid (Spanien)

5 ϵ -Caprolacton

Tabelle 5.1: *Ab initio* (MP2 und CCSD(T)) Vorausrechnungen für die stabilsten Konformere des ϵ -Caprolactons [2].

C: chair, TB: twist boat, TC: twist chair, HC: half chair.

Parameter	C ⁵⁺	TB ⁶⁺	TC ⁷⁺	TC ³⁺	HC
A^a / MHz	3178.4	3018.9	2657.3	2748.2	3352.4
B / MHz	1935.1	2032.3	2430.6	2295.0	1851.7
C / MHz	1359.6	1522.4	1623.1	1575.8	1340.1
D_J / kHz	0.30	0.31	0.52	0.58	0.15
D_K / kHz	-1.06	-0.51	-0.54	-0.60	0.10
D_{JK} / kHz	2.49	1.20	0.47	0.78	0.72
d_1 / kHz	-0.078	-0.042	-0.13	-0.094	-0.011
d_2 / kHz	-0.0041	-0.0086	-0.024	-0.039	-0.0043
$ \mu_a ^b$ / D	4.56	4.09	2.81	2.71	4.93
$ \mu_b $ / D	0.61	1.12	0.64	1.14	0.64
$ \mu_c $ / D	1.55	2.06	0.47	0.34	0.09
$ \mu_{tot} $ / D	4.86	4.72	2.92	2.95	4.98
ΔE^c / kcal mol ⁻¹	0.0	2.17	4.12	4.87	5.46
ΔE^d / kcal mol ⁻¹	0.0	2.25	4.77	5.28	5.32
ΔG^c / kcal mol ⁻¹	0.0	2.03	4.26	4.87	5.12
ΔG^d / kcal mol ⁻¹		2.11	4.91	5.28	4.96

^a Rotationskonstanten A, B, C und quartische Zentrifugalverzerrungskonstanten $D_J, D_{JK}, D_K, d_1, d_2$ (Watson-S-Reduktion).

^b Elektrische Dipolmomentkomponenten ($\mu_\alpha, \alpha = a, b, c$).

^c MP2/6-31++G(d,p).

^d CCSD(T)-Rechnungen mit dem aug-cc-pVTZ-Basissatz auf Grundlage der MP2-Geometrien.

5 ϵ -Caprolacton

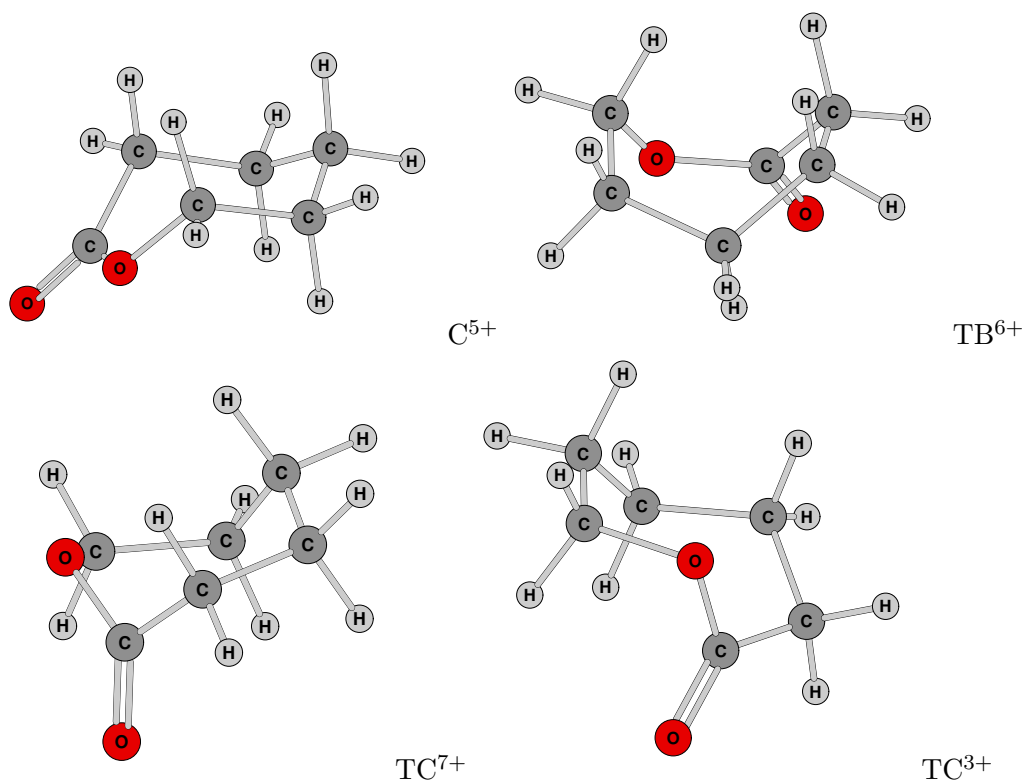


Abbildung 5.2: Die vier stabilsten Konformere des ϵ -Caprolactons; C: chair, TB: twist boat, TC: twist chair

Dampfdruck bei Raumtemperatur ausreichte, um intensive Signale im Spektrometer zu erzeugen. Ein Gasdruck von 2-3 bar war notwendig, um die Überschallexpansion zu erreichen.

5.3 Rotationsspektren

Zunächst wurde ein Übersichtsspektrum des ϵ -Caprolactons mit dem IMPACT-Spektrometer erzeugt (siehe Abbildung 5.3). Anschließend wurden die spektroskopischen Parameter an die exakte Position der Übergänge angepasst. Mit den angepassten Werten wurde die Position von Signalen geringer Intensität vorhergesagt und an dem noch empfindlicheren COBRA-Spektrometer gemessen. Diese Signale geringer Intensität stammen vor allem von den ^{13}C - und den ^{18}O -Isotopen des Moleküls. Auffallend ist, dass die Messung an dem IMPACT-Spektrometer im Gegensatz zu der COBRA-Apparatur nur das eine der beiden stabilsten Konformere im Spektrum zeigt (Abbildung 5.3). Durch verschiedenartige Modifikationen des Experiments konnte dieser Sachverhalt nicht behoben

Tabelle 5.2: Spektroskopische Parameter von ε -Caprolacton [2].

Parameter	Konformer 1 ^a	Konformer 2 ^a
A_0 / MHz ^b	3201.298660(86)	3022.0866(25)
B_0 / MHz	1920.553798(40)	2022.40662(55)
C_0 / MHz	1348.768960(82)	1508.66893(42)
D_J / kHz	0.25053(55)	0.3326(34)
D_{JK} / kHz	-0.77745(55)	-0.774(16)
D_K / kHz	2.0498(13)	0. ^e
d_1 / kHz	-0.06473(14)	-0.0437(35)
d_2 / kHz	-0.004930(47)	0.0024(20)
σ / kHz ^c	0.9	1.7
N^d	43	20

^aStandardabweichung in Klammern bezogen auf die letzte signifikante Stelle.

^b Rotationskonstanten A, B, C und quartische Zentrifugalverzerrungskonstanten $D_J, D_{JK}, D_K, d_1, d_2$ (Watson-S-Reduktion).

^c Standardabweichung der Anpassungsrechnung.

^d Zahl der experimentell erfassten Übergänge in der Anpassungsrechnung.

^e Wert wird auf dem Wert 0 festgehalten.

werden. Dennoch war die Messung eines Konformers zunächst für die Anpassung der errechneten Rotationskonstanten ausreichend, um eine ausschlaggebende Korrektur der Werte zu erzielen.

5.4 Spektroskopische Konstanten

Die angepassten spektroskopischen Parameter sind in Tabelle 5.2 aufgeführt. Es ist ersichtlich, dass die Konstanten der beiden Konformere deutlich voneinander abweichen.

5.5 Zusammenfassung und Ausblick

Das schnelle Erzeugen des Übersichtsspektrum von ε -Caprolacton zeigt, wie nützlich das IMPACT-FT-MW-Spektrometer auch in diesem Fall sein kann. Jedoch ist es bislang noch nicht eindeutig geklärt, warum im Falle dieses siebengliedrigen Moleküls nur eines der beiden Konformere im Spektrum beobachtbar ist. Weitere Experimente mit ähnlichen Spezies und systematische Variationen der experimentellen Bedingungen sollten aber diesen Sachverhalt aufklären. Mit der kontrollierten Möglichkeit der spektro-

5 ϵ -Caprolacton

skopischen Erfassung bestimmter Konformere kann in Zukunft die Analyse konformativ anspruchsvoller Spezies stark vereinfacht werden.

5 ϵ -Caprolacton

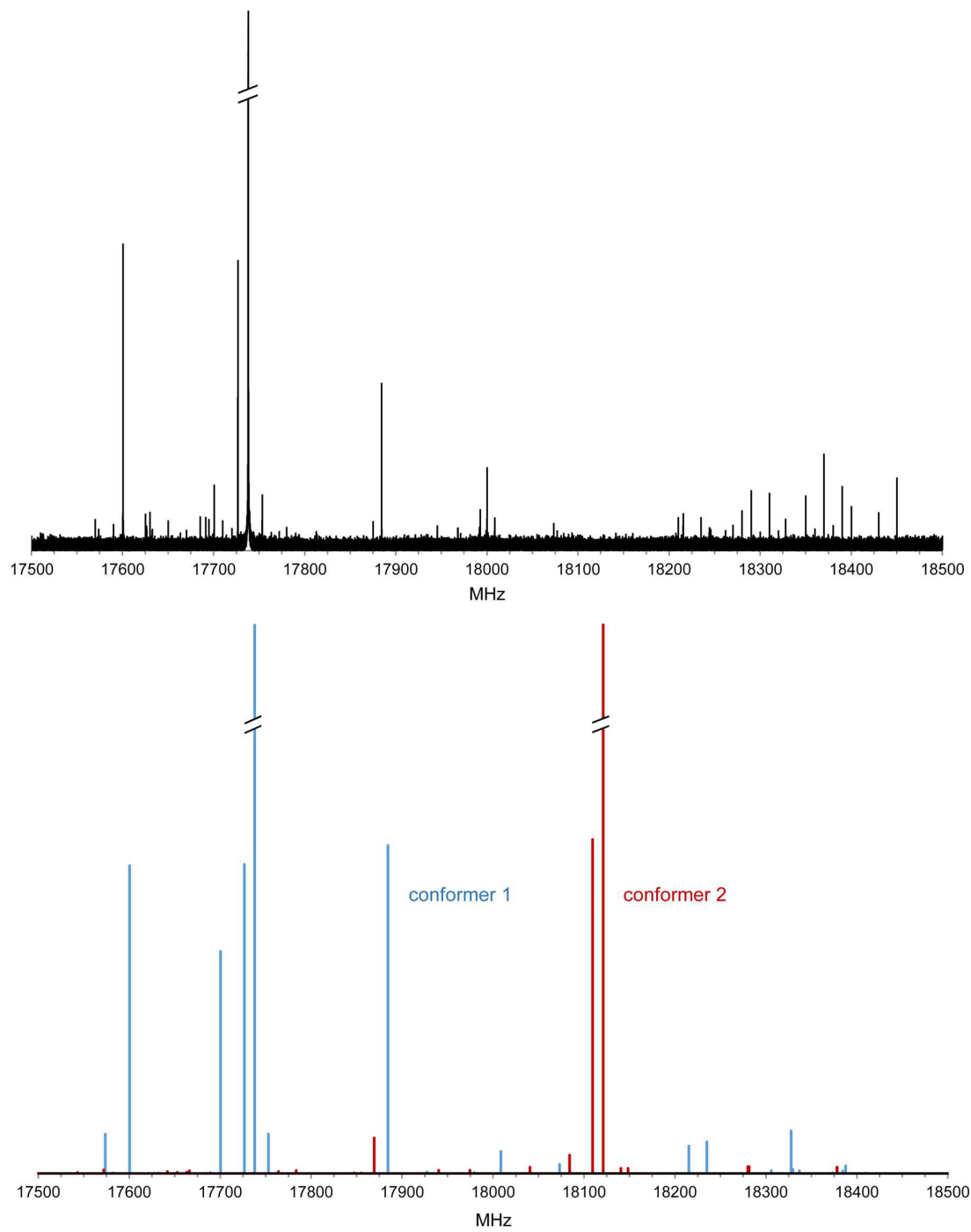


Abbildung 5.3: Oben: IMPACT-Spektrum von ϵ -Caprolacton.
Unten: *a priori* Vorausrechnung des Spektrums der zwei stabilsten Konformere.

6 Oxacycloheptan

Kürzlich wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von Jan-Hendrik Borter [72] das Molekül Oxacycloheptan mit dem IMPACT-FT-MW-Spektrometer gemessen. Dieses sieben-gliedrige Ringsystem ist als Grundbaustein in Terpenoiden wie (+)-Zoapatanol, sowie in Arzneimitteln (u.a. Neuroleptika) wie Benzodioxepane vertreten (Abbildung 6.1).

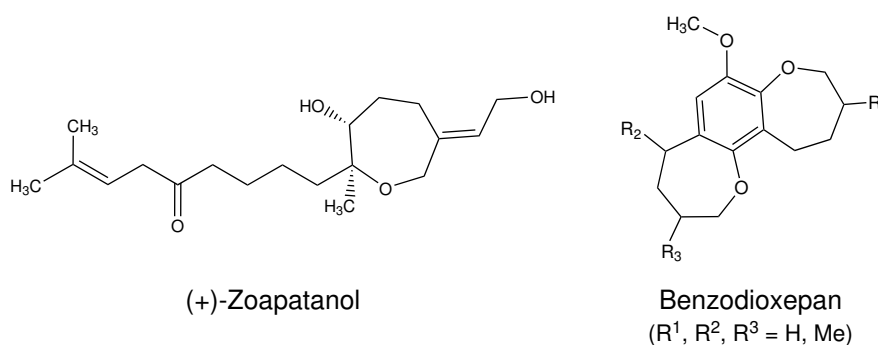


Abbildung 6.1: Moleküle mit dem Strukturelement Oxepan (Oxacycloheptan).

Im Falle des Oxacycloheptans existieren entsprechend zu dem strukturell äquivalenten Cycloheptan theoretisch vier mögliche Konformere: chair-, boat-, twist-chair- und twist-boat-Konformation (vgl. [73]). Allerdings wurde rotationspektroskopisch nur eines davon – die twist-chair-Konformation (Abbildung 6.2) – beobachtet. Bei dieser festgelegten strukturellen Anordnung der einzelnen Atome wird wiederum zwischen zwei Varianten unterschieden, je nach Position des Sauerstoffatoms. Diese sind beide im ermittelten Spektrum sichtbar, jedoch weist das eine davon eine deutlich höhere Signalintensität auf, was direkt auf das stabilste Konformer hinweist. Durch die Anpassung der gemessenen Übergänge an die theoretisch vorausgerechneten spektroskopischen Konstanten können strukturelle Parameter wie Torsionswinkel und Bindungslängen bestimmt bishin zur exakten experimentellen Molekülstruktur ermittelt werden.

Nähere Informationen zu den Spektren und den spektroskopischen Parametern samt Torsionswinkel und Bindungslängen des Oxacycloheptans sind in [72] zu finden.

6 Oxacycloheptan

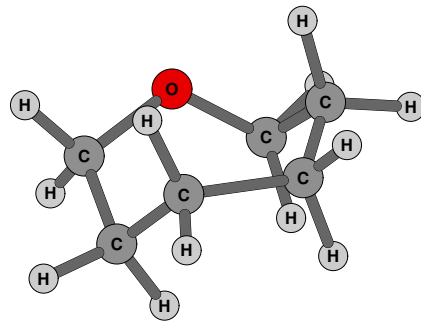


Abbildung 6.2: Die stabilste Konformation von Oxacycloheptan (twist-chair-Konformation)

7 Anorganische Spezies

7.1 Einleitung

Bei einem Gespräch mit Prof. Michael Binnewies¹ wurde eine bislang unbekannte Arsen-Schwefel-Chlor-Verbindung erwähnt, zu der er zu dem damaligen Zeitpunkt gerade eine Veröffentlichung verfasst hatte [74]. Es handelt sich dabei um die Verbindung AsS_2Cl , in der das Arsen statt der erwarteten Oxidationszahl +V die Oxidationszahl +III haben sollte. Das ist das Ergebnis der massenspektrometrischen Untersuchung und der theoretischen Berechnung der Struktur. Die dazu simulierten möglichen Strukturen des AsS_2Cl sind in Abbildung 7.1 gezeigt. Da die theoretische Annahme experimentell verifiziert werden sollte und die Massenspektrometrie keine Angaben über die exakte molekulare Struktur macht, wurde die Option eröffnet, die Struktur mikrowellenspektroskopisch zu ermitteln.

Das im Rahmen dieser Arbeit konstruierte IMPACT-Spektrometer erscheint dazu gut

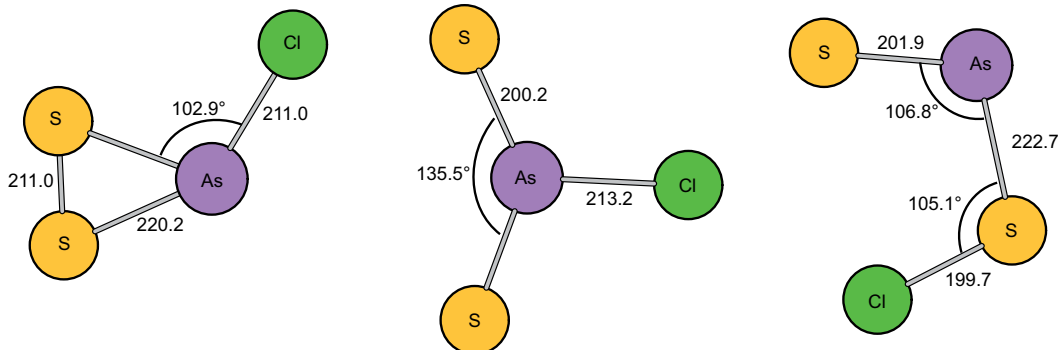


Abbildung 7.1: Mögliche Molekülstrukturen der AsS_2Cl -Isomere (RI-MP2, def2-QZVPP, Bindungslängen (pm), Winkel (Grad)).

geeignet, da die Breitbandigkeit beim Auffinden unbekannter Signalpositionen eine große Hilfe sein kann.

¹Institut für Anorganische Chemie, Leibniz Universität Hannover, Callinstr. 9, 30167 Hannover

Zu Anfang dieses Projektes existierte jedoch keine für das Spektrometer geeignete Hochtemperaturmolekularstrahlquelle, die die benötigten Temperaturen erzielen konnte, um die anorganischen Verbindungen in die Gasphase zu befördern. Daher wurde eine möglichst simple, doch im Hinblick auf die Heizleistung geeignete Molekularstrahlquelle, die in Kapitel 3.3.4 beschrieben ist, konzipiert und konstruiert.

Anfängliche Messungen wurden ohne Einsatz der *Boralectric*[®]-Heizelemente durchgeführt, indem zunächst nur die Gasexpansion durch Verwendung des Glasröhrchens als Verlängerung der Pulsdüse getestet wurde. Dazu wurde Carbonylsulfid-Gas (1 % OCS in 10 bar Argon bzw. Neon) durch das Quarzglasröhrchen geleitet und das Rotationsspektrum (siehe Abbildung 7.2) gemessen. Die Ergebnisse waren vergleichbar zu den bisher verwendeten Pulsdüsen(-Aufsätzen).

Da das AsS_2Cl aufwendig *in situ* zu synthetisieren ist, wurde zunächst nach Verbindungen gesucht, mit denen die Leistungsfähigkeit der konstruierten Pyrolysequelle getestet werden sollte. Als erstes wurde die bereits mikrowellenspektroskopisch erfasste Substanz 1,2-Dicyanobenzol in die Probekammer (die Wölbung innerhalb des Quarzglasröhrchens) eingefüllt und bei verschiedenen Bedingungen gemessen. Die Signalintensität war um rund die Hälfte niedriger als bei Einsatz der regulären heizbaren Düse, dennoch waren die Signale deutlich sichtbar, was auf die Funktionstüchtigkeit der Quelle schließen ließ. Die Wahl weiterer – gezielt anorganischer – Substanzen wurde so getroffen, dass die jeweiligen Dipolmomente vergleichsweise groß sind ($>2\text{ D}$), sie teilweise bereits mit anderen Methoden gemessen worden sind und daher einige Parameter wie Schmelzpunkt oder z. T. auch Dampfdruck bekannt sind und dass ihre Rotationskonstanten darauf hinweisen, dass entsprechende Rotationsübergänge im gewählten Frequenzbereich zu finden sein können. Es folgten zahlreiche Experimente, in denen unterschiedliche anorganische Verbindungen u. a. Rubidiumiodid (RbI), Bismuttrifluorid (BiF_3), Antimontrifluorid (SbF_3), Antimonoxidchlorid (SbOCl) und zahlreiche Arsenhalogenide und -sulfide einzeln in das Glasröhrchen gefüllt wurden und eine rotationsspektroskopische Messung durchgeführt wurde. Es blieb jedoch der Erfolg bei sämtlichen Experimenten aus. Aufgrund des zu hohen Zeitaufwands konnten weitere Versuche mit der Hochtemperatur-Molekularstrahlquelle nicht vorgenommen werden.

7.2 Experimentelle Bedingungen

Bei den ersten Messungen wurde in das Glasröhrchen ca. 0.3 g der bereits spektroskopisch erfassten Substanz 1,2-Dicyanobenzol (98 %, Sigma Aldrich) eingefüllt. Sobald die Quelle in die Expansionskammer geschoben worden war und das Glasröhrchen samt Inhalt

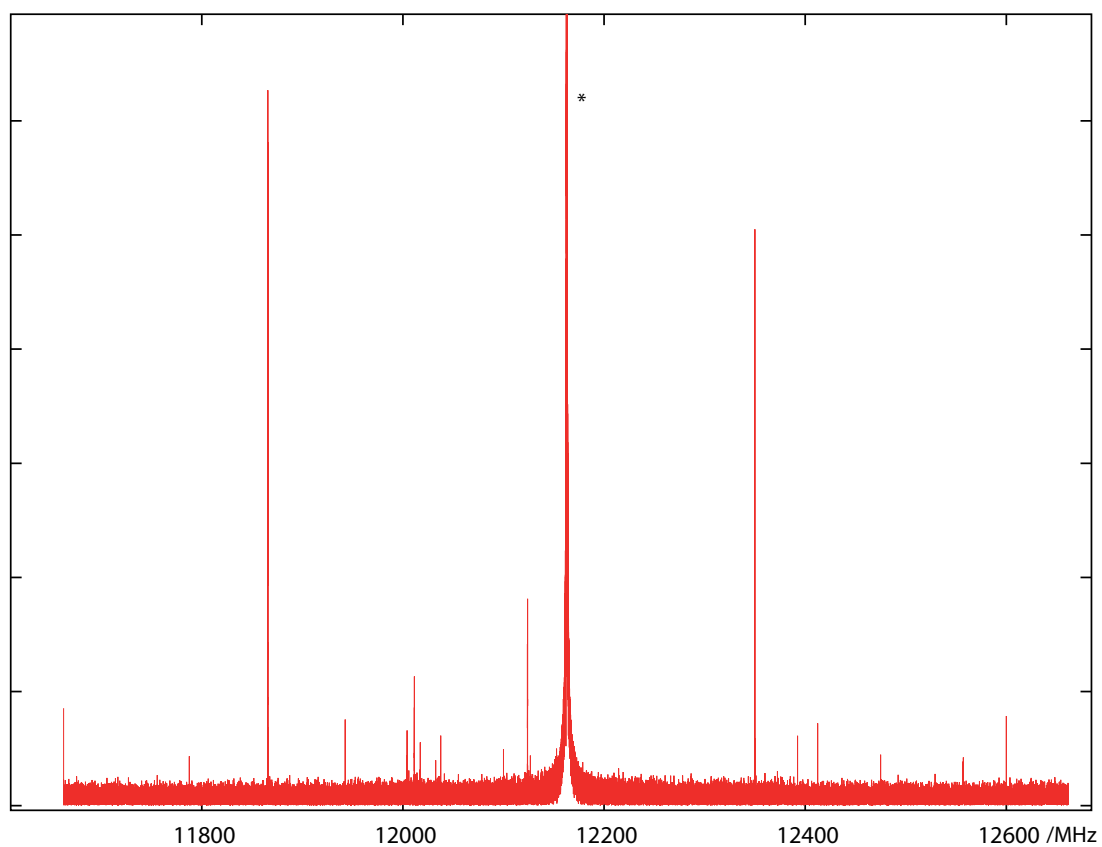


Abbildung 7.2: Mit dem IPACT-Spektrometer erfasstes Rotationspektrum von Carbonylsulfid. Das mit dem Stern markierte Signal ist ein Artefakt und gehört nicht zu den rotatorischen Übergängen des Carbonylsulfids.

sich nun zwischen den Heizelementen befand, wurde dieses auf 100 – 120°C aufgeheizt. Es wurde vor jeder Messung eine Optimierung des Gasstromes durch Einsatz von Carbonylsulfid (1% in Neon oder Argon) durchgeführt. Die Experimente wurden bei unterschiedlichen Temperaturen (100 – 750°C), unterschiedlichen Gasdrücken (0.5 – 5 bar) und mit verschiedenen Edelgasen (Argon, Neon und Helium) durchgeführt.

7.3 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde versucht mit der eigens dafür konzipierten Hochtemperatur- / Pyrolyse-Molekularstrahlquelle, zahlreiche anorganische Salze mikrowellenspektroskopisch zu messen. Außer dem bereits zuvor gemessenen 1,2-Dicyanobenzol konnten bei keiner untersuchten Substanz eindeutige Signale beobachtet werden. Hierfür gibt es zahlreiche Gründe: Angefangen mit dem undefinierten Strömungsverhalten der Düse aufgrund der inneren Wölbung und des großen Querschnitts, bringt die neue Quelle konstruktiv viele unbekannte Faktoren mit sich. Eine genaue Untersuchung des Strömungsverhaltens und eine entsprechende Optimierung wären eine gute Grundlage für weitere Experimente in der Zukunft. Als weitere Schwierigkeit erweisen sich die untersuchten Substanzen selbst, da diese oftmals über Kerne mit größerem Kernspin als 1/2 verfügen und damit Quadrupolwechselwirkungen beinhalten. Dieses Vorkommnis hat zur Folge, dass spektroskopische Linien weiter aufgespalten werden und damit an Intensität verlieren, wodurch sie noch schwieriger zu beobachten sind. Die große Hürde anorganische Spezies zu messen, ohne LASER-Ablation einzusetzen, ist aber im Bereich der Mikrowellenspektroskopie bekannt und wird immer wieder versucht zu meistern.

Zuletzt soll hier noch erwähnt werden, dass für derartige Experimente die Leistungsfähigkeit des Spektrometers selbst deutlich erhöht werden müsste, woran selbstverständlich kontinuierlich gearbeitet wird.

8 Gasmischungen für BTEM-Experimente

In einer Kooperation mit Marc Garland¹ wurden mehrere Experimente durchgeführt, die den Zweck haben, den bisher auf andere spektroskopische Messmethoden optimierten BTEM-Algorithmus auch für mikrowellenspektroskopische Analysen anwendbar zu machen.

8.1 Experimentelle Bedingungen

Es wurden hierzu eine Reihe von Gasgemischen mit unterschiedlichen Anteilen von Gasen hergestellt. Je 2-3 mL Aceton, 1,1,1-Trifluoroacetone, Acrylonitril oder 1,1,1,2-Tetrafluoroethan wurden in einen Kolben gefüllt und durch eine Vakuumapparatur in eine evakuierte Gasflasche (30 bar Maximaldruck) geleitet. Durch den hohen Dampfdruck konnten diese zunächst noch im flüssigen Zustand vorliegenden Substanzen unter Vakuum schon mittels Handwärme verdampft und problemlos in die Gasflasche geleitet werden. Anschließend wurde die Gasflasche mit Argon so befüllt, dass eine 1% ige Gasmischung der jeweiligen Substanz vorlag (100 mbar der Substanz und 10 bar Argon). Die vier erhaltenen 1% igen Substanzvorlagen wurden, wie in Tabelle 8.1 dokumentiert, in verschiedenen Verhältnissen gemischt. Anschließend wurden die so erhaltenen Gasmischungen mikrowellenspektroskopisch gemessen, indem die Mischungen direkt der in die Vakuumkammer mündende Pulsdüse zugeführt wurden.

¹Institute of Chemical and Engineering Sciences (ICES), National University of Singapore, Singapore 119077

8 Gasmischungen für BTEM-Experimente

Tabelle 8.1: Gasmischungen für das BTEM-Experiment.
 TFE steht für 1,1,1,2-Tetrafluoroethan, TFA für 1,1,1-Trifluoroaceton und AN für Acrylonitril.

Nr.	TFE /kPa	Aceton /kPa	TFA /kPa	AN /kPa
1	200	0	0	0
2	200	25	0	0
3	200	25	25	0
4	200	25	25	25
5	200	50	25	25
6	200	75	25	25
7	200	75	50	25
8	200	75	75	25
9	200	75	75	50
10	200	75	75	75
11	200	100	75	75
12	200	125	75	75
13	200	125	100	75
14	200	125	125	75
15	200	125	125	100
16	200	125	125	125
17	225	125	125	125
18	250	125	125	125
19	250	150	125	125
20	250	175	125	125
21	250	175	150	125
22	250	175	175	125
23	250	175	175	150
24	250	175	175	175
25	65	45	45	45
26	65	100	45	45
27	65	125	45	45
28	65	125	65	45
29	65	125	100	45
30	65	125	100	100

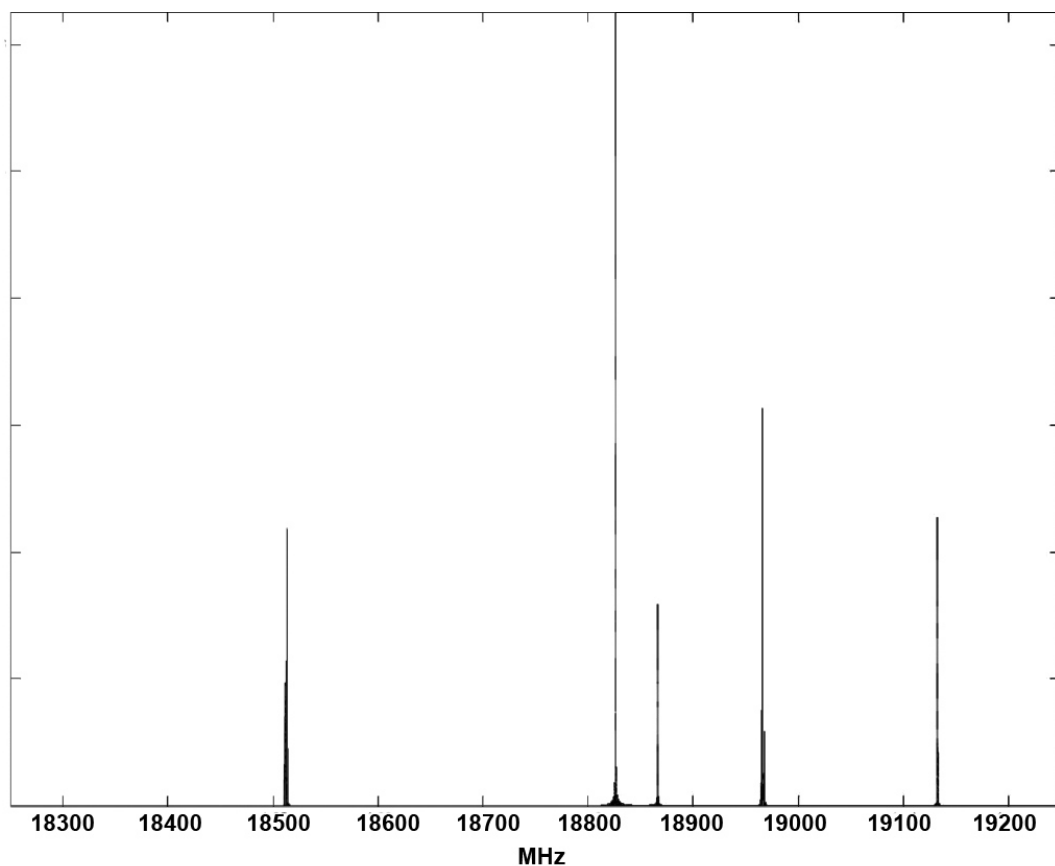


Abbildung 8.1: Dominante Signale, die aufgrund von Sättigungsproblemen aus dem gesamten Spektrum im Vorfeld extrahiert wurden.

8.2 Rotationsspektren

Abbildung 8.2 zeigt die Überlagerung aller aufgenommenen Spektren nach Subtraktion bestimmter dominanter Signale (Abbildung 8.1). Die Extraktion dieser Signale wird aufgrund der hohen Anzahl vorliegender Signale sehr großer Intensität (Sättigungseffekte) vorgenommen. Schließlich zeigt Abbildung 8.3 die Spektren der einzelnen Komponenten nach Verarbeitung durch den BTEM-Algorithmus. Die Ellipsen markieren Signale, die das Programm als Artefakte interpretiert bzw. als Signale, bei denen Zuordnungsschwierigkeiten auftreten. Beim Vergleich der extrahierten Einzelkomponentenspektren aus Abbildung 8.3 und der Spektren der einzelnen reinen Komponenten in Abbildung 8.4 und 8.5 kann folgende Zuordnung vorgenommen werden: Spektrum Nr. 2 stellt das Spektrum von Aceton dar; bei Spektrum Nr. 3 handelt es sich um dasjenige von Trifluoroacetone; das Spektrum von Tetrafluoroethan ist in Spektrum Nr. 6 zu finden, schließlich

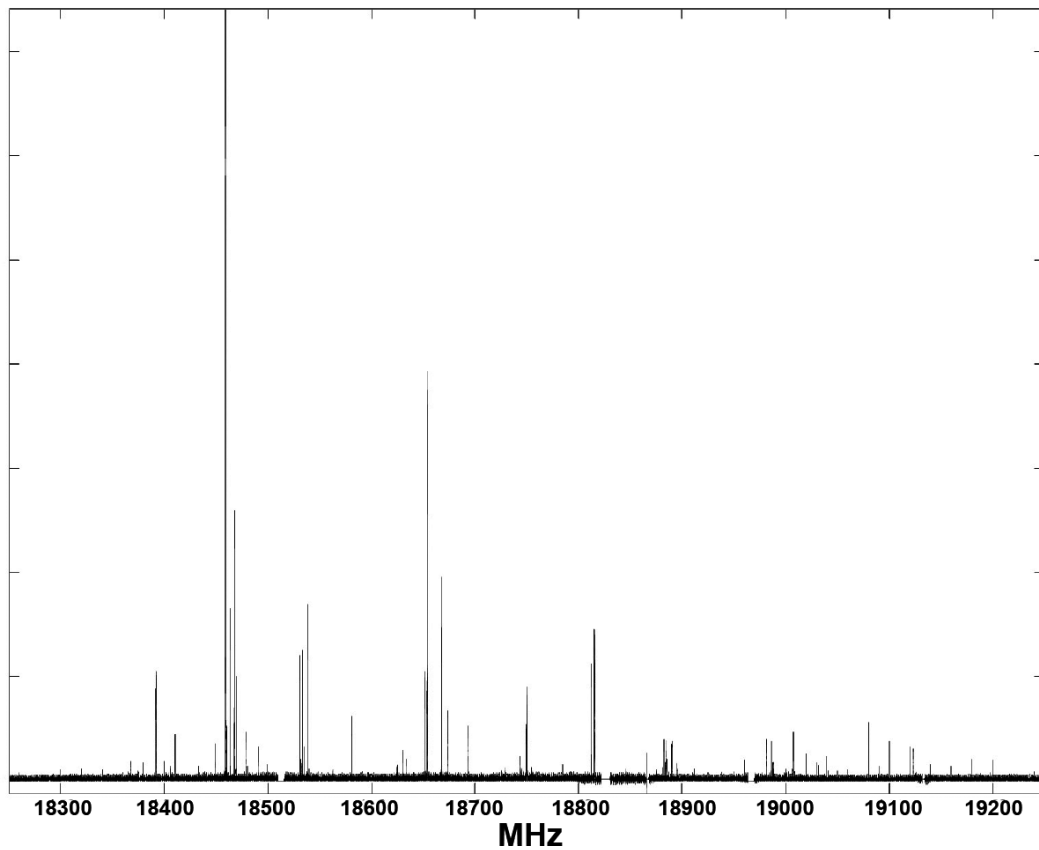


Abbildung 8.2: Überlagerung aller gemessener Spektren nach Subtraktion der dominanten Signale aus Abbildung 8.1.

ist das Spektrum von Acrylonitril in Spektrum Nr. 7 dargestellt. Die übrigen Spektren zeigen Signalzuordnungen fiktiver Spezies, da diese von dem BTEM-Algorithmus nicht den eingesetzten Substanzen zugeordnet werden können. Tatsächlich handelt es sich dabei um Artefakte hervorgerufen durch instrumentelle Störsignale oder aus dem Hintergrundrauschen des verwendeten Trägergases (hier Argon).

8 Gasmischungen für BTEM-Experimente

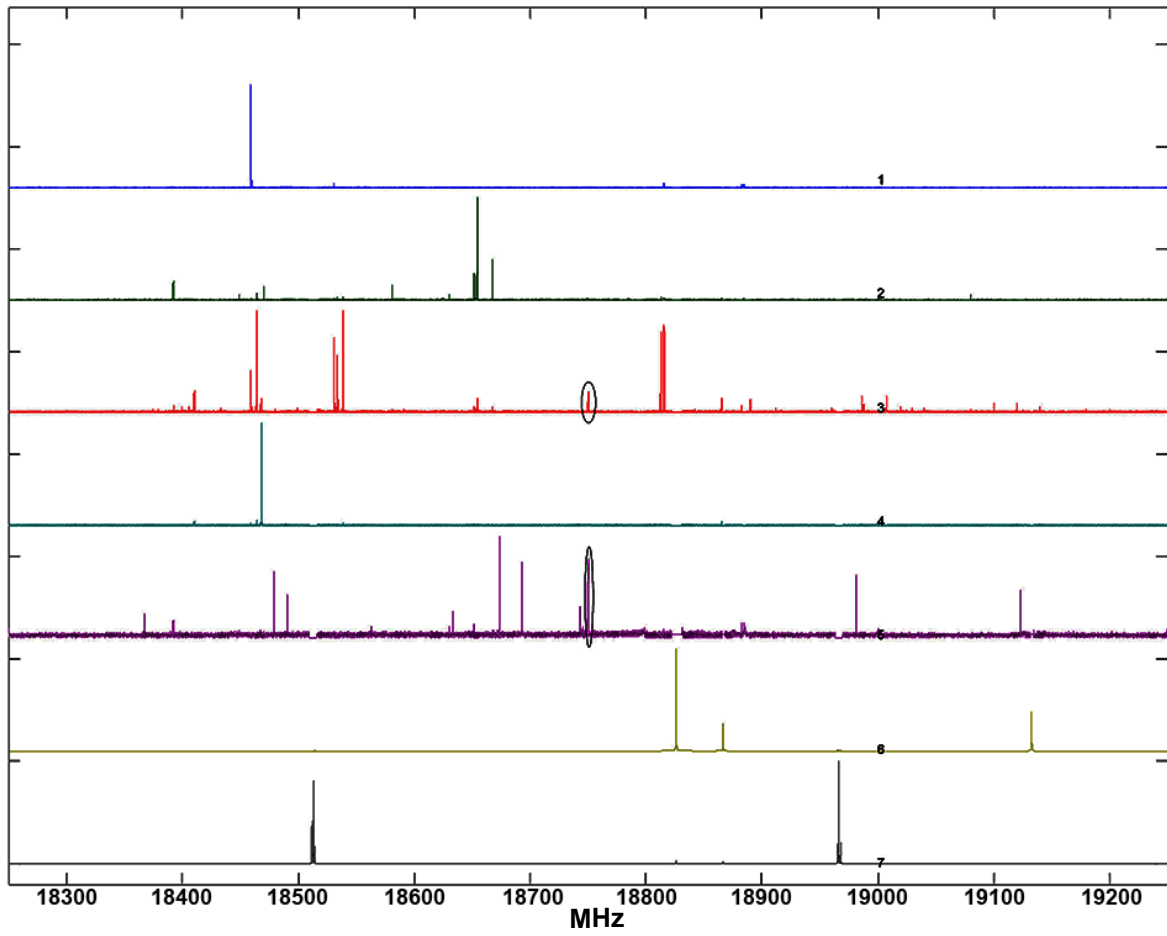


Abbildung 8.3: Einzelkomponentenspektren generiert durch den BTEM-Algorithmus.

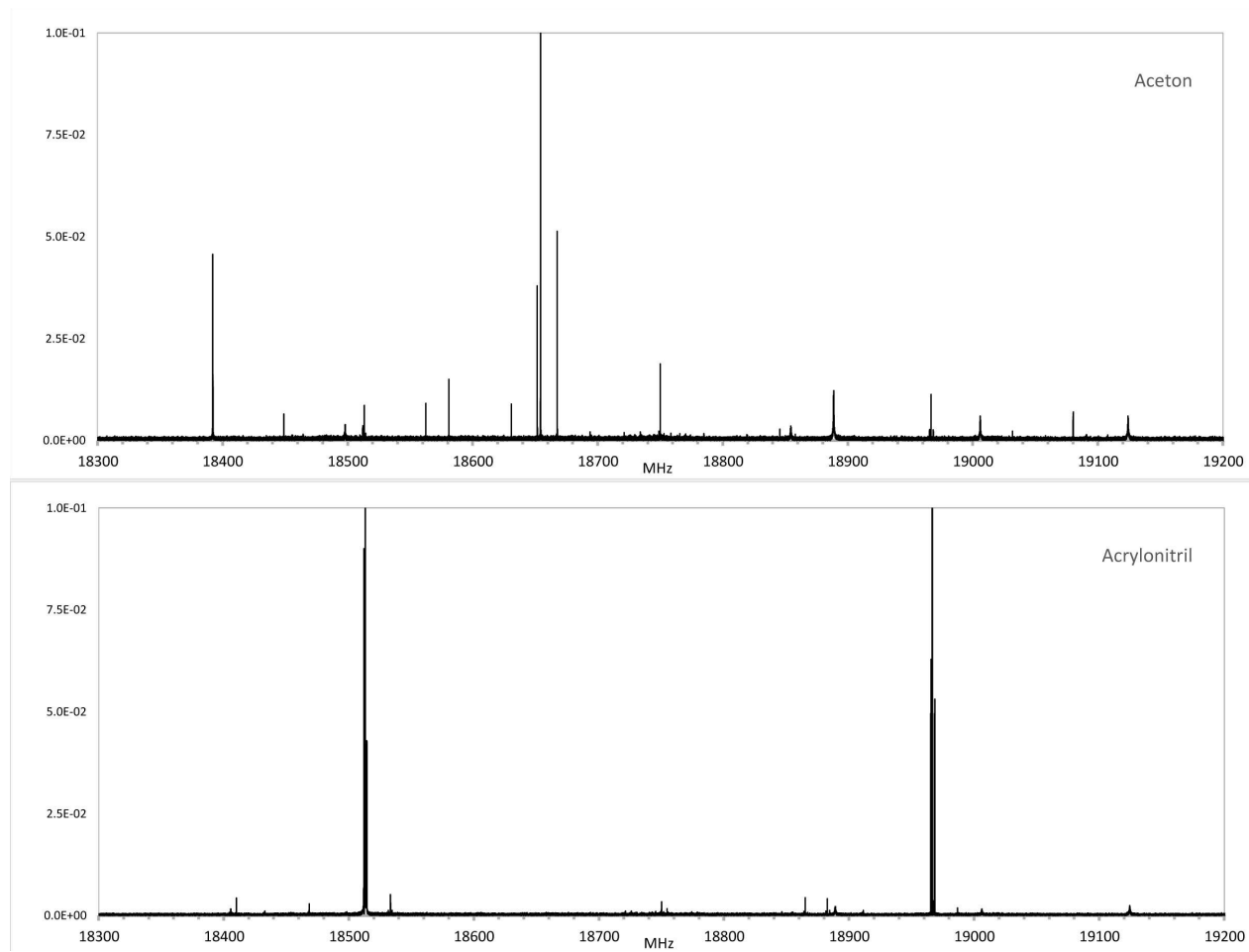


Abbildung 8.4: Mit dem IMPACT-Spektrometer erzeugte Einzelkomponentenspektren der reinen eingesetzten Komponenten Aceton und Acrylonitril.

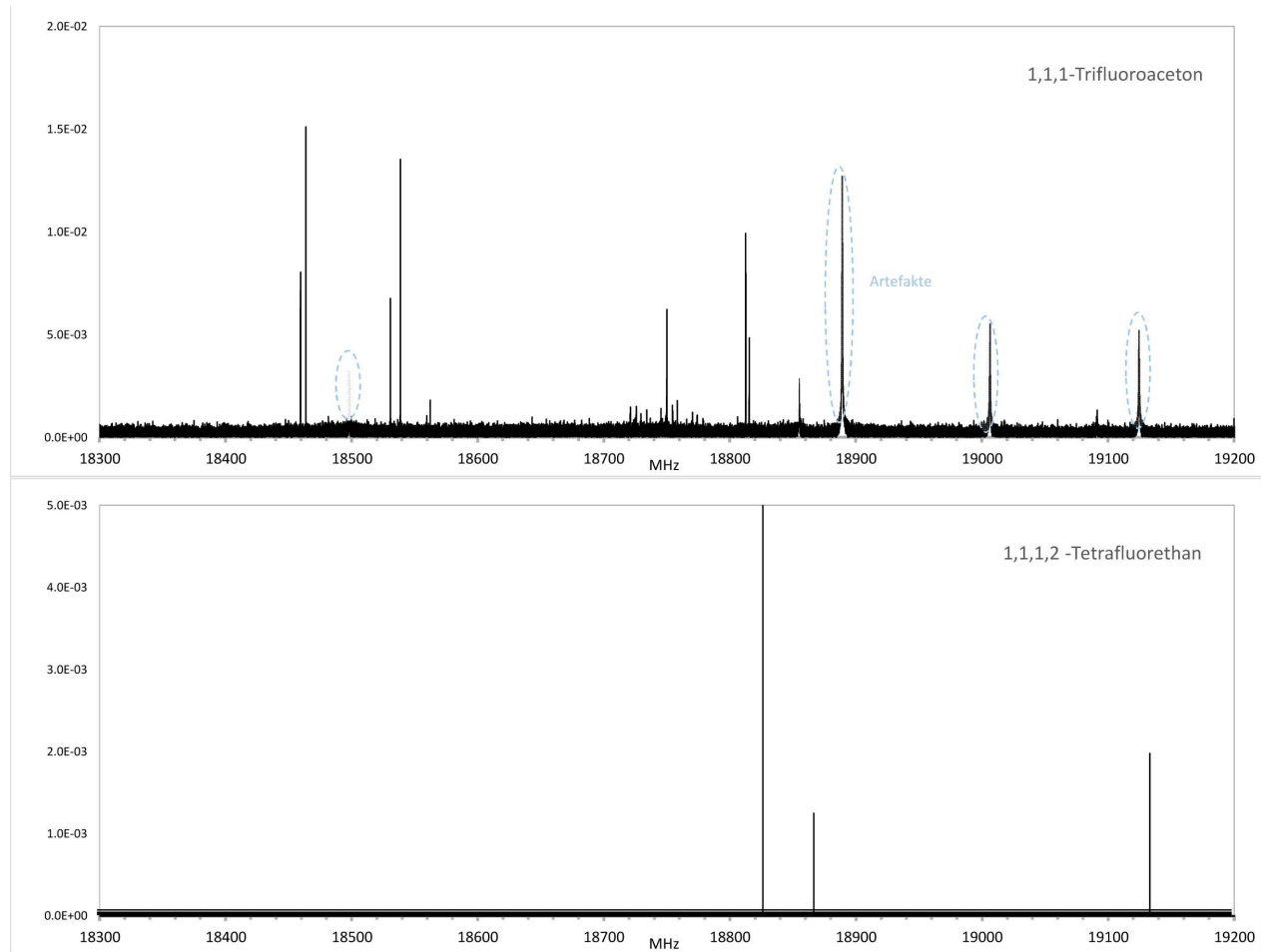


Abbildung 8.5: Einzelkomponentenspektren der reinen eingesetzten Komponenten Trifluoroacetone und Tetrafluoroethane. Das erste Spektrum wurde experimentell mit dem IMPACT-Spektrometer erzeugt, dasjenige des Tetrafluoroethans stammt aus [75].

8.3 Zusammenfassung und Ausblick

Der Einsatz des BTEM-Algorithmus im Zusammenhang mit Mikrowellen-Rotationsspektren wurde hier erstmals demonstriert. Bei der Analyse der MW-Spektren treten neue Herausforderungen wie sehr starke Intensitätsschwankungen zwischen den einzelnen Signalen auf; die bisherige Implementierung basierte nur auf Erfahrungen mit der Auswertung von IR-, Raman und NMR-Spektren. Hier ist noch viel Entwicklungsarbeit zu leisten. Dennoch überzeugen die hier dargestellten Ergebnisse in vollem Umfang und demonstrieren die breite Anwendbarkeit des BTEM-Algorithmus.

Die Optimierung des Algorithmus und der Auftragung wird zur Zeit vorangetrieben, wobei das IMPACT-FT-MW-Spektrometer einen wertvollen Beitrag durch die Bereitstellung breitbandiger Spektren leistet.

9 Weitere Veröffentlichungen

Über die Entwicklung und Nutzung des IMPACT-Spektrometers hinaus wurden im Rahmen der Promotion auch zu anderen Projekten Artikel veröffentlicht. In diesem Kapitel wird einzeln darauf eingegangen.

9.1 Chinazolin, Chinoxalin und Phthalazin

Einleitung

Die in Abbildung 9.1 dargestellten Moleküle Chinazolin, Chinoxalin und Phthalazin gehören zu den einfachsten polyaromatischen Stickstoff enthaltenden Heterozyklen (*polyaromatic nitrogen containing heterocycles* (PANHs)). Neben anderen Aromaten wurde die Existenz derartiger PANHs im Weltall postuliert [76]. Vor kurzem wurden Ionen der bi- bzw. trizyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (*polyaromatic hydrocarbons* (PAHs)) Naphthalin und Anthracen im interstellaren Medium nachgewiesen [77]. Begründet darauf wächst die Hoffnung, in naher Zukunft PANHs im Weltall zu entdecken.

In Zusammenarbeit mit Prof. Don McNaughton¹ wurden diese drei Heterozyklen mikro-

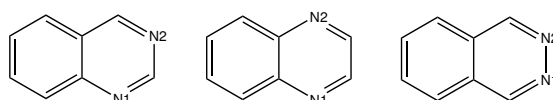


Abbildung 9.1: Molekülstrukturen von Chinazolin (links), Chinoxalin (Mitte) und Phthalazin (rechts).

wellenspektroskopisch erfasst und ihre Spektren ausgewertet [78]. In unserem Arbeitskreis wurden die Messungen ausschließlich mit dem COBRA-Spektrometer durchgeführt, da zu diesem Zeitpunkt das IMPACT-Spektrometer noch nicht konstruiert worden war. Die Kooperation mit Prof. McNaughton ist in vielerlei Hinsicht fruchtbar, besonders wertvoll ist sie aber in dem Punkt, dass er mit seinen sub-mm-Messungen einen deutlich

¹School of Chemistry, Monash University, Clayton, Victoria 3800, Australia

anderen Frequenzbereich abdeckt (48 – 87 GHz) und so unsere Messungen sich hervorragend ergänzen. Die Besonderheit unseres Spektrometers ist die hohe Auflösung und damit das Vermögen Hyperfeinstrukturen im Spektrum aufzulösen. Damit können Quadrupolkopplungskonstanten ermittelt werden, die für Stickstoff enthaltenden Molekülen eine wichtige Rolle spielen.

Experimentelle Bedingungen

Die kommerziell erworbenen Substanzen (alle von Sigma-Aldrich, 99%) wurden jeweils in die Reservoir-Düse gefüllt, die mittels äußerem Heizring auf 140 – 160°C gebracht wurde. Die so in Gasphase gebrachte Spezies wurde mit ca. 1 bar Neon-Gasdruck in die Vakuumkammer befördert.

Rotationspektren

Die mit dem COBRA-Spektrometer aufgenommenen Rotationspektren besitzen eine hohe Auflösung (HMHM = 3 kHz). Dadurch werden komplexe Hyperfeinaufspaltungen aufgelöst, die auf Quadrupolwechselwirkungen zurückzuführen sind. Abbildung 9.2 zeigt beispielhaft ein Mikrowellenspektrum des Übergangs $J'_{Ka',Kc'} = 6_{3,3} \leftarrow J_{Ka,Kc} = 5_{3,2}$ von Phthalazin im Bereich von 13090 MHz.

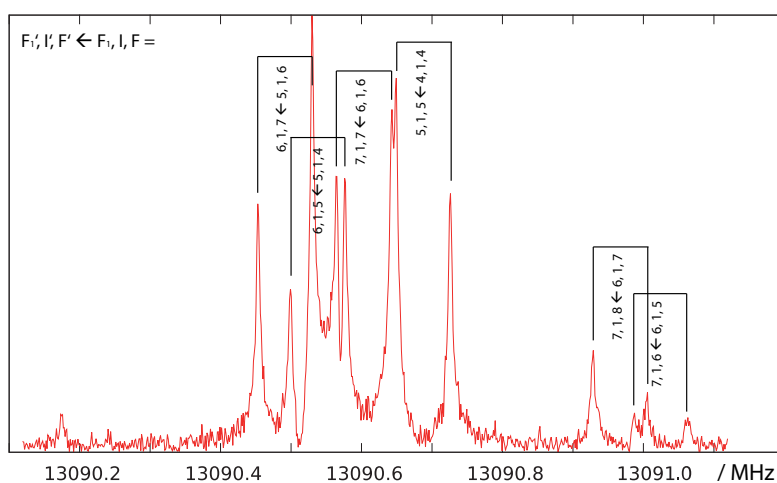


Abbildung 9.2: Rotationsmikrowellenspektrum von Phthalazin für den Übergang $6_{3,3} \leftarrow 5_{3,2}$.

Spektroskopische Konstanten

Tabelle 9.1 zeigt die berechneten und an die Messung angepassten spektroskopischen Parameter samt Quadrupolkopplungskonstanten χ_{aa} , χ_{bb} , χ_{cc} und χ_{ab} .

Tabelle 9.1: Spektroskopische Parameter von Chinazolin, Chinoxalin und Phthalazin.

Parameter		Chinazolin		Chinoxalin		Phthalazin	
		Experiment ^b	Theorie ^c	Experiment ^b	Theorie ^c	Experiment ^b	Theorie ^c
<i>A</i>	/ MHz ^a	3229.85422(55)	3239.18	3165.90728(64)	3177.39	3263.94094(123)	3272.32
<i>B</i>	/ MHz	1276.2106327(191)	1276.22	1310.636904(72)	1310.29	1236.018430(35)	1237.27
<i>C</i>	/ MHz	914.9869715(217)	915.51	927.130503(46)	927.72	896.743486(41)	897.81
<i>D_J</i>	/ kHz	0.016803(124)	0.01647	0.01779(29)	0.01636	0.01646(23)	0.01618
<i>D_{JK}</i>	/ kHz	0.06405(121)	0.06103	0.0635(58)	0.06563	0.0633(13)	0.06230
<i>D_K</i>	/ kHz	0.1569(33)	0.1577	0.1557 ^d	0.1557	0.155(47)	0.1502
<i>d₁</i>	/ Hz	5.7528(272)	5.577	5.600(151)	5.738	5.526(50)	5.286
<i>d₂</i>	/ Hz	1.3307(312)	1.271	1.017(127)	1.401	1.127(64)	1.178
<i>H_J</i>	/ Hz	0.000206(75)				0.00027(18)	
(1 - ¹⁴ <i>N</i>) χ_{aa}	/ MHz	1.4547(35)	1.677	1.2123(61)	1.404	4.72845(136)	5.080
(2 - ¹⁴ <i>N</i>) χ_{aa}	/ MHz	3.59205(179)	3.836	1.2123(61)	1.404	4.72845(136)	5.080
(1 - ¹⁴ <i>N</i>)($\chi_{bb} - \chi_{cc}$)	/ MHz	7.5826(75)	8.179	8.6681(64)	9.365	1.0283(30)	1.136
(2 - ¹⁴ <i>N</i>)($\chi_{bb} - \chi_{cc}$)	/ MHz	2.8914(62)	3.025	8.6681(64)	9.365	1.0283(30)	1.136
(1 - ¹⁴ <i>N</i>) χ_{ab}	/ MHz		0.231		0.283	2.350(94)	2.650
(2 - ¹⁴ <i>N</i>) χ_{ab}	/ MHz		2.612		0.283	-2.350(94)	-2.650
μ	/ D	$\mu_a=2.89$ (2.68) ^e , $\mu_b=1.24$ (1.17)		$\mu_a=0.59$ (0.53)		$\mu_a=5.45$ (5.10)	
<i>N^f</i>		246		102		164	

^a Rotationskonstanten *A, B, C* und quartische Zentrifugalverzerrungskonstanten

D_J, D_{JK}, D_K, d₁, d₂, H_J (Watson-S- Reduktion).

^b Standardabweichung in Klammern bezogen auf die letzte signifikante Stelle.

^c B3LYP/6-311++G**.

^d Wert wird auf dem theoretischen Wert festgehalten.

^e Dipolmomente in Klammern stammen aus B3LYP/cc-pVTZ Rechnungen.

^f Zahl der experimentell erfassten Übergänge in der Anpassungsrechnung.

9.2 (–)-Lupinin

Einleitung

Der zehngliedrige Doppelring Decalin wurde genutzt, um die Sachse-Mohrsche Theorie zu untermauern, die die Sessel- und Boot-Konformation in sechsgliedrigen Ringen beschreibt [79]. Decalin liegt als Doppelsessel vor, der aus zwei nahezu unverzerrten Cyclohexan-Einheiten aufgebaut ist. Daraus ergeben sich zwei alternative Konformationen: *cis* (C_2) und *trans* (C_{2h}) (in Abbildung 9.3 dargestellt).

cis-Decalin findet sich als strukturelle Einheit in einigen Steroiden und kann zu einer

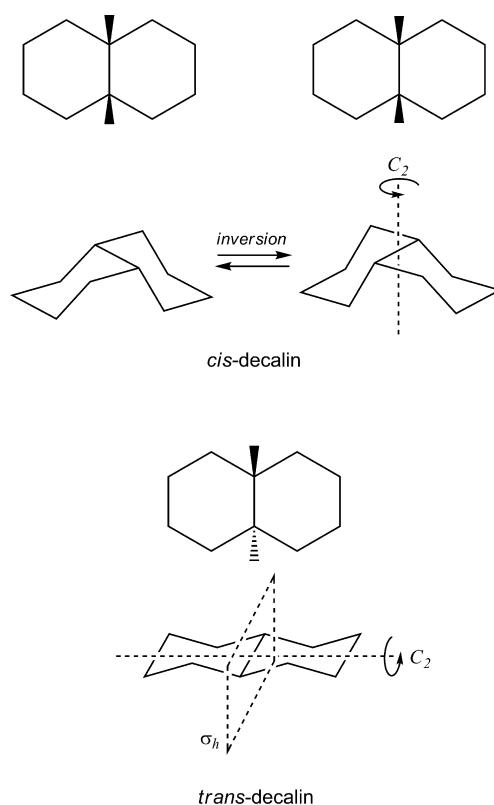


Abbildung 9.3: *cis*- und *trans*-Konformationen der bicyklischen Decane [80].

Doppelring-Inversion zu einem Sessel-Sessel-Enantiomer beitragen. Dagegen ist *trans*-Decalin achiral und kann nicht zu einer Doppel-Inversion beitragen, weshalb dieses als konformativer Anker in vielen biologisch relevanten Substanzen eine Rolle spielt. Durch Austausch eines Brückenkopf-Kohlenstoff-Atoms im Decalin durch ein Stickstoff-Atom

9 Weitere Veröffentlichungen

erhält man das heterozyklische Chinolizidin, welches in einigen Klassen der Alkaloide vertreten ist. Schließlich zählt das hier untersuchte (–)-Lupinin zu einem der vier Stereoisomere, die durch das Einführen einer Hydroxy-Methylgruppe in direkter Nachbarschaft zum Brückenkopf-Kohlenstoff-Atom im Chinolizidin gebildet werden (siehe Abbildung 9.4).

Ursprünglich wurde das Alkaloid Lupinin aus den Samen der *Lupinus luteus* (einer Pflanze der Familie *Fabaceae*) extrahiert. Es wurde aber rasch eine Methode zur chemischen Synthese gefunden [81]. IR-Analysen legten nahe, dass Lupinin in Lösung durch die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung $O-H \cdots N$ stabilisiert wird [82]. Das ist allerdings nur möglich, wenn die Hydroxy-Methylgruppe axial und *cis* zu dem freien Elektronenpaar des Stickstoff-Atoms steht. Andere Autoren entnahmen ihrer IR-Messung, dass die Hydroxygruppe sich frei bewegen könne, was ein Hinweis auf die simultane Existenz von Rotameren wäre [83]. Um den konformativen Sachverhalt aufzuklären eignet sich eine rotations-spektroskopische Untersuchung besonders gut. Die vorausgerechneten möglichen Konformationen höchster Stabilität sind in Abbildung 9.5 dargestellt. Erwartungsgemäß wurden alle Konformere in Doppel-Sessel-Konformation vorausgerechnet. Um die Konformere hinsichtlich der Position der Hydroxy-Methylgruppe unterscheiden zu können, erfolgt die Namensgebung mit *cis* (C), *gauche* (G+ und G–) und *trans* (T).

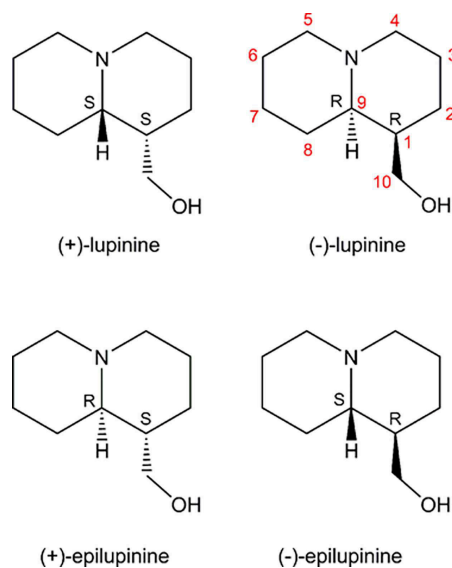
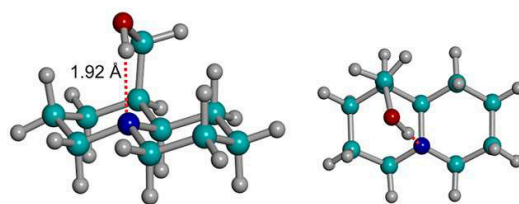
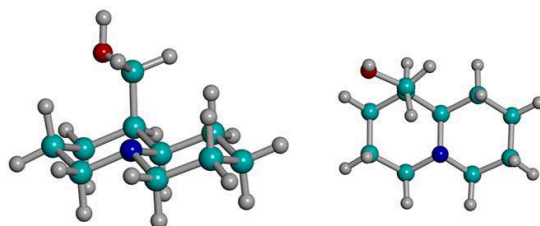


Abbildung 9.4: Diastereoisomere des Lupinins und Epilupinins [84].

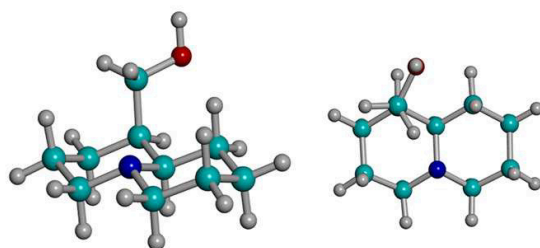
Conformer *Trans*-CG-



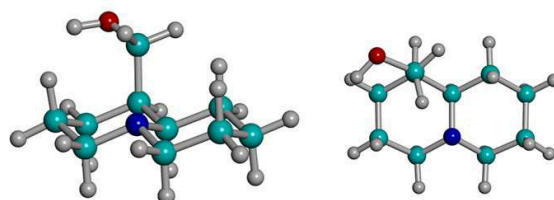
Conformer *Trans*-TT



Conformer *Trans*-TG+



Conformer *Trans*-G+T



Conformer *Trans*-G-T

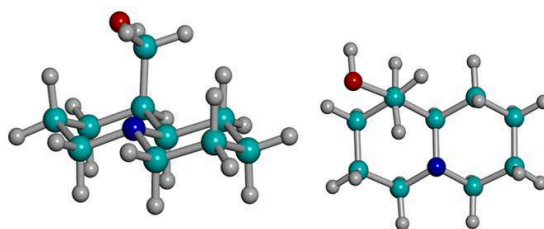


Abbildung 9.5: Vausgerechneten Konformationen des (-)-Lupinins höchster Stabilität [84].

Rotationspektren

In Kooperation mit Prof. Alberto Lesarri² wurde dieses strukturell interessante Molekül –genauer gesagt das stabilste Konformer– mikrowellenspektroskopisch erfasst [84]. Die Abbildung 9.6 zeigt einen Ausschnitt des aufgenommenen Rotationspektrums (oberes Bild), in dem der Effekt der Kernquadrupolwechselwirkung aufgrund der Anwesenheit des ¹⁴N-Kerns deutlich wird. Darunter ist ein Ausschnitt des Übersichtsspektrum des (–)-Lupinins zu sehen, welches mit dem COBRA-Spektrometer in vielen Einzel-Experimenten aufgenommen wurde (*scan*).

Alle erfassten Übergänge sind in [84] zu finden.

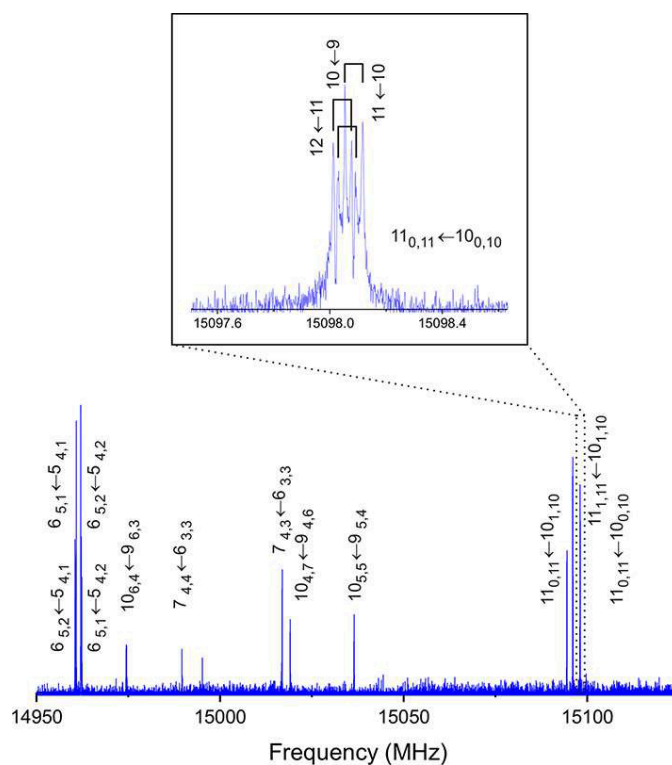


Abbildung 9.6: Das Rotationspektrum von (–)-Lupinin im Bereich von 14950 bis 15100 MHz. Der Ausschnitt (oben) zeigt die Hyperfeinaufspaltung hervorgerufen durch ¹⁴N-Kerne (Hyperfein-Komponenten werden mit der Quantenzahl F bezeichnet; es gilt $F = I + J$).

²Departamento de Química Física y Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, E-47011 Valladolid (Spanien)

Spektroskopische Konstanten

Die spektroskopischen Konstanten des *trans*-CG--Konformers des (–)-Lupinins sind in [84] zu finden.

Zusammenfassung und Ausblick

Die theoretische Annahme bestätigend wird spektroskopisch nur das *trans*-CG--Konformer (Abbildung 9.5) beobachtet. In diesem steht das Wasserstoff-Atom der Hydroxygruppe dem Stickstoff-Atom gerade so nahe, dass eine stabilisierende Wasserstoff-Brückenbindung ausgebildet werden kann.

Das in Abbildung 9.6 im unteren Bereich dargestellte Übersichtsspektrum wurde zeitaufwändig in vielen Einzel-Experimenten erstellt. Für ein vergleichbares, aber noch breitbandigeres Spektrum wäre das IMPACT-Spektrometer hervorragend geeignet. Die Verwendung dieses Spektrometers wäre eine enorme Zeitersparnis. Allerdings war es zur Zeit dieser Messungen nicht verfügbar (aufgrund von Umbauarbeiten).

Literaturverzeichnis

- [1] M. K. Jahn, D. A. Dewald, D. Wachsmuth, J.-U. Grabow und S. C. Mehrotra. *J. Mol. Spec.*, 280:54–60, 2012.
- [2] M. K. Jahn, D. A. Dewald, M. Vallejo-Lpez, E. J. Cocinero, A. Lesarri, W. Zou, D. Cremer und J.-U. Grabow. *J. Mol. Spec.*, page to be published soon, 2014.
- [3] T. Kojima. *J. Phys. Soc. Japan*, 15:284–287, 1960.
- [4] C. R. Quade. *J. Chem. Phys.*, 48:5490–5493, 1967.
- [5] N. W. Larsen. *J. Mol. Struct.*, 51:175–190, 1979.
- [6] S. Chakrabarti und A. I. Jaman. *J. Mol. Struct.*, 642:93–96, 2002.
- [7] E. Mathier, A. Bauder und Hs. H. Günthard. *J. Mol. Spec.*, 37:63–76, 1971.
- [8] R. Sanchez, B. M. Giuliano, S. Melandri und W. Caminati. *Chem. Phys. Lett.*, 425:6–9, 2006.
- [9] W. Gordy und R. L. Cook. *Microwave Molecular Spectra*. Wiley, New York, 3. Aufl., 1984.
- [10] C. R. Quade. *J. Chem. Phys.*, 47:1073–1090, 1967.
- [11] C. Møller und M. S. Plesset. *Phys. Rev.*, 46:618, 1934.
- [12] E. B. Wilson Jr. *Chem. Rev.*, 27:17, 1940.
- [13] B. L. Crawford. *J. Chem. Phys.*, 8:273, 1940.
- [14] B. Kirtman. *J. Chem. Phys.*, 37:2516–2539, 1962.
- [15] J.T. Hougen, I. Kleiner und M. Godefroid. *J. Mol. Spectrosc.*, 163:559–586, 1994.
- [16] S. V. Krasnoshchekov, E. V. Isayeva und N. F. Stepanov. *J. Chem. Phys.*, 140:154104–1–7, 2014.
- [17] D. L. Louck und H. W. Galbraith. *Review of Modern Physics*, 48:69–106, 1976.
- [18] C. Eckart. *Phys. Rev.*, 47:552–558, 1935.
- [19] H. H. Nielsen. *Phys. Rev.*, 40:445, 1932.
- [20] J. S. Kohler und D. M. Dennison. *Phys. Rev.*, 54:1006, 1940.

Literaturverzeichnis

- [21] E. V. Ivash und D. M. Dennison. *J. Chem. Phys.*, 21:1804, 1953.
- [22] K. T. Hecht und D. M. Dennison. *J. Chem. Phys.*, 26:31, 1957.
- [23] H. Forest und B. P. Dailey. *J. Chem. Phys.*, 45:1736, 1966.
- [24] T. Kojima, C. R. Quade und C. C. Lin. *Bull. Am. Phys. Soc.*, 7:44, 1962.
- [25] K. E. Reinert. *Z. Naturforsch.*, 15a:85, 1960.
- [26] National Bureau of Standards. *Tables Relating to Mathieu Functions*. Columbia University Press, New York, 1951.
- [27] W. Chew, E. Widjaja und M. Garland. *Organometallics*, 21:1982–1990, 2002.
- [28] L. Guo, A. Wiesmath, P. Sprenger und M. Garland. *AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings*, 560:10537–10542, 2004.
- [29] L. Guo, F. Kooli und M. Garland. *Analytica Chimica Acta*, 517:229–236, 2004.
- [30] E. Widjaja und M. Garland. *J. Raman Spectrosc.*, 43:828–833, 2012.
- [31] W. H. Lawton und E. A. Sylvestre. *Technometrics*, 13:617, 1971.
- [32] N. Ohta. *Anal. Chem.*, 45:553, 1973.
- [33] K. Sasaki, S. Kawata und S. Minami. *Applied Optics*, 22:3599–3603, 1983.
- [34] K. Sasaki, S. Kawata und S. Minami. *Applied Optics*, 23:1955–1959, 1984.
- [35] S. Kawata, K. Sasaki, S. Minami und H. Komeda. *Appl. Spectrosc.*, 39:610–614, 1985.
- [36] C. E. Shannon. *Bell. Syst. Technol.*, 3:379–423, 1948.
- [37] C. Geiger und C. Kanzow. *Theorie und Numerik restringierter Optimierungsaufgaben*. Springer-Verlag, Berlin, 2002.
- [38] E. Widjaja, C. Li, W. Chew und M. Garland. *J. Raman Spectrosc.*, 75:4499–4507, 2003.
- [39] <http://www.informatik.uni-ulm.de/ni/staff/pbayerl/homepage/misc/strukturtensor.pdf>. Pierre Bayerl 1999-2003, Universität Ulm, 2003.
- [40] http://na.uni-tuebingen.de/ex/seminar_nonlinear_opti_ws1213/talks/02_anthea_schoeller_talk.pdf. Anthea Schöller, Universität Tübingen, 2012.
- [41] G. B. Dantzig. *Linear Programming and Extensions*. Princeton University Press, New Jersey, 1998.
- [42] <http://www.antigauss.de/numerik/simplex.pdf>.

Literaturverzeichnis

- [43] G. Gramlich. *Anwendung der Linearen Algebra mit MATLAB*. Carl Hanser Verlag, München, 2004.
- [44] P. Deuffhard und A. Hohmann. *Numerische Mathematik I*. Walter deGruyter, Berlin, 2000.
- [45] J. C. McGurk, T. G. Schmalz und W. H. Flygare. *J. Chem. Phys.*, 60:4181, 1974.
- [46] J.-U. Grabow. *Bunsenmagazin*, 2:120–122, 2013.
- [47] J.-U. Grabow. *Handbook of High-resolution Spectroscopy, Fourier Transform Microwave Spectroscopy: Measurement and Instrumentation*. John Wiley and Sons, Chichester, 1. auflage. Aufl., 2011.
- [48] R. L. Shoemaker und J. I. Steinfeld(ed.). *Laser and Coherence Spectroscopy*. Plenum, New York, 1979.
- [49] J.-U. Grabow und W. Stahl. *Z. Naturforsch. A: Phys. Sci.*, 45A:1043, 1990.
- [50] J.-U. Grabow, W. Stahl und H. Dreizler. *Rev. Sci. Instrum.*, 67:4072, 1996.
- [51] J.-U. Grabow. Habilitationsschrift, Leibniz Universität Hannover, 2004.
- [52] D. W. Kohn, H. Clauberg und P. Chen. *Rev. Sci. Instrum.*, 63:4003–4005, 1992.
- [53] T. Urbanczyk und J. Koperski. *Rev. Sci. Instrum.*, 83:083114–1–083114–5, 2012.
- [54] http://www.analog.com/static/imported-files/tutorials/450968421dds_tutorial_rev12-2-99.pdf. Copyright by Analog Devices, Inc., 1999.
- [55] <http://www.bkprecision.com/downloads/pdf/bk-function-generator-and-awg-guidebook.pdf>. Copyright by B& K Precision Corporation, 2010.
- [56] K.-D. Kammeyer. *Nachrichtenübertragung*. Vieweg und Teubner Verlag, Wiesbaden, 4. Aufl., 2008.
- [57] <http://www.itwissen.info/definition/lexikon/quadraturamplitudenmodulation-qam-quadrature-amplitude-modulation.html>. Copyright by DATACOM Buchverlag GmbH, 2013.
- [58] <http://www.elektronik-kompodium.de/sites/kom/0211195.htm>. Elektronik-Kompodium, 1997–2014.
- [59] G. G. Brown, B. C. Dian, K. O. Douglass, S. M. Geyer, S. T. Shipman und B. H. Pate. *J. Mol. Spec.*, 238:200–212, 2006.
- [60] G. G. Brown, B. C. Dian, K. O. Douglass, S. M. Geyer, S. T. Shipman und B. H. Pate. *Review of Scientific Instruments*, 79:053103, 2008.
- [61] C. Prez, S. Lobsiger, N. A. Seifert, D. P. Zaleski, B. Temelso, G. C. Shields, Z. Kisiel und B. H. Pate. *Chemical Physics Letters*, 571:1–15, 2013.

Literaturverzeichnis

- [62] J. L. Neill, K. O. Douglass, B. H. Pate und D. W. Pratt. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13:7253–7262, 2011.
- [63] A. Lesarri, S. T. Shipman, J. L. Neill, G. G. Brown, R. D. Suenram, L. Kang, W. Caminati und B. H. Pate. *J. Am. Chem. Soc.*, 132:13417–13424, 2010.
- [64] H. M. Pickett. *J. Chem. Phys.*, 56:1715–1723, 1972.
- [65] H. M. Pickett. *J. Mol. Spectrosc.*, 148:371–377, 1991.
- [66] J. K. G. Watson und J. Durig(Ed.). *Vibrational Spectra and Structure*. Elsevier, Amsterdam, 1977.
- [67] K. P. R. Nair, D. A. Dewald und J.-U. Grabow. *J. Mol. Spec.*, page to be published soon, 2015.
- [68] N. W. Larsen, E. Mathier, A. Bauder und Hs. H. Günthard. *J. Mol. Spec.*, 47:183, 1973.
- [69] N. W. Larsen. *J. Mol. Struct.*, 144:83, 1986.
- [70] J. Küpper, M. Schmitt und K. Kleinermanns. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4:4634, 2002.
- [71] H. Takeuchi, M. Sugino, T. Egawa und S. Konaka. *J. Phys. Chem.*, 97:7511, 1993.
- [72] J.-H. Borter. Bachelorarbeit, Leibniz Universität Hannover, 2013.
- [73] D. F. Bocian, H. M. Pickett, T. C. Rounds und H. L. Strauss. *J. Amer. Chem. Soc.*, 97:4:687–695, 1975.
- [74] E. Milke, R. Köppe und M. Binnewies. *Dalton Trans.*, 40:6676, 2011.
- [75] T. Ogata und Y. Miki. *J. Mol. Struct.*, 140:49–56, 1986.
- [76] D. M. Hudgins, C. W. Bauschlicher und L. J. Allamandola. *Astrophys. J.*, 632:316, 2005.
- [77] S. Iglesias-Groth, A. Manchado, R. Rebolo, J. I. Gonzalez Hernandez, D. A. Garcia-Hernandez und D. Lambert. *Royal Astronomical Society*, 407:2157, 2011.
- [78] D. McNaughton, P. D. Godfrey, M. K. Jahn, D. A. Dewald und J.-U. Grabow. *J. Chem. Phys.*, 134:154305, 2011.
- [79] E. L. Eliel und S. H. Wilen. *Stereochemistry of Organic Compounds*. Wiley, New York, 1994.
- [80] L. Van den Enden und H. J. Geise. *J. Mol. Struct.*, 44:177–185, 1978.

Literaturverzeichnis

- [81] N. J. Leonard. *The Alkaloids: Chemistry and Physiology (Chapter 19: Lupin Alkaloids)*. Editors: Manske, R. H. F. and Holmes, H. L., Academic Press, New York, vol. iii. Aufl., 1951.
- [82] A. F. Thomas, H. J. Vipond und L. Marion. *Ca. J. Chem.*, 33:1290–1294, 1955.
- [83] H. S. Aaron und C. P. Ferguson. *Tetrahedron*, 30:803–811, 1974.
- [84] M. K. Jahn, D. A. Dewald, M. Vallejo-Lpez, E. J. Cocinero, A. Lesarri und J.-U. Grabow. *Phys. Chem. A*, 177:13673–13679, 2013.

Anhang

Tabelle A.2: Mikrowellenspektroskopisch gemessene Übergänge von 2,6-Difluorophenol

J'	K'_a	K'_c	\leftarrow	J	K_a	K_c		Frequenz / MHz	Obs.-calc. / kHz	Typ
2	2	0	0 ⁻	1	1	1	0 ⁻	9199.45824	4.34	b
2	2	0	0 ⁺	1	1	1	0 ⁺	9199.45824	1.77	b
3	1	2	0 ⁻	2	1	1	0 ⁺	9055.85293	0.89	a
3	1	2	0 ⁺	2	1	1	0 ⁻	9072.76492	0.67	a
3	2	1	0 ⁻	2	2	0	0 ⁺	9466.25514	0.34	a
3	2	1	0 ⁺	2	2	0	0 ⁻	9483.19034	1.98	a
3	2	2	0 ⁺	2	1	1	0 ⁺	10053.39706	4.03	b
3	2	2	0 ⁻	2	1	1	0 ⁻	10053.41341	2.49	b
3	3	1	0 ⁻	2	2	0	0 ⁻	12917.73148	0.81	b
3	3	1	0 ⁺	2	2	0	0 ⁺	12917.73148	6.03	b
3	3	0	0 ⁻	2	2	1	0 ⁻	13478.78053	0.84	b
3	3	0	0 ⁺	2	2	1	0 ⁺	13478.78053	1.90	b
4	0	4	0 ⁺	3	1	3	0 ⁺	9017.09047	0.00	b
4	0	4	0 ⁻	3	1	3	0 ⁻	9017.20535	0.24	b
4	0	4	0 ⁻	3	0	3	0 ⁺	9071.89629	1.95	a
4	0	4	0 ⁺	3	0	3	0 ⁻	9088.59107	1.43	a
4	1	4	0 ⁻	3	1	3	0 ⁺	9022.99930	1.98	a
4	1	4	0 ⁺	3	1	3	0 ⁻	9039.69274	1.27	a
4	1	4	0 ⁺	3	0	3	0 ⁺	9094.38393	0.18	b
4	1	4	0 ⁻	3	0	3	0 ⁻	9094.49979	0.65	b
4	1	3	0 ⁺	3	2	2	0 ⁺	10336.08955	1.16	b
4	1	3	0 ⁻	3	2	2	0 ⁻	10336.12038	1.16	b
4	1	3	0 ⁻	3	1	2	0 ⁺	11316.77111	0.24	a
4	2	3	0 ⁻	3	2	2	0 ⁺	10722.67786	0.07	a
4	2	3	0 ⁺	3	2	2	0 ⁻	10739.52552	0.71	a
4	2	2	0 ⁻	3	2	1	0 ⁺	12658.12376	0.84	a

Anhang

Tabelle A.2: Mikrowellenspektroskopisch gemessene Übergänge von 2,6-Difluorophenol

J'	K'_a	K'_c	\leftarrow	J	K_a	K_c		Frequenz / MHz	Obs.-calc. / kHz	Typ
4	2	2	0 ⁻	3	2	1	0 ⁺	12658.12376	0.84	a
4	2	2	0 ⁺	3	2	1	0 ⁻	12675.03323	0.39	a
4	2	2	0 ⁺	3	2	1	0 ⁻	12675.03323	0.39	a
4	3	1	0 ⁻	3	3	0	0 ⁺	12310.92158	0.72	a
4	3	1	0 ⁺	3	3	0	0 ⁻	12327.84802	1.82	a
4	3	2	0 ⁺	3	2	1	0 ⁺	15035.65551	1.62	b
4	3	2	0 ⁻	3	2	1	0 ⁻	15035.68163	1.95	b
4	3	1	0 ⁻	3	2	2	0 ⁻	17497.79859	2.20	b
4	3	1	0 ⁺	3	2	2	0 ⁺	17497.81758	1.18	b
4	4	1	0 ⁻	3	3	0	0 ⁻	17767.87353	2.82	b
4	4	1	0 ⁺	3	3	0	0 ⁺	17767.87353	2.19	b
4	4	0	0 ⁻	3	3	1	0 ⁻	17977.77294	0.24	b
4	4	0	0 ⁺	3	3	1	0 ⁺	17977.77294	0.17	b
5	0	5	0 ⁻	4	1	4	0 ⁻	11057.19983	0.19	b
5	0	5	0 ⁺	4	1	4	0 ⁺	11057.40634	0.49	b
5	0	5	0 ⁻	4	0	4	0 ⁺	11063.10913	1.31	a
5	0	5	0 ⁺	4	0	4	0 ⁻	11079.89385	1.15	a
5	1	4	0 ⁺	5	0	5	0 ⁺	8848.43000	1.09	b
5	1	4	0 ⁻	5	0	5	0 ⁻	8848.56993	0.78	b
5	1	4	0 ⁺	5	1	5	0 ⁻	8854.16739	2.42	a
5	1	5	0 ⁻	4	1	4	0 ⁺	11051.67175	1.20	a
5	1	5	0 ⁺	4	1	4	0 ⁻	11068.45642	1.61	a
5	1	5	0 ⁻	4	0	4	0 ⁻	11074.15809	0.73	b
5	1	5	0 ⁺	4	0	4	0 ⁺	11074.36503	0.58	b
5	1	4	0 ⁺	4	2	3	0 ⁺	12844.51734	0.09	b
5	1	4	0 ⁻	4	2	3	0 ⁻	12844.56592	0.44	b
5	2	4	0 ⁺	5	1	5	0 ⁺	8963.53302	0.76	b
5	2	4	0 ⁻	5	1	5	0 ⁻	8963.67487	0.67	b
5	2	4	0 ⁺	4	1	3	0 ⁺	13357.37433	1.38	b
5	2	4	0 ⁻	4	1	3	0 ⁻	13357.43110	1.06	b
5	2	4	0 ⁺	4	2	3	0 ⁻	12970.78643	0.26	a
5	2	3	0 ⁻	4	2	2	0 ⁺	15374.81138	2.39	a
5	2	3	0 ⁺	4	2	2	0 ⁻	15391.67266	2.98	a

Anhang

Tabelle A.2: Mikrowellenspektroskopisch gemessene Übergänge von 2,6-Difluorophenol

J'	K'_a	K'_c	\leftarrow	J	K_a	K_c		Frequenz / MHz	Obs.-calc. / kHz	Typ
5	3	0	0 ⁻	4	3	2	0 ⁺	14283.59935	1.15	a
5	3	3	0 ⁺	4	3	2	0 ⁻	14300.44493	0.77	a
5	3	2	0 ⁻	4	3	1	0 ⁺	15865.05389	0.81	a
5	3	2	0 ⁺	4	2	2	0 ⁺	16661.09382	3.60	b
5	3	3	0 ⁻	4	2	2	0 ⁻	16661.13006	2.36	b
5	4	2	0 ⁻	4	4	1	0 ⁺	14696.96453	0.60	a
6	0	6	0 ⁺	5	0	5	0 ⁺	13074.97331	1.41	b
6	0	6	0 ⁻	5	1	5	0 ⁻	13074.99569	1.05	b
6	1	6	0 ⁺	5	0	5	0 ⁺	13078.24941	1.79	b
6	1	6	0 ⁻	5	0	5	0 ⁻	13078.27665	3.33	b
6	0	6	0 ⁻	5	0	5	0 ⁺	13069.26197	0.89	a
6	1	6	0 ⁻	5	1	5	0 ⁺	13067.01752	0.63	a
6	1	6	0 ⁺	5	0	5	0 ⁻	13083.98528	0.20	a
6	1	5	0 ⁺	5	2	4	0 ⁺	15031.20597	0.75	b
6	1	5	0 ⁻	5	2	4	0 ⁻	15031.28838	0.70	b
6	1	5	0 ⁻	5	1	4	0 ⁺	15140.79846	1.55	a
6	1	5	0 ⁺	5	1	4	0 ⁻	15157.42623	0.30	a
6	2	5	0 ⁺	5	2	4	0 ⁻	15069.06628	0.56	a
6	2	5	0 ⁻	5	1	4	0 ⁻	15178.57478	0.17	b
6	2	5	0 ⁻	5	1	4	0 ⁻	15178.65661	2.59	b
6	2	4	0 ⁺	5	2	3	0 ⁻	17528.95334	3.95	a
6	3	4	0 ⁻	6	2	5	0 ⁻	8905.67998	0.51	b
6	3	4	0 ⁺	6	2	5	0 ⁺	8905.76416	0.71	b
6	3	4	0 ⁻	5	3	3	0 ⁺	16747.02906	0.82	a
6	3	4	0 ⁺	5	3	3	0 ⁻	16763.79013	1.71	a
6	3	4	0 ⁺	5	2	3	0 ⁺	18033.25051	1.89	b
6	3	4	0 ⁻	5	2	3	0 ⁻	18033.30773	1.74	b
6	4	3	0 ⁻	5	4	2	0 ⁺	17624.05167	0.00	a
6	4	3	0 ⁺	5	4	2	0 ⁻	17640.89033	2.05	a
6	5	2	0 ⁻	5	5	1	0 ⁺	17697.23255	0.70	a
6	5	2	0 ⁺	5	5	1	0 ⁻	17714.12508	0.32	a
6	5	1	0 ⁺	5	4	2	0 ⁺	25728.27302	2.00	b
6	5	1	0 ⁻	5	4	2	0 ⁻	25728.27302	1.79	b

Anhang

Tabelle A.2: Mikrowellenspektroskopisch gemessene Übergänge von 2,6-Difluorophenol

J'	K'_a	K'_c	\leftarrow	J	K_a	K_c	Frequenz / MHz	Obs.-calc. / kHz	Typ	
7	0	7	0 ⁻	6	0	6	0 ⁺	15079.60178	1.16	a
7	0	7	0 ⁺	6	0	6	0 ⁻	15096.54925	2.38	a
7	0	7	0 ⁻	6	1	6	0 ⁻	15087.55863	0.88	b
7	0	7	0 ⁺	6	1	6	0 ⁺	15087.55863	0.10	b
7	1	7	0 ⁻	6	1	6	0 ⁺	15079.17807	0.82	a
7	1	7	0 ⁺	6	0	6	0 ⁺	15088.16606	0.18	b
7	1	7	0 ⁻	6	0	6	0 ⁻	15088.16606	1.18	b
7	1	6	0 ⁻	6	2	5	0 ⁻	17091.10168	1.58	b
7	1	6	0 ⁺	6	2	5	0 ⁺	17091.62736	1.13	b
7	1	6	0 ⁻	6	1	5	0 ⁺	17112.33367	0.91	a
7	1	6	0 ⁺	6	1	5	0 ⁻	17129.40497	1.55	a
7	2	6	0 ⁻	6	2	5	0 ⁺	17088.99371	1.45	a
7	2	6	0 ⁺	6	2	5	0 ⁻	17106.06450	0.44	a
7	2	6	0 ⁻	6	1	5	0 ⁻	17126.77118	0.89	b
7	2	6	0 ⁺	6	1	5	0 ⁺	17127.29718	0.42	b
7	2	6	0 ⁻	7	1	7	0 ⁻	12958.57059	2.39	b
7	2	6	0 ⁺	7	1	7	0 ⁺	12958.89391	3.25	b
7	4	4	0 ⁻	7	3	5	0 ⁻	8975.54669	0.89	b
7	4	4	0 ⁺	7	3	5	0 ⁺	8975.61291	0.78	b
8	0	8	0 ⁻	7	0	7	0 ⁺	17090.83361	0.60	a
8	0	8	0 ⁺	7	0	7	0 ⁻	17107.77969	2.57	a
8	0	8	0 ⁻	7	1	7	0 ⁻	17099.21402	0.17	b
8	0	8	0 ⁺	7	1	7	0 ⁺	17099.21402	0.20	b
8	1	8	0 ⁻	7	0	7	0 ⁻	17099.32122	0.26	b
8	1	8	0 ⁺	7	0	7	0 ⁺	17099.32122	0.22	b
8	1	8	0 ⁻	7	1	7	0 ⁺	17090.75595	2.24	a
8	1	8	0 ⁺	7	1	7	0 ⁻	17107.70061	0.47	a
8	4	4	0 ⁻	7	4	3	0 ⁺	25503.31516	3.91	a
8	5	4	0 ⁻	8	4	5	0 ⁻	9293.66204	0.89	b
8	5	4	0 ⁺	8	4	5	0 ⁺	9293.72055	0.89	b
9	4	6	0 ⁻	9	3	7	0 ⁻	12611.93634	1.05	b
9	4	6	0 ⁺	9	3	7	0 ⁺	12612.47632	3.71	b
9	4	6	0 ⁻	8	3	5	0 ⁻	25663.07368	1.50	b

Anhang

Tabelle A.2: Mikrowellenspektroskopisch gemessene Übergänge von 2,6-Difluorophenol

J'	K'_a	K'_c	\leftarrow	J	K_a	K_c	Frequenz / MHz	Obs.-calc. / kHz	Typ	
10	2	8	0^-	9	2	7	0^+	25160.86588	1.35	a
10	3	8	0^-	9	3	7	0^+	25152.07118	2.45	a
10	3	8	0^+	9	2	7	0^-	25168.24539	3.57	a
11	1	10	0^-	10	2	9	0^-	25147.78579	0.11	b
11	1	10	0^+	10	2	9	0^+	25147.78579	0.09	b
11	2	10	0^-	10	1	9	0^-	25147.84246	0.61	b
11	2	10	0^+	10	1	9	0^+	25147.84246	0.63	b
12	0	12	0^-	11	0	11	0^+	25136.91690	0.72	a
12	1	12	0^-	11	1	11	0^+	25136.91690	0.66	a
12	0	12	0^+	11	0	11	0^-	25153.86101	0.47	a
12	1	12	0^+	11	1	11	0^-	25153.86101	0.53	a

Tabelle A.3: Mikrowellenspektroskopisch gemessene Übergänge von 3,5-Difluorophenol

J'	K'_a	K'_c	\leftarrow	J	K_a	K_c	Frequenz / MHz	Obs.-calc. / kHz	Typ	
3	0	3	0^-	2	0	2	0^+	6205.83132	0.11	a
3	0	3	0^+	2	0	2	0^-	6269.56740	0.07	a
3	1	2	0^-	3	0	3	0^-	4447.65040	0.58	b
3	1	2	0^+	3	0	3	0^+	4447.74530	1.38	b
3	1	3	0^+	2	0	2	0^+	6237.74656	0.75	b
3	1	3	0^-	2	1	2	0^+	6203.88738	0.15	a
3	1	3	0^+	2	1	2	0^-	6267.62275	0.23	a
4	0	4	0^-	3	0	3	0^+	7986.72563	0.14	a
4	0	4	0^-	3	0	3	0^-	8018.59220	0.82	b
4	0	4	0^+	3	1	3	0^-	8050.40788	1.02	a
4	0	4	0^-	3	1	3	0^+	7986.67626	0.76	a
4	1	4	0^-	3	1	3	0^-	8018.54110	1.28	b
4	1	3	0^+	3	1	2	0^-	9837.88474	1.00	a
4	2	3	0^+	3	2	2	0^-	9828.31404	1.42	a
5	0	5	0^-	4	0	4	0^-	9800.44755	0.30	b
5	0	5	0^-	4	1	4	0^+	9768.58211	0.79	a
5	0	5	0^+	4	1	4	0^-	9832.31282	0.85	a
5	1	5	0^-	4	0	4	0^+	9768.58211	0.25	a

Anhang

Tabelle A.3: Mikrowellenspektroskopisch gemessene Übergänge von 3,5-Difluorophenol

J'	K'_a	K'_c	\leftarrow	J	K_a	K_c	Frequenz / MHz	Obs.-calc. / kHz	Typ
5	1	5	0 ⁺	4	0	4	9832.31282	0.20	a
5	1	5	0 ⁻	4	1	4	9800.44755	0.71	b
5	1	4	0 ⁻	4	1	3	11550.89666	0.93	a
5	1	4	0 ⁺	4	1	3	11614.61806	0.28	a
5	1	4	0 ⁻	4	2	3	11582.40670	1.01	b
5	1	4	0 ⁺	4	2	3	11582.40670	0.38	b
5	2	4	0 ⁻	4	1	3	11582.76632	0.43	b
5	2	4	0 ⁻	4	2	3	11550.55527	0.03	a
5	2	4	0 ⁻	4	2	3	11550.55527	0.03	a
5	2	4	0 ⁺	4	2	3	11614.27677	0.37	a
6	0	6	0 ⁻	5	0	5	11550.47048	0.34	a
6	0	6	0 ⁻	5	0	5	11582.33535	0.06	b
6	0	6	0 ⁻	5	1	5	11582.33535	0.08	b
6	0	6	0 ⁺	5	1	5	11614.20034	0.25	a
6	1	6	0 ⁻	5	0	5	11582.33535	0.06	b
6	1	6	0 ⁺	5	0	5	11614.20034	0.23	a
6	1	5	0 ⁻	5	1	4	13364.35373	0.23	b
6	1	5	0 ⁺	5	1	4	13396.21360	0.70	a
6	1	5	0 ⁻	5	1	4	13332.49375	0.02	a
6	1	6	0 ⁻	5	1	5	11582.33535	0.08	b
6	1	6	0 ⁻	5	1	5	11550.47048	0.36	a
6	1	5	0 ⁻	5	2	4	13364.34333	1.42	b
6	2	4	0 ⁺	5	2	3	15179.66561	0.38	a
6	2	4	0 ⁻	5	3	3	15146.41560	0.57	b
6	2	4	0 ⁺	5	3	3	15146.40819	1.31	b
6	2	5	0 ⁻	5	1	4	13364.35372	0.45	b
6	2	5	0 ⁻	5	2	4	13364.34333	1.63	b
6	2	5	0 ⁺	5	2	4	13396.20426	0.37	a
6	3	3	0 ⁺	5	3	2	17000.44438	1.67	a
6	3	4	0 ⁺	5	2	3	15147.85115	0.12	b
6	3	4	0 ⁻	5	3	3	15114.60184	0.08	a
6	3	4	0 ⁺	5	3	3	15178.31467	0.12	a
6	4	3	0 ⁻	5	3	2	16972.73343	0.40	b

Anhang

Tabelle A.3: Mikrowellenspektroskopisch gemessene Übergänge von 3,5-Difluorophenol

J'	K'_a	K'_c	\leftarrow	J	K_a	K_c		Frequenz / MHz	Obs.-calc. / kHz	Typ
6	4	3	0 ⁻	5	4	2	0 ⁺	16870.99475	2.55	a
7	0	7	0 ⁻	6	0	6	0 ⁻	13364.22492	0.16	b
7	0	7	0 ⁺	6	0	6	0 ⁻	13396.08938	0.10	a
7	0	7	0 ⁻	6	0	6	0 ⁺	13332.36049	0.55	a
7	1	6	0 ⁻	6	1	5	0 ⁺	15114.32901	0.05	a
7	1	6	0 ⁺	6	1	5	0 ⁻	15178.04623	0.69	a
7	1	6	0 ⁻	6	1	5	0 ⁻	15146.18681	1.09	b
7	1	7	0 ⁻	6	1	6	0 ⁺	13332.36049	0.55	a
7	1	7	0 ⁻	6	1	6	0 ⁻	13364.22492	0.16	b
7	1	7	0 ⁺	6	1	6	0 ⁻	13396.08938	0.10	a
7	2	5	0 ⁻	6	2	4	0 ⁻	16928.52806	0.71	b
7	2	5	0 ⁺	6	2	4	0 ⁻	16960.37934	0.59	a
7	2	5	0 ⁻	6	2	4	0 ⁺	16896.67409	0.32	a
7	2	5	0 ⁻	6	3	4	0 ⁻	16928.48051	0.85	b
7	2	6	0 ⁻	6	1	5	0 ⁻	15146.18681	1.09	b
7	2	6	0 ⁻	6	2	5	0 ⁺	15114.32901	0.25	a
7	2	6	0 ⁺	6	2	5	0 ⁻	15178.04623	0.89	a
7	3	4	0 ⁺	6	4	3	0 ⁺	18710.49011	1.03	b
7	3	4	0 ⁻	6	4	3	0 ⁻	18710.52864	0.04	b
7	3	5	0 ⁻	6	2	4	0 ⁻	16928.52806	0.51	b
7	3	5	0 ⁻	6	3	4	0 ⁻	16928.48051	2.07	b
7	3	5	0 ⁻	6	3	4	0 ⁺	16896.62931	0.26	a
7	3	5	0 ⁺	6	3	4	0 ⁻	16960.33477	0.79	a
7	4	4	0 ⁺	6	4	3	0 ⁻	18742.54231	0.01	a
7	4	4	0 ⁻	6	4	3	0 ⁺	18678.81417	0.14	a
8	0	8	0 ⁺	7	0	7	0 ⁻	15177.97803	0.17	a
8	0	8	0 ⁻	7	0	7	0 ⁺	15114.24954	0.11	a
8	0	8	0 ⁻	7	1	7	0 ⁻	15146.11441	0.46	b
8	1	7	0 ⁺	7	1	6	0 ⁻	16959.90702	0.48	a
8	1	7	0 ⁻	7	1	6	0 ⁺	16896.19215	0.37	a
8	1	7	0 ⁻	7	2	6	0 ⁻	16928.04952	0.64	b
8	1	8	0 ⁻	7	0	7	0 ⁻	15146.11441	0.46	b
8	1	8	0 ⁻	7	1	7	0 ⁺	15114.24954	0.11	a

Anhang

Tabelle A.3: Mikrowellenspektroskopisch gemessene Übergänge von 3,5-Difluorophenol

J'	K'_a	K'_c	\leftarrow	J	K_a	K_c	Frequenz / MHz	Obs.-calc. / kHz	Typ	
8	1	8	0 ⁺	7	1	7	0 ⁻	15177.97803	0.17	a
8	2	6	0 ⁻	7	3	5	0 ⁺	18678.33456	2.11	a
8	2	6	0 ⁻	7	3	5	0 ⁻	18710.18391	0.06	b
8	2	7	0 ⁻	7	1	6	0 ⁻	16928.04992	0.24	b
8	2	7	0 ⁺	7	2	6	0 ⁻	16959.90702	0.49	a
8	2	7	0 ⁻	7	2	6	0 ⁺	16896.19215	0.36	a
8	3	5	0 ⁻	7	3	4	0 ⁺	20461.37320	1.04	a
8	3	5	0 ⁺	7	3	4	0 ⁻	20525.05990	0.13	a
8	3	5	0 ⁻	7	4	4	0 ⁻	20493.04891	0.37	b
8	3	6	0 ⁻	7	2	5	0 ⁻	18710.18391	1.19	b
8	3	6	0 ⁺	7	3	5	0 ⁻	18742.03414	1.07	a
8	3	6	0 ⁻	7	3	5	0 ⁺	18678.33456	2.09	a
8	4	5	0 ⁺	7	3	4	0 ⁺	20493.22047	0.60	b
8	4	5	0 ⁺	7	4	4	0 ⁻	20524.89811	1.12	a
8	4	5	0 ⁻	7	4	4	0 ⁺	20461.21115	1.87	a
8	5	4	0 ⁻	7	5	3	0 ⁺	22242.97439	1.02	a
9	0	9	0 ⁺	8	0	8	0 ⁻	16959.86616	0.11	a
9	0	9	0 ⁻	8	0	8	0 ⁺	16896.13808	0.28	a
9	0	9	0 ⁻	8	1	8	0 ⁻	16928.00183	0.22	b
9	1	8	0 ⁻	8	1	7	0 ⁺	18678.06524	0.02	a
9	1	8	0 ⁺	8	1	7	0 ⁻	18741.77630	0.46	a
9	1	8	0 ⁻	8	2	7	0 ⁻	18709.92134	0.30	b
9	1	9	0 ⁻	8	0	8	0 ⁻	16928.00183	0.22	b
9	1	9	0 ⁻	8	1	8	0 ⁺	16896.13808	0.28	a
9	1	9	0 ⁺	8	1	8	0 ⁻	16959.86616	0.11	a
9	2	7	0 ⁻	8	2	6	0 ⁺	20460.11542	0.11	a
9	2	7	0 ⁻	8	3	6	0 ⁻	20491.96251	1.96	b
9	2	8	0 ⁻	8	1	7	0 ⁻	18709.92134	0.30	b
9	2	8	0 ⁺	8	1	7	0 ⁻	18741.77630	0.46	a
9	2	8	0 ⁻	8	2	7	0 ⁺	18678.06524	0.02	a
9	3	6	0 ⁻	8	3	5	0 ⁺	22242.61508	2.00	a
9	3	7	0 ⁻	8	2	6	0 ⁻	20491.96251	1.99	b
9	3	7	0 ⁻	8	3	6	0 ⁺	20460.11542	0.14	a

Anhang

Tabelle A.3: Mikrowellenspektroskopisch gemessene Übergänge von 3,5-Difluorophenol

J'	K'_a	K'_c	\leftarrow	J	K_a	K_c		Frequenz / MHz	Obs.-calc. / kHz	Typ
9	4	6	0 ⁻	8	4	5	0 ⁺	22242.60709	0.83	a
10	0	10	0 ⁻	9	0	9	0 ⁺	18678.02479	0.22	a
10	0	10	0 ⁻	9	1	9	0 ⁻	18709.88806	0.51	b
10	0	10	0 ⁺	9	1	9	0 ⁻	18741.75215	0.21	a
10	1	10	0 ⁻	9	0	9	0 ⁻	18709.88806	0.51	b
10	1	10	0 ⁺	9	0	9	0 ⁻	18741.75215	0.21	a
10	1	9	0 ⁺	9	1	8	0 ⁻	20523.64961	0.79	a
10	1	9	0 ⁻	9	1	8	0 ⁺	20459.94143	0.04	a
10	1	10	0 ⁻	9	1	9	0 ⁺	18678.02479	0.22	a
10	1	9	0 ⁻	9	2	8	0 ⁻	20491.79495	1.56	b
10	2	8	0 ⁻	9	2	7	0 ⁻	22273.78632	0.33	b
10	2	8	0 ⁻	9	3	7	0 ⁻	22273.78632	0.33	b
10	2	8	0 ⁺	9	2	7	0 ⁻	22305.63077	0.01	a
10	2	9	0 ⁻	9	1	8	0 ⁻	20491.79495	1.56	b
10	2	9	0 ⁺	9	2	8	0 ⁻	20523.64961	0.79	a
10	2	9	0 ⁻	9	2	8	0 ⁻	20491.79495	1.56	b
10	2	9	0 ⁺	9	2	8	0 ⁻	20523.64961	0.79	a
10	2	9	0 ⁻	9	2	8	0 ⁺	20459.94143	0.04	a
10	3	8	0 ⁻	9	2	7	0 ⁻	22273.78632	0.33	b
10	3	8	0 ⁻	9	3	7	0 ⁻	22273.78632	0.33	b
10	3	8	0 ⁺	9	3	7	0 ⁻	22305.63077	0.01	a
11	0	11	0 ⁺	10	0	10	0 ⁻	20523.63636	0.42	a
11	0	11	0 ⁻	10	1	10	0 ⁺	20459.90958	0.19	a
11	0	11	0 ⁻	10	1	10	0 ⁻	20491.77363	0.45	b
11	1	10	0 ⁻	10	1	9	0 ⁻	22273.66962	2.51	b
11	1	10	0 ⁺	10	1	9	0 ⁻	22305.52686	2.03	a
11	1	11	0 ⁻	10	0	10	0 ⁺	20459.90958	0.19	a
11	1	11	0 ⁻	10	0	10	0 ⁻	20491.77363	0.45	b
11	1	11	0 ⁻	10	1	10	0 ⁻	20491.77363	0.45	b
11	1	11	0 ⁺	10	1	10	0 ⁻	20523.63636	0.42	a
11	2	10	0 ⁺	10	2	9	0 ⁻	22305.52686	2.03	a
12	0	12	0 ⁻	11	1	11	0 ⁻	22273.65658	0.98	b

Danksagung

Zunächst möchte ich meinem Betreuer Prof. Dr. Jens-Uwe Grabow für die Möglichkeit danken, in seinem Arbeitskreis promoviert haben zu dürfen. Ferner danke ich ihm für seine angenehme Betreuung, seine ideenreichen Vorschläge zu neuen Projekten und die Unterstützung für Reisen in das Ausland im Rahmen von Tagungen und dem Austausch mit der Monash Universität in Melbourne, Australien.

Herrn Prof. Dr. Michael Binnewies danke ich für die finanzielle Unterstützung im zweiten Teil meiner Promotion. Der damit entstandene Kontakt zu vielen der Angestellten des anorganisch-chemischen Instituts war fruchtbar und oftmals amüsant.

Herrn Prof. Dr. Jörg-August Becker möchte ich für seine Hilfestellung in diversen wissenschaftlichen Fragen danken. Durch seine Hilfe wurde auch die Verbindung zu Herrn Prof. Dr. Michael Binnewies hergestellt.

Meinen Kollegen Michaela Jahn, Dennis Wachsmuth, Tobias Alznauer, Lukas Alphei, Jan Borter und einigen anderen danke ich für das freundliche Arbeitsklima, die hervorragende Zusammenarbeit und die zahl- und hilfreichen Tipps.

Herrn Prof. Dr. Don McNaughton (Melbourne, Australien), Prof. Dr. Alberto Lesarri (Valladolid, Spanien), Prof. Dr. K. P. R. Nair (Indien), Dr. Jon T. Hougen (Washington DC, USA) und Dr. Frank J. Lovas danke ich für die Kooperation und den hilfreichen Austausch.

Die Umsetzung vieler Ideen wären ohne die Hilfe der Mitarbeiter der feinmechanischen Werkstatt nicht möglich gewesen. Daher danke ich Willi Becker, Peter Mühr und Markus Köhler für ihr hohes Maß an Geduld und Fertigungskunst.

Meiner Familie möchte ich für die Bemühungen zur Absicherung meines geistigen und leiblichen Wohls danken. Ohne die liebevolle Zuwendung meiner Tochter Flora Mia wäre so manche Durststrecke unerträglich gewesen.

Zuletzt danke ich meinen engen Freunden und Mitgliedern der Musikgruppierung *Sister Soul & The Blaxperts*: Billy Ray Schlag für die unerschöpfliche Geduld und die lebenswerte Zurechtweisung, Tiana Kruskic für die Ausdauer und die inspirierende Frauenpower, Dennis Brendes für die sympathischen Eskapaden und die bedächtigen Abende, die existentialistische Fragen aufwarfen, Laurenz Gust für die atemberaubende Situationskomik, Markus Wehrmann für seine einmalig saxophonistischen Bemerkungen und Balthasar Rabenknecht für seine bemerkenswerte Fähigkeit völlig absurde Charaktere wie etwa Dennis Brendes zu kreieren.

Anhang

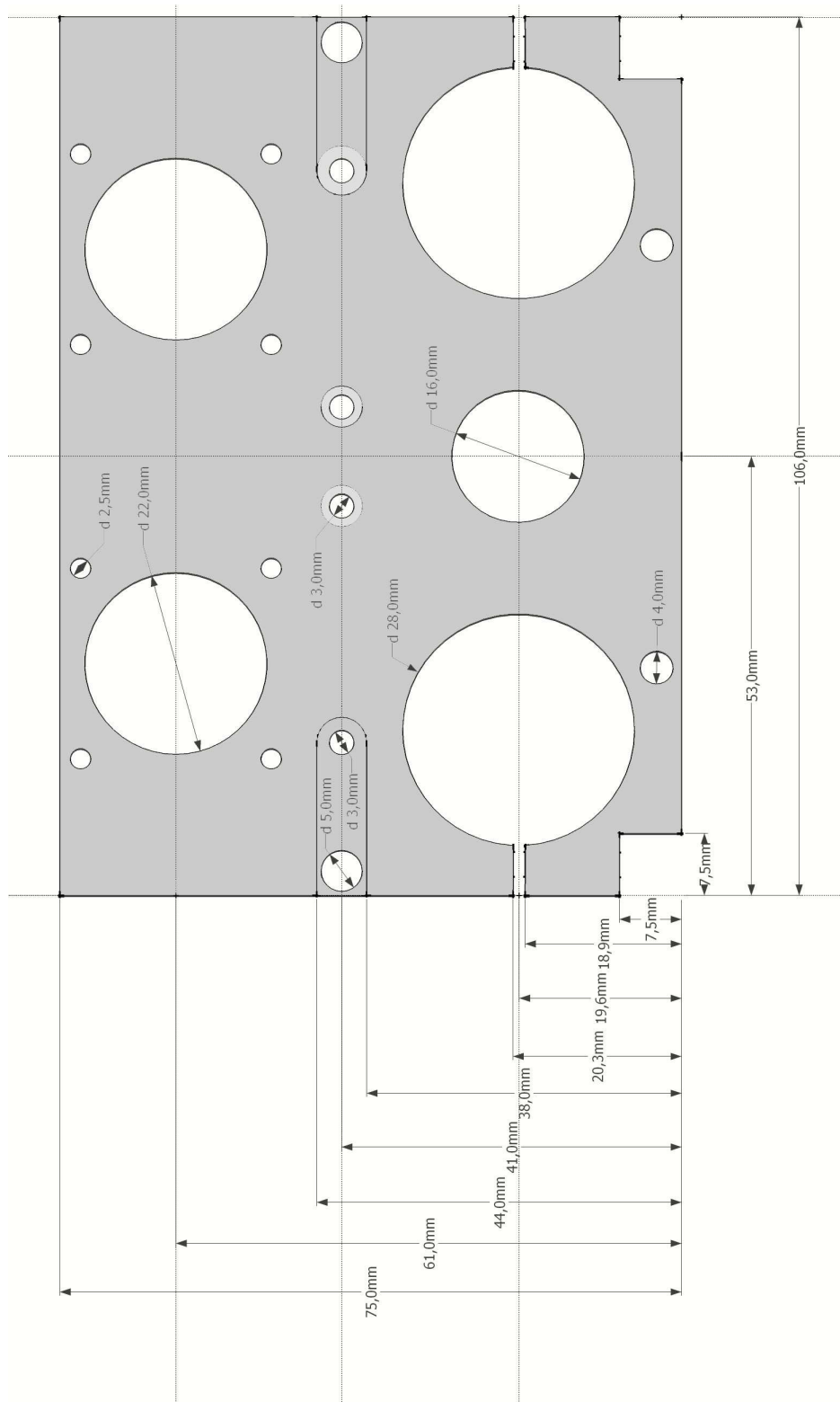


Abbildung A.7: Die Abmessungen der Zentralplatte aus der Molekularstrahlquelle aus Abbildung 3.5 (Seite 32) und 3.6 (Seite 33).

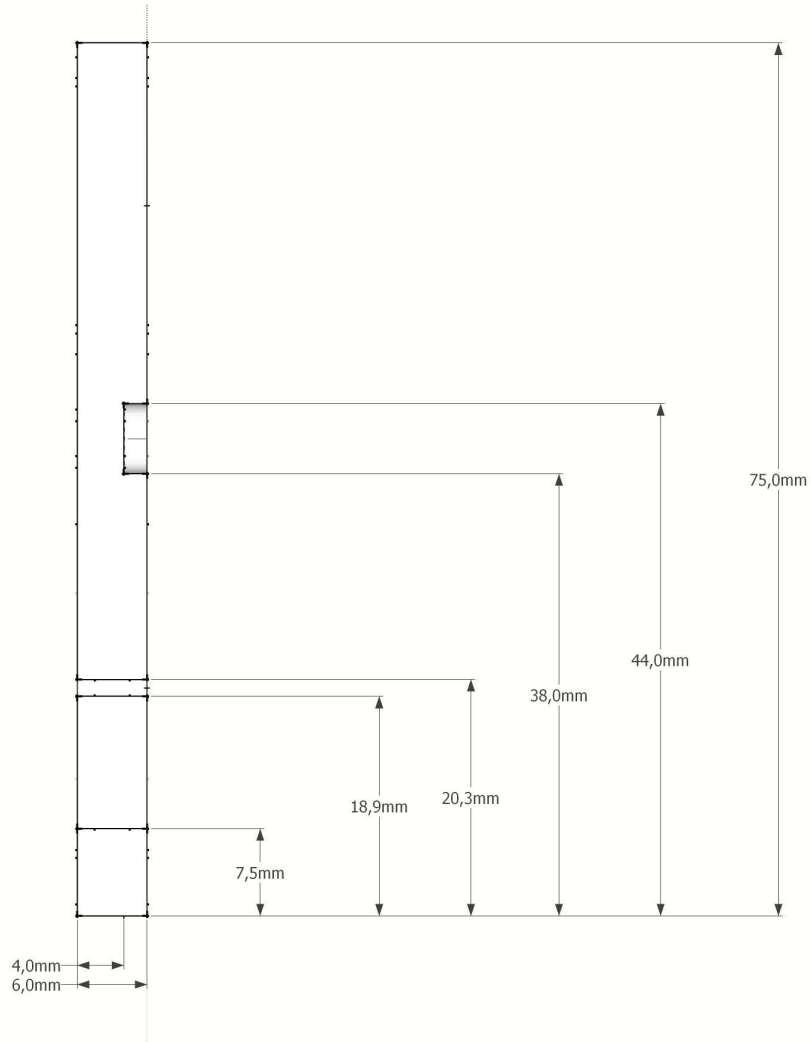


Abbildung A.8: Die Abmessungen der Zentralplatte aus der Molekularstrahlquelle aus
Abbildung 3.5(Seite 32) und 3.6(Seite 33).

Anhang

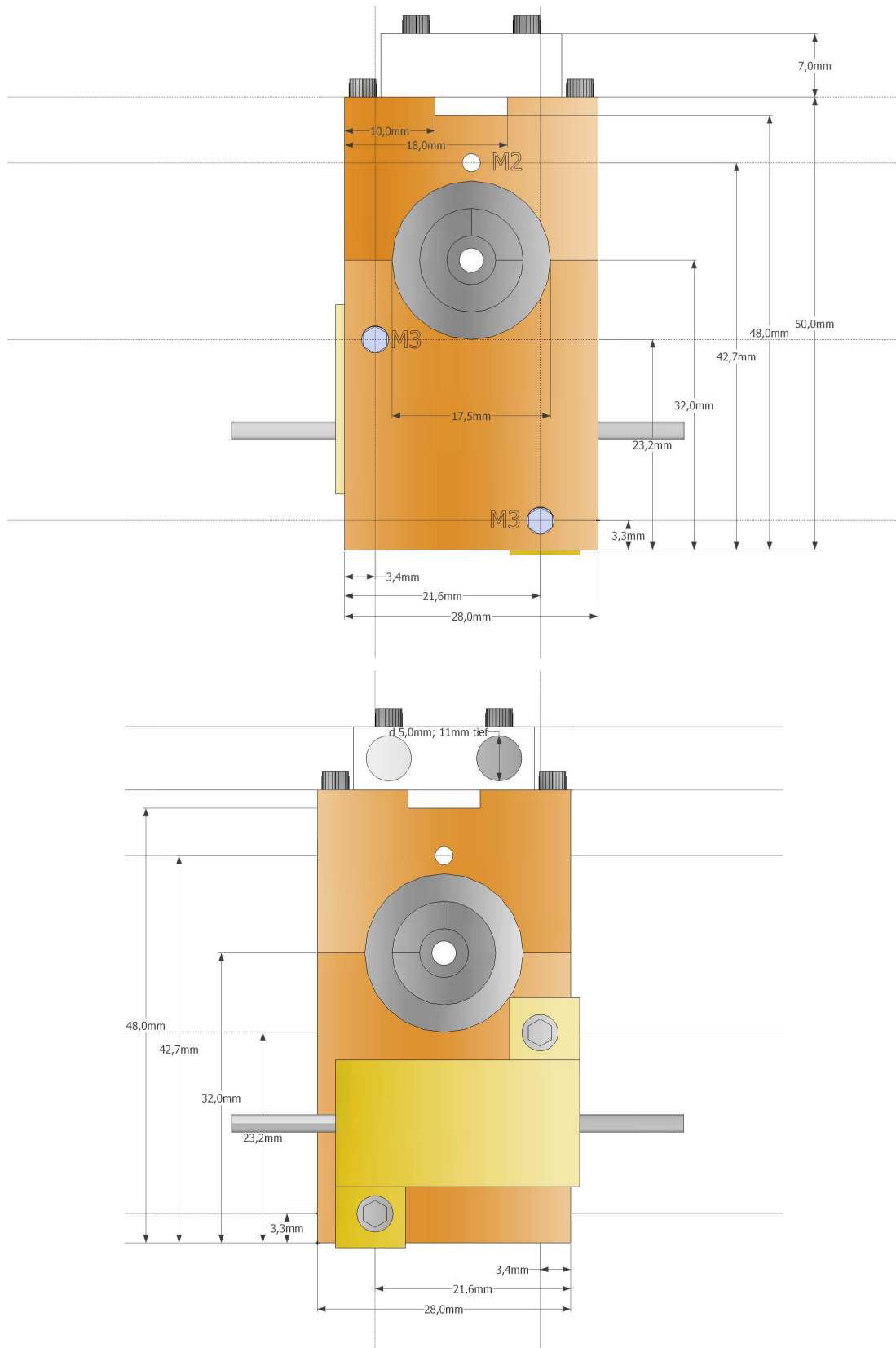


Abbildung A.9: Die Abmessungen der heizbaren Modifikation der Molekularstrahlquelle aus Abbildung 3.7 (Seite 33) (frontale und kehrseitige Ansicht).

Anhang

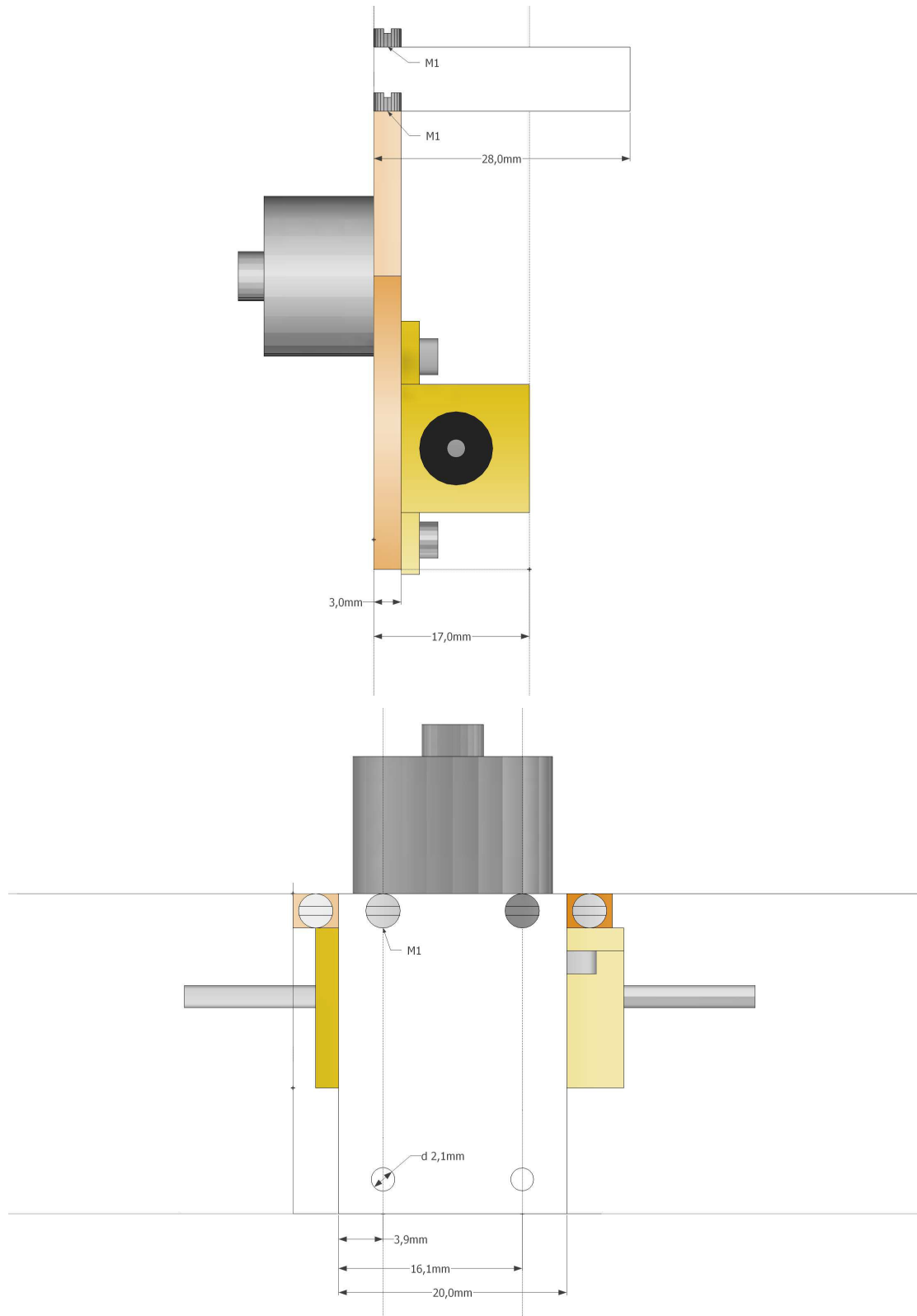


Abbildung A.10: Die Abmessungen der heizbaren Modifikation der Molekularstrahlquelle aus Abbildung 3.7 (Seite 33) (seitliche Darstellung und Ansicht von oben).

Anhang

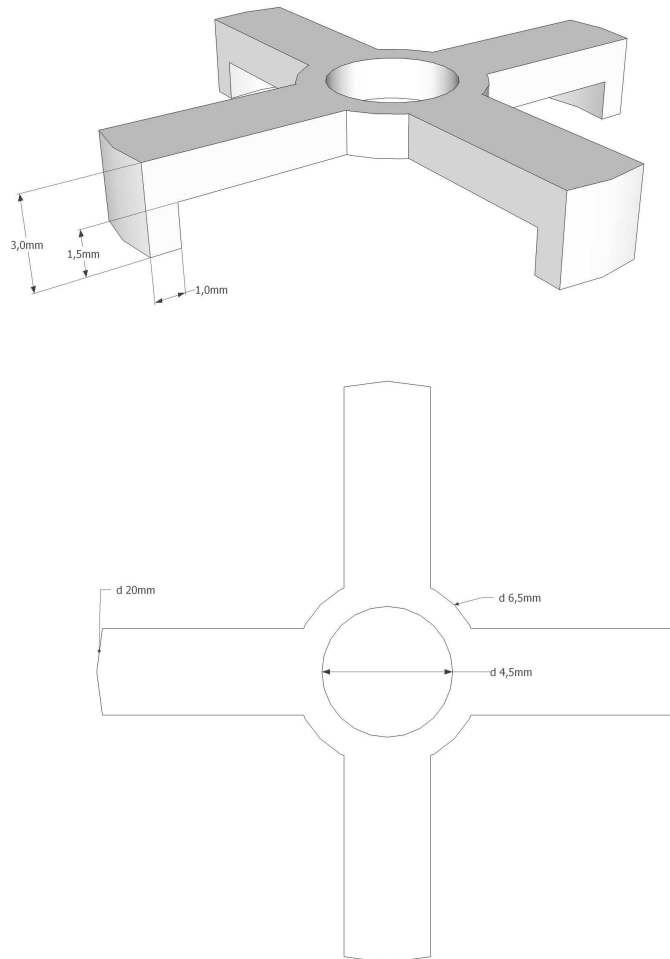


Abbildung A.11: Die Abmessungen der Teflonisolierung zum Anbringen an die Düse bei Verwendung der heizbaren Modifikation der Molekularstrahlquelle.

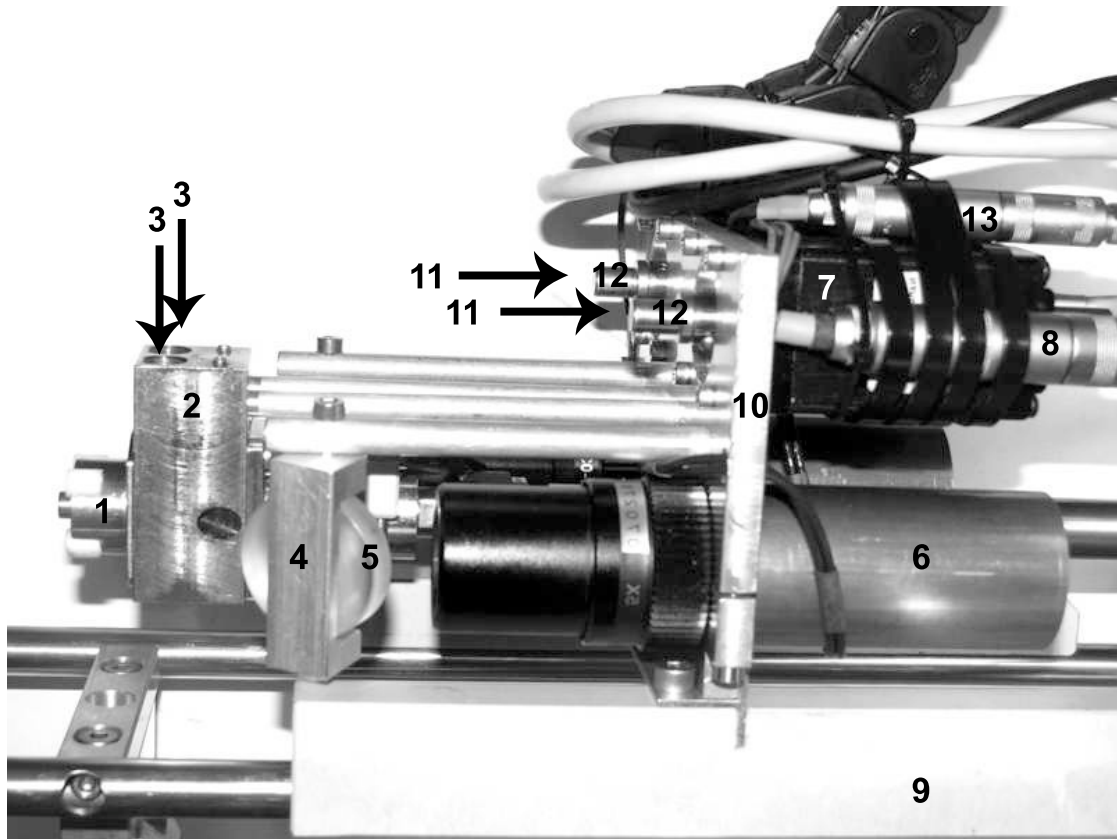


Abbildung A.12: Seitliches Foto der Molekularstrahlquelle des IMPACT-Spektrometers. Die Nummerierung entspricht weitgehend der Abbildung 3.5 auf Seite 32:

(1) Düsenkopf; (2) Edelstahlblock mit fünf Bohrungen; (3) Ablationsstäbe (nicht dargestellt); (4) Halterung für die Spiegel; (5) Aluminiumbeschichtete Spiegel; (6) Messinghülse mit plankonkaver Linse und angeschraubtem Mikroskop-Okular; (7) Stepper-Motoren; (8) LEMO-Buchse für die Stromversorgung und Steuerung des jeweiligen Stepper-Motors; (9) Kunststoff-Kufen; (10) Edelstahl-Zentralplatte; (11) Federwendel (nicht dargestellt); (12) Motorwelle; (13) LEMO-Buchse für die Steuerung der Pulsdüse.

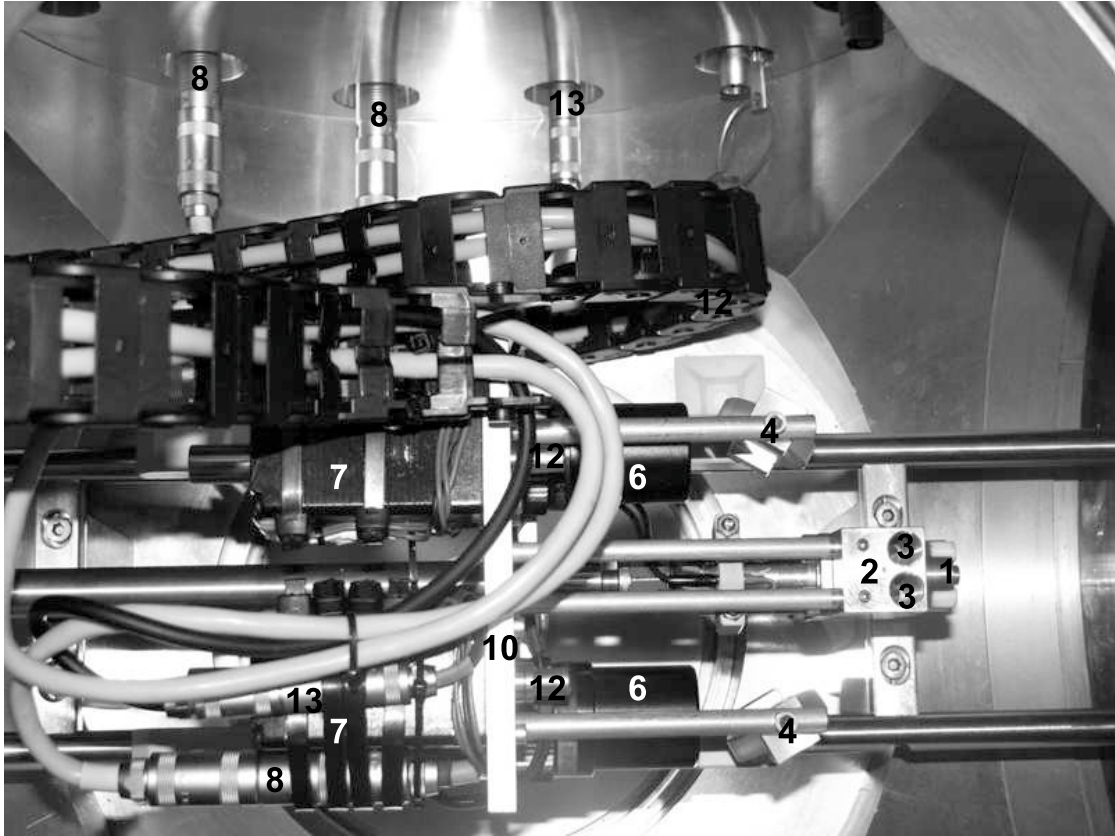


Abbildung A.13: Foto der Molekularstrahlquelle des IMPACT-Spektrometers von oben. Die Nummerierung entspricht weitgehend der Abbildung 3.5 auf Seite 32:

(1) Düsenkopf; (2) Edelstahlblock mit fünf Bohrungen; (3) Ablationsstäbe (nicht dargestellt); (4) Halterung für die Spiegel; (5) Aluminiumbeschichtete Spiegel; (6) Messinghülse mit plankonkaver Linse und angeschraubtem Mikroskop-Okular; (7) Stepper-Motoren; (8) LEMO-Buchse für die Stromversorgung und Steuerung des jeweiligen Stepper-Motors; (9) Kunststoff-Kufen; (10) Edelstahl-Zentralplatte; (11) Federwendel (nicht dargestellt); (12) Motorwelle; (13) LEMO-Buchse für die Steuerung der Pulsdüse.

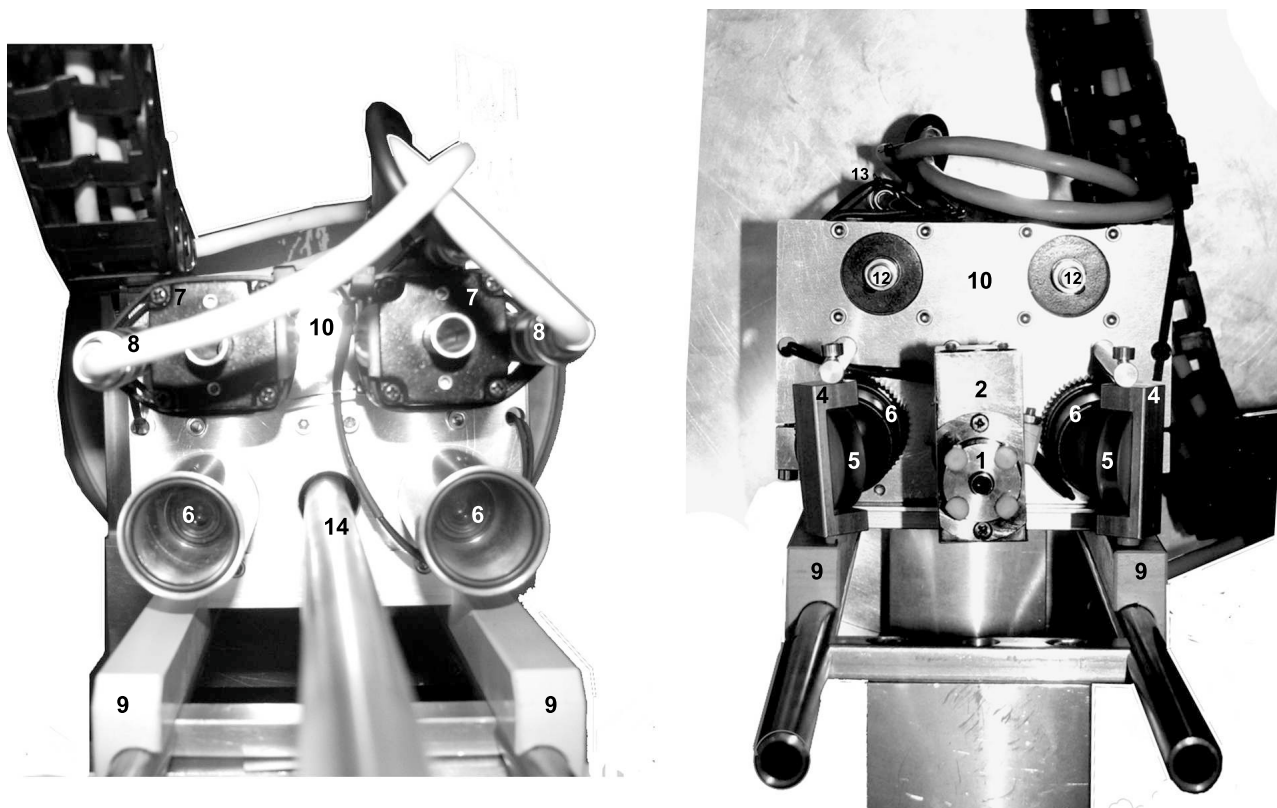


Abbildung A.14: Frontales und kehrseitiges Foto der Molekularstrahlquelle des IMPACT-Spektrometers.

Die Nummerierung entspricht weitgehend der Abbildung 3.5 auf Seite 32:

(1) Düsenkopf; (2) Edelstahlblock mit fünf Bohrungen; (3) Ablationsstäbe (nicht dargestellt); (4) Halterung für die Spiegel; (5) Aluminiumbeschichtete Spiegel; (6) Messinghülse mit plankonkaver Linse und angeschraubtem Mikroskop-Okular; (7) Stepper-Motoren; (8) LEMO-Buchse für die Stromversorgung und Steuerung des jeweiligen Stepper-Motors; (9) Kunststoff-Kufen; (10) Edelstahl-Zentralplatte; (11) Federwendel (nicht dargestellt); (12) Motorwelle; (13) LEMO-Buchse für die Steuerung der Pulsdüse; (14) Schubstange zur externen Steuerung der Position der Quelle (axial zu den Schienen) und zum Einleiten des für die Messung erforderlichen Edelgases.