

**Lineare und nichtlineare  
Raman-Spektroskopie an biologisch  
relevanten Modellsystemen**

**Dissertation**

zur Erlangung des  
naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
der Bayerischen Julius–Maximilians–Universität Würzburg

vorgelegt von

**Sebastian Schlücker**

aus Essen

Würzburg 2001

Eingereicht am:  
bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: .....  
2. Gutachter: .....  
der Dissertation

1. Prüfer: .....  
2. Prüfer: .....  
der mündlichen Prüfung

Tag der mündlichen Prüfung: .....

Doktorurkunde ausgehändigt am: .....

*meinen Eltern und Uta-Maria*



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Dichtefunktional-Theorie . . . . .	5
2.1.1	Die Hohenberg-Kohn-Theoreme . . . . .	5
2.1.2	Der Kohn-Sham-Formalismus . . . . .	6
2.1.3	Die Paardichte und das Fermi- bzw. Coulomb-Loch . . . . .	9
2.1.4	In dieser Arbeit verwendete Funktionale . . . . .	11
2.1.5	In dieser Arbeit verwendete Basissätze . . . . .	14
2.2	Lineare Raman-Spektroskopie . . . . .	15
2.2.1	Fourier-Transformations-Spektroskopie . . . . .	15
2.2.2	Isotrope Komponenten linearer Raman-Spektren . . . . .	16
2.2.3	Resonanz-Raman-Spektroskopie an Porphyrinen . . . . .	18
2.3	Nichtlineare Raman-spektroskopische Techniken . . . . .	27
2.3.1	Polarisations-sensitive Resonanz-CARS-Spektroskopie . . . . .	27
2.3.2	Femtosekunden-zeitaufgelöste CARS-Spektroskopie . . . . .	34
2.3.3	Stimulierte Raman-Streuung an Mikrotröpfchen . . . . .	42
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>52</b>
3.1	Lineare Raman-spektroskopische Techniken . . . . .	52
3.1.1	Fourier-Transformations-Messungen . . . . .	52
3.1.2	Aufnahme von Raman-Übersichtsspektren . . . . .	52
3.1.3	Polarisationsaufgelöste Raman-Spektroskopie . . . . .	52
3.1.4	Resonanz-Raman-Spektroskopie . . . . .	53
3.2	Nichtlineare Raman-spektroskopische Methoden . . . . .	54
3.2.1	Polarisations-sensitive Resonanz-CARS-Spektroskopie . . . . .	54
3.2.2	Femtosekunden-zeitaufgelöste CARS-Spektroskopie . . . . .	55
3.2.3	Stimulierte Raman-Spektroskopie an Mikrotröpfchen . . . . .	57
<b>4</b>	<b>Struktur und Dynamik von Komplexen aus Pyridin und Wasser</b>	<b>59</b>
4.1	Einführung . . . . .	59
4.2	Dichtefunktionalrechnungen . . . . .	62
4.3	Isotrope Komponenten der linearen Raman-Spektren . . . . .	70
4.4	Konzentrationsabhängigkeit von Wellenzahlverschiebungen . . . . .	72
4.5	Analyse von Konzentrationsprofilen . . . . .	74

4.6	Konzentrationsabhängigkeit der Raman-Linienbreiten . . . . .	78
4.7	Analyse und Simulation der kohärenten Schwingungsdynamik . . . . .	80
<b>5</b>	<b>Strukturuntersuchungen an Porphyrinen</b>	<b>90</b>
5.1	Einführung . . . . .	90
5.2	Octaethylporphyrin . . . . .	92
5.2.1	Dichtefunktionalrechnungen . . . . .	92
5.2.2	FT-IR/Raman-Spektren . . . . .	99
5.2.3	Resonanz-Raman-Spektroskopie . . . . .	100
5.2.4	Polarisations-sensitive Resonanz-CARS-Experimente . . . . .	108
5.3	Coproporphyrin-I-tetramethyllester . . . . .	111
5.3.1	Dichtefunktionalrechnungen . . . . .	111
5.3.2	FT-IR/Raman-Spektren . . . . .	115
5.3.3	Resonanz-Raman-Spektroskopie . . . . .	117
5.3.4	Polarisations-sensitive Resonanz-CARS-Experimente . . . . .	120
<b>6</b>	<b>Strukturuntersuchungen an <math>\beta</math>-Carotin</b>	<b>122</b>
6.1	Einführung . . . . .	122
6.2	Optimierte Geometrien und Vergleich der Schwingungsspektren . . . . .	124
6.3	Experimentelles NIR-FT-Raman-Spektrum und simulierte Raman-Spektren	129
6.4	Experimentelles FT-IR-Spektrum und simulierte Infrarot-Spektren . . . . .	134
6.5	Energetische Betrachtungen: S-cis- versus All-trans- $\beta$ -Carotin . . . . .	138
<b>7</b>	<b>Nachweis von Pestizid-Modellsubstanzen in Mikrotröpfchen</b>	<b>140</b>
7.1	Einführung . . . . .	140
7.2	Spontane Raman-Spektren ethanolischer Lösungen . . . . .	142
7.3	Stimulierte Raman-Spektren ethanolischer Mikrotröpfchen . . . . .	142
7.4	Spontanes Raman-Spektrum einer wässrigen Lösung von 3-Chlorphenol . . . . .	152
7.5	Stimulierte Raman-Spektren von wässrigen Mikrotröpfchen . . . . .	152
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Summary</b>	<b>156</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>169</b>

---

# 1 Einleitung

Nach der Entdeckung des Raman-Effektes<sup>(1)</sup> im Jahre 1928 durch die indischen Wissenschaftler Raman und Krishnan, deren Arbeiten 1930 mit dem Physik-Nobelpreis für Raman ausgezeichnet wurden, hat die Raman-Spektroskopie mit der Entwicklung des Lasers Anfang der sechziger Jahre des letzten Jahrhunderts eine Renaissance erlebt. In den letzten Jahren haben Fortschritte in der Entwicklung von Lasern im UV- bis in den NIR-Bereich, von holographischen *Notch*-Filtern und Vielkanaldetektoren wie *CCD*-Kameras dazu geführt, daß die Raman-Spektroskopie in den verschiedensten wissenschaftlichen Disziplinen Eingang gefunden hat. Darunter seien die Biologie, Biochemie, Biomedizin, die analytische Chemie und die Materialwissenschaften nur exemplarisch genannt. Einen Einblick in die Vielfalt der aktuellen Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Raman-Spektroskopie geben die *Proceedings*-Bände der alle zwei Jahre stattfindenden internationalen Tagung zur Raman-Spektroskopie (*ICORS*).<sup>(2)–(6)</sup> Übersichten speziell zu analytischen Anwendungen finden sich in verschiedenen Monographien<sup>(7),(8)</sup> als auch in Übersichtsartikeln, welche alle zwei Jahre in der Zeitschrift *Analytical Chemistry* erscheinen.<sup>(9),(10)</sup> Einen sehr guten Überblick zu bestimmten Themengebieten bieten die von Clark und Hester<sup>(11)</sup> herausgegebenen Bände der Serie *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy* und die regelmäßig in der Zeitschrift *Journal of Raman Spectroscopy* erscheinenden *Special Issues*.

Im Rahmen dieser Dissertation sollten drei verschiedene Fragestellungen an biologisch relevanten Modellsystemen mit Hilfe linearer und nichtlinearer Raman-spektroskopischer Techniken bearbeitet werden. Je nach Art der betreffenden Fragestellung und den über das gewählte Modellsystem festgelegten Moleküleigenschaften galt es zunächst, die jeweils geeigneten Raman- bzw. Schwingungs-spektroskopischen Techniken auszuwählen. Durch auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT) basierende Computer-chemische Arbeiten sollten die spektroskopischen Ergebnisse durch berechnete Strukturen und Schwingungsspektren unterstützt werden.

In Kapitel 2 werden zunächst die benötigten theoretischen Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie als auch der verwendeten linearen und nichtlinearen Raman-spektroskopischen Techniken vorgestellt. In Kapitel 3 werden die verwendeten experimentellen Aufbauten, mit denen die linearen und nichtlinearen Raman-spektroskopischen Experimente durchgeführt wurden, beschrieben. Die erzielten Ergebnisse werden in den Kapiteln 4 bis 7 vorgestellt und diskutiert. Kapitel 8 stellt eine Zusammenfassung der Ergebnisse dar.

Einführungen zu den Fragestellungen bzw. Zielsetzungen und dem Kenntnisstand finden sich in den jeweils ersten Unterkapiteln der Kapitel 4 bis 7.

Den ersten zu bearbeitenden Themenkomplex bildete die Untersuchung von binären Mischungen, in denen Wasserstoffbrücken-gebundene Spezies auftreten (Kapitel 4). Wasserstoffbrückenbindungen kommt eine zentrale Rolle in biologischen Systemen, beispielsweise in den Sekundärstrukturen von Proteinen und in den DNA-Basenpaarungen, zu. Als Modellsystem wurden Pyridin und Wasser als Vertreter eines Stickstoff-haltigen Heterozyklus bzw. als das wichtigste Lösungsmittel in der Natur ausgewählt. Mit Hilfe der linearen Raman-Spektroskopie sollten Pyridin-Wasser-Mischungen als Funktion des Pyridin-Molenbruches untersucht und mögliche Strukturen von Pyridin-Wasser-Komplexen mit Hilfe der DFT berechnet werden. Zielsetzung war es, ein möglichst detailliertes Bild über die sich als Funktion der Pyridin-Konzentration verändernde Mischungszusammensetzung zu erhalten und dies in Form eines Modells quantitativ zu erfassen. Neben diesen statischen Informationen sollten auch in den Mischungen stattfindende dynamische Prozesse über eine Linienbreiten-Analyse der isotropen Komponenten identifiziert werden und bereits qualitative Hinweise liefern. Um dies zu quantifizieren und Hinweise auf den Dephasierungsmechanismus einzelner Moden des Referenz-Systems Pyridin zu erhalten waren Femtosekunden-CARS-Experimente an Pyridin-Wasser-Mischungen vorgesehen.

Den zweiten und zentralen Themenkomplex stellte die strukturelle Charakterisierung von Biomolekülen wie Porphyrinen (Kapitel 5) und Carotenoiden (Kapitel 6) dar. Als Modellsysteme für die Porphyrine wurden das hochsymmetrisch substituierte und synthetische Octaethylporphyrin (OEP) und das unsymmetrisch substituierte und biologisch relevante Coproporphyrin-I in Form seines Tetramethylesters gewählt (Kapitel 5). Porphyrine stellen das aktive Zentrum einer ganzen Reihe von Proteinen, die an lebenswichtigen Vorgängen in der Natur beteiligt sind, dar. Im Vordergrund der Untersuchungen an den beiden ausgewählten Modellsystemen sollte die Charakterisierung des Porphyrin-Makrozyklus bezüglich seiner Symmetrie stehen. Zunächst galt es zu überprüfen, inwieweit beide Moleküle über Fourier-Transform (FT)-Infrarot und FT-Raman-Spektroskopie strukturell charakterisiert werden können. Über lineare und nichtlineare Raman-spektroskopische Techniken unter variablen elektronischen Resonanz-Bedingungen wie der Resonanz-Raman-Spektroskopie und der Resonanz-verstärkten kohärenten anti-Stokes-Raman-Streuung sollten dann selektiv die Moden des Chromphors verstärkt werden, um komplementäre Strukturinformationen über den Makrozyklus zu erhalten.



---

Für die Untersuchungen an Carotenoiden wurde das Tetraterpen  $\beta$ -Carotin als zu untersuchender Naturstoff ausgewählt (Kapitel 6). Dieses Molekül ist die biosynthetische Vorstufe von Vitamin A<sub>1</sub> bzw. dem am Sehvorgang beteiligten Rhodopsin und fungiert auch als Hilfspigment bei der Photosynthese. Von vielen Carotenoiden einschließlich  $\beta$ -Carotin gab es bereits eine Fülle von RR-Untersuchungen und auch bei NIR-Anregung erhaltene Raman-Spektren waren Literatur-bekannt. Über den direkten Vergleich des FT-IR- und des NIR-FT-Raman-Spektrums von  $\beta$ -Carotin sollte es über das Ausschlußprinzip möglich sein, einen Schwingungs-spektroskopischen Beleg für die zentrosymmetrische Struktur dieses Naturstoffes zu erhalten. An Computer-chemischen Arbeiten waren lediglich semi-empirische Rechnungen zur Molekülgeometrie von  $\beta$ -Carotin und eine Normalkoordinaten-Analyse eines Modellsystems mit vergleichbaren elektronischen Eigenschaften, in dem aber die  $\beta$ -Iononringe fehlen, Literatur-bekannt. Diese Lücke sollte über mit Hilfe der DFT berechnete Strukturen und simulierte Schwingungsspektren geschlossen werden. Weiterhin stellte sich die Frage, ob anhand der berechneten Spektren zwischen zwei Isomeren von  $\beta$ -Carotin mit unterschiedlicher Konfiguration an den terminalen Doppelbindungen diskriminiert werden kann. Energetische Betrachtungen sollten abschließend klären, ob das S-cis-Isomer von  $\beta$ -Carotin stabiler ist als seine All-trans-Form. Um die dazu beitragenden sterischen und elektronischen Effekte voneinander separieren zu können, mußten geeignete Modellsysteme berechnet werden.

Die dritte Thematik beinhaltete eine bioanalytische Fragestellung. Hierbei sollte die Leistungsfähigkeit nichtlinearer Raman-spektroskopischer Techniken zum Nachweis von anthropogenen Aerosolen überprüft werden. Als ökologisch relevante Systeme mußten in verschiedenen protischen Lösungsmitteln lösliche Pestizid-Modellschubstanzen mit diversen charakteristischen funktionellen Gruppen ausgewählt werden, so daß sich die Ergebnisse auf andere Systeme übertragen lassen. Nach der Charakterisierung der Modellschubstanzen mittels linearer Raman-Spektroskopie und der Identifizierung charakteristischer Marker-Banden sollten diese Schubstanzen in geringen Konzentrationen in Mikrotröpfchen bzw. Aerosolen nachgewiesen werden (Kapitel 7). Als nichtlineare Raman-spektroskopische Technik zum Nachweis der Pestizid-Modellschubstanzen in Mikrotröpfchen wurde die stimulierte Raman-Streuung gewählt, die sich bereits als nicht-invasive Methode zur *In-situ*-Diagnostik, mit welcher man innerhalb sehr kurzer Belichtungszeiten Informationen über die chemische Zusammensetzung der Mikrotröpfchen erhält, bewährt hatte. Bisher wurden zur Etablierung dieser Technik bzw. ihrer Variante des *external seeding* Experimente an binären Lösungsmittelgemischen und einfachen anorganischen Salzen als Modellsystemen für natürliche Aerosole durchgeführt. Den Schwerpunkt der zu bearbeiteten Fragestel-

## 1 Einleitung

---

lung bildete hier der bioanalytische Aspekt hinsichtlich der ökologischen Relevanz der auszuwählenden Modellsysteme, ihrer Charakterisierung und ihres Nachweises in Mikrotröpfchen mittels linearer bzw. nichtlinearer Raman-Spektroskopie.

---

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Dichtefunktional-Theorie

#### 2.1.1 Die Hohenberg-Kohn-Theoreme

Die ersten Versuche, welche die Elektronendichte anstelle der Wellenfunktion benutzen, um Informationen über atomare und molekulare Systeme zu erhalten, sind fast so alt wie die moderne Quantenmechanik selber. Thomas und Fermi haben bereits 1927 das nach ihnen benannte Thomas-Fermi-Modell des homogenen Elektronengases, einem hypothetischen Modellsystem mit einer konstanten Elektronendichte, aufgestellt.<sup>(12),(13)</sup> Ein anderes frühes Beispiel, in dem die Elektronendichte als zentrale Größe verwendet wird, ist eine Arbeit von Slater aus dem Jahre 1951.<sup>(14)</sup> Im Rahmen dieser als Slater-Näherung bezeichneten Theorie wird ein analytischer Ausdruck für den im Hartree-Fock-Formalismus auftretenden nicht-lokalen und komplizierten Austauschbeitrag gegeben. Der Beginn der modernen Dichtefunktionaltheorie (DFT) geht auf das Jahr 1964 zurück, in dem Hohenberg und Kohn die nach ihnen benannten und für die DFT ganz zentralen Theoreme bewiesen haben.<sup>(15)</sup>

Das erste Hohenberg-Kohn-Theorem besagt, daß durch ein gegebenes externes Potential  $V_{ext}(\vec{r})$  (das Coulomb-Potential zwischen Elektronen und Kernen, wobei letztere im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung als raumfest angenommen werden) neben der Wellenfunktion  $\Psi(\vec{r})$  auch die Grundzustandsdichte  $\rho(\vec{r})$  der Elektronen bis auf eine beliebige Konstante eindeutig bestimmt ist. Dies gilt auch in umgekehrter Richtung, wenn man von einer bekannten Grundzustandsdichte ausgeht:

$$\Psi(\vec{r}) \leftrightarrow V_{ext}(\vec{r}) \leftrightarrow \rho(\vec{r}). \quad (1)$$

Die Grundzustandsdichte enthält somit Informationen über die das externe Potential  $V_{ext}(\vec{r})$  bestimmenden Größen: die Elektronenanzahl  $N$ , die Kernladungszahlen  $Z_A$  und die Kernabstände  $R_A$ . Dieses externe Potential  $V_{ext}(\vec{r})$  geht als System-spezifischer Anteil in den Hamilton-Operator  $\hat{H}$  ein, mit dem sich die Grundzustandswellenfunktion ermitteln läßt. Diese wiederum enthält die Information über alle Observablen, wie z. B. die Grundzustandsenergie. Dieser Sachverhalt läßt sich in Form der folgenden Kausalkette<sup>(16)</sup> zusammenfassen:

$$\rho_0 \Rightarrow \{N, Z_A, R_A\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_0 \Rightarrow E_0. \quad (2)$$

Die Energie des Grundzustandes  $E_0$  (als auch aller anderen Observablen) ist somit eindeutig mit der Dichte  $\rho$  eines Vielteilchensystems verknüpft; die Grundzustandsdichte  $E_0$

ist ein Funktional der Dichte  $\rho$ :

$$E_0 = E_0[\rho]. \quad (3)$$

Das erste Hohenberg-Kohn-Theorem sagt lediglich die Existenz eines solchen Funktionals überhaupt vorher. Das zweite Theorem besagt, daß das Funktional die Grundzustandsenergie  $E_0$  des Systems dann und nur dann liefert, wenn als Dichte die wahre Grundzustandsdichte  $\rho_0$  eingesetzt wird:

$$E_0[\rho_0] \leq E[\rho]. \quad (4)$$

Es bezieht sich somit auf die Anwendbarkeit des Variations- oder Minimierungsprinzips von Rayleigh und Ritz. Letzteres besagt, daß die wahre oder exakte Grundzustandsenergie  $E_0$  eines Systems die kleinstmögliche Energie oder untere Grenze ist, die durch Einsetzen normierter Testwellenfunktionen  $\tilde{\Psi}$  erhalten werden kann:

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = E_0 \leq \tilde{E} = \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle. \quad (5)$$

Setzt man Testwellenfunktionen  $\tilde{\Psi}$  ein, die sich nach Gl. (2) aus bestimmten Testdichten  $\tilde{\rho}$  ergeben, so erhält man eine analoge Beziehung:

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = E_0[\rho_0] \leq \tilde{E} = \langle \tilde{\Psi}[\tilde{\rho}] | \hat{H} | \tilde{\Psi}[\tilde{\rho}] \rangle = T[\tilde{\rho}] + V_{ee}[\tilde{\rho}] + \int [\tilde{\rho}] V_{ext} d\vec{r}, \quad (6)$$

in der  $T[\tilde{\rho}]$  die kinetische Energie der Elektronen,  $V_{ee}[\tilde{\rho}]$  die Elektron-Elektron-Abstoßung und  $\int [\tilde{\rho}] V_{ext} d\vec{r}$  die Elektron-Kern-Anziehung beschreiben. Von Levy wurde 1979 eine Methodik vorgeschlagen, wie man die Suche nach der Grundzustandsdichte mit der Variationsrechnung in zwei separaten Schritten, zunächst unter gewissen Beschränkungen, durchführen kann (*Levy constrained-search*).<sup>(17)</sup>

### 2.1.2 Der Kohn-Sham-Formalismus

Die im vorherigen Unterkapitel 2.1.1 beschriebenen Hohenberg-Kohn-Theoreme sind zwar von grundlegender Bedeutung für die DFT, helfen aber bei der Auffindung des universellen Funktionals lediglich wenig. Kohn und Sham haben im Jahre 1965 einen Weg für die Suche danach vorgeschlagen.<sup>(18)</sup> Dabei fließt die Erkenntnis ein, daß die größten Probleme bei der Verwendung direkter Dichtefunktionale, wie z. B. bei der bereits angesprochenen Thomas-Fermi-Methode, aus der Behandlung der kinetischen Energie der Elektronen resultieren. Letztere ist im Rahmen des Thomas-Fermi-Modelles proportional zu  $\int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r}$ . Die Beziehung zwischen der Elektronendichte, d. h. der räumlichen Verteilung der Elektronen, und ihrer Geschwindigkeiten, welche für die kinetische Energie benötigt werden, ist offensichtlich nicht so trivial, wie es die obige Proportionalität erscheinen läßt. Man kann zeigen, daß im Rahmen dieses Modelles kein molekulares System im Vergleich zu seinen

Fragmenten stabil sein kann, so daß dieses Modell, in dem chemische Bindungen nicht einmal existieren, für die Chemie wertlos ist. Diese problematische Behandlung der kinetischen Energie in der älteren DFT haben Kohn und Sham erkannt und einen Vorschlag gemacht, wie sich diese möglichst genau berechnen läßt. Im Gegensatz zum Thomas-Fermi-Modell ist die Behandlung der kinetischen Energie bei Orbital-basierten Methoden wie der Hartree-Fock (HF)-Theorie deutlich genauer. Die zentrale Idee von Kohn und Sham war es nun, ein wechselwirkungsfreies Referenz-System über einen Satz von Orbitalen, d. h. Einelektronen-Wellenfunktionen, zu konstruieren. Damit läßt sich ein Großteil der kinetischen Energie mit hoher Genauigkeit berechnen. Der verbleibende Anteil wird mit den nicht-klassischen Beiträgen aufgrund von Austauscheffekten (d. h. der Antisymmetrie der Wellenfunktion) und Elektronen-Korrelationseffekten zusammen zur Elektron-Elektron-Abstoßung verschmolzen. Mit dieser Methodik kann somit soviel wie irgend möglich an Information exakt berechnet werden und nur ein kleiner Teil der Gesamtenergie wird in Form eines Austausch-Korrelations-Funktional behandelt. Im folgenden wird eine kurze Zusammenfassung der Vorgehensweise im Rahmen des Kohn-Sham (KS)-Formalismus gegeben.<sup>(16)</sup>

Zunächst definiert man sich ein wechselwirkungsfreies Referenz-System mit  $N$  Teilchen, dessen exakter Grundzustand eine einzelne Slater-Determinante ist:

$$\Phi_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\phi_1(\vec{x}_1) \phi_2(\vec{x}_2) \dots \phi_N(\vec{x}_N)\}. \quad (7)$$

Der Ansatz einer Slater-Determinanten ist bereits aus der HF-Theorie wohlbekannt. Sie wird in der HF-Methode als Näherung der wahren  $N$ -Elektronen-Wellenfunktion angenommen. Sie läßt sich allerdings auch als die wahre oder exakte Wellenfunktion eines Systems aus  $N$  nicht-wechselwirkenden Elektronen, d. h. „hypothetischen Elektronen“ (mit Spin  $1/2$ , aber keiner Ladung) auffassen. Diese verhalten sich als „ungeladene Fermionen“, d. h. wechselwirken nicht über Coulomb-Abstoßungskräfte miteinander, und bewegen sich in einem effektiven Potential  $V_{HF}$ .

Die KS-Orbitale  $\phi_i$ , welche Eingang in die Slater-Determinante  $\Phi_S$  finden, sind ihrerseits Lösungen der KS-Gleichungen (insgesamt  $N$  an der Zahl) für das jeweilige Einzelteilchenproblem:

$$\hat{f}^{KS} \phi_i = \epsilon_i \phi_i. \quad (8)$$

Der darin auftretende Einteilchen-Operator ist der KS-Operator, in den das effektive Potential  $V_S$  eingeht:

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_S(\vec{r}). \quad (9)$$

Die Verknüpfung dieses hypothetischen (nicht-wechselwirkenden) Systems mit dem realen System, an dem man interessiert ist, erfolgt über das effektive Potential  $V_S$ . Dieses geht über den KS-Operator  $\hat{f}^{KS}$  (Gl. 9) in die KS-Gleichungen (Gl. 8) und damit in die KS-Orbitale  $\phi_i$  ein. Das effektive Potential  $V_S$  muß gerade so gewählt werden, daß die sich daraus ableitende Dichte  $\rho_S$ , welche man über die Summation der Betragsquadrate der Orbitale  $\phi_i$  erhält, gleich der Dichte  $\rho_0$  des realen bzw. wechselwirkenden Systems ist:

$$\rho_S(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\phi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}). \quad (10)$$

Der nächste Schritt besteht darin, eben dieses effektive Potential  $V_S$  zu finden. Dazu wird die Gesamtenergie des wechselwirkenden Systems separiert in die kinetische Energie  $T_S$  des nicht-wechselwirkenden Systems, die klassische elektrostatische Elektron-Elektron-Abstoßung  $J$ , den Energiebeitrag  $E_{NE}$  aufgrund der Wechselwirkung mit den Kernen und einen verbleibenden Anteil, welcher zur Austausch-Korrelationsenergie  $E_{XC}$  ( $X = Exchange$ : Austausch;  $C = Correlation$ : Korrelation) zusammengefaßt wird:

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] &= T_S[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{NE}[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int |\phi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_j(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &\quad - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\phi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1 + E_{XC}[\rho(\vec{r})]. \end{aligned} \quad (11)$$

Dieser letzte Beitrag  $E_{XC}$ , für den kein expliziter analytischer Ausdruck angegeben werden kann und welcher gewissermaßen die große Unbekannte in der DFT darstellt, enthält den quantenmechanischen Beitrag zur potentiellen Energie (Austausch und Korrelation) als auch - obwohl es die Bezeichnung nicht impliziert - denjenigen Anteil der wahren oder exakten kinetischen Energie, der nicht über den Ausdruck  $T_S$  für das nicht-wechselwirkende System abgedeckt wird. Wendet man nun das Variationsprinzip an, so stellt sich die Frage, welche Bedingung die KS-Orbitale  $\phi_i$  erfüllen müssen, um den Energieausdruck (11) minimieren zu können. Im Rahmen dieser Minimierungsprozedur muß immer die Orthogonalität der Eielektronen-Wellenfunktionen,  $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$  (mit dem Kronecker-Symbol  $\delta_{ij} = 0$  für  $i \neq j$  und  $\delta_{ij} = 1$  für  $i = j$ ), aufrecht erhalten bleiben. Zunächst vergleicht man die Einteilchen-Gleichungen für das nicht-wechselwirkende System (8) mit dem entsprechenden Ausdruck, den man für das wechselwirkende System unter Verwendung von Gl. (11) erhält. Dabei stellt sich heraus, daß das effektive Potential  $V_S$ , welches man benötigt, um die korrekten Wellenfunktionen des nicht-wechselwirkenden Systems zu erhalten (8), genau gleich der Summe der folgenden Beiträge ist: der potentiellen Energie aufgrund der

Kerne,  $V_{NE}$ , dem klassischen Coulomb-Potential,  $V_C$ , und dem durch  $E_{XC}$  generierten Potential, d. h.  $V_{XC}$ .<sup>(19)</sup>

Da das effektive Potential  $V_S$  selber schon über den Coulomb-Term in Gl. (11) von der Dichte (und damit von den KS-Orbitalen) abhängt, handelt es sich nicht um ein gewöhnliches Eigenwertproblem, das in geschlossener Form analytisch gelöst werden kann. Vielmehr stellt es ein Pseudo-Eigenwertproblem dar, welches iterativ behandelt werden muß. Die Lösungsstrategie wird, wie aus der HF-Theorie bekannt, als Methode des selbstkonsistenten Feldes (*self-consistent field*: SCF) bezeichnet, da die Orbitale über ihr eigenes effektives Potential berechnet werden. Vorausgesetzt, man kennt die expliziten analytischen Ausdrücke für alle oben erwähnten Potentiale ( $V_{NE}$ ,  $V_C$  und  $V_{XC}$ ), so kann man  $V_S$  bestimmen, die Einelektronen-KS-Gleichungen (8) lösen und damit die KS-Orbitale erhalten. Letztere wiederum bestimmen die Dichte des nicht-wechselwirkenden Systems, welches dieselbe Dichte wie das reale, wechselwirkende System besitzt.

Es muß betont werden, daß es sich bei der KS-Theorie um eine exakte Molekülorbital (MO)-Theorie handelt, da die KS-Orbitale (Gl. 8) nach Gl. (10) die exakte Dichte aus reinen Orbitalrechnungen liefern. Im Rahmen der HF-Theorie wird bereits ganz zu Anfang die Näherung gemacht, daß sich die Gesamtwellenfunktion des realen Systems als einzelne Slater-Determinante darstellen läßt, was offensichtlich falsch ist, da hierbei die Korrelationsenergie vernachlässigt wird (der Austausch wird in der HF-Theorie exakt behandelt). Im Gegensatz dazu ist die KS-Theorie exakt (die KS-Gleichungen stellen echte Einteilchengleichungen dar), falls man die exakten analytischen Ausdrücke für  $E_{XC}$  bzw.  $V_{XC}$  kennen würde. Eines oder vielleicht vielmehr das zentrale Ziel der modernen DFT ist es, immer bessere Näherungen für diese beiden Größen zu finden. Einige dieser Näherungen, die bei den in dieser Arbeit verwendeten Funktionalen auftreten, werden im nächsten Unterkapitel beschrieben. Eine ausführliche Übersicht über die Bedeutung und Anwendung der DFT in der Chemie stellt das Buch von Koch und Holthausen dar.<sup>(16)</sup>

### 2.1.3 Die Paardichte und das Fermi- bzw. Coulomb-Loch

Um ein anschauliches Bild des Austausch-Korrelations-Beitrages zu gewinnen, muß man sich das für die DFT zentrale Konzept von Loch-Funktionen (*hole functions*) oder kurz Löchern vergegenwärtigen.<sup>(16)</sup> Zunächst führt man die Paardichte (*pair density*)  $\rho_2(\vec{\mathbf{x}}_1; \vec{\mathbf{x}}_2)$  ein. Sie beschreibt, wie wahrscheinlich es ist, ein Paar von Elektronen mit Spins  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  gleichzeitig in den Volumenelementen  $d\vec{\mathbf{r}}_1$  und  $d\vec{\mathbf{r}}_2$  vorzufinden, während die verbleibenden  $N - 2$  Elektronen beliebige Spins und Raumkoordinaten besitzen:

$$\rho_2(\vec{\mathbf{x}}_1, \vec{\mathbf{x}}_2) = N(N - 1) \int \dots \int |\Psi(\vec{\mathbf{x}}_1, \vec{\mathbf{x}}_2, \dots, \vec{\mathbf{x}}_N)|^2 d\vec{\mathbf{x}}_3 \dots d\vec{\mathbf{x}}_N. \quad (12)$$

Da die Wahrscheinlichkeit ein Elektron vorzufinden nicht unabhängig von der Position und dem Spin eines zweiten Elektrons ist, führt man die bedingte Wahrscheinlichkeit (*conditional probability*)  $\Omega(\vec{\mathbf{x}}_2; \vec{\mathbf{x}}_1)$  über die Paardichte  $\rho_2(\vec{\mathbf{x}}_1, \vec{\mathbf{x}}_2)$  und Elektronendichte  $\rho(\vec{\mathbf{x}}_1)$  ein. Diese spiegelt die bedingte oder reduzierte Wahrscheinlichkeit wider, mit der irgendein Elektron 2 im Koordinaten-Spin-Raum angetroffen werden kann, wenn sich an der Position 1 bereits ein Elektron befindet:

$$\Omega(\vec{\mathbf{x}}_1; \vec{\mathbf{x}}_2) = \frac{\rho_2(\vec{\mathbf{x}}_1; \vec{\mathbf{x}}_2)}{\rho(\vec{\mathbf{x}}_1)}. \quad (13)$$

Das Integral der bedingten Wahrscheinlichkeit beträgt  $N - 1$ , da alle Elektronen, bis auf das Referenz-Elektron, an der Position  $\vec{\mathbf{x}}_1$  enthalten sind:

$$\int \Omega(\vec{\mathbf{x}}_2; \vec{\mathbf{x}}_1) d\vec{\mathbf{x}}_2 = N - 1. \quad (14)$$

Die Differenz zwischen  $\Omega(\vec{\mathbf{x}}_2; \vec{\mathbf{x}}_1)$  und der unkorrelierten (nicht reduzierten oder bedingten) Wahrscheinlichkeit, ein Elektron an der Stelle  $\vec{\mathbf{x}}_2$  vorzufinden, beschreibt gerade die Änderung in der Wahrscheinlichkeit, die durch Austausch und Coulomb-Korrelation im Vergleich zur völlig unkorrelierten Situation bedingt ist:

$$h_{XC}(\vec{\mathbf{x}}_1; \vec{\mathbf{x}}_2) = \frac{\rho_2(\vec{\mathbf{x}}_1; \vec{\mathbf{x}}_2)}{\rho(\vec{\mathbf{x}}_1)} - \rho(\vec{\mathbf{x}}_2) f(\vec{\mathbf{x}}_1; \vec{\mathbf{x}}_2). \quad (15)$$

Die Größe  $f(\vec{\mathbf{x}}_1; \vec{\mathbf{x}}_2)$  wird als Korrelationsfaktor bezeichnet. Da Korrelationseffekte typischerweise zu einer Verminderung der Elektronendichte an der Stelle  $\vec{\mathbf{x}}_2$  im Vergleich zur Situation unabhängiger Teilchen führen, bezeichnet man die Größe  $h_{XC}(\vec{\mathbf{x}}_1; \vec{\mathbf{x}}_2)$  als Austausch-Korrelations-Loch. Es hat für gewöhnlich ein negatives Vorzeichen, insbesondere in der Nähe des Referenz-Elektrons. Integriert man Gl. (15) und berücksichtigt aus Gl. (14), daß  $\Omega(\vec{\mathbf{x}}_1; \vec{\mathbf{x}}_2)$  integriert  $N - 1$  ergibt und  $\int \rho(\vec{\mathbf{x}}_2) d\vec{\mathbf{x}}_2 = N$  gilt, so erhält man das wichtige Ergebnis:

$$\int h_{XC}(\vec{\mathbf{x}}_1; \vec{\mathbf{x}}_2) d\vec{\mathbf{x}}_2 = -1, \quad (16)$$

d. h. das Austausch-Korrelations-Loch enthält genau die Ladung eines Elektrons, die Elementarladung. Das Austausch-Korrelations-Loch läßt sich in den Austausch-Anteil (Fermi-Loch:  $h_X^{\sigma_1=\sigma_2}(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2)$ ) und den Korrelations-Anteil (Coulomb-Loch:  $h_C^{\sigma_1, \sigma_2}(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2)$ ) aufteilen, wobei der erste den zweiten Anteil bei weitem überwiegt. Das Fermi-Loch spiegelt das Loch in der Wahrscheinlichkeitsdichte der Elektronen aufgrund des Pauli-Prinzips, d. h. der Antisymmetrie der Wellenfunktion, wider und tritt nur bei Elektronen mit demselben Spin auf. Das Coulomb-Loch kommt durch die  $1/r_{12}$ -Abhängigkeit der elektrostatischen Abstoßung zustande und tritt bei Elektronen mit entgegengesetztem Spin auf. Die Integration über das Fermi-Loch (wie auch über das gesamte Loch) muß minus Eins ergeben:

$$\int h_X^{\sigma_1=\sigma_2}(\vec{\mathbf{r}}_1; \vec{\mathbf{r}}_2) d\vec{\mathbf{r}}_2 = -1. \quad (17)$$



Dies resultiert daher, daß die bedingte Wahrscheinlichkeit für Elektronen mit dem Spin  $\sigma$  integriert  $N_\sigma - 1$  anstelle von  $N_\sigma$  ergibt, da sich bereits ein Elektron mit demselben Spin  $\sigma$  an der Stelle  $\vec{\mathbf{r}}_1$  befindet. Aus den Gln. (16) und (17) wird deutlich, daß das Coulomb-Loch zu Null normiert sein muß, d. h. das Integral über den ganzen Raum enthält keine Ladung:

$$\int h_c^{\sigma_1, \sigma_2}(\vec{\mathbf{r}}_1; \vec{\mathbf{r}}_2) d\vec{\mathbf{r}}_2 = 0. \quad (18)$$

Auch dies ist physikalisch sinnvoll, da für Elektronen mit ungleichem Spin die Wahrscheinlichkeit ein Elektron mit dem Spin  $\sigma$  an irgendeiner Stelle im Raum vorzufinden gleich der Gesamtanzahl der Elektronen mit diesem Spin, d. h. gleich  $N_\sigma$ , ist. Die Bedingungen (17) und (18) und das Fermi- und das Coulomb-Loch spielen eine wichtige Rolle bei der im nächsten Unterkapitel behandelten sogenannten generalisierten Gradienten-Näherung. Abschließend ist zu betonen, daß nur die Summe beider Löcher eine reale physikalische Bedeutung besitzt und den korrekten Verlauf der Elektronendichte widerspiegelt. Dies läßt sich anschaulich so darstellen, als ob ein Elektron gewissermassen von einem Loch umgeben ist, so daß die Wahrscheinlichkeit, ein weiteres Elektron in der Nähe vorzufinden, reduziert wird.

#### 2.1.4 In dieser Arbeit verwendete Funktionale

Wie im vorherigen Unterkapitel bereits angesprochen, ist eine sehr zentrale Frage der modernen DFT das Aufsuchen von guten Näherungen für das Austausch-Korrelationsfunktional (oder anschaulich: das Austausch-Korrelations-Loch). Grundlage dafür ist das Modell eines hypothetischen homogenen Elektronengases. In diesem Modellsystem bewegen sich die Elektronen vor einem gleichförmigen positiven Hintergrund, so daß das Gesamtsystem elektrisch neutral ist. Physikalisch entspricht das homogene Elektronengas einem idealisierten Metall, welches aus einem perfekten Kristall mit Valenzelektronen und positiven Atomkernen besteht. Die Ladung der letzteren ist dabei im Modell gleichförmig über den Raum verteilt, um eine homogene positive Hintergrundladung zu erhalten. Bereits in ihrer Originalarbeit von 1965 haben Kohn und Sham eine Näherung vorgeschlagen, den Energieausdruck für  $E_{XC}$  in der folgenden, sehr einfachen Form zu formulieren:<sup>(18)</sup>

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{\mathbf{r}}) \epsilon_{XC}(\rho(\vec{\mathbf{r}})) d\vec{\mathbf{r}}, \quad (19)$$

wobei  $\epsilon_{XC}(\vec{\mathbf{r}})$  die Austausch-Korrelationsenergie pro Teilchen eines homogenen Elektronengases mit der Dichte  $\rho(\vec{\mathbf{r}})$  darstellt. Beschreibt man  $E_{XC}$  in dieser Form, so spricht man von der lokalen Dichte-Näherung (*local density approximation: LDA*). Hierbei wird der Energiebetrag pro Teilchen mit der jeweiligen Wahrscheinlichkeit  $\rho(\vec{\mathbf{r}}) d\vec{\mathbf{r}}$  gewichtet, mit

der sich tatsächlich ein Elektron an der betreffenden Raumposition befindet. Die Größe  $\epsilon_{XC}(\vec{\mathbf{r}})$  spaltet man weiter in Austausch- und Korrelationsbeiträge auf:

$$\epsilon_{XC}(\rho(\vec{\mathbf{r}})) = \epsilon_X(\rho(\vec{\mathbf{r}})) + \epsilon_C(\rho(\vec{\mathbf{r}})). \quad (20)$$

Für den Austauschanteil  $\epsilon_X(\vec{\mathbf{r}})$  läßt sich im Gegensatz zum Korrelationsanteil  $\epsilon_C(\vec{\mathbf{r}})$  ein expliziter analytischer Ausdruck angeben. Zur genauen Bestimmung des Korrelationsanteils  $\epsilon_C(\vec{\mathbf{r}})$  wurde die Korrelationsenergie des homogenen Elektronengases mit genauen Quanten-*Monte-Carlo*-Simulationen numerisch bestimmt.<sup>(20)-(22)</sup> Dehnt man das Konzept der LDA auf den unbeschränkten Fall (*unrestricted case*) aus, so gelangt man zur lokalen Spindichte-Näherung (*local spin-density: LSD*), in der für Elektronen mit entgegengesetztem Spin verschiedene Dichten,  $\rho_\alpha$  und  $\rho_\beta$ , eingesetzt werden. Es ist *a priori* zu erwarten, daß die LDA nur für Systeme mit sich langsam als Funktion des Raumes verändernder Dichte, was in atomaren Systemen meist nicht gegeben ist, genaue Werte liefert. Wider Erwarten kann die LDA auf atomare und molekulare Systeme erfolgreich angewendet werden, da sich auftretende Fehler kompensieren.

Um den Einfluß der Inhomogenität der Elektronendichte zu berücksichtigen wurden Funktionale entwickelt, die außer der Elektronendichte  $\rho(\vec{\mathbf{r}})$  an einem bestimmten Punkt  $\vec{\mathbf{r}}$  zusätzlich noch die Information über den Gradienten der Ladungsdichte  $\nabla\rho(\vec{\mathbf{r}})$  enthalten. Funktionale, welche den Gradienten der Ladungsdichte beinhalten und bei denen die Bedingungen an das Austausch- oder Fermi-Loch und das Korrelations- oder Coulomb-Loch (vergleiche Gln. 17 und 18) aufrechterhalten bleiben, bezeichnet man als verallgemeinerte Gradienten-Näherungen (*generalized gradient approximation: GGA*). Sie können allgemein geschrieben werden als:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\vec{\mathbf{r}} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA}. \quad (21)$$

Das in dieser Arbeit verwendete BPW91-Funktional setzt sich zusammen aus dem Austausch-Funktional  $E_X^B$  von Becke<sup>(23)</sup> und dem Korrelations-Funktional  $E_C^{PW91}$  von Perdew und Wang.<sup>(22)</sup> Ein anderes oftmals verwendetes Korrelations-Funktional ist das LYP-Funktional von Lee, Yang und Parr,<sup>(24)</sup> welches zusammen mit dem Becke-Austausch-Funktional in das BLYP-Funktional eingeht. Wie bereits bei der Diskussion des Fermi- und des Coulomb-Loches angesprochen, sind gewöhnlich die absoluten Austausch-Beiträge deutlich größer als die betreffenden Korrelations-Effekte. Das Auffinden eines möglichst präzisen Ausdrucks für das Austausch-Funktional ist somit ganz zentral, um sinnvolle Resultate mittels der DFT zu erhalten. Der exakte Ausdruck für die Austauschenergie im KS-Formalismus  $E_x^{KS}$  kann unter Benutzung des Austausch-Loches  $h_X^{KS}(\vec{\mathbf{r}}_1; \vec{\mathbf{r}}_2)$  in Analogie zur HF-Methode berechnet werden. Der einzige Unterschied ist, daß dieser Ausdruck

über die KS-Orbitale, welche mit der wahren oder exakten Dichte  $\rho_0$  assoziiert sind, berechnet wird:<sup>(14), (16)</sup>

$$E_X^{KS} = E_X^{exact} = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(\vec{\mathbf{r}}_1; \vec{\mathbf{r}}_2) h_X^{KS}(\vec{\mathbf{r}}_1; \vec{\mathbf{r}}_2)}{r_{12}} d\vec{\mathbf{r}}_1 d\vec{\mathbf{r}}_2. \quad (22)$$

Orbitale, die einen bestimmten Beitrag des exakten Austausch beinhalten, werden auch DFT/HF-Hybridorbitale oder kurz nur Hybridorbitale genannt, da sie eine Mischung aus reinen Dichtefunktionalen für den Austausch und dem exakten HF-Austausch darstellen. Eines der beiden Hybrid-Funktionale, die in dieser Arbeit verwendet wurden, ist das B3PW91-Funktional, welches 1993 von Becke vorgeschlagen wurde<sup>(25)</sup> und sich in Kurznotation wie folgt zusammensetzt:

$$E_{XC}^{B3PW91} = E_{XC}^{LSD} + a(E_{XC}^{\lambda=0} - E_X^{LSD}) + bE_X^{B88} + cE_C^{PW91}, \quad (23)$$

wobei  $E_{XC}^{LSD}$  bzw.  $E_X^{LSD}$  das Austausch-Korrelations-Funktional bzw. das Austausch-Funktional nach der LSD,  $E_{XC}^{\lambda=0}$  das Austausch-Korrelations-Funktional nach der HF-Methode für den Idealfall nicht miteinander wechselwirkender Elektronen ( $\lambda=0$ -Limit: exakter Austausch),  $E_X^B$  das gradientenkorrigierte Austausch-Funktional von Becke aus dem Jahre 1988<sup>(23)</sup> und  $E_C^{PW91}$  das gradientenkorrigierte Korrelations-Funktional von Perdew und Wang<sup>(22)</sup> darstellen. Die drei empirischen Parameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  wurden so gewählt, daß sie die Atomisierungs- und Ionisierungs-Energien, die Protonenaffinitäten und auch einige Gesamtenergien des sogenannten G2-Datensatzes optimal reproduzieren. Letzterer ist eine häufig benutzte und zitierte Referenz-Sammlung an thermochemischen Daten, die ursprünglich von Curtiss *et al.*<sup>(26)</sup> zusammengestellt wurde. Gleichung (24) zeigt in einer verkürzten Schreibweise den Ausdruck für das z. Zt. am häufigsten in der Literatur anzutreffende und von Stevens *et al.*<sup>(27)</sup> 1994 vorgeschlagene Hybrid-Funktional B3LYP:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LSD} + aE_{XC}^{\lambda=0} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1 - c)E_C^{LSD}. \quad (24)$$

Im Vergleich zum B3PW91-Funktional wurde lediglich das gradientenkorrigierte PW91-Korrelationsfunktional durch das LYP-Funktional von Lee, Yang und Parr<sup>(24)</sup> ersetzt. Die Parameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  wurden aus der oben zitierten Originalarbeit von Becke aus dem Jahre 1993 übernommen.

Im allgemeinen reproduzieren die Hybrid-Funktionale B3PW91 und B3LYP viele Moleküleigenschaften besser als ihre reinen DFT-Analoga BPW91 und BLYP. Dazu zählen Geometrien, harmonische Wellenzahlen, Dipolmomente als auch Bindungs-Dissoziations-Kurven. Dies hat F. Jensen in seinem modernen Lehrbuch der Computerchemie exemplarisch für das Wasser-Molekül demonstriert.<sup>(28)</sup> Oftmals kann man in der DFT das Auftreten von Fehlerkompensationen beobachten. Rauhut und Pulay<sup>(29)</sup> konnten beispielsweise

für einen Satz von 31 organischen Molekülen zeigen, daß die mit dem BLYP-Funktional berechneten harmonischen Wellenzahlwerte besser mit den experimentellen anharmonischen Daten übereinstimmen als bei Verwendung des Hybrid-Funktional B3LYP, obschon es die Geometrien schlechter reproduziert. Hierbei muß man sich vergegenwärtigen, daß die zunächst durch das BLYP-Funktional überschätzten Bindungslängen über die daraus resultierenden geringeren Kraftkonstanten niedrigere Wellenzahlwerte im Vergleich zum B3LYP-Funktional liefern.

### 2.1.5 In dieser Arbeit verwendete Basissätze

Die einzigen beiden variablen Größen bei DFT-Methoden sind das Austausch-Korrelations-Funktional und der Basissatz. Für eine Übersicht zu Basissätzen siehe z. B. die Referenzen<sup>(28),(30)</sup> oder die *Online-Bibliothek der Environmental Molecular Sciences Laboratory* (USA). Für ein einzelnes Elektron haben die Wasserstoff-ähnlichen Atomorbitale, die sogenannten *Slater type orbitals* (STO), die folgende Form:

$$\eta^{STO} = N r^{n-1} \exp[-\zeta r] Y_{lm}(\Theta, \phi) . \quad (25)$$

Analog zur Wellenfunktion für das 1s-Atomorbital des H-Atoms enthält Gl. (25) einen Normierungsfaktor  $N$ , eine radiale Eigenfunktion  $r^{n-1} \exp[-\zeta r]$  sowie eine Kugelflächenfunktion  $Y_{lm}$ . Die Größen  $n$ ,  $l$  und  $m$  bezeichnen die Haupt-, die Neben- oder Drehimpuls- und die Magnet- oder Orientierungs-Quantenzahl. Der Orbital-Exponent  $\zeta$  ist ein Maß dafür, ob es sich um ein kompaktes (großes  $\zeta$ ) oder ein diffuses (kleines  $\zeta$ ) Orbital handelt. Numerisch deutlich einfacher zu handhaben sind allerdings Gauß-Funktionen oder *Gaussian type orbitals* (GTO), die sich wie folgt formulieren lassen:

$$\eta^{GTO} = N x^l y^m z^n \exp[-\alpha r^2] , \quad (26)$$

wobei hier  $\alpha$  der Orbital-Exponent ist. Die Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl  $L = l + m + n$  gibt an, ob es sich um ein s-Orbital ( $L = 0$ ), p-Orbital ( $L = 1$ ) bzw. d-Orbital ( $L = 2$ ) handelt. Um sinnvolle Näherungen für den Verlauf der Wellenfunktion in molekularen Systemen zu erhalten, werden meistens pro Elektron mehrere GTOs über einen Linearkombinationsansatz zu als *contracted Gaussian functions* (CGF) bezeichneten Funktionen zusammengefaßt:

$$\eta^{CGF} = \sum_a^A d_{a\tau} \eta_a^{GTO} . \quad (27)$$

Nimmt man pro Atomorbital zwei oder drei CGFs an, so gelangt man zu den sogenannten *Double-* bzw. *Triple-zeta*-Basissätzen. Führt man dies nur für die Elektronen in Valenzorbitalen durch, d. h. diejenigen Elektronen, welche die chemische Reaktivität maßgeblich

beeinflussen und nimmt für die abgeschlossenen inneren Schalen weiterhin nur eine einzige CGF an, so spricht man von den sehr häufig verwendeten *Split-Valence*-Basissätzen. In dieser Arbeit wurden ausschließlich Standard-STO-nG-Basissätze von Pople *et al.*<sup>(31)–(33)</sup> verwendet. Andere bekannte Basissätze stammen von Dunning und Huzinaga<sup>(34),(35)</sup> als auch von Ahlrichs *et al.* (*split-valence-polarization*: SVP-Basissätze).<sup>(36)</sup> Die Bezeichnung 6-31G bedeutet beispielsweise, daß für die inneren Elektronen jeweils 6 primitive Gauß-Funktionen zu einer CGF kontrahiert werden und für die Valenzelektronen jeweils drei bzw. eine primitive Gauß-Funktion zu zwei CGFs (also einer *double-zeta-valence basis*) kombiniert werden. Entsprechend bezeichnet der 6-311-Basissatz eine *triple-zeta-valence basis* für die Valenzelektronen. Die Hinzunahme zusätzlicher diffuser Funktionen (charakterisiert durch einen langsam abklingenden Orbitalexponenten) wird durch ein „+“ bzw. „++“ zwischen den Zahlen und dem „G“ gekennzeichnet. Die Hinzunahme von diffusen Funktionen ist besonders wichtig für die Beschreibung relativ schwacher und langreichweitiger Wechselwirkungen, wie z. B. Wasserstoffbrückenbindungen (vergleiche Kapitel 4, in dem der 6-31++G(d,p)-Basissatz verwendet wurde). Die Verwendung zusätzlicher Polarisationsfunktionen (charakterisiert durch die betreffenden Neben- oder Orientierungs-Quantenzahl  $l$ ) wird hinter den restlichen Parametern angegeben. So bedeuten die Bezeichnungen 6-31G(d) und 6-31G(d,p), daß für die schwereren Elemente (schwerer als Wasserstoff) auch d-Funktionen für Kohlenstoff bzw. auch p-Funktionen für Wasserstoff verwendet werden.

## 2.2 Lineare Raman-Spektroskopie

### 2.2.1 Fourier-Transformations-Spektroskopie

Bei den Fourier-Transform (FT)-spektroskopischen Techniken wie der FT-IR- und der FT-Raman-Spektroskopie werden die Proben signale (transmittiertes Licht bzw. inelastisch gestreutes Licht) als Interferogramm aufgenommen. Das Interferogramm stellt die Signalintensität im Ortsraum, d. h. in Abhängigkeit einer Ortskoordinate, dar. Diese ergibt sich aus der zurückgelegten Wegstrecke eines möglichst exakt verschiebbaren Spiegels. Dieser ist bei kommerziell erhältlichen Geräten für die FT-IR- oder FT-Raman-Spektroskopie innerhalb der Anordnung eines Michelson-Interferometers integriert. Aus dem Interferogramm läßt sich dann das eigentliche Spektrum, in dem die Signalintensität als Funktion der Wellenzahl aufgetragen ist, berechnen. Die Berechnung der Fourier-Transformierten, d. h. die Durchführung einer Integral-Transformation, wird bei den kommerziell erhältlichen Spektrometern durch die mitgelieferte Software erledigt. Vom praktischen Standpunkt aus betrachtet, bietet die FT-Spektroskopie gegenüber dispersiven Spektrometern gewisse

Vorteile.<sup>(37)</sup> Zum einen trifft zu jedem Zeitpunkt der Messung die maximal verfügbare Lichtintensität auf den Detektor. Dies bezeichnet man auch als den Jacquinot-Vorteil (*throughput advantage*). Unter dem Fellgett-Vorteil (*multiplex advantage*) versteht man die Tatsache, daß alle Wellenzahlen der Strahlung gleichzeitig detektiert werden, d. h. nicht erst nach Verfahren eines Gitters wie bei der dispersiven Raman-Spektroskopie. Weiterhin sind die in verschiedenen Spektren ermittelbaren Wellenzahlwerte in hohem Maße reproduzierbar. Die Genauigkeit hängt von einem in das Interferometer integrierten Justierlaser ab.

Durch den Jacquinot-Vorteil bietet sich die Möglichkeit, empfindliche Proben zu schonen, da man auch mit geringeren Laserleistungen z. T. noch gute Signalintensitäten erzielen kann. Oftmals stellen kleinste farbige Verunreinigungen (im ppm- bis ppb-Bereich) bei Raman-Experimenten im sichtbaren Spektralbereich ein ernstzunehmendes Problem dar, da wegen der um einige Größenordnungen höheren Quantenausbeute der Fluoreszenz (zumeist  $> 90\%$ ) im Gegensatz zum ausgesprochen schwachen Raman-Effekt (nur eines von ca.  $10^6$  bis  $10^9$  Photonen wird inelastisch gestreut) ein intensives Fluoreszenzsignal die Stokes-Signale überlagert. Um diese Fluoreszenz-Problematik zu umgehen, kann man Laserwellenlängen im nahen infraroten (NIR) Bereich wählen, so daß im Idealfall eine elektronische Absorption ausgeschlossen werden kann. Weit verbreitet ist die Verwendung eines Nd:YAG-Lasers (1064 nm). FT-Raman-Spektren mit NIR-Anregung wurden erstmals von Chase<sup>(38)</sup> erhalten. Problematisch sind hier allerdings oftmals die sehr geringen Signalintensitäten im Raman-Spektrum, da die Intensität des Raman-Streulichtes dem Produkt aus der Anregungsfrequenz und der dritten Potenz der Frequenz der Stokes-Photonen proportional ist.

### 2.2.2 Isotrope Komponenten linearer Raman-Spektren

Die Raman- als auch die Infrarot-Spektroskopie stellen Schwingungs-spektroskopische Techniken dar. Beim Raman-Effekt handelt es sich (in direkter Analogie zum Compton-Effekt, bei dem Elektronen betrachtet werden) um einen inelastischen Streuprozess. Durch das einfallende Laserfeld  $\vec{E}$  wird über die Polarisierbarkeit  $\alpha$  des Moleküls ein Dipolmoment  $\vec{\mu}$  induziert. Die Verknüpfung der beiden vektoriellen Größen  $\vec{E}$  und  $\vec{\mu}$  erfolgt mathematisch über den Polarisierbarkeitstensor  $\alpha$ . Anschaulich betrachtet, handelt es sich dabei um ein Polarisierbarkeitsellipsoid, das die Deformierbarkeit der Elektronenhülle des Moleküls repräsentiert. So vermittelt beispielsweise die Tensorkomponente  $\alpha_{xy}$ , wie groß das in x-Richtung induzierte Dipolmoment durch ein in y-Richtung einfallendes Laserfeld ist. Für die Raman-Spektroskopie ist insbesondere die Änderung der Polarisierbarkeit entlang einer ( $v$ -ten) Normalkoordinate,  $\partial\alpha/q_v$ , von Interesse. In einer  $90^\circ$ -Streugeometrie

mit richtiger Polarisationswahl für den einfallenden Laserstrahl und das gestreute Licht lassen sich dabei die einzelnen Tensorkomponenten nur für Einkristalle separat bestimmen. In ungeordneten Systemen wie Flüssigkeiten können die Moleküle in allen möglichen Orientierungen in Bezug auf ein raumfestes Koordinatensystem vorliegen. Daher können die einzelnen Beiträge des Polarisierbarkeitstensors nicht mehr einzeln bestimmt werden, sondern man mittelt bei der Raman-Streuung an ungeordneten Systemen die Beiträge einzelner Moleküle über den gesamten Raumwinkel  $4\pi$ . Allerdings besteht die Möglichkeit der Ermittlung von Tensorinvarianten. Den Ausdruck für  $\partial\alpha/q_v$  kann man in einen isotropen Anteil,

$$\partial\alpha/\partial q_v = \frac{1}{3} \sum_i (\partial\alpha/\partial q_v), \quad (28)$$

und einen anisotropen Anteil separieren:

$$\partial\beta_{jk}/\partial q_v = (\partial\alpha_{jk}/\partial q_v) - (\partial\alpha/\partial q_v)\delta_{jk} \quad (29)$$

mit dem Kronecker-Symbol  $\delta_{jk}$  ( $=0$  für  $j \neq k$  bzw.  $=1$  für  $j=k$ ).

Zur Beschreibung zeitabhängiger Phänomene werden sehr häufig Korrelations-Funktionen benutzt. Autokorrelations-Funktionen korrelieren speziell ein und dieselbe Funktion zu verschiedenen Zeitpunkten miteinander, zumeist zu einem definierten Nullpunkt ( $t = 0$ ) und einem beliebig wählbaren Zeitpunkt  $t$ . Die Klammern ( $\langle$  und  $\rangle$ ) bedeuten dabei i. allg. Erwartungswerte. Nimmt man an, daß es keine merkliche Kopplung oder Wechselwirkung von Schwingungs- und Rotations-Bewegungen gibt, so kann man die Raman-Streuung wie folgt formulieren:<sup>(39),(40)</sup>

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\partial\alpha_{jk}(t)}{\partial q_v} \frac{\partial\alpha_{jk}(0)}{\partial q_v} \right\rangle \langle \partial q_v(t) \partial q_v(0) \rangle &= \left| \frac{\partial\alpha}{\partial q_v} \right|^2 \langle \partial q_v(t) \partial q_v(0) \rangle \delta_{jk} \\ &+ \left\langle \frac{\partial\beta_{jk}(t)}{\partial q_v} \frac{\partial\beta_{jk}(0)}{\partial q_v} \right\rangle \langle q_v(t) q_v(0) \rangle. \end{aligned} \quad (30)$$

Bezeichnet man die Polarisation senkrecht zur Streuebene mit  $V$  (*vertical*) bzw. in dieser Ebene mit  $H$  (*horizontal*), so ergeben sich bei polarisierten Raman-Messungen vier verschiedene Spektren:  $VV$ ,  $VH$ ,  $HV$  und  $HH$ . Die Fourier-Transformation von Gl. (30) für diese vier Fälle liefert

$$I_{VV}(\omega) = I_{iso}(\omega) + \frac{4}{3} I_{aniso}(\omega) = I_{\parallel}, \quad (31)$$

$$I_{VH}(\omega) = I_{HV}(\omega) = I_{HH}(\omega) = I_{aniso}(\omega) = I_{\perp}, \quad (32)$$

wobei

$$I_{iso}(\omega) = \left| \frac{\partial \alpha}{\partial q_v} \right|^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{i\omega t} q_v(t) q_v(0) \quad (33)$$

das intrinsische Bandenprofil ist und

$$I_{aniso}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{i\omega t} \left\langle \frac{\partial \beta_{jk}(t)}{\partial q_v} \frac{\partial \beta_{jk}(0)}{\partial q_v} \right\rangle \times \langle q_v(t) q_v(0) \rangle \quad (34)$$

eine Faltung des intrinsischen Linienprofils mit dem orientierungsabhängigen Spektrum darstellt. Aus Gl. 31 geht hervor, daß die folgende Linearkombination die isotropen Komponenten, d. h. den von der Molekülorientierung unabhängigen Anteil, der Raman-Intensität widerspiegelt:

$$I_{iso} = I_{\parallel} - \frac{4}{3} I_{\perp}. \quad (35)$$

Dies ist derjenige Anteil der Raman-Linienbreite, welcher die Dynamik der Schwingungsrelaxation widerspiegelt, während der anisotrope Beitrag Auskunft über die Reorientierungsbewegungen der Moleküle liefert.

### 2.2.3 Resonanz-Raman-Spektroskopie an Porphyrinen

#### Resonanz-Raman-Streuung

Für die Komponenten  $\alpha_{\rho\sigma}$  des Polarisierbarkeits-Tensors haben Kramers, Heisenberg und Dirac (KHD) durch Anwendung der Störungstheorie (2. Ordnung) den folgenden Ausdruck erhalten (KHD-Dispersions-Relation):<sup>(41), (42)</sup>

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{fi} = \sum_r \left\{ \frac{\langle f | \mu_{\rho} | r \rangle \langle r | \mu_{\sigma} | i \rangle}{\hbar\omega_{ri} - \hbar\omega_0 - i\Gamma_r} + \frac{\langle f | \mu_{\sigma} | r \rangle \langle r | \mu_{\rho} | i \rangle}{\hbar\omega_{rf} + \hbar\omega_0 - i\Gamma_r} \right\}. \quad (36)$$

Dabei wird über alle ungestörten Eigenzustände  $r$  des Streusystems aufsummiert (*sum-over-states picture*), ausgenommen der Zustände  $i$  und  $f$ , zwischen denen der Raman-Übergang stattfindet. Die Indizes  $\rho$  und  $\sigma$  beziehen sich auf die raumfesten kartesischen Koordinaten (x, y und z) des Moleküls. Die im Zähler der Summanden von Gl. (36) auftauchenden Überlappungsintegrale stellen die Erwartungswerte für die Übergangsdipolmomente  $\mu$  des betreffenden Übergangs in der durch  $\rho$  bzw.  $\sigma$  indizierten Richtung dar. Die in den Nennern der beiden Summanden in Gl. (36) auftretende Größe  $\omega_0$  bezeichnet die Kreisfrequenz der einfallenden Strahlung. Die anderen auftretenden Kreisfrequenzen ( $\omega_{ri}$  und  $\omega_{rf}$ ) beziehen sich auf den betreffenden Übergang, wobei die Dämpfungsterme  $\Gamma_r$  die



endlichen Lebensdauern der Zustände  $r$  berücksichtigen. Die Kreisfrequenz  $\omega_{ri}$  beispielsweise bezieht sich auf den Übergang aus dem Anfangszustand  $i$  des Raman-Übergangs in irgendeinen Zustand  $r$  des ungestörten Systems.

Betrachtet man den speziellen Fall, daß die Kreisfrequenz  $\omega_0$  der Anregungsquelle sich der Kreisfrequenz  $\omega_{ri}$  einer elektronischen Absorption des Moleküls nähert ( $\omega_0 \approx \omega_{ri}$ ), so dominiert der erste Beitrag in Gl. (36):

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{fi} \cong \sum_r \left\{ \frac{\langle f | \mu_\rho | r \rangle \langle r | \mu_\sigma | i \rangle}{\hbar\omega_{ri} - \hbar\omega_0 - i\Gamma_r} \right\}. \quad (37)$$

Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung<sup>(43)</sup> läßt sich die Gesamtwellenfunktion als das Produkt aus der rein elektronischen Wellenfunktion, der Schwingungs- und der Rotations-Wellenfunktion darstellen. Für den Schwingungs-Resonanz-Raman-Effekt kann man annehmen, daß sich das Molekül anfänglich im Schwingungszustand  $|v_i\rangle$  befindet und der Raman-Prozeß im elektronischen Grundzustand beginnt und auch endet. Die Übergangsdipolmomente im Zähler von Gl. (37) lassen sich dann wie folgt formulieren:

$$\begin{aligned} \langle f | \mu_\rho | r \rangle &= \langle v_f | M_\rho^e | v_e \rangle \\ \langle r | \mu_\sigma | i \rangle &= \langle v_e | M_\sigma^e | v_i \rangle. \end{aligned} \quad (38)$$

In den Ausdrücken auf der rechten Seite von Gl. (38) tauchen nur noch die Schwingungswellenfunktionen ( $v_i$ ,  $v_f$  und  $v_e$ ) auf, während die elektronischen Wellenfunktionen mit den Übergangsdipolmomenten auf der linken Seite zu den Ausdrücken bzw. Operatoren  $M^e$  zusammengefaßt wurden. Letztere beschreiben die rein elektronischen Übergangsdipolmomente, d. h. die Dipolmomente für den Übergang vom elektronischen Grundzustand in den elektronisch angeregten Zustand. Sie hängen von den Kernkoordinaten ab und lassen sich in Form einer Taylor-Reihenentwicklung um die Gleichgewichtsposition  $Q_0$  ausdrücken (Herzberg-Teller-Entwicklung):<sup>(44)</sup>

$$M^e = M_0^e + \left( \frac{\partial M^e}{\partial Q} \right)_0 Q + \dots \quad (39)$$

Analoge Ausdrücke lassen sich für alle  $3N - 6$  Normalkoordinaten (bzw.  $3N - 5$  für lineare Moleküle) formulieren. Im folgenden wird der Begriff Normalkoordinate verwendet. Nach Substitution der Gln. (38) und (39) in Gl. (37) und Sortieren der resultierenden Ausdrücke erhält man nach Albrecht:<sup>(45)</sup>

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{fi} = A + B + \dots, \quad (40)$$

mit

$$A = \sum_{e, v_e} \frac{M_{0\rho}^e M_{0\sigma}^e}{\hbar\omega_{ri} - \hbar\omega_0 - i\Gamma_{ev}} \langle v_f | v_e \rangle \langle v_e | v_i \rangle \quad (41)$$

und

$$\begin{aligned}
 B &= \sum_{e, v_e} \frac{M_{0\rho}^e \left( \frac{\partial M_\sigma^e}{\partial Q} \right)_0}{\hbar\omega_{ri} - \hbar\omega_0 - i\Gamma_{ev}} \langle v_f | v_e \rangle \langle v_e | Q | v_i \rangle \\
 &+ \sum_{e, v_e} \frac{\left( \frac{\partial M_\rho^e}{\partial Q} \right)_0 M_{0\sigma}^e}{\hbar\omega_{ri} - \hbar\omega_0 - i\Gamma_{ev}} \langle v_f | Q | v_e \rangle \langle v_e | v_i \rangle.
 \end{aligned} \tag{42}$$

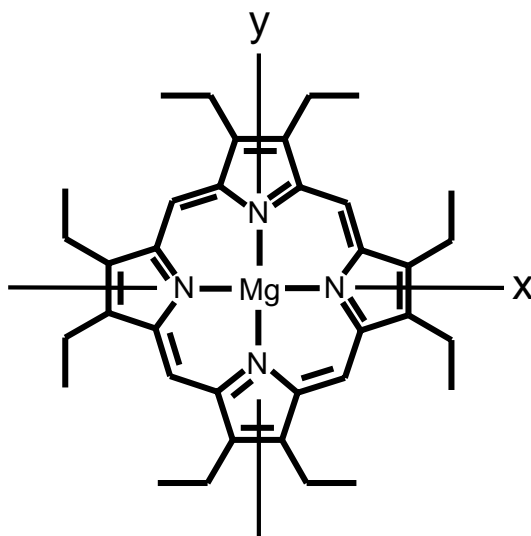
Die Terme höherer Ordnung in Gl. (40) enthalten auch Produkte der Ableitungen von  $M^e$  und sind als C- bzw. D-Term bekannt. Im allgemeinen ist es für die Resonanz-Raman-Spektroskopie von Molekülen im elektronischen Grundzustand ausreichend, nur den Albrecht A- und B-Term zu berücksichtigen.<sup>(46)</sup>

In den A-Term geht das rein elektronische Übergangsdipolmoment  $M^e$  quadratisch ein. Da dieses sehr viel größer ist als der Wert seiner Ableitung<sup>(47)</sup> nach einer Normalkoordinate  $\left( \frac{\partial M^e}{\partial Q} \right)$ , welche im B-Term auftaucht, ist der A-Term i. allg. der dominante Streubeitrag zur Resonanz-Raman-Intensität. Die Einschränkung bezieht sich auf die im A-Term auftretenden Franck-Condon-Faktoren<sup>(48), (49)</sup>  $\langle v_f | v_e \rangle$  und  $\langle v_e | v_i \rangle$ , mit denen die vorherigen Beiträge multipliziert werden. Der Beitrag des A-Termes verschwindet somit nur dann nicht, falls beide Franck-Condon-Faktoren ungleich Null sind. Aus gruppentheoretischen Überlegungen folgt, daß nur totalsymmetrische Moden eine Resonanz-Verstärkung über den A-Term erfahren, da nur für sie sich Franck-Condon-Faktoren mit Werten größer Null ergeben. Für eine weitergehende Darstellung wird auf einen Buchbeitrag von W. Kiefer und darin zitierte Referenzen verwiesen.<sup>(50)</sup> Der A-Term enthält im Gegensatz zum B-Term keine Abhängigkeit von den Kernkoordinaten  $Q$ . Die Annahme, daß der Wert des elektronischen Übergangsdipolmoments den Wert  $M_0^e$  annimmt wird als Condon-Näherung bezeichnet. Mit anderen Worten: das elektronische Übergangsdipolmoment nimmt denjenigen Wert für den Gleichgewichtsabstand  $Q = 0$  an und ist unabhängig von dem Schwingungsübergang, der mit dem elektronischen Übergang verbunden ist. Entsprechend wird die A-Term-Streuung auch als Condon-Streuung bezeichnet. Die Verstärkung über den B-Term, auch als Herzberg-Teller-Streuung bezeichnet, rührt von der Nicht-Condon-Abhängigkeit, d. h. der Abhängigkeit des elektronischen Übergangsdipolmomentes von Schwingungskoordinaten, her. Der B-Term tritt wegen einer vibronischen Kopplung zweier elektronisch angeregter Zustände auf. Diese können nur solche Moden vermitteln, deren irreduzible Darstellung, nach der sie transformieren, im direkten Produkt eben dieser beiden Zustände enthalten ist. Aufgrund der im B-Term (Gl. 42) enthaltenen Abhängigkeit der Integrale von den Normalkoordinaten können sie auch für nicht-totalsymmetrische Moden einen Wert ungleich von Null annehmen. Somit können sowohl totalsymmetrische als auch nicht-totalsymmetrische Moden eine Resonanzverstärkung über den B-Term er-

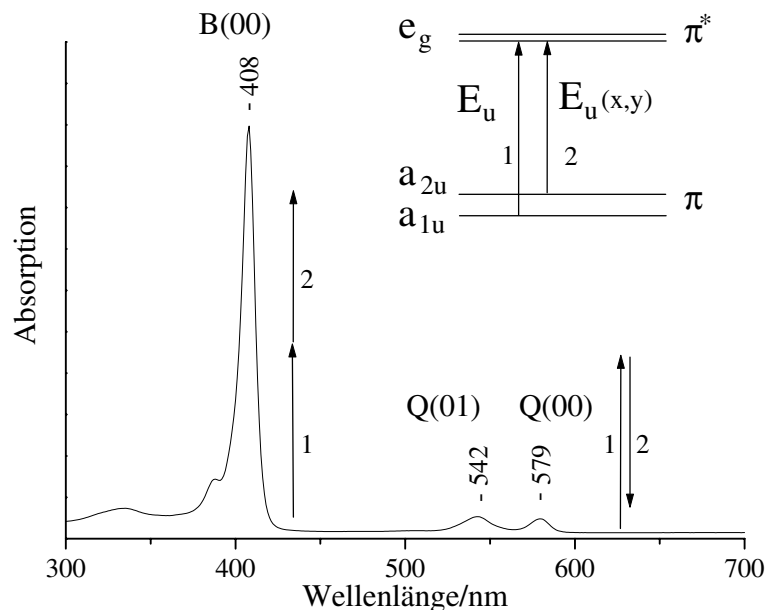
fahren. Für eine weiterführende Darstellung wird auf die entsprechenden Übersichtsartikel bzw. Buchbeiträge verwiesen.<sup>(50)–(55)</sup>

### Elektronische Zustände von Porphyrinen und Resonanzverstärkung

Porphyrine stellen zyklische Tetrapyrrol-Systeme ( $n = \text{Anzahl der aromatischen Ringe} = 4$ ) dar und können mit ihren  $(4n+2) = 4 \cdot 4 + 2 = 18$  zyklisch konjugierten  $\pi$ -Elektronen entsprechend der Hückel-Regel als Aromaten klassifiziert werden. Abbildung 1 zeigt die Konstitutionsformel des  $D_{4h}$ -symmetrischen Metalloporphyrins Magnesium(II)-octaethylporphyrin (MgOEP). Die Vektoren der kartesischen Koordinaten  $x$  und  $y$  spannen die Makrozyklus-Ebene auf und fallen jeweils mit einer  $C_2$ -Achse bzw. einer vertikalen Spiegelebene zusammen. Die vierzählige Hauptdrehachse fällt mit der senkrecht zur Makrozyklus-Ebene verlaufenden  $z$ -Koordinate (der Normalen) zusammen. Aufgrund ihres ausgedehnten  $\pi$ -Elektronensystems und des damit verbundenen relativ geringen energetischen Unterschiedes zwischen den  $\pi$ - und  $\pi^*$ -Orbitalen besitzen sie charakteristische Absorptionsbanden im sichtbaren und dem nahen UV-Spektralbereich. Gouterman hat 1959 ein 4-Orbital-Modell zur Interpretation des Absorptionsspektrums von Porphyrinen aufgestellt.<sup>(56)</sup> In Abb. 2 ist das Absorptionsspektrum von MgOEP zusammen mit den vier im Rahmen des Gouterman-Modelles relevanten Grenzorbitalen gezeigt. Die folgende Behandlung der elek-



**Abb. 1:** Konstitutionsformel des  $D_{4h}$ -symmetrischen Magnesium(II)octaethylporphyrin (MgOEP). Die  $x$ - und  $y$ -Koordinaten verlaufen jeweils entlang einer  $C_2$ -Achse und einer vertikalen Spiegelebene. Die nicht eingezeichnete  $z$ -Koordinate verläuft entlang des Normalenvektors, d. h. senkrecht zur Makrozyklus-Ebene.



**Abb. 2:** Absorptionsspektrum von Magnesium(II)octaethylporphyrin (MgOEP) zusammen mit einer schematischen Darstellung der  $\pi$ -Orbitale des Porphyrin-Makrozyklus. Die über die beiden  $\pi^* \leftarrow \pi$ -Anregungen 1 und 2 entstehenden Zustände unterliegen einer starken Konfigurationswechselwirkung. Die Übergangsdipolmomente addieren sich im Falle der höherenergetischen B-Bande, während sie sich für den niederenergetischen Q(00)-Übergang beinahe gegenseitig aufheben. Die Q(01)-Bande ist die Einhüllende der bei der vibronischen Kopplung zwischen den rein elektronischen B- und Q-Übergängen auftretenden Schwingungsübergänge.

tronischen Struktur bezieht sich zunächst auf  $D_{4h}$ -symmetrische Porphyrine wie MgOEP, um die für Resonanz-Raman-spektroskopische Untersuchungen an dieser Molekülklasse relevanten elektronischen Eigenschaften zu erklären. Der Übergang von Metalloporphyrinen zu metallfreien (*free-base*) Porphyrinen wird als Spezialfall durch Einführung bestimmter Symmetrie-erniedrigender Störungen des  $D_{4h}$ -symmetrischen Systems am Ende dieses Unterkapitels behandelt.<sup>(57)</sup>

Die höchsten besetzten Molekülorbitale (*highest occupied molecular orbital*: HOMO bzw. HOMO-1) und die niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale (*lowest unoccupied molecular orbital*: LUMO bzw. LUMO+1) besitzen  $a_{1u}$ -,  $a_{2u}$ -, und  $e_g$ -Symmetrie (siehe Abb. 2). Durch Drehung um  $90^\circ$  können die entarteten  $e_{g_x}$ - und  $e_{g_y}$ -Orbitale (LUMOs) ineinander überführt werden.<sup>(58)</sup> Die  $E_u$ -Symmetrie der Übergänge, die aus einer  $\pi^* \leftarrow \pi$ -Anregung (LUMO $\leftarrow$ HOMO bzw. LUMO $\leftarrow$ HOMO-1) resultieren, ergibt sich aus dem direkten Produkt der beteiligten Grenzorbitale:  $e_u = a_{1u} \times e_g = a_{2u} \times e_g$ . Aufgrund der Entartung,

d. h. der gleichen Energie als auch der gleichen Symmetrie, kann man diese Zustände bzw. Konfigurationen nicht isoliert voneinander betrachten. Im Zwei-Elektronen-Bild (Anregung eines einzelnen Elektrons in ein LUMO und Verbleib des zweiten Elektrons im entsprechenden HOMO) definiert man die vier möglichen Konfigurationen folgendermaßen:

$$|u_1\rangle = |a_{1u} e_{g_x}\rangle \quad |u_2\rangle = |a_{1u} e_{g_y}\rangle \quad |u_3\rangle = |a_{2u} e_{g_x}\rangle \quad |u_4\rangle = |a_{2u} e_{g_y}\rangle. \quad (43)$$

Somit ergeben sich durch Konfigurationswechselwirkung nach Gouterman für den Spezialfall, daß HOMO und HOMO-1 zufällig entartet sind, die folgenden 50:50-Wellenfunktionen:<sup>(56)</sup>

$$\begin{aligned} Q_x^0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |a_{2u} e_{g_x}\rangle + |a_{1u} e_{g_y}\rangle \} & Q_y^0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |a_{2u} e_{g_y}\rangle - |a_{1u} e_{g_x}\rangle \} \\ B_x^0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |a_{2u} e_{g_x}\rangle - |a_{1u} e_{g_y}\rangle \} & B_y^0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |a_{2u} e_{g_y}\rangle + |a_{1u} e_{g_x}\rangle \}. \end{aligned} \quad (44)$$

Die dazugehörigen Energieeigenwerte  $E_{Q_{x,y}}^0$  und  $E_{B_{x,y}}^0$  sind gegeben durch:

$$\begin{aligned} E_{Q_x}^0 &= E_{Q_y}^0 = \frac{E_{a_{1u}} + E_{a_{2u}}}{2} - \frac{\delta}{2} \\ E_{B_x}^0 &= E_{B_y}^0 = \frac{E_{a_{1u}} + E_{a_{2u}}}{2} + \frac{\delta}{2}. \end{aligned} \quad (45)$$

Für den Fall, daß HOMO und HOMO-1 nicht entartet sind, hebt der darin auftauchende Parameter  $\delta$  diese Entartung durch Entmischung der über Konfigurationswechselwirkung entstandenen Zustände aus Gl. (44) auf.<sup>(59)</sup> Er entspricht gerade der Energiedifferenz zwischen dem B- und dem Q-Übergang:

$$\delta E = E_{B_{x,y}}^0 - E_{Q_{x,y}}^0 = \delta. \quad (46)$$

Die Energien  $E_{Q_{x,y}}^0$  und  $E_{B_{x,y}}^0$  entsprechen ungefähr den im Absorptionsspektrum beobachtbaren optischen Übergängen der B- oder Soret- bzw. der Q-Bande (siehe Abb. 2). Die dazugehörigen Übergangsdipolmomente, welche die Intensität der Absorptionsbande bedingen, sind gegeben durch:

$$\begin{aligned} R_Q^0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \langle a_{2u} e_{g_{x,y}} | R_{x,y} | a_{2u} a_{1u} \rangle - \langle a_{1u} e_{g_{x,y}} | R_{x,y} | a_{1u} a_{2u} \rangle \} \\ R_B^0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \langle a_{2u} e_{g_{x,y}} | R_{x,y} | a_{2u} a_{1u} \rangle + \langle a_{1u} e_{g_{x,y}} | R_{x,y} | a_{1u} a_{2u} \rangle \}. \end{aligned} \quad (47)$$

Die in Abb. 2 im Absorptionsspektrum von MgOEP eingezeichneten Vektorpfeile spiegeln diese Addition (B-Bande) bzw. Subtraktion (Q-Bande) der Übergangsdipolmomente in Gl. (47) wider. Sind die Übergänge  $\langle a_{2u} e_{g_{x,y}} | R_{x,y} | a_{2u} a_{1u} \rangle$  und  $\langle a_{1u} e_{g_{x,y}} | R_{x,y} | a_{1u} a_{2u} \rangle$  entartet, so folgt, daß der Übergang in das  $Q^0$ -Niveau wegen des verschwindenden Übergangsdipolmomentes optisch verboten ist ( $R_Q^0 = 0$  in Gl. 47).

Bei Anwendung einer totalsymmetrischen Störung  $\delta a_{1g}$  des elektronischen Hamilton-Operators wird die Entartung aufgehoben.<sup>(57), (59)</sup> Diese Störung kann man als Expansion des Porphyrin-Makrozyklus entlang der Normalmode  $\nu_9$ , derjenigen totalsymmetrischen Mode

mit dem niedrigsten Wellenzahlwert, auffassen. Die 50:50-Wellenfunktionen aus Gl. (44) werden ihrerseits linearkombiniert (Q- und B-Funktionen werden untereinander gemischt), so daß vier neue Wellenfunktionen erhalten werden:<sup>(57)</sup>

$$\begin{aligned} |Q_x\rangle &= \cos\nu|Q_x^0\rangle - \sin\nu|B_x^0\rangle & |Q_y\rangle &= \cos\nu|Q_y^0\rangle - \sin\nu|B_y^0\rangle \\ |B_x\rangle &= \cos\nu|B_x^0\rangle + \sin\nu|Q_x^0\rangle & |B_y\rangle &= \cos\nu|B_y^0\rangle + \sin\nu|Q_y^0\rangle, \end{aligned} \quad (48)$$

mit dem neuen Mischungsparameter  $\nu = 1/2 \arctan(\delta_{A_{1g}}/\delta)$  und den dazugehörigen Energieeigenwerten<sup>(57), (59)</sup>

$$\begin{aligned} E_{Q_\sigma} &= E_{Q_\sigma^0} - \sqrt{\delta^2 + \delta_{A_{1g}}^2} - \delta \\ E_{B_\sigma} &= E_{B_\sigma^0} + \sqrt{\delta^2 + \delta_{A_{1g}}^2} - \delta, \end{aligned} \quad (49)$$

wobei  $\sigma = x, y$ . Mit diesen Energieeigenwerten läßt sich die Lage der im Absorptionsspektrum beobachtbaren B- bzw. Q-Bande im Vergleich zu Gl. (45) genauer ermitteln. Unter Benutzung der Ausdrücke für die Wellenfunktionen in Gl. (48) erhält man für die Übergangsdipolmomente der vom elektronischen Grundzustand  $g$  ausgehenden Q- bzw. B-Übergänge:

$$\begin{aligned} R_Q &= \sqrt{\langle Q_x|R_x|g\rangle^2 + \langle Q_y|R_y|g\rangle^2} \\ &= \sqrt{\frac{1 - \cos 2\nu}{2} R_B^0{}^2 - R_Q^0 R_B^0 \sin 2\nu + \frac{1 + \cos 2\nu}{2} R_Q^0{}^2} \end{aligned} \quad (50)$$

$$\begin{aligned} R_B &= \sqrt{\langle B_x|R_x|g\rangle^2 + \langle B_y|R_y|g\rangle^2} \\ &= \sqrt{\frac{1 + \cos 2\nu}{2} R_B^0{}^2 + R_Q^0 R_B^0 \sin 2\nu + \frac{1 - \cos 2\nu}{2} R_Q^0{}^2}. \end{aligned} \quad (51)$$

Wie man anhand des Übergangsdipolmoments  $R_Q$  in Gl. (50) erkennen kann, gewinnt durch das oben beschriebene Mischen von Q- und B-Funktionen (Gl. 48) die Q-Bande an Intensität: das Übergangsdipolmoment  $R_B^0$  geht in den ersten Term des Radikanden in Gl. (50) quadratisch ein. Für  $R_Q^0 = 0$  ergibt sich für das Verhältnis  $R_Q/R_B$ :<sup>(57)</sup>

$$\frac{R_Q}{R_B} = \tan\nu. \quad (52)$$

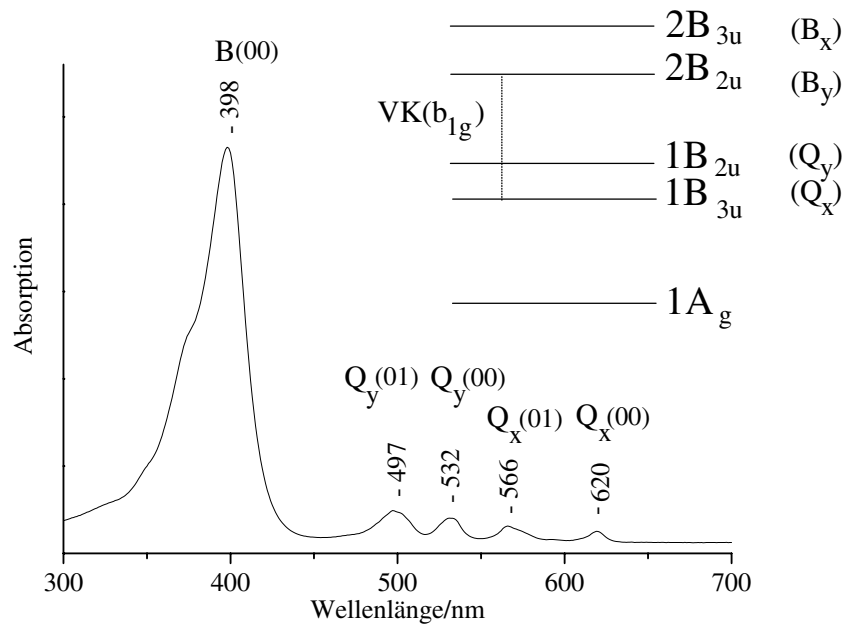
Dieses Verhältnis läßt sich direkt aus dem Absorptionsspektrum von Porphyrinen ( $B_{00}$ - und  $Q_{00}$ -Bande in Abb. 2) ablesen. Es ist zu betonen, daß im Rahmen des Gouterman-Modells lediglich elektronische Kopplungen berücksichtigt sind. Hiermit kann nur das Auftreten der  $B_{00}$ - und der  $Q_{00}$ -Bande im Absorptionsspektrum erklärt werden. Das Auftreten der  $Q_{01}$ -Bande (Abb. 2) kann erst über die im vorigen Abschnitt aufgeführte B-Term-Streuung, d. h. über eine vibronische Kopplung von B- und Q-Zustand, erklärt werden. Nur Normalmoden, welche nach den im direkten Produkt  $E_u \times E_u = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g}$  enthaltenen irreduziblen Darstellungen transformieren, können prinzipiell eine vibronische

Kopplung zwischen den  $E_u$ -symmetrischen Endzuständen vermitteln. Die  $Q_{01}$ -Bande ist um ca.  $1300\text{ cm}^{-1}$  relativ zur  $Q_{00}$ -Bande in Richtung der B-Bande verschoben. Die Bezeichnung  $Q_{01}$  oder ausführlicher  $Q_{1\leftarrow 0}$  deutet an, daß es sich um einen elektronischen Übergang handelt, bei dem auch ein Schwingungsübergang ( $\Delta v=1$ ) stattfindet. Die entsprechende Schwingungsfineinstruktur, welche sich unter der  $Q_{01}$ -Bande als Einhüllenden befindet, läßt sich bei Tieftemperatur-Messungen auflösen.<sup>(60)</sup> Im Gegensatz dazu handelt es sich bei den  $Q_{00}$ - bzw.  $B_{00}$ -Banden um rein elektronische Übergänge. Insgesamt kann mit diesem Modell durch Einführung einer totalsymmetrischen  $\delta_{A_{1g}}$ -Störung das Absorptionsspektrum  $D_{4h}$ -symmetrischer Porphyrine wie dem MgOEP (Abb. 2) zufriedenstellend erklärt werden.

Berücksichtigt man andere Störungen als totalsymmetrische, so verläßt man die  $D_{4h}$ -Punktgruppe. Beispielsweise gehören Chlorinsysteme, in denen einer der Pyrrolringe oxidiert ist, zur Punktgruppe  $C_{2v}$ .<sup>(61)</sup> Auch von der Planarität abweichende Porphyrine lassen sich über Störungen bestimmter Symmetrie, je nach Art der Verdrillung des Makrozyklus (z. B. *ruffling*, *saddling*, *doming* etc.), beschreiben. Von der Punktgruppe  $D_{4h}$  der Metalloporphyrine gelangt man durch eine  $b_{1g}$ -Koordinatentransformation in die  $D_{2h}$ -Punktgruppe, einer Untergruppe der  $D_{4h}$ -Gruppe, zu der die in dieser Arbeit untersuchten metallfreien Porphyrine gehören. Durch die Symmetrierniedrigung beim Übergang zu metallfreien Porphyrinen ( $D_{4h} \rightarrow D_{2h}$ ) wird die Entartung der LUMOs (vergleiche Abb. 2) aufgehoben. Dies führt zu einer Aufspaltung der B- und der Q-Bande in jeweils zwei Banden, welche mit x bzw. y indiziert werden. In Abb. 3 ist das Absorptionsspektrum des metallfreien Porphyrins Octaethylporphyrin (OEP) zusammen mit den beteiligten Zuständen dargestellt. Man erkennt in der Q-Banden-Region in Abb. 3 deutlich die Aufspaltung in nun vier Absorptionsbanden. Bei der Auswertung von schwingungsspektroskopischen Daten von Porphyrinen spielen aufgrund ihrer Symmetrie Anwendungen der Gruppentheorie eine sehr zentrale Rolle.<sup>(57)</sup> Betrachtet man das Porphyrin-Grundgerüst mit seinen 38 Atomen, so ergeben sich  $38 \cdot 3 - 6 = 108$  Schwingungs-Freiheitsgrade. Jede Normalmode des  $D_{2h}$ -symmetrischen Porphyrin-Makrozyklus transformiert genau wie eine der 8 irreduziblen Darstellungen innerhalb dieser Punktgruppe:<sup>(62)</sup>

$$\begin{aligned} \Gamma_{vib, H_2P} &= \Gamma_{ges, H_2P} - \Gamma_{trans, H_2P} - \Gamma_{rot, H_2P} \\ &= 19 a_g + 18 b_{1g} + 9 b_{2g} + 8 b_{3g} + 8 a_u + 10 b_{1u} + 18 b_{2u} + 18 b_{3u} . \end{aligned} \quad (53)$$

Aufgrund des im Molekül vorhandenen Inversionszentrums (Ausschlußprinzip) sind nur die geraden (g) Moden Raman-erlaubt. In Tab. 1 ist aufgelistet, welche dieser geraden Normalmoden von  $D_{2h}$ -symmetrischen Porphyrinen bei Anregung in der Soret- bzw. einer der Q-Banden Resonanz-verstärkt wird.<sup>(62)</sup> Bei Anregung in die intensive B- oder Soret-Bande



**Abb. 3:** Absorptionsspektrum von Octaethylporphyrin (OEP) zusammen mit einer schematischen Darstellung der elektronischen Zustände von OEP. Der elektronische Grundzustand ist mit  $1A_g$  bezeichnet. Die Zustände  $1B_{3u}$ ,  $1B_{2u}$ ,  $2B_{2u}$  und  $2B_{3u}$  entsprechen den  $Q_x^-$ ,  $Q_y^-$ ,  $B_y^-$  und  $B_x^-$ -Übergängen. Moden der Symmetrie  $b_{1g}$  können eine vibronische Kopplung (VK) zwischen B- und Q-Zuständen vermitteln (gestrichelte Linie).

werden aufgrund der dominierenden A-Term-Streuung  $a_g$ -Moden Resonanz-verstärkt. Bei Anregung in eine der Q-Banden erfahren  $b_{1g}$ -Moden eine Resonanzverstärkung, da diese wie das direkte Produkt der beteiligten Zustände ( $b_{1g}=b_{2u} \times b_{3u}$ , da  $b \times b = b$ ,  $2 \times 3 = 1$  und  $u \times u = g$ ) transformieren. Im Vergleich dazu sind, wie oben bereits angesprochen, bei den  $D_{4h}$ -symmetrischen Metallorporphyrinen  $a_{1g^-}$ ,  $a_{2g^-}$ ,  $b_{1g^-}$  und  $b_{2g^-}$  Moden im direkten Produkt der Zustände ( $E_u \times E_u$ ) enthalten. Aufgrund der geringen Effizienz der totalsymmetrischen Moden hinsichtlich einer vibronischen Kopplung, werden nur  $a_{2g^-}$ ,  $b_{1g^-}$ , und  $b_{2g^-}$ -Moden bei Anregung in einer Q-Bande Resonanz-verstärkt.<sup>(63)</sup> Bei den  $D_{2h}$ -symmetrischen metallfreien Porphyrinen reduziert sich aufgrund der Symmetrie-Erniedrigung die Resonanz-Verstärkung bei Anregung in der Q-Bande auf die  $b_{1g}$ -Moden. Diese Selektivität bietet nun die Möglichkeit, die Makrozyklus-Symmetrie über die auftretenden Resonanz-Verstärkungsmuster unter verschiedenen Resonanz-Bedingungen (B-versus Q-Bande) abzufragen.

Bei metallfreien Porphyrinen verhindert die bei Anregung in einer Q-Bande auftretende



**Tab. 1: Relative Verstärkung bei der 2-Photonen-Spektroskopie für Porphin-Moden unterschiedlicher Symmetrie (unter Annahme von  $D_{2h}$ -Symmetrie)<sup>(62)</sup>**

Symmetrie	nicht-resonantes Raman	Resonanz-Raman (Soret-Bande)	Resonanz-Raman (Q-Bande)
erlaubt	$a_g, b_{1g}, b_{2g}, b_{3g}$	$a_g, b_{1g}$	$a_g, b_{1g}$
verstärkt	—	$a_g$	$b_{1g}$

Fluoreszenz die Detektion eines Resonanz-Raman-Spektrums. Mit Hilfe der Resonanz-verstärkten kohärenten anti-Stokesschen Raman-Streuung (siehe Unterkapitel 2.3.1) kann diese Problematik umgangen werden.

## 2.3 Nichtlineare Raman-spektroskopische Techniken

### 2.3.1 Polarisations-sensitive Resonanz-CARS-Spektroskopie

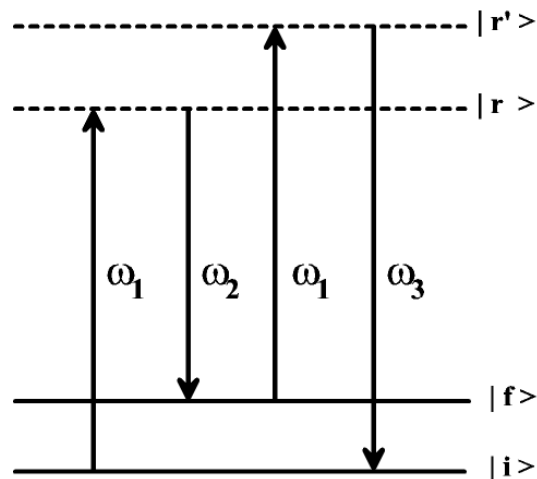
#### Kohärente anti-Stokessche Raman-Spektroskopie (CARS)

Die kohärente anti-Stokessche Raman-Streuung (*Coherent anti-Stokes Raman Scattering*: CARS) wurde 1965 von Terhune und Maker vorgestellt<sup>(64)</sup> und ist heute eine der bedeutendsten nichtlinearen Raman-spektroskopischen Techniken.<sup>(65)–(72)</sup> Hierbei werden wegen ihrer hohen Leistungsdichten gepulste Laser eingesetzt. Für CARS können 3 Laser (Drei-Farben-CARS) oder aber, wie für gewöhnlich, 2 Laser (Zwei-Farben-CARS) eingesetzt werden. Bei der letzten Variante der CARS-Spektroskopie sind zwei der drei Laser bezüglich ihrer Wellenlänge (und je nach verwendeter Strahlgeometrie auch ihres Wellenvektors) entartet. Diese beiden entarteten Laserstrahlen werden als Pump-Laser ( $\omega_1$ ) bezeichnet. Der dritte Laser wird als Stokes-Laser ( $\omega_2$  mit  $\omega_2 < \omega_1$ ) bezeichnet. Durch die Wahl der Laserwellenlängen läßt sich die Differenz  $\omega_1 - \omega_2$  so wählen, daß sie gerade der Kreisfrequenz einer Raman-aktiven Schwingung ( $\omega_{vib}$ ) des Moleküls entspricht, die kohärent angeregt wird. In diesem Raman-resonanten Fall reagieren somit die Atomkerne auf das elektrische Feld der Laser. Andernfalls wird nur ein schwächeres nicht-Raman-resonantes Untergrundsignal beobachtet. Dabei handelt sich um die Antwort der Elektronen auf das elektrische Feld der Laser. Die Modulation der kohärent angeregten Molekülschwingung mit dem Pumplaserstrahl führt zur Generierung eines kohärenten anti-Stokesschen Signals ( $\omega_{CARS} = \omega_1 + \omega_{vib}$ ). Das CARS-Signal erfährt eine Resonanz-Verstärkung (Resonanz-CARS oder RCARS), falls eine der beiden verwendeten Laserwellenlängen bzw. das CARS-Signal mit einer elektronischen Absorption der Probe zusammenfällt.

Die CARS-Spektroskopie besitzt einige Vorteile gegenüber der spontanen und nicht-kohärenten Raman-Streuung. So sind z. B. die Signalintensitäten um bis zu acht Größenordnungen

gen höher. Durch die Kohärenz des CARS-Signals und die zu verwendende geometrische Anordnung der Laserstrahlen (s. u.) bedingt, ist das CARS-Signal nicht über den gesamten Raumwinkel  $4\pi$  verteilt, sondern wird als Laser-ähnlicher Signalstrahl erzeugt. Dies ermöglicht eine einfache räumliche Separation des CARS-Signals von den verwendeten Laserstrahlen als auch einem eventuell auftretenden (isotropen) Lumineszenz-Untergrund. Ein großes Problem bei spontanen Raman-Experimenten, insbesondere an biologischen Proben, ist die Anregung von Fluoreszenz. Diese überdeckt oftmals komplett das spontane Stokes-Raman-Spektrum. Im Gegensatz dazu liegt das CARS-Signal auf der anti-Stokes-Seite, also gerade der Fluoreszenz abgewendeten Seite der Anregungs- oder Pump-Wellenlänge. Durch die Ausnutzung von elektronischen Resonanz-Effekten lassen sich Substanzen in milli- bis mikro-molaren Stoffmengenkonzentrationen nachweisen. Durch die in dieser Arbeit verwendete *Scanning-Multichannel-Technik*<sup>(73), (74)</sup> können innerhalb relativ kurzer Belichtungszeiten, welche die Probenbelastung minimieren, Spektren mit sehr gutem Signal/Rausch-Verhältnis aufgenommen werden. Eine vergleichende Darstellung von *Scanning-* und *Scanning-Multichannel-CARS* findet sich in der Dissertation von J.-M. Funk.<sup>(75)</sup>

Der CARS-Prozess stellt eine Vierwellenmischung bzw. einen Vier-Photonen-Prozess dar. In Abb. 4 ist ein vereinfachtes Energieniveauschema für den CARS-Prozess dargestellt. Ausgehend vom Anfangszustand  $|i\rangle$  erfolgt durch je ein Photon der Kreisfrequenz  $\omega_1$  bzw.  $\omega_2$  über den (i. allg. virtuellen) Zwischenzustand  $|r\rangle$  über einen stimulierten Raman-Prozess eine kohärente Besetzung des Zustandes  $|f\rangle$ . An dem Probenmolekül wird, unter gleichzeitiger Vernichtung der so kohärent erzeugten Schwingung, ein Photon der Kreisfre-



**Abb. 4:** Vereinfachtes Energieniveau-Schema des CARS-Prozesses. Die Kreisfrequenzen des Pump- und Stokes-Lasers sind  $\omega_1$  und  $\omega_2$ , die des CARS-Signals  $\omega_3$ .

quenz  $\omega_1$  inelastisch gestreut und damit ein (anti-Stokes verschobenes) CARS-Photon der Kreisfrequenz  $\omega_3$  erzeugt. Gleichung (54) stellt somit die Energieerhaltung beim CARS-Prozeß dar:

$$\omega_3 = \omega_1 + (\omega_1 - \omega_2) = 2\omega_1 - \omega_2. \quad (54)$$

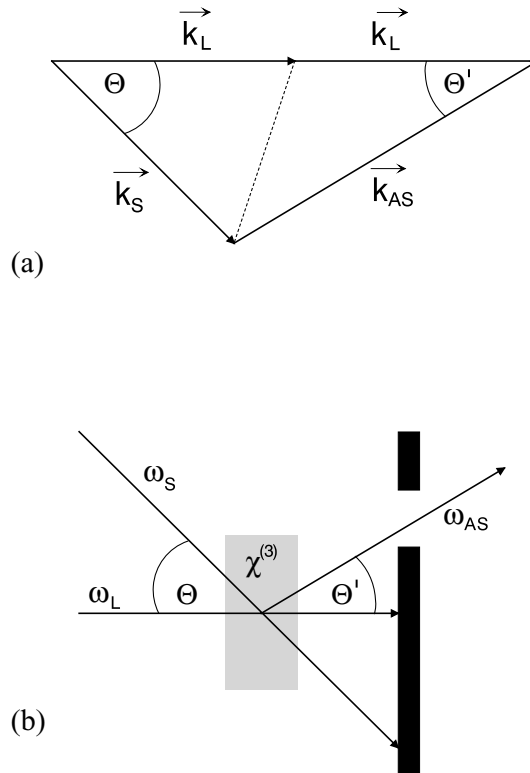
Die Zustände  $|i\rangle$  bzw.  $|f\rangle$  stellen den Schwingungsgrundzustand (Schwingungsquantenzahl  $v = 0$ ) bzw. den ersten schwingungsangeregten Zustand ( $v = 1$ ) dar. Ein CARS-Signal wird somit immer dann generiert, wenn die Differenz  $(\omega_1 - \omega_2)$  gerade dem Zahlenwert einer Raman-aktiven Schwingung entspricht (Raman-resonanter Fall). Von dieser Schwingungs-Resonanz zu trennen sind elektronische Resonanzen, die zu einer enormen Resonanz-Verstärkung des CARS-Signals führen.<sup>(76)-(82)</sup> In dieser Arbeit wurden die CARS-Experimente unter Doppelresonanz-Bedingungen durchgeführt, d. h. sowohl der Pumplaser ( $\omega_L$  bzw.  $\omega_1$ ) als auch das generierte CARS-Signal ( $\omega_{CARS}$  bzw.  $\omega_3$ ) fallen mit einer elektronischen Absorption der untersuchten Porphyrin-Moleküle zusammen. Entsprechend stellen die Zustände  $|r\rangle$  und  $|r'\rangle$  Eigenniveaus und keine virtuellen Zustände dar. Da, wie aus Abb. 4 ersichtlich, Anfangs- und Endzustand beim CARS-Prozeß identisch sind, handelt es sich um einen sogenannten nicht-dissipativen Prozeß. Die einfallenden und erzeugten Lichtwellen sind bei Prozessen dieser Art kohärent. Dadurch bedingt interferieren die an einzelnen Probenmolekülen erzeugten Partialwellen miteinander und weisen somit eine definierte Phasenbeziehung auf. Die Generierung dieser kohärenten Partialwellen erfolgt über den gesamten Wechselwirkungsbereich der Probe mit den Laserfeldern. Um ein möglichst intensives CARS-Signal zu generieren, müssen die erzeugten kohärenten Partialwellen sich in Phase befinden, um konstruktiv interferieren zu können. Neben der Energieerhaltung (Gl. 54) muß somit auch eine Phasenanpassung erfüllt sein. Dies kann in Form der beteiligten Wellenvektoren, welche die Ausbreitungsrichtung, die Phasengeschwindigkeit und die Wellenlänge der beteiligten Laserfelder wiedergeben, ausgedrückt werden:

$$\vec{k}_3 = 2\vec{k}_1 - \vec{k}_2. \quad (55)$$

In Abb. 5 ist die für die Generierung des CARS-Prozesses nötige Phasenanpassung (a) und die verwendete Strahlgeometrie (b) gezeigt. Wegen der Dispersion des Brechungsindex in kondensierter Materie ist eine nicht-kollineare Strahlgeometrie notwendig.

Für den oben erwähnten und häufig experimentell realisierten Fall, daß zwei Anregungswellenlängen entartet sind, kann die in der Probe erzeugte Polarisation dritter Ordnung  $P_{CARS}^{(3)}(\omega_{AS})$  wie folgt beschrieben werden:<sup>(83)</sup>

$$\vec{P}_{CARS}^{(3)}(\omega_{AS}) = \frac{3}{4} \varepsilon_0 \chi^{(3)}(-\omega_{AS}; \omega_L, -\omega_S, \omega_L) \vec{E}(\omega_L) \vec{E}^*(\omega_S) \vec{E}(\omega_L). \quad (56)$$



**Abb. 5:** Impulserhaltung bzw. Phasenanpassung beim CARS-Prozeß (a) und die zu verwendende Strahlgeometrie (b). Die Wellenvektoren bzw. Kreisfrequenzen von Pump-Laser, Stokes-Laser und CARS-Signal sind mit  $k_L$ ,  $k_S$  und  $k_{AS}$  bzw.  $\omega_L$ ,  $\omega_S$  und  $\omega_{AS}$  angegeben. Die Phasen- und Sammelwinkel sind mit  $\Theta$  und  $\Theta'$  bezeichnet.

$P_{CARS}^{(3)}(\omega_{AS})$  stellt eine makroskopische Größe dar, welche die Wechselwirkung der Probe mit den intensiven Laserfeldern („die nichtlineare Antwort der Materie“)  $\vec{E}(\omega_L)$  und  $\vec{E}(\omega_S)$  beschreibt. Die Größe  $\chi^{(3)}(-\omega_{AS}; \omega_L, -\omega_S, \omega_L)$  ist die Suszeptibilität dritter Ordnung. Sie ist ein Maß für die nichtlinearen optischen Eigenschaften der untersuchten Probe. Mathematisch stellt sie einen Tensor vom Rang 4 dar. Oftmals werden die Komponenten in der Form  $\chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_{AS}; \omega_L, -\omega_S, \omega_L)$  oder kurz  $\chi_{ijkl}^{(3)}$  angegeben, um die Beziehung zu den beteiligten Laserfeldern anzudeuten, welche in der ausführlichen Notation in Klammern angegeben sind.

### Polarisations-sensitive Resonanz-CARS-Spektroskopie (PS RCARS)

Ein großer Nachteil der CARS-Spektroskopie in kondensierter Materie ist der oben bereits erwähnte und stets auftretende nicht-Raman-resonante Untergrund, welcher die Nachweisbarkeit eines Stoffes signifikant limitiert. Diesen kann man in einem Polarisations-sensitiven oder -aufgelösten CARS-Experiment (PS CARS) unterdrücken und Moden bestimmter Symmetrie entsprechend ihres Depolarisationsgrades selektieren.

Der nicht-Raman-resonante Untergrund  $\chi^{NR}$  geht zusammen mit den Raman-resonanten Beiträgen der Normalmoden  $\chi^R$  in den Ausdruck für die Suszeptibilität dritter Ordnung  $\chi^{(3)}$ :

$$\chi^{(3)} = \chi^{NR} + \sum_R \chi^R \quad (57)$$

bzw. für die Polarisation dritter Ordnung mit ein:<sup>(69)</sup>

$$P^{(3)} = P^{NR} + \sum_R P^R . \quad (58)$$

Unter bestimmten Voraussetzungen, die weiter unten erläutert werden, besitzt der nicht-Raman-resonante Untergrund eine definierte Polarisation bzw. einen definierten Depolarisationsgrad und kann in einem PS CARS-Experiment unterdrückt werden. Dies soll anhand des Vektordiagrammes in Abb. 6 erläutert werden, in der die elektrischen Feldvektoren der verschiedenen Beiträge dargestellt sind.<sup>(69)</sup>

Die einfallenden Laserfelder werden als ebene, linear polarisierte und monochromatische Wellen betrachtet und sollen sich kollinear in z-Richtung ausbreiten. Es wird angenommen, daß die Amplitude des Pump-Lasers,  $E(\omega_1)$ , parallel zur x-Achse orientiert ist. Mit dieser Polarisationsrichtung des Pump-Laserfeldes  $E(\omega_1)$  bildet die Amplitude des Stokes-Lasers,  $E(\omega_2)$ , einen Winkel  $\Phi$ . Die Polarisationsrichtungen  $P^R$  bzw.  $P^{NR}$  des Raman-resonanten bzw. nicht-Raman-resonanten-Signals schließen einen Winkel  $\psi^R$  bzw.  $\psi^{NR}$  mit dem Pumplaser ein. Der Einheitsvektor in Richtung der Transmission des Analysators ist mit  $e_T$  bezeichnet. Durch eine entsprechende Wahl der Polarisationsrichtungen von Pump- und Stokes-Laser und insbesondere des Analysators läßt sich erreichen, daß die Raman-resonanten Beiträge ungehindert passieren, während der nicht-Raman-resonante Untergrund weitgehend unterdrückt wird.

Für die in Gl. (56) auftauchenden Komponenten des Suszeptibilitäts-Tensors  $\chi_{ijkl}^{(3)}$  ergeben sich mit den kartesischen Koordinaten x, y und z insgesamt  $3^4=81$  Permutationsmöglichkeiten. Durch Symmetrieüberlegungen, d. h. durch Anwendung der Gruppentheorie, lassen sich wichtige Eigenschaften der CARS-Suszeptibilität ableiten. Für isotrope Medien wie Gase und Flüssigkeiten kann gezeigt werden, daß davon insgesamt nur 3 Komponenten linear unabhängig sind:<sup>(69), (84), (85)</sup>

$$\chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_3; \omega_0, \omega_1, -\omega_2) = \chi_{1122}^{(3)} \delta_{ij} \delta_{kl} + \chi_{1212}^{(3)} \delta_{ik} \delta_{jl} + \chi_{1221}^{(3)} \delta_{il} \delta_{jk}, \quad (59)$$

wobei  $\delta$  das Kronecker-Symbol ist und die Indizes 1 und 2 gleiche bzw. ungleiche kartesische Koordinaten bezeichnen (z. B.  $\chi_{xxxx} = \chi_{yyyy} = \chi_{zzzz} = \chi_{1111}$ ). Im Falle von Zwei-Farben-CARS-Experimenten, d. h. für den Fall, daß zwei Laser bezüglich ihrer Wellenvektoren (insbesondere der Kreisfrequenzen) entartet sind, gilt die intrinsische Permutationssymmetrie:  $\chi_{1111}^{(3)}(-\omega_3; \omega_1, -\omega_2, \omega_1) = \chi_{1212}^{(3)}(-\omega_3; \omega_1, -\omega_2, \omega_1)$ . Somit ergibt sich eine weitere lineare Abhängigkeit, so daß letztendlich nur noch zwei linear unabhängige Tensorkomponenten übrig bleiben und sich Gl. (59) entsprechend vereinfacht:

$$\chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_3; \omega_1, -\omega_2, \omega_1) = \chi_{1122}^{(3)} (\delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{ik} \delta_{il}) + \chi_{1221}^{(3)} \delta_{il} \delta_{jk} \quad (60)$$

mit

$$\chi_{1111}^{(3)} = 2\chi_{1122}^{(3)} + \chi_{1221}^{(3)}. \quad (61)$$

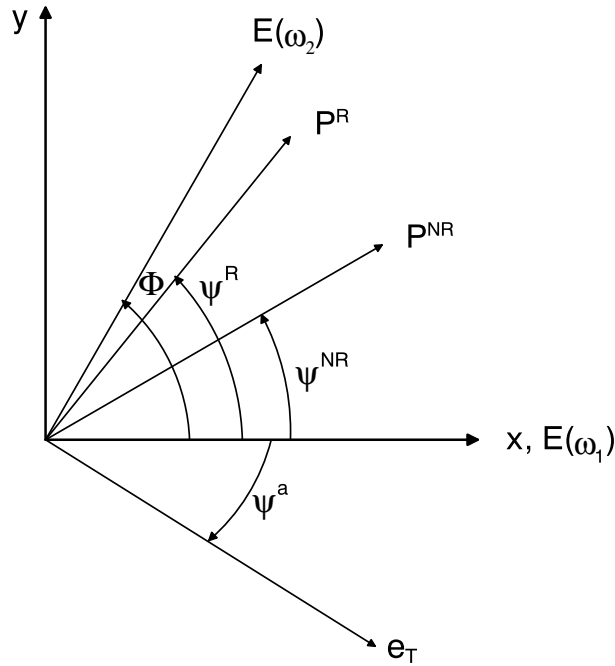


Abb. 6: In der PS CARS-Spektroskopie verwendete Polarisations-Geometrie. Alle beteiligten Felder breiten sich kollinear in z-Richtung aus. Stokes- und Pump-Laser schließen einen Winkel  $\Phi$  ein, wobei letzterer parallel zur x-Achse orientiert ist. Die Raman-resonante und nicht-Raman-resonante Polarisation  $P^R$  und  $P^{NR}$  bilden die Winkel  $\psi^R$  bzw.  $\psi^{NR}$  mit dem Pump-Laser. Der Einheitsvektor in Transmissionsrichtung des Analysators ist mit  $e_T$  bezeichnet.

Eine weitere Vereinfachung liefert die für die PS CARS-Spektroskopie zentrale Kleinman-Symmetrieregeln.<sup>(86)</sup> Diese besagt, daß fernab jeder elektronischen Resonanz der Tensor von  $\chi^{(3)}$  symmetrisch, reell und frequenzunabhängig ist. Dies ist für die meisten organischen Lösungsmittel, welche Absorptionsbanden im UV-Bereich besitzen, erfüllt. Die Indizes der Tensorkomponenten dürfen beliebig permutiert werden und es gilt die folgende Relation für die nicht-Raman-resonante Suszeptibilität:

$$\chi_{1122}^{NR} = \chi_{1212}^{NR} = \chi_{1221}^{NR} = \frac{\chi_{1111}^{NR}}{3} . \quad (62)$$

Der nicht-Raman-resonante Untergrund besitzt somit eine definierte Polarisation und kann daher bei einer bestimmten Analysator-Stellung unterdrückt werden. Dadurch bedingt, daß jetzt lediglich noch zwei linear unabhängige Tensorkomponenten verbleiben, läßt sich in Analogie zur linearen Raman-Spektroskopie ein CARS-Depolarisationsgrad  $\rho^R$  für den Raman-resonanten bzw.  $\rho^{NR}$  für den nicht-Raman-resonanten Anteil definieren:

$$\rho^R = \frac{\chi_{1221}^R}{\chi_{1111}^R} = \frac{3\bar{\gamma}_s^2 - 5\bar{\gamma}_a^2}{45\bar{\alpha}^2 + 4\bar{\gamma}_s^2} , \quad (63)$$

$$\rho^{NR} = \frac{\chi_{1221}^{NR}}{\chi_{1111}^{NR}} , \quad (64)$$

wobei  $\bar{\alpha}^2$ ,  $\bar{\gamma}_s^2$  und  $\bar{\gamma}_a^2$  die Isotropie bzw. den symmetrischen und antisymmetrischen Anteil der Anisotropie darstellen. Dabei handelt es sich um Tensorinvarianten, also solche Kombinationen aus einzelnen Tensorkomponenten, deren Wert sich bei einem Wechsel des kartesischen Koordinatensystems, z. B. bei einer Drehung um eine bestimmte Hauptachse, nicht verändert.

Um bestimmte Analysator-Positionen mit dem Depolarisationsgrad einer Mode zu korrelieren, betrachtet man zunächst die kartesischen Komponenten der eingestrahlten Laserfelder:

$$E_x(\omega_1) = E_1 \quad , \quad (65)$$

$$E_y(\omega_1) = 0 \quad , \quad (66)$$

$$E_x(\omega_2) = E_2 \cos \Phi \quad , \quad (67)$$

$$E_y(\omega_2) = E_2 \sin \Phi . \quad (68)$$

Nach Separierung in x- und y-Komponenten läßt sich Gl. (56) unter Berücksichtigung der Gln. (57), (58), (63), (64) sowie (65) - (68) wie folgt formulieren:

$$P_x^{(3)} = \frac{3}{4}\varepsilon_0 (\chi_{1111}^{NR} + \sum_R \chi_{1111}^R) E_1^2 E_2^* \cos \Phi , \quad (69)$$

$$P_y^{(3)} = \frac{3}{4}\varepsilon_0 (\rho^{NR} \chi_{1111}^{NR} + \sum_R \rho^R \chi_{1111}^R) E_1^2 E_2^* \sin \Phi , \quad (70)$$

mit der Größe  $\rho = \chi_{1221}/\chi_{1111}$ . Damit ergeben sich die folgenden, für die PS CARS-Spektroskopie ganz zentralen Beziehungen, in denen der Depolarisationsgrad  $\rho^{NR}$  bzw.  $\rho^R$  des nicht-Raman-resonanten Untergrundes bzw. der Raman-resonanten Beiträge mit der Analysatorstellung  $\Psi$  korreliert sind:

$$\tan \Psi^{NR} = \frac{P_y^{NR}}{P_x^{NR}} = \rho^{NR} \tan \Phi , \quad (71)$$

$$\tan \Psi^R = \frac{P_y^R}{P_x^R} = \rho^R \tan \Phi . \quad (72)$$

Anhand der Gln. (71) und (72) läßt sich erkennen, daß bei den konventionellen CARS-Geometrien oder -Konfigurationen ( $\Phi = 0^\circ$  oder  $\Phi = 90^\circ$ ) die Vektoren  $P^{NR}$  und  $P^R$  zusammenfallen, d. h. der nicht-Raman-resonante Untergrund läßt sich nicht vom CARS-Signal abtrennen. Desweiteren fallen  $P^{NR}$  und  $P^R$  zusammen, falls der nicht-Raman-resonante Untergrund und die betrachtete Raman-Mode denselben Depolarisationsgrad besitzen ( $\rho^{NR} = \rho^R$ ). Für alle anderen Analysatorpositionen als die oben erwähnten konventionellen Konfigurationen läßt sich der nicht-Raman-resonante Untergrund vom CARS-Signal separieren. Es kann gezeigt werden, daß bei einem Winkel von  $\Phi = 60^\circ$  zwischen Pump- und Stokes-Laser die zu beobachtende CARS-Intensität relativ zum Untergrund maximal ist. Bei dieser  $60^\circ$ -Anordnung bildet der nicht-Raman-resonante Untergrund, welcher in isotropen Medien einen Depolarisationsgrad von  $1/3$  besitzt, nach Gl. (71) einen Winkel von  $30^\circ$  mit dem Pumplaser. Bei der Verwendung eines gekreuzten Analysators ( $\Phi = 90^\circ - 30^\circ = 60^\circ$ ) wird somit der Untergrund vollständig unterdrückt und das CARS-Spektrum weist idealerweise symmetrische Lorentzprofile auf. Neben dieser Analysatorposition zur Unterdrückung des Untergrundes ist es durch Messungen bei anderen Analysatorpositionen möglich, Moden unterschiedlicher Symmetrie entsprechend ihres Depolarisationsgrades zu selektieren. Analog zur obigen Rechnung für den nicht-Raman-resonanten Untergrund kann man den Depolarisationsgrad einer Mode mit einer betreffenden Analysatorposition korrelieren.

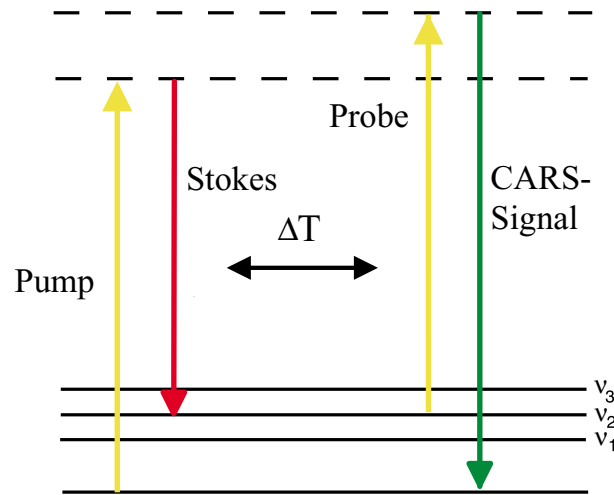
### 2.3.2 Femtosekunden-zeitaufgelöste CARS-Spektroskopie

Der im vorherigen Unterkapitel 2.3.1 beschriebene CARS-Prozeß läuft bei Verwendung von ns-Pulsen auf einer Nanosekunden-Zeitskala ab. Die Femtosekunden-CARS-Spektroskopie, ein analoges Vierwellenmisch-Experiment mit fs-Laserpulsen, bietet die Möglichkeit, die durch ultrakurze Laserpulse initiierte kohärente Schwingungsdynamik zeitaufgelöst abzufragen.<sup>(87)-(100)</sup> Wie in Abb. 7 anhand eines Energieniveau-Schemas gezeigt, wechselwirken zwei der insgesamt drei eingestrahnten Laserpulse simultan mit der Probe, während der dritte Puls mit einer Zeitverzögerung  $\Delta T$  eintrifft. Über einen stimulierten Raman-Prozeß



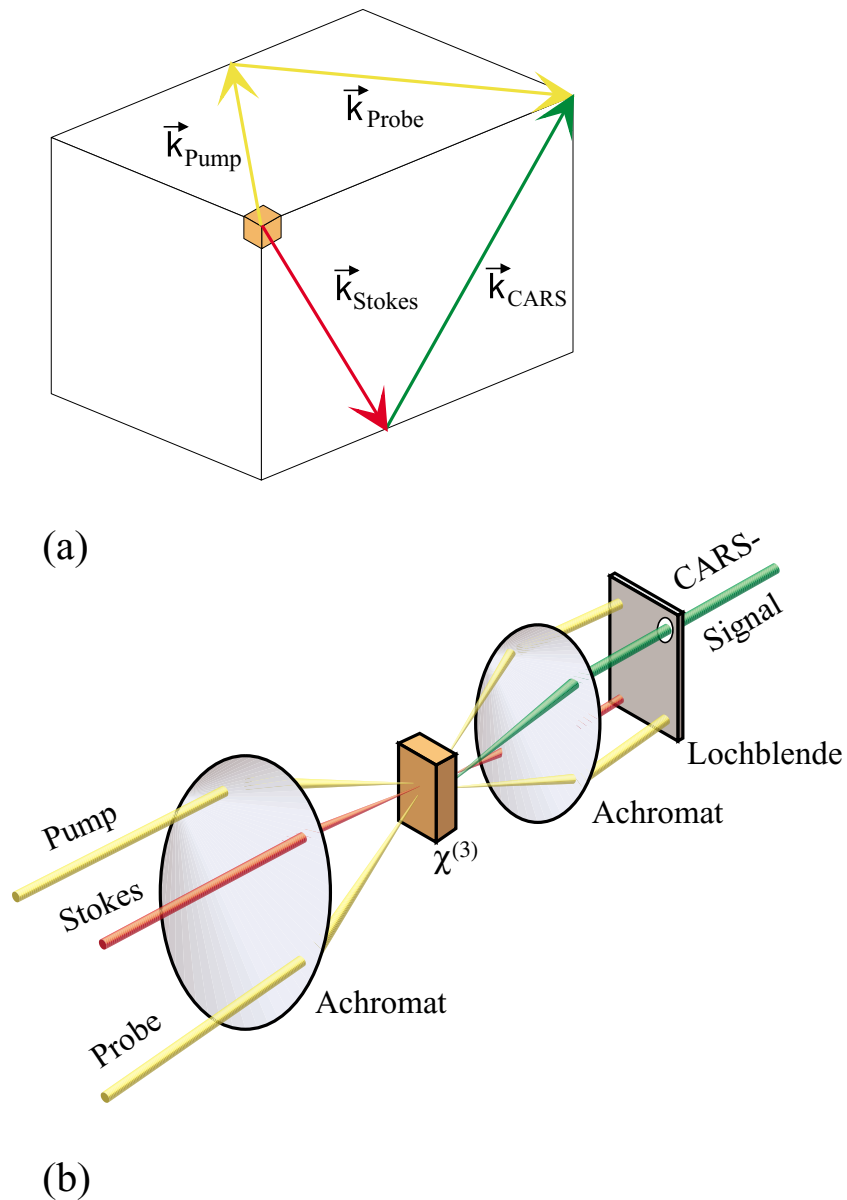
generieren der zeitgleich eingestrahlte Pump- und Stokes-Laser eine kohärente Schwingungsdynamik im elektronischen Grundzustand.<sup>(87)-(100)</sup> Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten an farblosen Pyridin-Wasser-Mischungen<sup>(100)</sup> handelt es sich um eine nicht-resonante Anregung, weil keine der verwendeten Laserwellenlängen mit einer elektronischen Absorption der Mischung zusammenfällt. Durch die Verwendung von ultrakurzen Laserpulsen (Pulsdauer ca. 80 fs) und ihrer damit verbundenen spektralen Breite werden gleich mehrere Normalmoden (z. B.  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$ , wie in Abb. 7 gezeigt) des Grundzustandes kohärent angeregt. Die durch diese beiden Pulse initiierte kohärente Schwingungsdynamik wird dann nach einer Verzögerungszeit  $\Delta T$  über den Pump-Laser abgefragt und resultiert über den Vierwellenmisch-Prozeß im CARS-Signal. Durch Aufnahme des CARS-Signals für verschiedene Verzögerungszeiten  $\Delta T$  erhält man einen CARS-Transienten.

Die quantenmechanische Beschreibung von Vierwellen-Mischprozessen erfolgt über die Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung unter Verwendung des Dichtematrix-Formalismus. Eine Einführung in die Verwendung von Doppel-Feynman-Diagrammen bzw. Zeit-Entwicklungs-Diagrammen nach Albrecht *et al.* ist in der Dissertation von M. Schmitt gegeben.<sup>(101)</sup>



**Abb. 7:** Schematisches Energieniveau-Diagramm der fs-zeitaufgelösten CARS-Spektroskopie im elektronischen Grundzustand. Der zeitgleich eingestrahlte Pump- und Stokes-Puls initiieren die kohärente Schwingungsdynamik im Grundzustand über einen stimulierten Raman-Prozeß. Diese wird zeitverzögert über den Probe-Puls abgefragt. Die gestrichelten Linien sollen eine nicht-resonante Anregung verdeutlichen.

Die für die CARS-Spektroskopie notwendige Phasenanpassung (vergleiche Gl. 55 im vorherigen Unterkapitel) wird über die sogenannte *Folded-BOXCARS*-Geometrie<sup>(71), (102), (103)</sup> realisiert. In Abb. 8 ist die notwendige Phasenanpassung (a) und die entsprechende Strahlengometrie (b) gezeigt. Durch die verwendete *Folded-BOXCARS*-Geometrie (b) ist eine hohe räumliche Trennung der verschiedenen Laser- bzw. Signalstrahlen möglich, da über



**Abb. 8:** Phasenanpassung (a) und Strahlengometrie (b) für die sogenannte *Folded-BOXCARS*-Geometrie. Das in der Probe mit der nichtlinearen Suszeptibilität dritter Ordnung  $\chi^{(3)}$  generierte CARS-Signal kann räumlich über eine Lochblende von den einfallenden Laserstrahlen abgetrennt werden.

eine Lochblende das CARS-Signal durch Ausblendung der anderen Laserstrahlen räumlich selektiv erfaßt werden kann. Es werden nur solche Beiträge zum Signal ausgewählt, die in die Richtung des Wellenvektors  $\vec{k}_3$  zeigen (vergleiche Abb. 8a) und die Zentralkreisfrequenz  $\omega_{\text{CARS}}$  (vergleiche Gl. 54 im vorherigen Unterkapitel) besitzen.

Um den in kondensierter Materie auftretenden nicht-Raman-resonanten Untergrund zu eliminieren wird, analog der in Unterkapitel 2.3.1 vorgestellten PS CARS-Methodik, eine spezielle Polarisationsgeometrie verwendet. Die drei verschiedenen Beiträge zur nichtlinearen Polarisation dritter Ordnung für konventionelles Zwei-Farben-CARS ( $\omega_p = \omega_{pr}$  und  $\omega_s$ ) können beschrieben werden durch:<sup>(91), (93)</sup>

$$P_{iso} = F_{iso} E_{pr}(t - \Delta T) \int_{-\infty}^t \phi_{vib}(t - t') E_p(t') E_s^*(t') dt', \quad (73)$$

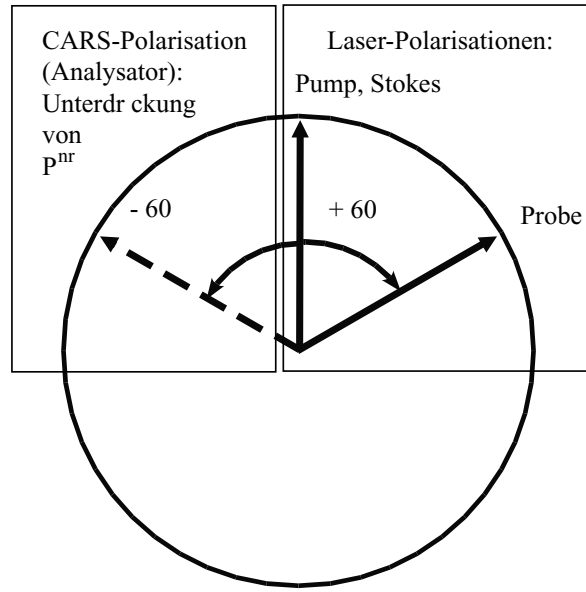
$$P_{aniso} = F_{aniso} E_{pr}(t - \Delta T) \int_{-\infty}^t \phi_{vib}(t - t') \phi_{or}(t - t') E_p(t') E_s^*(t') dt', \quad (74)$$

$$P_{nr} = F_{nr} E_{pr}(t - \Delta T) E_p(t) E_s^*(t). \quad (75)$$

$P_{iso}$ ,  $P_{aniso}$  und  $P_{nr}$  bezeichnen den isotropen, anisotropen und nicht-Raman-resonanten Beitrag (vergleiche Unterkapitel 2.2.2 und 2.3.1) zur nichtlinearen Polarisation dritter Ordnung, welche für die Generierung des CARS-Signals verantwortlich ist.  $E_p$ ,  $E_{pr}$  und  $E_s$  sind die Amplituden der elektromagnetischen Felder der Laserstrahlen (Pump/Probe und Stokes). Die Schwingungs- und Orientierungs-Autokorrelationsfunktionen (vergleiche Unterkapitel 2.2.2) sind mit  $\phi_{vib}$  and  $\phi_{or}$  bezeichnet. Analog zur in Unterkapitel 2.3.1 vorgestellten Methodik schließen die Polarisations Ebenen von Pump- und Stokes-Laser einen Winkel von  $+60^\circ$  ein. Die Polarisation des Probe-Lasers ist parallel zu der des Pump-Lasers. Von Laubereau *et al.* wurde gezeigt, daß für je eine von drei verschiedenen Analysator-Positionen  $\Theta$  einer der drei Prä-Faktoren ( $F_{iso}$ ,  $F_{aniso}$  und  $F_{nr}$ ) in den Gln. (73) - (75) verschwindet.<sup>(91), (93)</sup> Die Analysator-Stellungen von  $\Theta = +49.1^\circ$ ,  $-30^\circ$  und  $-60^\circ$  werden als sogenannte magische Winkel (*magic angle*) bezeichnet. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten fs-CARS-Experimenten<sup>(100)</sup> wurde die Analysator-Stellung  $\Theta = -60^\circ$  verwendet, um selektiv den nicht-Raman-resonanten Untergrund zu unterdrücken. Diese Polarisationsgeometrie ist in Abb. 9 schematisch gezeigt.

### Quantenschwebungen und Schwingungsrelaxation

In diesem Abschnitt wird explizit auf die kohärente Schwingungsdynamik, d. h. die Schwingungsrelaxation der kohärent angeregten Normalmoden, eingegangen und es werden analytische Ausdrücke vorgestellt, mit Hilfe derer sich die im Experiment beobachteten Quanten-Schwebungen simulieren lassen. Diese Simulation ermöglicht es, individuelle



**Abb. 9:** Polarisations-Vektordiagramm für die fs-CARS-Spektroskopie zur Unterdrückung des nicht-Raman-resonanten Untergrundes  $P^{nr}$ . Die Polarisations-ebenen von Pump- und Stokes-Laser sind parallel orientiert, der Probe-Laser ist in einem Winkel von  $+60^\circ$  relativ dazu angeordnet. Bei einer Analysatorstellung von  $-60^\circ$  relativ zum Pump- bzw. Stokes-Laser wird der nicht-Raman-resonante Untergrund selektiv unterdrückt.

Dephasierungs- oder Relaxationszeiten einzelner Moden zu bestimmen.

Die kohärente Schwingungsdynamik wird durch den stimulierten Raman-Prozess, den ersten Schritt des gesamten CARS-Prozesses, initiiert. Dieser läßt sich vollständig über die Summe der Erwartungswerte der Schwingungsamplituden  $q_j$  aller kohärent angeregten Normalmoden als Funktion der Zeit  $t$  beschreiben:<sup>(87),(104)</sup>

$$\langle q(t) \rangle = \sum_j \langle q_j(t) \rangle \propto \sum_j Q_j(t) e^{-i(2\pi c \tilde{\nu}_j)t + i\varphi_j}. \quad (76)$$

$Q_j$  ist die Amplitude der Mode  $\nu_j$  an der Wellenzahlposition  $\tilde{\nu}_j$ . Der Phasenfaktor  $\varphi_j$  kann für jede Mode unterschiedlich sein. Nimmt man die Pump- und Stokes-Laser-Profile in der Zeitdomäne als Gauß-förmig mit einer Pulsbreite  $\Delta t$  ( $\tau$  ist die Variable der Zeit für den stimulierten Raman-Prozess) an,

$$\begin{aligned} E_{Pu}(\tau) &= E_{Pu} e^{-2(\frac{\tau}{\Delta t})^2} e^{-i\omega_{Pu}^o t}, \\ E_{St}(\tau) &= E_{St} e^{-2(\frac{\tau}{\Delta t})^2} e^{-i\omega_{St}^o t}, \end{aligned} \quad (77)$$

so kann die Amplitude  $Q_j$  der über den stimulierten Raman-Prozess kohärent angeregten

Normalschwingungen (Gl. 76) durch den folgenden Ausdruck beschrieben werden:<sup>(87), (104)</sup>

$$Q_j(t) e^{i\varphi_j} \propto \int_{-\infty}^t d\tau E_{\text{Pu}} E_{\text{St}}^* e^{-4\left(\frac{\tau}{\Delta t}\right)^2} e^{-\frac{t-\tau}{T_{2j}}} e^{-i\Delta\omega_j\tau}. \quad (78)$$

Die Schwingungsrelaxation der kohärent angeregten Moden  $\nu_j$  wird explizit über die Zeitkonstante  $T_{2j}$  im zweiten Exponentialterm berücksichtigt. Dabei handelt es sich jedoch um eine mittlere Dephasierungszeit aller kohärent angeregten Moden. Somit sind individuelle Dephasierungszeiten einzelner Moden hier noch nicht berücksichtigt. Die Größe  $\Delta\omega_j = \omega_{\text{Pu}}^0 - \omega_{\text{St}}^0 - 2\pi c \tilde{\nu}_j$  im letzten Exponentialterm ist ein Maß für die spektrale Differenz einer Mode zum Anregungsmaximum. Die Schwingungsrelaxation der einzelnen Moden erfolgt, wenn der Anregungsprozeß vorüber ist ( $t \gg \Delta t$ ), so daß man die obere Integrationsgrenze in Gl. (78) auf  $+\infty$  erweitern darf. Zudem kann man annehmen, daß die Dephasierungszeit  $T_{2j}$  wesentlich größer ist als die verwendeten Pulsdauern  $\Delta t$  der Laser. Die über den stimulierten Raman-Prozeß erzeugte kohärente Grundzustandsdynamik wird über den um  $\Delta T$  zeitverzögerten Probe-Puls abgefragt. Ist die Phasenanpassung erfüllt, so erhält man für das erzeugte CARS-Signal den folgenden Ausdruck:

$$E_{\text{AS}}(\Delta T, t) \propto E_{\text{Pr}} e^{-2\left(\frac{t-\Delta T}{\Delta t}\right)^2} \sum_j Q_j(t) e^{-i(2\pi c \tilde{\nu}_j) \Delta T} e^{-i(2\pi c \tilde{\nu}_j + \omega_{\text{Pr}}^0)(t-\Delta T) + i\varphi_j}. \quad (79)$$

Das zweidimensional detektierte CARS-Signal  $S(\Delta T, \omega_{\text{AS}})$  ist über die Fouriertransformierte dieses anti-Stokesschen Feldes bezüglich  $\omega_{\text{CARS}}$  gegeben:<sup>(98), (99), (105)</sup>

$$S(\Delta T, \omega_{\text{AS}}) \propto \left| \int_{-\infty}^{+\infty} dt E_{\text{AS}}(\Delta T, t) e^{i\omega_{\text{AS}} t} \right|^2. \quad (80)$$

Einsetzen von Gl. (79) in Gl. (80) ergibt:

$$S(\Delta T, \omega_{\text{AS}}) \propto \left| \sum_j e^{-i(2\pi c \tilde{\nu}_j) \Delta T + i\varphi_j} \int_{-\infty}^{+\infty} dt Q_j(t) E_{\text{Pr}} e^{-2\left(\frac{t-\Delta T}{\Delta t}\right)^2} e^{-i(2\pi c \tilde{\nu}_j + \omega_{\text{Pr}}^0)(t-\Delta T)} e^{i\omega_{\text{AS}} t} \right|^2. \quad (81)$$

Um die Schwingungsrelaxation einzelner Moden zu betrachten, nimmt man für die Dephasierung einen monoexponentiellen Abfall an:  $Q_j = \hat{Q}_j e^{-\frac{\Delta T}{T_{2j}}}$ , in dem die Größe  $T_{2j}$  nun eine individuelle Dephasierungszeit einer Mode darstellt. Durch die oben angeführte Annahme, daß  $T_{2j}$  wesentlich größer ist als die verwendeten Pulsdauern der Laser  $\Delta t$ , bleibt der Integrand  $e^{-\frac{t}{T_{2j}}}$  in den Gln. (78) und (81) über diesen Bereich konstant und kann somit als konstanter Faktor vor das Integral gezogen werden. Führt man für das Feld der Probe-Photonen, die kohärent an der Mode  $\nu_j$  gestreut werden, den Ausdruck

## 2 Theoretische Grundlagen

$E(t - \Delta T, \tilde{\nu}_j) = E_{Pr} e^{-2(\frac{t-\Delta T}{\Delta T})^2} e^{-i(2\pi c \tilde{\nu}_j + \omega_{Pr}^o)(t-\Delta T)}$  ein, so läßt sich Gl. (81) wie folgt formulieren:<sup>(98),(99),(105)</sup>

$$S(\omega_{CARS}, \Delta T) \propto \left| \sum_j \hat{Q}_j e^{-\frac{\Delta T}{T_{2j}}} e^{-i(2\pi c \tilde{\nu}_j) \Delta T + i\varphi_j} \int_{-\infty}^{+\infty} dt E(t - \Delta T, \tilde{\nu}_j) e^{i\omega_{CARS} t} \right|^2. \quad (82)$$

$\hat{Q}_j$  ist die kohärente Schwingungsamplitude der entsprechenden Mode  $\nu_j$ . Sie ist proportional zur Fouriertransformierten des Produktes der den stimulierten Raman-Prozeß initiiierenden Pulse  $E_{pu}$  und  $E_{st}$  bezüglich des Abstandes der j-ten Mode vom Anregungsmaximum. Die elektromagnetische Feldstärke  $E(t - \Delta T, \tilde{\nu}_j)$  beschreibt die kohärent am Oszillator der Mode  $\nu_j$  gestreuten Probe-Photonen. Diese ist gegeben durch die Amplitude des Probe-Pulses und seiner zeitlichen Einhüllenden. Die Oszillationsfrequenz ergibt sich aus der Summe der Wellenzahlwerte  $\tilde{\nu}_{Pr} + \tilde{\nu}_j$ .

Betrachtet man den speziellen Fall, daß 3 Moden ( $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$ ) zu einer Quantenschwebung führen, so erhält man aus Gl. (82):<sup>(87)</sup>

$$\begin{aligned} S(\omega_{CARS}, \Delta T) \propto & Q_1^2 e^{-\frac{2\Delta T}{T_{2,1}}} + Q_2^2 e^{-\frac{2\Delta T}{T_{2,2}}} + Q_3^2 e^{-\frac{2\Delta T}{T_{2,3}}} \\ & + 2 Q_1 Q_2 \cos(2\pi c \Delta \tilde{\nu}_{12} \Delta T + \Delta \varphi_{12}) e^{-\frac{T_{2,1} + T_{2,2}}{T_{2,1} T_{2,2}} \Delta T} \\ & + 2 Q_1 Q_3 \cos(2\pi c \Delta \tilde{\nu}_{13} \Delta T + \Delta \varphi_{13}) e^{-\frac{T_{2,1} + T_{2,3}}{T_{2,1} T_{2,3}} \Delta T} \\ & + 2 Q_2 Q_3 \cos(2\pi c \Delta \tilde{\nu}_{23} \Delta T + \Delta \varphi_{23}) e^{-\frac{T_{2,2} + T_{2,3}}{T_{2,2} T_{2,3}} \Delta T}. \end{aligned} \quad (83)$$

Die Amplituden  $Q_j$  sind dabei definiert als das Produkt von  $\hat{Q}_j$  und einem Skalierungsfaktor, der sich aus dem Fourierintegral in Gl. (82) ergibt. In Gl. (83) tauchen explizit die individuellen Dephasierungszeiten ( $T_2$ -Zeiten),  $T_{2,1}$ ,  $T_{2,2}$  und  $T_{2,3}$ , der drei beteiligten Moden auf. Die ersten drei Terme in der ersten Reihe klingen monoexponentiell ab. Die Folgeterme führen dagegen zu dem experimentell beobachtbaren oszillatorischen Muster, wobei die Schwebungskreisfrequenz über die Wellenzahldifferenzen  $\Delta \tilde{\nu}_{ij}$  zwischen jeweils zwei Moden festgelegt ist. Über eine Ausgleichsrechnung der an einer spektralen Position aufgenommenen CARS-Transienten lassen sich die in Gl. (83) auftauchenden Größen, insbesondere die individuellen Dephasierungszeiten, ermitteln. Betrachtet man nur zwei Moden, die zu einer Quanten-Schwebung im CARS-Transienten führen, so reduziert sich Gl. (83) entsprechend, da alle Beiträge, an denen Mode No. 3 beteiligt ist, wegfallen:<sup>(87)</sup>

$$\begin{aligned} S(\omega_{CARS}, \Delta T) \propto & Q_1^2 e^{-\frac{2\Delta T}{T_{2,1}}} + Q_2^2 e^{-\frac{2\Delta T}{T_{2,2}}} \\ & + 2 Q_1 Q_2 \cos(2\pi c \Delta \tilde{\nu}_{12} \Delta T + \Delta \varphi_{12}) e^{-\frac{T_{2,1} + T_{2,2}}{T_{2,1} T_{2,2}} \Delta T}. \end{aligned} \quad (84)$$

Eine ausführliche Darstellung der spektral dispergiert detektierten fs-CARS-Spektroskopie findet sich in der Dissertation von M. Heid.<sup>(105)</sup> Die zusätzlich zur rein zeitaufgelösten Detektion erhaltenen Informationen in der Wellenzahl domäne erleichtern die Interpretation der experimentell erhaltenen fs-CARS-Transienten deutlich. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die Modendichte des Systems (wie bei großen Molekülen) sehr hoch ist und eine Vielzahl von Beiträgen beobachtet werden können. Am Beispiel zweier zu einer Quantenschwebung führenden Moden (Gl. 84) soll kurz erläutert werden, inwiefern eine spektral aufgelöste Detektion die Interpretation des CARS-Transienten erleichtern kann. Dabei spielt insbesondere das Verhältnis der Amplituden in Gl. (84) eine besondere Rolle. In das zeitabhängige Signal gehen die beiden Moden u. a. mit ihren dazugehörigen Amplituden und Dephasierungszeiten ein. Im allgemeinen ist nicht von vorneherein klar, welche der aus einer Ausgleichsrechnung nach Gl. (84) erhaltenen beiden Dephasierungszeiten mit welcher Mode zu korrelieren ist. Betrachtet man allerdings das Amplitudenverhältnis der beiden Moden an verschiedenen spektralen Positionen  $\tilde{\nu}_{CARS}$ , so läßt sich eine eindeutige Zuordnung treffen. Der Beitrag einer Mode  $\nu_j$  ist gerade an ihrer spektralen Position  $\tilde{\nu}_j$  maximal. Er wird also umso größer sein, je näher  $\tilde{\nu}_j$  an derjenigen spektralen Position  $\tilde{\nu}_{CARS}$  ist, an der man den eindimensionalen (nur zeitabhängigen) Transienten gerade betrachtet. Betrachtet man z. B. zwei Moden mit  $\tilde{\nu}_1 = 990 \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu}_2 = 1030 \text{ cm}^{-1}$ , so nimmt das Amplitudenverhältnis  $Q_1/Q_2$  im Intervall von  $990 - 1030 \text{ cm}^{-1}$  in Richtung von  $\tilde{\nu}_{CARS} = 1030 \text{ cm}^{-1}$  nach  $990 \text{ cm}^{-1}$  hin zu und besitzt sein Maximum bei  $990 \text{ cm}^{-1}$ . Somit läßt sich über die Betrachtung des Amplituden-Verhältnisses eine eindeutige Zuordnung des gesamten Parametersatzes zu einer bestimmten Mode treffen.<sup>(98),(100)</sup>

Abschließend soll kurz auf den Zusammenhang von Linienbreiten aus wellenzahlaufgelösten und Dephasierungszeiten ( $T_2$ -Zeiten) aus zeitaufgelösten Experimenten eingegangen werden. Betrachtet man die Linienbreite ( $\tilde{\nu}_{1/2}$ ) (*Full Width at Half Maximum*: FWHM) der isotropen Streukomponenten für ein homogen verbreitertes Schwingungsniveau, so gilt die folgende invers proportionale Beziehung zur entsprechenden Dephasierungs- oder Relaxationszeit  $T_{2,j}$  dieser Mode  $\nu_j$ :<sup>(104)</sup>

$$(\Delta\tilde{\nu}_{1/2})_{hom} = \frac{1}{\pi c T_{2,j}}. \quad (85)$$

Messungen der homogenen Linienbreite der isotropen Komponenten spontaner Raman-Spektren (vergleiche Unterkapitel 2.2.2) und zeitaufgelöste Experimente bei kohärenter Anregung bestimmen dieselbe  $T_2$ -Zeit. Die Größe  $T_2$  beschreibt gerade den Verlust der Phasen-Korrelation, d. h. einer festen Phasenbeziehung, in einer kohärent angeregten Probe. Dieser Beitrag setzt sich zusammen aus der sogenannten reinen Dephasierung (*pure dephasing*) mit der Zeitkonstanten  $\tau_{ph}$  und der Energie- oder Populations-Relaxation (dem

Übergang von  $v=1$  nach  $v=0$ ) mit der Zeitkonstanten  $T_1$ :<sup>(104)</sup>

$$\frac{2}{T_2} = \frac{1}{\tau_{\text{ph}}} + \frac{1}{T_1}. \quad (86)$$

$T_1$ -Zeiten können nur über einen inkohärenten Prozeß, wie die spontane anti-Stokes-Streuung, der aus dem ersten schwingungsangeregten Zustand ( $v=1$ ) erfolgt, bestimmt werden. Die Messung von CARS-Transienten erlaubt somit nur Rückschlüsse auf die  $T_2$ -Zeit. Im allgemeinen erfolgt allerdings die Energie- oder Populationsrelaxation im elektronischen Grundzustand auf einer viel längeren Zeitskala als die entsprechende reine Dephasierung ( $T_1 \gg \tau_{\text{ph}}$ ), so daß die in den CARS-Transienten beobachtbaren  $T_2$ -Zeiten in guter Näherung mit den reinen Dephasierungszeiten gleichgesetzt werden können. Eine ausführliche Darstellung über die Dynamik von Molekülen in Flüssigkeiten, wie dem in dieser Arbeit untersuchten System aus Pyridin und Wasser,<sup>(100)</sup> stellt das Buch von Rothschild dar.<sup>(106)</sup> Ein kurze und aktuelle Übersicht über die ultraschnelle Dynamik der Phasen- und Energie-Relaxation von Molekülen in Flüssigkeiten stammt von Kaiser und Laubereau.<sup>(95)</sup>

### 2.3.3 Stimulierte Raman-Streuung an Mikrotröpfchen

#### Stimulierte Raman-Streuung

Woodbury und Ng haben 1962 beobachtet, daß bei einem gütegeschalteten Rubinlaser mit einer Nitrobenzol enthaltenden Kerr-Zelle neben dem normalen Rubinlaserlicht bei 694.3 nm auch eine intensive Strahlung bei 767.0 nm ( $\Delta\tilde{\nu} = 1365 \text{ cm}^{-1}$ ) emittiert wird.<sup>(107)</sup> Eckhardt *et al.* haben im selben Jahr erkannt, daß es sich dabei um stimulierte Stokes-Strahlung von Nitrobenzol handelt.<sup>(108)</sup> Bereits kurz nach seiner Entdeckung konnte der stimulierte Raman-Effekt nicht nur in Flüssigkeiten,<sup>(108)</sup> sondern auch in Festkörpern<sup>(109)</sup> und Gasen<sup>(110)</sup> beobachtet werden. Für eine weiterführende Darstellung wird auf die entsprechenden Übersichten verwiesen.<sup>(111)–(114)</sup> Bei der stimulierten Raman-Streuung (SRS) handelt es sich, ebenso wie bei der in den Unterkapiteln (2.3.1) und (2.3.2) behandelten kohärenten anti-Stokes-Streuung (CARS), um einen nichtlinearen optischen Prozeß dritter Ordnung. Die in der Probe mit der nichtlinearen Suszeptibilität dritter Ordnung  $\chi^{(3)}$  über die Laserfelder induzierte nichtlineare Polarisation dritter Ordnung  $\mathbf{P}^{(3)}(\omega)$  ist gegeben durch:

$$\mathbf{P}^{(3)}(\omega_S) = \frac{6}{4} \varepsilon_0 \chi^{(3)}(-\omega_S; \omega_L, -\omega_L, \omega_S) \mathbf{E}(\omega_L) \mathbf{E}^*(\omega_L) \mathbf{E}(\omega_S). \quad (87)$$

Dabei bezeichnet  $\omega_L$  die Kreisfrequenz des eingestrahnten Laser und  $\omega_S$  die Kreisfrequenz der in der Probe zunächst über einen spontanen Raman-Prozeß erzeugten Stokes-Photonen, welche dann - bei genügend intensivem Stokes-Feld - ihrerseits diesen Über-



gang stimulieren bzw. induzieren. SRS ist im Gegensatz zu CARS ein Schwellwertprozeß. Die Intensität der SRS-Photonen ist ihrerseits abhängig von der Anzahl der bereits vorhandenen Stokes-Photonen. Zudem muß, anders als bei CARS, keine Phasenbedingung erfüllt sein, da es sich um einen selbst-phasenangepassten Prozeß handelt. Ausgangspunkt für die theoretische Beschreibung von SRS ist ein Satz von zwei gekoppelten Differentialgleichungen, den Wellengleichungen für die elektromagnetischen Pump-Laser- und Stokes-Felder.<sup>(115)-(118)</sup> Die elektromagnetischen Felder werden als monochromatische, ebene und sich kollinear ausbreitende Wellen behandelt. Im folgenden wird explizit das Stokes-Laserfeld betrachtet, welches sich in  $z$ -Richtung ausbreiten soll. Für die SRS-Intensität, welche proportional zum Betragsquadrat des Stokes-Feldes ist, erhält man den folgenden Exponentialausdruck:

$$I_S(z) = I_0 \exp[(g_S - \alpha - \Gamma)I_L z]. \quad (88)$$

Hierbei ist  $I_0 = I_S(z=0)$  die Intensität der anfänglich über einen spontanen Raman-Effekt erzeugten Photonen (*Raman noise*): beim Eintritt in das Probenmedium ( $z=0$ ) sind noch keine über einen stimulierten Raman-Prozeß erzeugten Stokes-Photonen vorhanden, da zunächst Pump-Photonen über einen spontanen Raman-Prozeß in Stokes-Photonen umgewandelt werden müssen. Somit bildet sich SRS von dieser anfänglichen Stokes-Photonenanzahl exponentiell aus. Im Exponenten von Gl. (88) taucht neben der Intensität des Pump-Lasers  $I_L$  auch die Wechselwirkungslänge  $z$  zwischen den beteiligten Feldern auf. Die Größen  $\alpha$  und  $\Gamma$  beschreiben die SRS-Intensitätsverluste durch Absorption, Strahlung oder Entleerung durch Anregung von Konkurrenzprozessen wie SRS höherer Ordnung. Die Größe  $g_S$  wird als SRS-Verstärkungsfaktor (*gain*) bezeichnet und ist direkt proportional zur Teilchendichte oder Konzentration ( $N$ ) und zum differentiellen Raman-Streuquerschnitt ( $\partial\sigma/\partial\Omega$ ):<sup>(119)</sup>

$$g_S = \frac{N8\pi^2c^2}{m^2\hbar\omega_i^3(\Delta\omega_i)} \left( \frac{\partial\sigma}{\partial\Omega} \right). \quad (89)$$

Dies bedeutet, daß insbesondere Moden solcher Raman-Banden eine große SRS-Verstärkung erfahren, welche im spontanen Raman-Spektrum eine hohe Intensität und gleichzeitig eine schmale Linienbreite aufweisen. Weitere in Gl. (89) auftretende Größen sind die Mittenkreisfrequenz  $\omega_i$  und die Linienbreite  $\Delta\omega_i$  der Raman-Bande;  $m$  ist der Brechungsindex der Probe und  $c$  ist die Lichtgeschwindigkeit. In Gl. (88) entscheidet das Vorzeichen des Ausdruckes ( $g_S - \alpha - \Gamma = g_S - (\alpha + \Gamma)$ ) darüber, ob die SRS-Intensität  $I_{SRS}$  exponentiell ansteigt ( $g_S > \alpha + \Gamma$ ) oder absinkt ( $g_S < \alpha + \Gamma$ ). Folglich kann sich SRS nur dann ausbilden, wenn die Zugewinne beim Durchlaufen des Medium in  $z$ -Richtung die Verluste überwiegen. Während bei Pump-Leistungen unterhalb der zur Erreichung des Schwellwertes notwendigen Leistung nur spontane Raman-Photonen erzeugt werden, steigt bei darüberliegenden

Pump-Leistungen die SRS-Intensität exponentiell mit dieser an. Bei sehr viel größeren Pumpleistungen tritt dagegen eine Sättigung ein und es kommt zu keinem weiteren Ansteigen der SRS-Intensität.

### Besondere optische Eigenschaften von sphärischen Mikropartikeln

Sphärische Mikropartikel oder Mikrotröpfchen besitzen aufgrund ihrer speziellen Geometrie besondere optische Eigenschaften, die bei der Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung beobachtet werden können. Als erstes seien ihre optischen Resonatoreigenschaften genannt. Bei bestimmten Wellenlängen kann man im Spektrum eine deutlich erhöhte Intensität des gestreuten und transmittierten Feldes beobachten. Diese auf die Gestalt, in diesem Fall eine sphärische Geometrie, zurückzuführenden Resonanzen bezeichnet man als Gestalt-abhängige Resonanzen (GaR bzw. als *morphology dependent resonances*: MDR oder *whispering gallery modes*: WGM). Bei GaR unterscheidet man zwischen sogenannten *Input*- und *Output*-Resonanzen. Von einer *Input*-Resonanz spricht man, wenn bereits das extern eingestrahlte Laserlicht in Resonanz mit einer Mode der Mikrokugel ist.<sup>(120), (121)</sup> Ist die Resonanzbedingung dagegen für die intern erzeugte Strahlung (z. B. die über einen Raman-Prozeß erzeugte inelastische Streustrahlung, welche dann in eine GaR einkoppeln kann) erfüllt, so bezeichnet man dies als eine *Output*-Resonanz. Die ersten solcher *Output*-Resonanzen im Raman-Spektrum von optisch levitierten Mikrotröpfchen wurden von Thurn und Kiefer beobachtet.<sup>(122), (123)</sup> Jede einer solchen GaR oder Strukturresonanz ist durch einen dimensionslosen Resonanz-Mie-Parameter  $x_{res} = 2\pi a/\lambda$  charakterisiert, welcher das Verhältnis von Tröpfchenumfang zur Wellenlänge des auf einer Resonanz umlaufenden Lichts widerspiegelt. Für eine kurze Übersicht zur Mie-Theorie siehe Referenz.<sup>(124)</sup> Jede Resonanz einer Kugel wird über eine dazugehörige Modennummer  $n$  und eine radiale Ordnung  $\ell$  angegeben. Erstere gibt die Anzahl der Resonanz-Intensitätsmaxima entlang des halben Kreisumfangs in der Äquatorialebene des Tröpfchens an. Die radiale Ordnung  $\ell$  bezieht sich auf die Anzahl der Maxima entlang der Radialachse, beginnend beim Kugelmittelpunkt. Mit zunehmendem  $\ell$  wandert die maximale Intensität des internen Feldes in Richtung Kugelmittelpunkt (für  $\approx 0.6 - 0.9 a$ ).

Der sogenannte Gütefaktor  $Q$  einer Mode ist allgemein definiert als das Verhältnis zwischen der in der Resonanzmode gespeicherten Energie und der pro Umlauf verlorenen Energie und kann geschrieben werden als:

$$Q_0 = \frac{2\pi \cdot \text{gespeicherte Energie}}{\text{Energieverlust pro Umlauf}} = \frac{x_{res}}{\Delta x_{res}} = \frac{\omega_{res}}{\Delta \omega_{res}} = \omega_{res} \tau, \quad (90)$$

wobei  $x_{res}$  der Resonanz-Mie-Parameter und  $\omega_{res}$  die Resonanz-Kreisfrequenz sind. Zwischen dem Gütefaktor  $Q_0$  und der Lebensdauer  $\tau = 1/\Delta \omega_{res}$ , nach der die in der Resonanz

gespeicherte Energie auf  $1/e$  bzw. ca. 37 % abgesunken ist, besteht eine direkte Proportionalität. Dies verdeutlicht, daß der Gütefaktor ein Maß für die Verweildauer der auf einer Resonatormode umlaufenden Photonen ist. Unter experimentellen Bedingungen findet man aufgrund von Prozessen wie Absorption und anderen Verlustmechanismen eine geringere Lebensdauer als in die Gl. (90) theoretisch angegebene. Der Gütefaktor kann speziell für auf einer GaR der Mikrokugel umlaufende Photonen hohe Werte von  $10^8$  bis  $10^9$  annehmen.<sup>(125)</sup>

Eine zweite wichtige Eigenschaft von sphärischen Mikropartikeln ist ihre Linsenwirkung. Trifft ein Laserstrahl auf ein Mikrotröpfchen, so wird dieser durch seine Linsenwirkung in einen Brennpunkt außerhalb des Mikroresonators fokussiert. Für die Spektroskopie an Mikropartikeln ist hingegen nur derjenige Anteil des Lichtes von Interesse, welcher in das Innere der Mikrokavität hinein gebrochen wird. Die dabei auftretenden Zigarren-förmigen Brennpunkte im Innern der Kavität werden als *hot spots* bezeichnet. Es gibt zwei dieser *hot spots*, die als *front focal* (vorderer) und *back focal* (hinterer) *hot spot* bezeichnet werden (vergleiche Abb. 10(a)). Bedingt durch die sehr hohen Intensitäten können in diesen Regionen nichtlineare optische Prozesse leichter angeregt werden als im *Bulk*-Medium. Diese beiden zentralen Eigenschaften von Mikrokugeln (Linsenwirkung und Resonatoreigenschaft) haben einen Einfluß auf die SRS-Intensität (Gl. 88). Bedingt durch den Linsen- oder Fokussiereffekt ist die Intensität in den *hot spots* um ca. 2 Größenordnungen höher als die eingestrahlte Laserleistung  $I_L$ . Entsprechend ist auch die Anzahl der über einen spontanen Raman-Prozeß generierten Photonen  $I_0$ , dem Startwert für die SRS-Intensität, größer. Somit kann SRS bereits bei moderaten Pump-Leistungen im Vergleich zum *Bulk*-Medium (z. B. in einer Küvette) erzeugt werden. Auch die Wechselwirkungslänge  $z$  zwischen den beteiligten Feldern ist im Mikropartikel um ein Vielfaches höher als bei *Bulk*-Experimenten. Dies ist eine direkte Konsequenz der hohen Gütefaktoren. Die damit gleichbedeutende hohe Lebens- oder Verweildauer von auf einer GaR umlaufenden Photonen bedeutet anschaulich, daß die Wechselwirkungslänge innerhalb dieser Zeit ein Vielfaches des Tröpfchenumfangs beträgt. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurde die zweite Harmonische eines Nd:YAG-Lasers ( $\lambda=532$  nm) zur Anregung von SRS verwendet. Nimmt man einen Tröpfchenradius von  $a=30$   $\mu m$  und einen Brechungsindex von  $m=1.36$  (wässrige Lösungen z. B. von Pestizid-Modellsubstanzen) an, so ergibt sich für einen Gütefaktor von  $Q_0=10^8$  eine Verweildauer von  $\tau_0=38$  ns und eine Wechselwirkungslänge von 8.3 m.<sup>(126)</sup> Als letzter Punkt sei kurz angemerkt, daß der SRS-Verstärkungsfaktor  $g_{SRS}$  in der Mikrokavität ( $g_{SRS,c}$ ) gegenüber dem *Bulk*-Medium ( $g_{SRS}$ ) erhöht ist. Das Verhältnis dieser beiden ist eine Funktion des Mie-Parameters  $x_{res}$ , des Gütefaktors  $Q$  und der Modennummer  $n$ .<sup>(127)</sup> Nach Fermis goldener Regel ist die

Übergangswahrscheinlichkeit pro Sekunde, d. h. die Übergangsrate, in einem Zweiniveausystem direkt proportional zum Betragsquadrat des Übergangsmatrixelementes und der Zustandsdichte.<sup>(128)</sup> Letztere wird aber gerade über die Kavität modifiziert und ist dann nicht nur abhängig von der Photonenfrequenz sondern auch eine Funktion des Ortes. In den *hot spots* über einen spontanen Raman-Prozeß erzeugte Stokes-Photonen koppeln daher bevorzugt in eine GaR ein.<sup>(125),(129)</sup> Ausgehend von diesen auf einer GaR umlaufenden Stokes-Photonen kann sich dann SRS ausbilden. Alle genannten Faktoren erklären zusammen den erstaunlich niedrigen Schwellwert bzw. die leichte Anregbarkeit von SRS in sphärischen Mikropartikeln.<sup>(130)–(132)</sup> Eine aktuelle Übersicht zur nichtlinearen Optik in sphärischen Mikropartikeln stellt Referenz<sup>(129)</sup> dar.

### Pumpmechanismen für SRS in sphärischen Mikrotröpfchen

In Abb. 10 sind verschiedene Pumpmechanismen für SRS in sphärischen Mikrotröpfchen gezeigt. Dazu zählen das nicht-resonante Pumpen in den *hot spots* (a, b), das interne Pumpen (c, d) und das resonante Pumpen (e, f). In Abb. 10(a) ist gezeigt, wie der von links einfallende Pump-Laser in das Innere des Mikropartikels hinein gebrochen wird. Weiterhin ist exemplarisch für den vorderen der beiden *hot spots* gezeigt, daß über einen spontanen Raman-Prozeß Stokes-Photonen generiert werden. Wie am Ende des vorherigen Abschnitts bereits kurz erwähnt, koppeln diese Stokes-Photonen bevorzugt in eine GaR mit derselben Frequenz ein und können den Kugellinnenrand umlaufen. Bei jedem Durchlaufen der *hot spots* können sie eine Verstärkung dadurch erfahren, indem sie den Raman-Übergang stimulieren. Die Anzahl der in den *hot spots* zur Umwandlung in Stokes-Photonen vorhandenen Pump-Photonen ist sehr hoch, allerdings sind diese Verstärkungsregionen räumlich sehr begrenzt. Nur wenn die Umlaufzugewinne die Umlaufverluste überwiegen ( $g_S > \alpha + \Gamma$  in Gl. 88) kann sich SRS ausgehend vom Startwert  $I_0$  ausbilden. Aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit von den Netto-Umlaufgewinnen ( $g_S - (\alpha + \Gamma)$ ) in Gl. (88) nimmt die SRS-Intensität kaskadenartig zu: je mehr Stokes-Photonen pro Umlauf den Stokes-Übergang der Pump-Photonen in den *hot spots* stimulieren, desto größer ist die neue Anzahl dieser Stokes-Photonen für denselben Prozeß beim nächsten Durchlaufen eines *hot spots*. Die in Abb. 10(b) auf einer GaR umlaufende SRS-Strahlung 1. Ordnung kann aufgrund des Laser-ähnlichen Charakters von SRS (kohärente und sehr intensive Strahlung) ihrerseits als Laser fungieren. Wird SRS 1. Ordnung inelastisch an Molekülen gestreut, so entsteht SRS 2. Ordnung. In analoger Weise kann SRS bis zur n-ten Ordnung generiert werden. Deutlich effizienter als das in Abb. 10(b) über die räumlich begrenzten *hot spots* erfolgende Pumpen ist das Pumpen durch die auf einer GaR umlaufende SRS-Strahlung (Abb. 10c). Dieser Mechanismus wird als internes Pumpen bezeichnet.<sup>(133)</sup> Die geschlängelt dargestell-

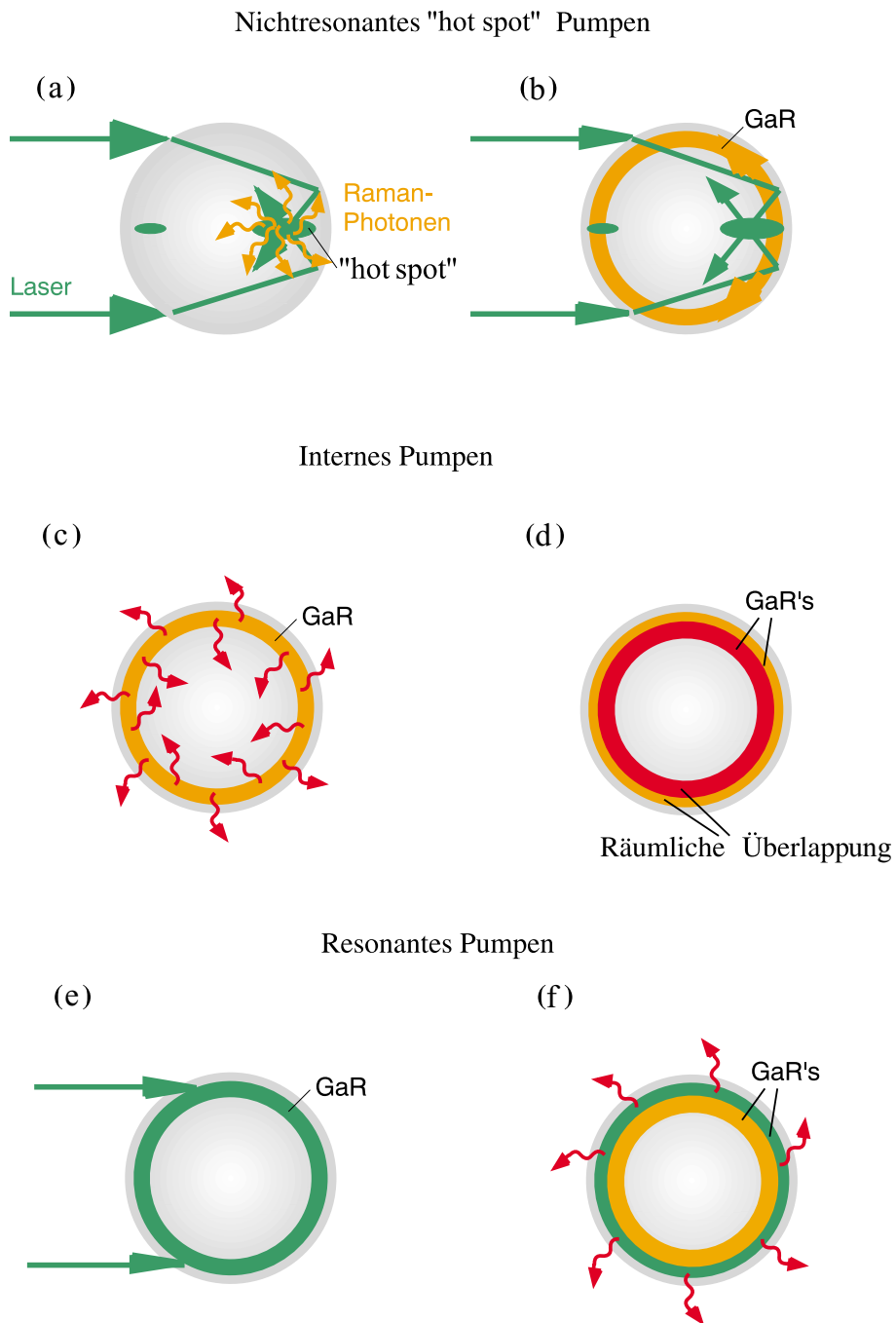
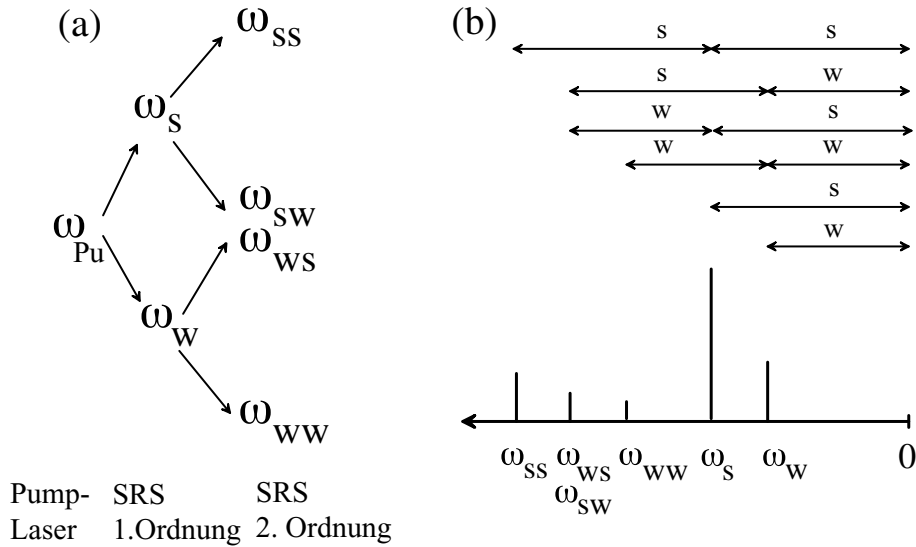


Abb. 10: Verschiedene Pumpmechanismen für SRS in sphärischen Mikrotröpfchen: Pumpen durch die "hot spots" (a,b), internes Pumpen (c,d) und resonantes Pumpen (e,f). Die Stokes-Photonen befinden sich auf als Kreise eingezeichneten Gestalt-abhängigen Resonanzen (GaR).

ten Pfeile stellen die Stokes-Photonen dar, welche durch inelastische Streuung von SRS 1. Ordnung erzeugt wurden. Dieser Prozeß ist nicht nur auf die *hot spots* beschränkt, sondern kann an jedem Punkt, an dem die auf der GaR umlaufende SRS-Strahlung 1. Ordnung mit den betreffenden Molekülen wechselwirken kann, stattfinden. Auch das entstehende SRS 2. Ordnung kann auf einer GaR umlaufen, falls die Resonanzbedingung erfüllt ist. Durch die vorhandene hohe räumliche Überlappung (Abb. 10d) des auf einer GaR umlaufenden intern gepumpten Signals (innerer, in roter Farbe dargestellter Kreis in Abb. 10d) mit dem es unterstützenden und ebenfalls auf einer GaR befindlichen SRS 1. Ordnung (in oranger Farbe dargestellte Kreise in Abbn. 10 c und d) ist die Effizienz des internen Pumpens sehr viel höher als im Falle des Pumpens durch den Pump-Laser in den *hot spots*. In Abb. 10(e) ist der im Vergleich zum nicht-resonanten Pumpen seltenere Fall dargestellt, daß bereits das einfallende Laserlicht die Resonanzbedingung der Kavität erfüllt und somit in eine GaR einkoppeln kann. Durch inelastische Streuung kann dann ein SRS-Signal 1. Ordnung erzeugt werden, welches ebenfalls in eine GaR einkoppeln kann, falls die Resonanzbedingung erfüllt ist. Dieses SRS 1. Ordnung kann wiederum, wie in Abb. 10(c) gezeigt, SRS höherer Ordnung generieren.

Betrachtet man mehr als nur eine im Mikropartikel vorliegende Komponente, so wird die Situation komplexer. Im folgenden wird angenommen, daß das Mikropartikel ein binäres System darstellt: es enthält eine Substanz (S) in sehr hohen Konzentrationen (z. B. ein protisches Lösungsmittel wie Ethanol oder Wasser) und eine zweite Substanz (W) in vergleichsweise niedrigen Konzentrationen (z. B. die in dieser Arbeit untersuchten Pestizid-Modellsubstanzen).<sup>(134)</sup> Aufgrund der hohen bzw. geringen Stoffmengenkonzentration von (S) bzw. (W) sind die betreffenden SRS-Signale stark bzw. schwach. Die Kreisfrequenzen der Raman-Übergänge werden mit  $\omega_s$  bzw.  $\omega_w$  ( $s=strong$ ,  $w=weak$ ) indiziert. In Abb. 11(a) ist die Entstehung von SRS 1. und höherer Ordnung für das betrachtete binäre System mit  $\omega_s$  und  $\omega_w$  dargestellt. Die einfallende Pump-Laserstrahlung kann SRS 1. Ordnung der Hauptkomponente (S) mit der Kreisfrequenz  $\omega_s$  als auch der Nebenkompente (W) mit  $\omega_w$  durch inelastische Streuung an der Molekülsorte (S) bzw. (W) generieren. Abb. 11(b) zeigt die spektralen Positionen dieser beiden SRS-Signale 1. Ordnung relativ zum Pump-Laser. SRS 1. Ordnung von Komponente (S) bei  $\omega_s$  kann ihrerseits an derselben Molekülsorte (S) inelastisch gestreut werden und SRS 2. Ordnung  $\omega_{ss}$  an der spektralen Position  $\omega_{ss} = \omega_s + \omega_s$  erzeugen (siehe Abb. 11b). Durch inelastische Streuung an Molekülen des Typs (W) wird ein Kreuz-gepumptes SRS-Signal an der spektralen Position  $\omega_{sw} = \omega_s + \omega_w$  erzeugt. Analog dazu ergeben sich, ausgehend vom SRS-Signal 1. Ordnung der Komponente (W) bei  $\omega_w$ , die entsprechenden SRS-Signale höherer Ordnung an den spektralen Positionen  $\omega_{ww} = \omega_w + \omega_w$  und  $\omega_{ws} = \omega_w + \omega_s$ . Die beiden Kreuz-gepumpten SRS-Signale  $\omega_{sw}$



**Abb. 11:** (a) Entstehung von SRS 1. und 2. Ordnung in einem binären System bestehend aus einer Haupt- (S) und einer Nebenkompone (W).  
 (b) Die Kreisfrequenzen bzw. spektralen Positionen der betreffenden Raman-Übergänge sind mit  $\omega_s$  und  $\omega_w$  bezeichnet. Der Pump-Laser erzeugt SRS 1. Ordnung ( $\omega_s > \omega_w$ ), welche ihrerseits SRS höherer Ordnung ( $\omega_{ss} > \omega_{sw} = \omega_{ws} > \omega_{ww}$ ) erzeugen kann.

und  $\omega_{ws}$  können spektral nicht voneinander unterschieden werden (siehe Abb. 11b). Bei der in Kapitel 7 bearbeiteten analytischen Fragestellung stellen die nachzuweisenden Pestizid-Modellsbstanzten die in geringer Konzentration vorliegenden Stoffe (W) dar, während die Lösungsmittel Ethanol bzw. Wasser (S) im Überschuß vorliegen. Zielsetzung war es, in geringen Konzentrationen vorliegende Pestizid-Modellsbstanzten in Mikrotröpfchen anhand ihres SRS-Signals nachzuweisen.<sup>(134)</sup> Hierbei tritt eine Schwäche der SRS-Spektroskopie zutage, die auf das intrinsische Detektionslimit aufgrund der Schwellwert-Natur des stimulierten Raman-Prozesses zurückzuführen ist: unterhalb einer gewissen Konzentration läßt sich kein SRS-Signal 1. Ordnung der Nebenkompone (W) bei  $\omega_w$  nachweisen. Mit Hilfe der im folgenden Abschnitt vorgestellten Technik des *external seeding* kann man die Nachweisgrenze im Vergleich zur konventionellen SRS-Spektroskopie deutlich erniedrigen. Für eine Einführung in die Anwendung nichtlinearer Laser-spektroskopischer Methoden zur Mikrotröpfchen- und Aerosol-Diagnostik wird auf die Dissertation von V. E. Roman verwiesen.<sup>(126)</sup>

### Die Technik des externen *Seeding*

Ausgangspunkt für die folgenden Ausführungen ist abermals Gl. (88). Aufgrund ihres Auftretens im Exponenten von Gl. (88) scheint zunächst die Pump-Laserleistung  $I_L$  diejenige Größe zu sein, mit der sich die SRS-Intensität deutlich erhöhen läßt. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, daß bei zu hohen Pump-Laserleistungen ein dielektrischer Zusammenbruch des Tröpfchen (*laser induced breakdown: LIB*) stattfindet, durch den die für die spektroskopischen Untersuchungen notwendige Kavität zerstört wird.<sup>(126)</sup> Die anderen, ebenfalls im Exponenten von Gl. (88) vorkommenden, Parameter wie  $g_S$ ,  $\alpha$ ,  $\Gamma$  und  $z$  sind dagegen konstante System- bzw. Kavitäts-spezifische Größen. Somit verbleibt nur noch die Modifikation des präexponentiellen Faktors  $I_0$ , der spontanen Raman-Intensität. Mit Hilfe der Technik des *external seeding* läßt sich diese Intensität erhöhen. Dabei macht man sich zunutze, daß die Kavität nicht zwischen intern in der Kugel über einen spontanen Raman-Prozeß erzeugten Stokes-Photonen und solchen Photonen derselben Frequenz, welche extern in die Kavität eingestrahlt werden, diskriminieren kann. Neben dem Pump-Laser wird nun zusätzlich ein *Seed-Laser* (vom Englischen *to seed*: sähen bzw. Saat ausbringen) eingestrahlt. Da das Ziel der genannten analytischen Fragestellung der Nachweis der in geringen Konzentrationen vorliegenden Substanz (W) (den Pestizid-Modellsubstanzen) war, wurde an der Position  $\omega_w$  extern eingestrahlt. Dieser Wert entspricht gerade der Kreisfrequenz  $\omega_w$  des betreffenden Raman-Übergangs der nachzuweisenden Substanz (W). Durch das Einstrahlen des *Seed-Lasers* starten die anfänglich erzeugten Stokes-Photonen von der erhöhten Photonenbesetzungszahl  $I_0 + I_{Seed}$  aus und können so den nötigen Schwellwert schneller erreichen, so daß sich SRS ausbilden kann. Bei dieser Variante der Technik des *external seeding* tritt allerdings die Problematik auf, zwischen dem SRS-Signal 1. Ordnung der nachzuweisenden Substanz (W) und dem elastisch gestreuten Licht des *Seed-Lasers* zu diskriminieren: beide erscheinen an der spektralen Position  $\omega_w$ . Als eine Möglichkeit bietet sich die Verwendung von gekreuzten Polarisatoren an.<sup>(135), (136)</sup> Ist die Strahlung des *Seed-Lasers* polarisiert, so kann man prinzipiell durch Verwendung eines dazu gekreuzten Analysators den Beitrag der elastischen *Seed-Laser*-Streuung an der spektralen Position  $\omega_w$  deutlich reduzieren oder sogar ausschließen (die Mikrokugel erhält die Polarisationsrichtung des elastisch gestreuten Lichts aufrecht). Unter Ausnutzung des im vorherigen Abschnitt beschriebenen internen Pumpens kann diese Problematik elegant umgangen werden. Das durch die Technik des *external seeding* von SRS generierte SRS-Signal 1. Ordnung der Nebenkomponente (W) kann seinerseits an Molekülen der im Überschuß vorliegenden Hauptkomponente (S) inelastisch gestreut werden, wodurch ein Kreuz-gepumptes SRS-Signal an der Position  $\omega_{ws} = \omega_w + \omega_s$  (siehe Abb. 11b) beobachtet werden kann. Dieses intern gepumpte SRS-Signal an der Stelle  $\omega_{ws}$  kann spektral leicht von dem elastisch



gestreuten Licht des *Seed*-Lasers an der Position  $\omega_w$  unterschieden werden. Abschließend muß angemerkt werden, daß bei dieser Variante der SRS-Spektroskopie an Mikrotröpfchen in jedem Fall Kontrollexperimente durchgeführt werden müssen. Insbesondere muß sichergestellt werden, daß die Leistung des *Seed*-Lasers nicht ausreicht, um seinerseits (wie es im Falle des Pump-Lasers erwünscht ist) SRS 1.Ordnung anzuregen. Das vom *Seed*-Laser (der sich an der Position  $\omega_s$  bezüglich des Pump-Lasers befindet) angeregte SRS-Signal 1. Ordnung der Hauptkomponente (S) erscheint gerade an derselben spektralen Position  $\omega_{ws}$  wie das oben beschriebene intern gepumpte SRS-Signal. Nur das letztere beinhaltet dagegen die Information über das Vorliegen der nachzuweisenden Nebenkomponeute (W) im Mikrotröpfchen.<sup>(134),(137),(138)</sup>

## 3 Experimentelles

### 3.1 Lineare Raman-spektroskopische Techniken

#### 3.1.1 Fourier-Transformations-Messungen

Für die Fourier-Transform-Messungen an Porphyrinen (Unterkapitel 5.2.2 und 5.3.2) und  $\beta$ -Carotin (Kapitel 6) wurde ein FT-Spektrometer (Bruker, Modell IFS120 HR) benutzt, welches mit einem Raman-Modul (Modell FRA106) ausgestattet ist. Für die IR-Spektroskopie wurde eine Globar-Lampe als NIR-Lichtquelle verwendet. Für die Raman-spektroskopischen Messungen wurde ein Nd:YAG-Laser (1064 nm) als Anregungsquelle benutzt. Bei den FT-IR-Messungen wurden die Proben als KBr-Preßling und im Falle der FT-Raman-Experimente als polykristalliner Feststoff vermessen. Die Laserleistung bei den in Rückstreugeometrie ( $180^\circ$ ) aufgenommenen Raman-Spektren betrug ca. 300 mW. Als NIR-empfindlicher Detektor wurde ein InGaAs-Element benutzt. Als Detektor für die IR-Messungen wurde ein MCT (*Mercury-Cadmium-Telluride*)-Detektor eingesetzt, mit dem die Aufnahme von Spektren im Wellenzahlbereich von 600 bis  $6000\text{ cm}^{-1}$  möglich ist.

#### 3.1.2 Aufnahme von Raman-Übersichtsspektren

Für die Aufnahme der Raman-Übersichtsspektren von ethanolischen (Unterkapitel 7.2) und wässrigen (Unterkapitel 7.4) Lösungen der untersuchten Pestizid-Modellsubstanzen wurde eine kommerzielle Raman-Apparatur (Dilor, Modell Labram 1B, Monochromator mit 950 Gitterstrichen/mm) und eine Peltier-gekühlte CCD-Kamera verwendet. Als Anregungsquelle diente ein HeNe-Laser (632.8 nm). Die Proben waren einer Leistung von ca. 5 mW ausgesetzt. 3-Chlorphenol und 2-Chlor-4-nitrobenzoesäure wurden bei der Firma Merck gekauft und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

#### 3.1.3 Polarisationsaufgelöste Raman-Spektroskopie

Für die Untersuchungen an Wasserstoffbrücken-gebundenen Komplexen (Kapitel 4) wurde Pyridin (p.a.) bei der Firma Fluka gekauft und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Wegen der hygroskopischen Eigenschaften von Pyridin wurde darauf geachtet, dieses nur sehr kurz der Luftfeuchtigkeit auszusetzen. Durch den Vergleich mit einem Raman-Spektrum von getrocknetem Pyridin wurde sichergestellt, daß dieser Effekt keinen Einfluß auf die entsprechenden Raman-Spektren besitzt. Ein Doppelmonochromator (Spex Modell 1404 mit 2400 Gitterstrichen/mm) und eine  $\text{N}_2$ -gekühlte CCD-Kamera (Photometrics, Modell SDS 9000) wurden für die Aufnahme der Spektren verwendet. Ein  $\text{Ar}^+$ -Laser (514.5 nm) wurde als Anregungslichtquelle verwendet. Die Spektren wurden bei einer Laserleistung von

ca. 100 mW aufgezeichnet. Der Eintrittsspalt des Spektrometers limitierte die Auflösung auf ca.  $0.36 \text{ cm}^{-1}$  ( $50 \mu\text{m}$  Spaltbreite). Die Raman-Spektren aller Mischungen wurden bei einer konstanten Gitterposition aufgenommen, um Ungenauigkeiten durch das Verfahren der Gitter zwischen den verschiedenen Messungen auszuschließen. Dadurch lassen sich Wellenzahlpositionen und Linienbreiten mit einer hohen Präzision ermitteln. Die parallelen und senkrechten Komponenten der Raman-Streuintensität ( $I_{\parallel}$  und  $I_{\perp}$ ) wurden für jede Mischungszusammensetzung bestimmt, indem die Polarisation des Lasers um  $90^\circ$  mit Hilfe eines Doppel-Fresnel-Rhombus nach dem Polarisator gedreht wurde und die Analysator-Position konstant gehalten wurde. Dadurch kann der Einfluß der Gitterreflektivität auf die detektierten parallelen und senkrechten Komponenten ausgeschlossen werden.

#### 3.1.4 Resonanz-Raman-Spektroskopie

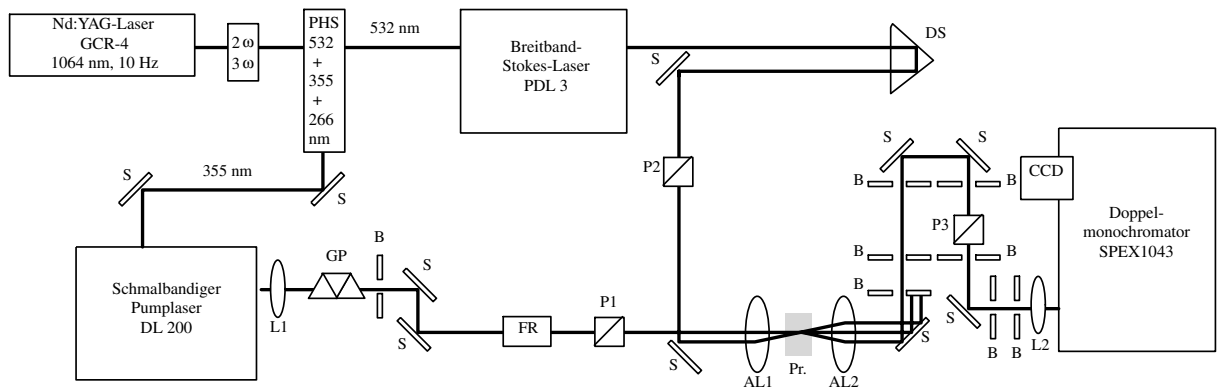
Die in Kapitel 5 untersuchten metallfreien Porphyrine Octaethylporphyrin (OEP) und Coproporphyrin-I-tetramethylester wurden bei der Firma Porphyrin Products (Logan, UT, USA) gekauft und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Für die Resonanz-Raman (RR)-Experimente (Unterkapitel 5.2.3 und 5.3.3) wurden 1 mM Lösungen und für die Resonanz-CARS (RCARS)-Experimente (Unterkapitel 5.2.4 und 5.3.4) 10 mM Lösungen in Dichlormethan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) verwendet. Die Konzentrationen wurden über die Literatur-bekanntes spezifischen Extinktionskoeffizienten der Porphyrine unter Annahme der Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes ermittelt. Als Anregungsquelle für die RR-Spektren wurde ein Farbstofflaser (Spectra Physics, Modell 375 B) mit einer Ausgangsleistung von ca. 50 mW verwendet. Ein  $\text{Ar}^+$ -Laser (Spectra Physics, Modell BeamLok 2085) im *Multi-mode*-Betrieb, d. h. im Wellenlängenbereich  $\approx 333 - 364 \text{ nm}$ , mit einer Ausgangsleistung von ca. 3 W wurde als Pumpquelle genutzt. Die Spektren wurden in einer  $90^\circ$ -Streugeometrie aufgenommen. Die verwendete Anregungswellenlänge betrug  $\lambda_{exc} \approx 423.6 \text{ nm}$ . Die Leistung, mit der die Probe bestrahlt wurde, betrug ca. 5 mW. Eine rotierende Zelle<sup>(139)</sup> wurde verwendet, um die Belastung der Probe durch die Laserstrahlung und möglicherweise stattfindende photochemische Zersetzungsreaktionen während der Spektrenaufnahme zu minimieren. Das gestreute Licht wurde mit einem Photobjektiv, welches eine hohe numerische Apertur besitzt, aufgenommen (Fuji, Photo Optical TV lens CF50L mit 1:0.7/50) und auf den Eintrittsspalt eines Doppelmonochromators (Spex, Modell 1404 mit 2400 Gitterstrichen/mm) fokussiert. Die durch die Öffnung des Eintrittsspalt (100  $\mu\text{m}$ ) bedingte spektrale Auflösung betrug ca.  $0.7 \text{ cm}^{-1}$ . Durch das Vermessen der Spektrallinien von Kalium-Dampf in der Wellenlängenregion um 464 nm konnte ermittelt werden, daß die Wellenzahlpositionen der Raman-Banden mit Ungenauigkeiten kleiner  $0.2 \text{ cm}^{-1}$  behaftet sind. Die Probe wurde vor und nach den RR-Experimenten spektralphotometrisch (Perkin-

Elmer, Modell Lambda 19) vermessen, um sicherzustellen, daß während der Messungen keine Photozersetzung stattgefunden hat.

## 3.2 Nichtlineare Raman-spektroskopische Methoden

### 3.2.1 Polarisations-sensitive Resonanz-CARS-Spektroskopie

Der experimentelle Aufbau für Ns-multiplex-CARS-Spektroskopie ist in der Dissertation von J.-M. Funk<sup>(75)</sup> bzw. Referenz<sup>(73)</sup> ausführlich beschrieben. Abbildung 12 zeigt eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaus, der für die Polarisations-sensitive Resonanz-CARS-Spektroskopie an Octaethylporphyrin (OEP) (Unterkapitel 5.2.4) und Coproporphyrin-I-tetramethylester (Unterkapitel 5.3.4) benutzt wurde. Ein schmalbandiger Pump-Laser ( $\omega_L$ , Molectron, Modell DL 200, Farbstoff DCM) und ein breitbandiger Stokes-Laser ( $\omega_S$ , Spectra Physics, Modell Quanta Ray PDL 3, Farbstoffgemisch DCM/Pyridin1) werden synchron von der dritten (355 nm) bzw. der zweiten (532 nm) Harmonischen eines gütegeschalteten Nd:YAG-Lasers (Spectra Physics, Modell Quanta Ray GCR 4, Pulslänge 7 ns, Repetitionsrate 10 Hz) gepumpt. Das Breitband-*Lasing* wurde durch einen Hochleistungsspiegel vor den dispersiven Elementen des Farbstofflasers realisiert. Der Pump-Laser ( $\omega_L$ ) und der Stokes-Laser ( $\omega_S$ ) werden auf die Probe mit einer achromatischen Linse (AL1) unter dem optimalen Winkel der Phasenanpassung fokussiert. Die Probe (Pr.) befand sich in einer Mikrokapillare aus Borsilikat-Glas (Vitro Dynamics, Rockaway, NJ, USA) mit einem inneren Durchmesser von 200  $\mu\text{m}$ . Die Polarisationsrichtungen von  $\omega_L$ ,  $\omega_S$  und dem generierten CARS-Signal ( $\omega_{CARS}$ ) wurden über Glan-Thompson-Prismen (P1-P3) und einen Doppel-Fresnel-Rhombus (FR) im  $\omega_L$ -



**Abb. 12:** Versuchsaufbau für Polarisations-sensitive Resonanz-CARS-Experimente. AL1/AL2 = achromatische Linsen, B = Lochblenden, CCD = CCD-Kamera, FR = Doppel-Fresnel-Rhombus, GP = Geradesichtprisma, L1/2 = Linsen, P1-P3 = Polarisatoren, S = Spiegel, DS = Dreikantspiegel, Pr. = Probe.

Strahlengang kontrolliert. Das CARS-Signal wurde über eine achromatische Linse (AL2) gesammelt und durch mehrere Blenden (B) zur Streulicht- und Fluoreszenz-Unterdrückung geleitet, bevor es über eine Linse (L2) auf den Eintrittsspalt eines Doppelmonochromators (Spex, Modell 1403, 1800 Gitterstriche/mm) fokussiert wurde. Eine mit flüssigem N<sub>2</sub> gekühlte CCD-Kamera (Photometrics, Modell SDS 9000) in Kombination mit einer kommerziell erhältlichen Software (Photometrics, MAPS V2.0) wurde zur Aufnahme der CARS-Spektren verwendet. Die spektrale Auflösung betrug ca. 2 cm<sup>-1</sup>. Für die Untersuchungen an OEP wurde eine Pump-Laserwellenlänge von  $\lambda_L = 621$  nm nahe dem Maximum der Q<sub>x</sub>(00)-Absorptionsbande von OEP bei 620 nm gewählt. Wird eine Zentralwellenlänge des breitbandigen Stokes-Lasers von  $\lambda_S = 687$  nm (678 nm) gewählt, so wird ein CARS-Signal bei einer Zentralwellenlänge von  $\lambda_{CARS} = 566$  (573) nm oder  $\tilde{\nu}_{CARS} \approx 1550$  (1350) cm<sup>-1</sup>, sehr nahe dem Maximum der Q<sub>x</sub>(01)-Absorptionsbande von OEP bei 566 nm, generiert. Für die Untersuchungen an Coproporphyrin-I-tetramethylester wurden eine Pump-Laserwellenlänge von  $\lambda_L = 624$  nm und eine Stokes-Laserwellenlänge  $\lambda_S = 688$  nm gewählt. Aufgrund der vorhandenen Doppelresonanz-Situation (die Pumplaserstrahlung und das CARS-Signal sind in Resonanz mit einer elektronischen Absorption der Porphyrine) führt diese Wellenlängenordnung zu einer starken Resonanzverstärkung des CARS-Prozesses. Durch das Breitbandprofil  $\Delta\lambda_S$  wird bei den verwendeten Pumplaserwellenlängen eine Wellenzahlregion von wenigstens  $\Delta\tilde{\nu}_{CARS} \approx 250$  cm<sup>-1</sup> erfaßt. Wegen der relativ kurzen Detektionszeiten, die sich aus der benutzten *scanning multichannel technique* (SMT)<sup>(74)</sup> ergeben, wird die Entstehung von Photozeretzungsprodukten vermieden. Alle erzeugten PS-SMT-RCARS-Spektren wurden normiert durch eine Division mit dem entsprechenden nicht-Raman-resonanten Untergrund von Tetrachlorkohlenstoff (CCl<sub>4</sub>), welcher den Verlauf des Stokes-Laserprofils reflektiert und unter denselben Bedingungen aufgenommen wurde.

### 3.2.2 Femtosekunden-zeitaufgelöste CARS-Spektroskopie

Der Aufbau des Femtosekunden-Lasersystems ist bereits in mehreren Dissertationen<sup>(101), (105)</sup> ausführlich beschrieben worden. Abbildung 13 zeigt eine schematische Darstellung des für die Untersuchung der kohärenten Schwingungsdynamik in Pyridin-Wasser-Mischungen (Unterkapitel 4.7) benutzten Versuchsaufbaus. Hierbei ist der Übersichtlichkeit halber nur derjenige Teil der Gesamtapparatur gezeigt, in dem die ultrakurzen Pulse bereits generiert worden sind (Ausgang REGA in Abb. 13). Ein Ti:Saphir-Oszillator (Coherent, MI-RA) wird von einem Ar<sup>+</sup>-Laser im sichtbaren Bereich (*Multi-line*-Betrieb) gepumpt (nicht gezeigt). Die den Ti:Saphir-Oszillator verlassenden Pulse haben eine Zentralwellenlänge von rund 800 nm bei einer Repetitionsrate von 76 MHz und werden anschließend, nach-

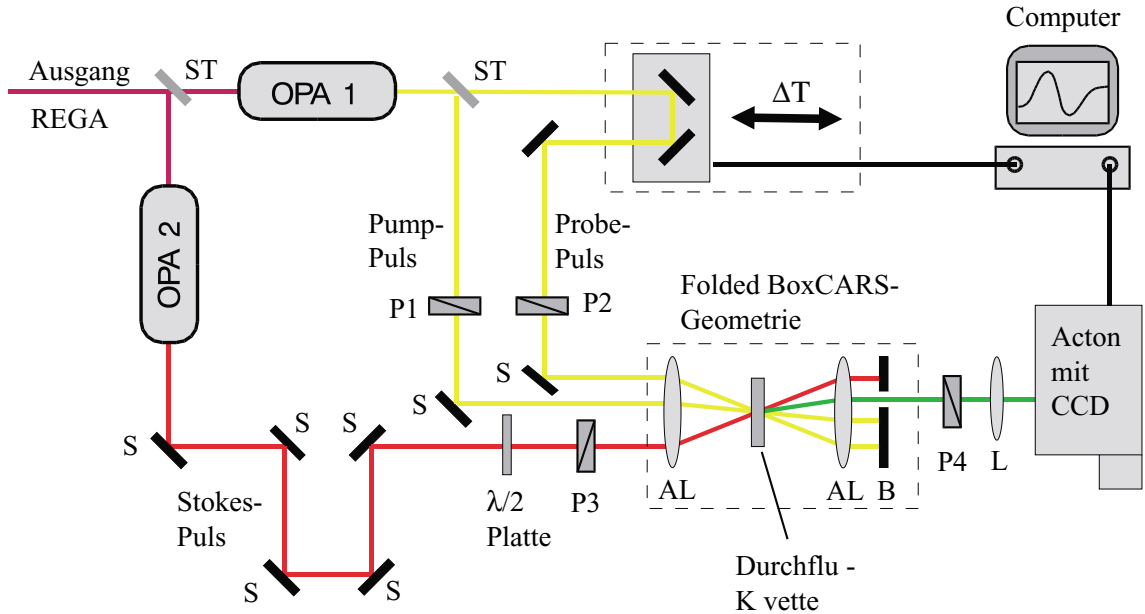


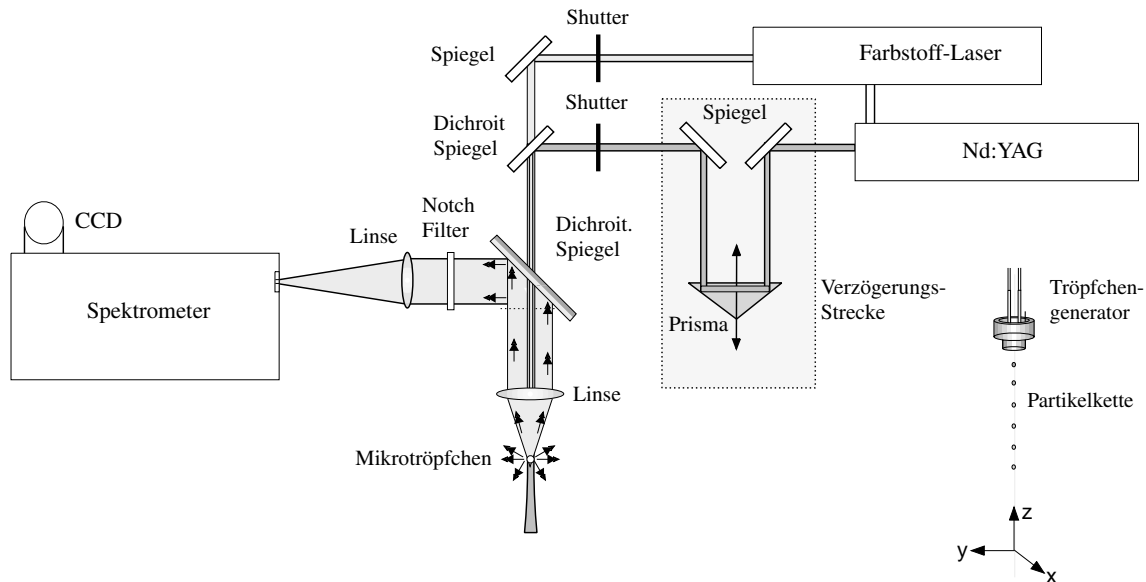
Abb. 13: Experimenteller Aufbau für die fs-CARS-Spektroskopie mit *Folded-BOXCARS*-Geometrie. ST = Strahlteiler, P1-P4 = Polarisatoren, AL = achromatische Linse, B = Blende, S = Spiegel, L = Linse, OPA = *optical parametric amplifier*.

dem sie über eine Prismenanordnung zeitlich gestreckt worden sind (*stretcher*), in einem Ti:Saphir-Resonator (REGA, nicht gezeigt) verstärkt. Die verstärkten Pulse werden durch eine Prismenanordnung zeitlich komprimiert (*compressor*) und (siehe Ausgang in Abb. 13) über einen 1:1-Strahlteiler in zwei optische parametrische Verstärkereinheiten (OPA = *optical parametric amplifier*) eingekoppelt, in denen sich über nichtlineare optische Prozesse in einem BBO-Kristall die gewünschten Wellenlängen einstellen lassen. Für die in Unterkapitel 4.7 vorgestellten fs-CARS-Experimente wurden als Pump/Probe- bzw. Stokes-Zentralwellenlänge 601 und 640 nm gewählt. Die Wellenzahldifferenz von  $\Delta\tilde{\nu}_{vib} \approx 1010 \text{ cm}^{-1}$  entspricht ungefähr der Mittelposition zwischen den beiden untersuchten Pyridin-Ringmoden bei rund 990 und 1030  $\text{cm}^{-1}$ . Die Energie der Pulse betrug 100 bzw. 200 nJ bei einer Pulslänge von ca. 80 fs. Die verwendete räumliche Strahlanordnung ist die sogenannte *Folded-BOXCARS*-Konfiguration.<sup>(71), (102), (103)</sup> Um den nicht-Raman-resonanten Untergrund zu unterdrücken wurde eine *Magic Angle*-Polarisations-Geometrie<sup>(91)</sup> genutzt. Dabei sind die Polarisationsrichtungen von Pump- und Stokes-Laser parallel. Die Polarisationswinkel des Abfrage-Pulses und des Analysators im CARS-Signalweg betragen  $+60^\circ$  bzw.  $-60^\circ$ . Das CARS-Signal wurde mit einem System aus Monochromator (Acton, SpectraPro-500) und einer CCD-Kamera (Photometrics, Modell Modell SDS900)

detektiert. Die CARS-Transienten wurden über eine Variation der Verzögerungszeit des Abfrage-Pulses um bis zu 15 - 25 ps, je nach untersuchter Mischungszusammensetzung, aufgenommen. Wegen der CCD-Breitband-Detektion des zeitabhängigen CARS-Signals spricht man auch von spektral aufgelöster oder 2-dimensionaler (2D) fs-zeitaufgelöster CARS-Spektroskopie.

#### 3.2.3 Stimulierte Raman-Spektroskopie an Mikrotröpfchen

Der experimentelle Aufbau für den Nachweis von Pestizid-Modellsubstanzen in ethanolischen (Unterkapitel 7.3) und wässrigen (Unterkapitel 7.5) Mikrotröpfchen mit Hilfe der Technik des *external seeding* von stimulierter Raman-Streuung (SRS) ist in Abb. 14 gezeigt. Eine ausführliche Beschreibung des Versuchsaufbaus findet sich in der Dissertation von V. E. Roman.<sup>(126)</sup> Monodisperse Tröpfchen mit einem Radius von ungefähr  $34 \mu\text{m}$  werden über einen modifizierten Berglund-Liu-Tröpfchengenerator erzeugt.<sup>(140)</sup> Die exakte Tröpfchengröße hängt von der gewählten Frequenz des Piezo-Kristalls ab: sie betrug ca. 70 kHz für die ethanolischen (Unterkapitel 7.3) und ca. 110 kHz für die wässrigen Mikrotröpfchen (Unterkapitel 7.5). Stimulierte Raman-Streuung wurde mit der zweiten Harmonischen eines Nd:YAG-Lasers (532 nm, Pulslänge 7 ns, Repetitionsrate 10 Hz) erzeugt. Dieser Pump-Laser war elektronisch mit dem Tröpfchengenerator synchronisiert.



**Abb. 14:** Experimenteller Aufbau für den Nachweis von Pestizid-Modellsubstanzen in ethanolischen und wässrigen Mikrotröpfchen mit der Technik des *external seeding* von SRS. Die Mikrotröpfchen werden mit Hilfe eines Tröpfchengenerators erzeugt.

Dies stellt sicher, daß jeder Laserpuls reproduzierbar nur ein einziges Mikrotröpfchen an der gleichen Position trifft, wenn er die optische Achse der Fokussier- bzw. Sammellinse und des Spektrometers passiert. Prozesse wie das Verdampfen des Tröpfchens, wodurch sich die Tröpfchengröße ändert, können wegen der kurzen Distanz von ca. 10 mm zwischen der Blende im Piezo-Kristall und der Wechselwirkungsregion von Tröpfchen und Laser sowie der hohen Fluggeschwindigkeit der Tröpfchen von 5-10 m/s ausgeschlossen werden. Die dritte Harmonische eines Nd:YAG-Lasers (355 nm) wurde benutzt, um den *Seed*-Laser, einen durchstimmbaren Farbstoff-Laser (Moletron, Modell DL-200), zu pumpen. Dabei wurden  $10^{-2}$  M methanolische Lösungen der Laserfarbstoffe C153 (696, 820 und 1007) und R19 (1379) verwendet. Die Zahlen in Klammern deuten die entsprechende Wellenzahlposition des *Seed*-Lasers (in  $\text{cm}^{-1}$ ) an. Der Strahl des Pump-Lasers wurde nach dem Passieren einer variablen optischen Verzögerungsstrecke über einen dichroitischen Spiegel auf die optische Achse des *Seed*-Lasers gebracht und mit einer Linse auf den Tröpfchenstrahl fokussiert. Der Pump-Laser traf ca. 2 - 3 ns relativ zum *Seed*-Laser später auf die Tröpfchen, um eine effiziente Unterstützung der SRS-Signalentstehung der Minoritätskomponente im Tröpfchen durch die *Seed*-Photonen zu gewährleisten. Die im Tröpfchen angeregte stimulierte Raman-Streuung wurde in einer Rückstreugeometrie ( $180^\circ$ ) mit derselben Linse gesammelt, vom Pump- und *Seed*-Laser durch einen anderen dichroitischen Spiegel getrennt, und mit einer Linse auf den Eintrittsspalt eines Monochromators (Acton, Modell Spectra Pro-300i mit 600 bzw. 1200 Gitterstrichen/mm) fokussiert. Die Spektren wurden über eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte CCD-Kamera (Photometrics, Modell CE 200A) und eine kommerziell erhältliche Software (Photometrics, MAPS V. 2.0) aufgenommen. Die spektrale Erfassungsbreite des Spektrometer-CCD-Systems ist ca.  $700 \text{ cm}^{-1}$  für das Gitter mit 1200 Strichen/mm, welches bei der Untersuchung von ethanolischen Mikrotröpfchen verwendet wurde. Im Falle der wässrigen Mikrotröpfchen wurde das Gitter mit 600 Strichen/mm verwendet, mit dem ca.  $1400 \text{ cm}^{-1}$  simultan erfaßt werden können. Über zwei elektronisch ansteuerbare mechanische Verschließblenden (*shutter*), die sich im Strahlengang sowohl des Pump- als auch des *Seed*-Lasers befinden, konnten verschiedene Kontroll-Sequenzen (siehe Unterkapitel 7.5) aufgenommen werden. Die aufgenommenen Mikropartikel-Spektren stellen eine Mittelung über 10 Laserpulse bei einer Detektionszeit von 150 ms pro Einzelspektrum dar. Durch diese Mittelung wird sichergestellt, daß sich die jeweils detektierten spektralen Daten reproduzieren lassen. Die verwendeten Pump- und *Seed*-Laserintensitäten betragen  $\approx 0.5 \text{ GW/cm}^2$  bzw.  $\approx 1 \text{ MW/cm}^2$ .



---

## 4 Struktur und Dynamik von Komplexen aus Pyridin und Wasser

### 4.1 Einführung

Wasserstoffbrückenbindungen sind allgegenwärtig in der Natur. Sie stabilisieren beispielsweise die Sekundär- und Tertiär-Strukturen von Proteinen und spielen bei molekularen Erkennungs- und Bindungsvorgängen als auch bei enzymatischen Katalyseprozessen eine zentrale Rolle.<sup>(141)</sup> Basenpaare von Nukleinsäuren, d. h. Polyphosphodiester wie Ribonukleinsäure (RNS) und Desoxyribonukleinsäure (DNS), werden über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Pyrimidin- und Purin-Basen stabilisiert.<sup>(142)</sup> Mit Hilfe der Quantenchemie lassen sich Konzepte entwickeln, die ein grundlegendes Verständnis von chemischen Bindungen im allgemeinen und von Wasserstoffbrückenbindungen im speziellen vermitteln.<sup>(143)</sup> Strukturen (optimierte Geometrien), Energien (Wechselwirkungsenergien) und Schwingungsspektren (Infrarot und Raman) von Wasserstoffbrücken-gebundenen Komplexen können über Computer-chemische Rechnungen (*electronic structure calculations*) ermittelt werden. Sehr exakte *Ab-initio*-Rechnungen können wegen des damit verbundenen hohen Rechenaufwandes nur an kleinen Komplexen, wie z. B. dem Wasser-Dimer, durchgeführt werden.<sup>(144),(145)</sup> Um molekulare Eigenschaften verlässlich vorherzusagen muß der Beitrag der Elektronenkorrelation mit berücksichtigt werden. Neben *Ab-initio*-Methoden wie der Møller-Plesset (MP)-Theorie hat die Dichtefunktionaltheorie (DFT) in letzter Zeit wegen ihrer verlässlichen Voraussagen, verbunden mit einem moderaten Rechenaufwand, sehr an Popularität gewonnen. Beispielsweise wurden binäre ionische Komplexe als auch Komplexe von kleinen organischen Molekülen mit Wasser und einige andere Systeme untersucht.<sup>(146)-(150)</sup>

Neben den oben erwähnten theoretischen Untersuchungen können mit experimentellen Methoden, wie der Analyse des Profils von Schwingungsbanden und Wellenzahlverschiebungen mittels linearer Raman-Spektroskopie, die inter- und intramolekularen Wechselwirkungen und dynamische Prozesse studiert werden.<sup>(151)</sup> Die Wellenzahlposition einer Raman-Bande gibt Aufschluß über die entsprechenden Kraftkonstanten, welche im wesentlichen die Struktur- und Bindungsverhältnisse widerspiegeln. Im Gegensatz dazu enthält die Linienbreite einer Raman-Bande Informationen über dynamische Aspekte (auf der Zeitskala von Piko- oder Subpiko-Sekunden) in molekularen Flüssigkeiten und Festkörpern. Dazu zählen die Schwingungsrelaxation (*vibrational dephasing*) und Reorientierungsbewegungen (*reorientational motions*).<sup>(106)</sup> Darauf wurde erstmals in den grundlegenden Arbeiten von Gordon hingewiesen.<sup>(39)</sup> Die Möglichkeit, diese unterschiedlichen Beiträge über polarisierte Raman-Messungen voneinander zu trennen, einem offensichtlichen Vorteil der Raman-

Spektroskopie gegenüber der Infrarot-Spektroskopie, wurde wenige Jahre später von Bartoli und Litovitz erkannt.<sup>(40)</sup> Der rein isotrope Anteil der gesamten Raman-Streuung ( $I_{iso}$ ) liefert nützliche Informationen hinsichtlich des Dephasierungs-Mechanismus einer Mode. Mit Hilfe der Ultrakurzzeit-Spektroskopie lassen sich Molekülschwingungen in Echtzeit verfolgen. In den letzten zwei Jahrzehnten wurden zahlreiche Untersuchungen zur Schwingungsdynamik in kondensierter Materie mittels zeitaufgelöster spektroskopischer Techniken durchgeführt<sup>(88)</sup> und Fortschritte auf dem Gebiet der Ultrakurzzeit-Spektroskopie<sup>(152)</sup> haben es ermöglicht, bisher unentdeckte Aspekte der kohärenten Schwingungsdynamik in kondensierter Phase zu studieren.<sup>(89)–(95), (97)–(100)</sup> Laubereau *et al.*<sup>(89)–(95)</sup> haben umfangreiche Untersuchungen an Flüssigkeiten wie CS<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO und CH<sub>3</sub>CN als Reinstoffen, aber auch in verschiedenen Mischungen, mittels ps- und fs-CARS untersucht. Hierbei konnten die Dephasierungszeiten einzelner Moden sehr präzise bestimmt werden.

Als Modellsystem für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an Wasserstoffbrücken-gebundenen Komplexen wurden Pyridin als Stickstoff-haltiger Heterozyklus und Wasser als das wichtigste Lösungsmittel in der Natur ausgewählt. Zielsetzung war es, Informationen über die komplexe Zusammensetzung von binären Pyridin-Wasser-Mischungen zu erhalten und in Form eines Modells quantitativ zu erfassen.<sup>(153)</sup> Zudem sollte untersucht werden, welche dynamischen Prozesse in der Mischung ablaufen.<sup>(100)</sup>

Zunächst wurden mittels DFT die Geometrien und Schwingungsspektren von mehreren Pyridin-Wasser-Komplexen berechnet und die in dieser Reihe auftretenden strukturellen Änderungen und ihre Auswirkungen auf die Schwingungsspektren der verschiedenen Komplexe diskutiert (Unterkapitel 4.2). Vom 1:1-Komplex von Pyridin und Wasser war von Dkhissi *et al.*<sup>(154)</sup> bereits eine detaillierte DFT-Studie Literatur-bekannt. Darin wurden verschiedene lokale und nicht-lokale Austausch-Korrelations-Funktionale als auch Hybrid-Ansätze verwendet. Die gesamte Studie war jedoch auf den 1:1-Komplex beschränkt. Von diesen Autoren wurden verschiedene Basissätze benutzt, um die Bedeutung von Polarisationsfunktionen und diffusen Funktionen für die korrekte Beschreibung von Wasserstoffbrücken-gebundenen Systemen zu analysieren.<sup>(154)</sup> Zudem wurden experimentelle Matrix-FT-IR-Daten des 1:1-Pyridin-Wasser-Komplexes mit Rechnungen nach Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) und DFT-Resultaten verglichen.<sup>(154)</sup> In anderen eng verwandten Studien wurden MP2-Rechnungen von 1:1-Pyrrol-Wasser- und Pyridin-Wasser-Komplexen durchgeführt.<sup>(155)</sup> Auch MP2- und DFT-Berechnungen an Komplexen von Wasser mit Methyl-substituierten Pyridinen waren Literatur-bekannt.<sup>(156)</sup>

Im Rahmen der im folgenden vorgestellten experimentellen Arbeiten wurden Pyridin-Wasser-Mischungen untersucht. Die mit hoher Auflösung aufgenommenen polarisierten

Raman-Spektren (Unterkapitel 4.3) der Pyridin-Wasser-Mischungen wurden als Funktion des Pyridin-Molenbruches aufgenommen. Bei der Zugabe von Wasser zu Pyridin konnte man das Auftreten einer neuen Bande, welche sich Wasserstoffbrücken-gebundenem Pyridin zuordnen läßt, beobachten. Das symmetrische Linienprofil und erfolglose Dekonvoluierungsversuche deuteten darauf hin, daß es um ein homogenes Netzwerk Wasserstoffbrücken-gebundener Spezies handelt. Die Mittenpositionen dieser neuen Bande als Funktion des Pyridin-Molenbruches konnten aus den experimentellen Spektren mit hoher Genauigkeit ermittelt (Unterkapitel 4.3) und hinsichtlich ihrer Konzentrationsabhängigkeit untersucht werden (Unterkapitel 4.4). Hierbei wurde ein Modell entworfen, mit dem man mathematisch ein homogenes Netzwerk mit Hilfe der für die isolierten Spezies berechneten Informationen beschreiben kann.<sup>(153)</sup> Raman-spektroskopische Untersuchungen an ähnlichen binären Mischungen waren bereits von Takahashi *et al.*<sup>(157)</sup> bekannt. Hierbei wurden binäre Mischungen von Pyridin mit verschiedenen Alkoholen wie Methanol und Ethanol spektroskopisch untersucht. Asthana *et al.*<sup>(158)</sup> und Kreyenschmidt *et al.*<sup>(159)</sup> haben umfangreiche Raman-spektroskopische Untersuchungen an Pyridin-Methanol-Mischungen durchgeführt. Die Schwingungsrelaxation und Linienverbreiterung durch chemische Austauschreaktionen in den Systemen Pyridin-Ethanol und Pyridin-Wasser wurden von Cabaco *et al.*<sup>(160)</sup> und von Zoidis *et al.*<sup>(161)</sup> untersucht. In der Arbeit von Deckert *et al.*<sup>(162)</sup> über das System Pyridin-Ethanol wurden die Strukturen des Dimers,  $C_5H_5N \cdots HOC_2H_5$ , und des Trimers,  $C_5H_5N \cdots (HOC_2H_5)_2$ , auf einem semi-empirischen Niveau (AM1) berechnet. Trotz dieses vergleichsweise niedrigen theoretischen Niveaus konnte die Wellenzahlverschiebung der Ringatmungsschwingung von Pyridin aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen zumindest auf qualitative Weise adäquat erklärt werden.

Die simulierten Raman-Spektren der individuellen Komplexe wurden in Kombination mit den Wellenzahlpositionen der zu größeren Wellenzahlwerten verschobenen Ringmoden von Pyridin in der Mischung benutzt, um Konzentrationsprofile zu überprüfen (Unterkapitel 4.5). Durch eine qualitative Analyse der Konzentrationsabhängigkeit der Raman-Linienbreiten konnten in der Mischung stattfindende dynamische Prozesse, wie z. B. das Phänomen der Konzentrationsfluktuationen, identifiziert werden (Unterkapitel 4.6).<sup>(153)</sup> Um über diese qualitative Betrachtungsweise hinaus quantitative Informationen über dynamische Prozesse zu erhalten, wurden fs-CARS-Experimente an verschiedenen Pyridin-Wasser-Mischungen durchgeführt (Unterkapitel 4.7). In früheren Studien<sup>(89)-(92)</sup> wurden mittels fs-CARS entweder reine Flüssigkeiten oder aber nur solche binäre Mischungen untersucht, in denen sich schwache Komplexe ausbilden. Zinth *et al.*<sup>(163)</sup> haben in  $(C_5H_5N + CH_3OH)$ -Mischungen drei verschiedene Wasserstoffbrücken-gebundene Spezies detektiert. Dabei wurde eine die Linienbreite verkleinernde transiente Raman-Technik mit

Pikosekunden-Pulsen angewendet. Später hat dieselbe Gruppe die erste Terahertz-Quantenschwebung<sup>(87)</sup> in reinen Flüssigkeiten, wie z. B. in  $C_5H_5N$  als auch in binären Mischungen, beobachtet. Über die im Rahmen dieser Arbeit spektral aufgelöst detektierten CARS-Transienten ließ sich die kohärente Schwingungsdynamik verschiedener Ringmoden in  $(C_5H_5N + H_2O)$ -Mischungen und ihre Konzentrationsabhängigkeit studieren. Aus den CARS-Transienten konnten die Dephasierungszeiten der einzelnen Moden bestimmt werden und mit den Linienbreiten der linearen Raman-Spektren verglichen werden, um eine Aussage über den möglichen Dephasierungsmechanismus zu treffen.

### 4.2 Dichtefunktionalrechnungen

In Abb. 15 sind die optimierten Geometrien mehrerer Komplexe von Pyridin (Py) und Wasser (W) dargestellt, in denen die beiden Komponenten (Py und W) in unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen vorkommen: (a)  $Py_2W$  (2:1), (b)  $PyW$  (1:1), (c)  $PyW_2$  (1:2) und (d)  $PyW_3$  (1:3).<sup>(153)</sup> Die Geometrieoptimierungen wurden ohne jegliche Beschränkungen (*constraints*), wie z. B. das Fixieren bestimmter Bindungsabstände, Bindungswinkel oder Diederwinkel bzw. das gleichsinnige Variieren dieser Größen unter Ausnutzung von Symmetrieeigenschaften, durchgeführt. Die Rechnungen wurden mit dem GAUSSIAN98-Programmpaket durchgeführt.<sup>(164)</sup> Zur Erstellung der Z-Matrizes bzw. der internen Koordinaten wurde das Programm MOLDEN verwendet.<sup>(165)</sup> In Tab. 2 sind ausgesuchte inter- und intramolekulare Strukturparameter (Bindungsabstände und -winkel) der oben erwähnten Spezies aufgeführt. Für die Berechnungen wurde das Hybrid-Funktional B3LYP benutzt; der verwendete Basissatz 6-31++G(d,p) beinhaltet sowohl diffuse Funktionen als auch Polarisationsfunktionen. Durch die Verwendung von diffusen Funktionen (Basisfunktionen mit kleinen Exponenten) kann auch in relativ großen Entfernungen vom betreffenden Atomkern noch genügend Elektronendichte zur Ausbildung von Bindungen zur Verfügung gestellt werden. Die verwendeten p-Funktionen (Neben- oder Bahndrehimpulsquantenzahl  $l=1$ ) für Wasserstoff ermöglichen aufgrund ihrer betreffenden Vorzugsrichtung die Ausbildung gerichteter Wechselwirkungen. Dies ist bei s-Funktionen nicht der Fall, da diese wegen ihrer sphärischen Gestalt keine Vorzugsrichtung besitzen. Erst die Verwendung dieses relativ großen Basissatzes ermöglicht die korrekte Beschreibung von Wasserstoffbrückenbindungen im Sinne von vergleichsweise schwachen und gerichteten Wechselwirkungen. Diese Basissatzabhängigkeit läßt sich sehr gut am Beispiel des 1:1-Komplexes (siehe Struktur (b) in Abb. 15) illustrieren. Die Verwendung des Basissatzes 6-31G(d), welcher keine diffusen Funktionen und auch keine p-Funktionen für Wasserstoff enthält, liefert eine optimierte Geometrie, die sich deutlich von der in Abb. 15 (b) präsentierten unterscheidet. Es resultiert ein höherer Wert für den Abstand der

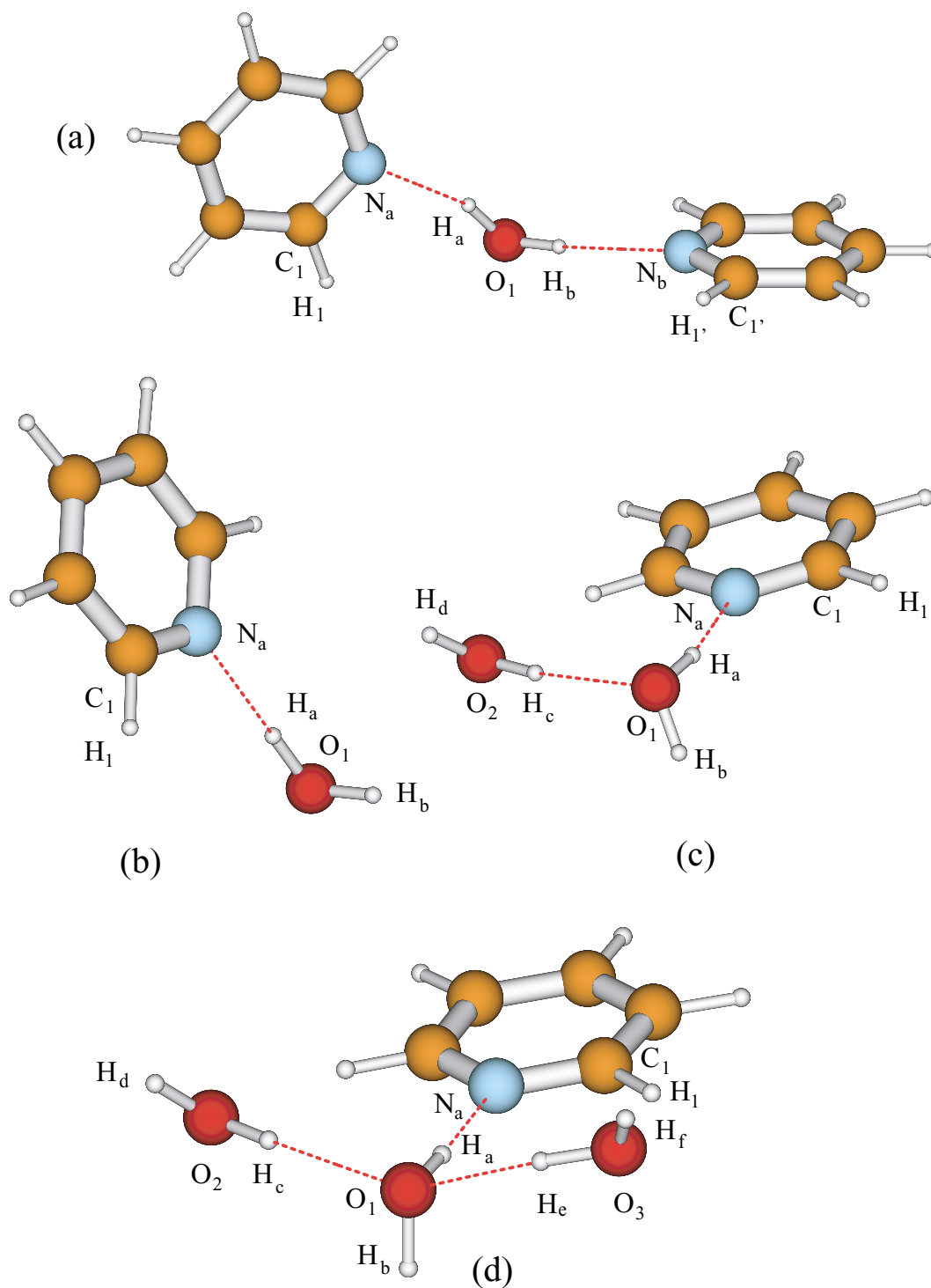


Abb. 15: Geometrien von Komplexen aus Pyridin und Wasser, die auf dem B3LYP/6-31++G(d,p)-Niveau optimiert wurden: (a)  $\text{Py}_2\text{W}$ , (b)  $\text{PyW}$ , (c)  $\text{PyW}_2$ , (d)  $\text{PyW}_3$ .

**Tab. 2:** Ausgewählte, berechnete inter- und intramolekulare Strukturdaten von Wasserstoffbrücken-gebundenen Komplexen aus Pyridin und Wasser. Das Hybridfunktional B3LYP und der Basissatz 6-31++G(d,p) wurden verwendet. Die in eckigen Klammern angegebenen Literaturwerte für den 1:1-Komplex (PyW) wurden mit derselben Methode berechnet.<sup>(154)</sup>

	Py <sub>2</sub> W	PyW	PyW <sub>2</sub>	PyW <sub>3</sub>
Bindungsabstände (Å):				
N <sub>a</sub> ···H <sub>a</sub> (N <sub>b</sub> ···H <sub>b</sub> )	2.0232 (2.0201)	1.9304 [1.93]	1.8236	1.6932
O <sub>1</sub> -H <sub>a</sub>	0.9747	0.9809 [0.9807]	0.9923	1.0106
O <sub>1</sub> -H <sub>b</sub>	0.9749	0.9643 [0.9644]	0.9647	0.9663
O <sub>1</sub> ···H <sub>c</sub> (O <sub>1</sub> ···H <sub>e</sub> )			1.8300	1.9054 (1.9033)
O <sub>2</sub> -H <sub>c</sub> (O <sub>3</sub> -H <sub>e</sub> )			0.9816	0.9778 (0.9779)
O <sub>2</sub> -H <sub>d</sub> (O <sub>3</sub> -H <sub>f</sub> )			0.9639	0.9640 (0.9640)
Bindungswinkel (°):				
H <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -N <sub>a</sub> (H <sub>1</sub> '-C <sub>1</sub> '-N <sub>b</sub> )	115.7 (115.7)	116.0	116.2	115.7
C <sub>1</sub> -N <sub>a</sub> ···H <sub>a</sub> (C <sub>1</sub> '-N <sub>b</sub> ···H <sub>b</sub> )	105.3 (105.5)	120.1 [122]	127.8	120.4
N <sub>a</sub> ···H <sub>a</sub> -O <sub>1</sub> (N <sub>b</sub> ···H <sub>b</sub> -O <sub>1</sub> )	160.7 (161.2)	177.9 [179]	168.0	175.4
H <sub>a</sub> -O <sub>1</sub> -H <sub>b</sub>	106.7	105.8	106.6	106.6
O <sub>1</sub> ···H <sub>c</sub> -O <sub>2</sub> (O <sub>1</sub> ···H <sub>e</sub> -O <sub>3</sub> )			163.6	158.7 (159.0)
H <sub>c</sub> -O <sub>2</sub> -H <sub>d</sub> (H <sub>e</sub> -O <sub>3</sub> -H <sub>f</sub> )				106.4 (106.4)

Wasserstoffbrückenbindung N<sub>a</sub>···H<sub>a</sub> (2.0079 Å versus 1.9304 Å für 6-31++G(d,p)) und insbesondere wird die Kollinearität dieser Bindung nicht reproduziert (der Winkel N<sub>a</sub>···H<sub>a</sub>-O<sub>1</sub> beträgt 156.9° versus 177.9° für 6-31++G(d,p), vergleiche Tab. 2).

Die für den 1:1-Komplex berechneten Strukturdaten<sup>(153)</sup> stimmen sehr gut mit denen überein, die von Dkhissi *et al.*<sup>(154)</sup> unter Verwendung des gleichen Hybridfunktionals und Basisatzes erhalten wurden. Diese Werte sind in eckigen Klammern angegeben. Anhand von Tab. 2 läßt sich gut erkennen, daß innerhalb der Serie Py<sub>2</sub>W→PyW→PyW<sub>2</sub>→PyW<sub>3</sub> die Wasserstoffbrückenbindung N<sub>a</sub>···H<sub>a</sub> (N<sub>b</sub>···H<sub>b</sub>) zwischen Pyridin und Wasser sukzessiv verkürzt wird. Dies wird vermutlich bedingt durch die induktiven Effekte der dem ersten, direkt an das Pyridin koordinierten Wassermolekül, benachbarten (zweiten und dritten) Wassermoleküle. Dies führt, erkennbar an der Bindungsverkürzung, zu einer zunehmend stärker ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindung zwischen Wasser und Pyridin. Im Falle

von PyW, PyW<sub>2</sub> und PyW<sub>3</sub> verursacht die Verkürzung des N<sub>a</sub>···H<sub>a</sub>-Wasserstoffbrückenbindungsabstandes eine Vergrößerung des kovalenten Bindungsabstandes O<sub>1</sub>-H<sub>a</sub> im Wassermolekül. Derselbe Effekt ist im Falle der benachbarten kovalenten Bindung (O<sub>1</sub>-H<sub>b</sub>) deutlich geringer ausgeprägt. Für den Py<sub>2</sub>W-Komplex jedoch sind die Bindungsabstände der kovalenten Bindungen O<sub>1</sub>-H<sub>a</sub> und O<sub>1</sub>-H<sub>b</sub> als auch der Wasserstoffbrückenbindungen N<sub>a</sub>···H<sub>a</sub> und N<sub>b</sub>···H<sub>b</sub> fast identisch. Dies ist darauf zurückzuführen, daß beide Pyridinringe symmetrisch auf beiden Seiten des Wassermoleküls angeordnet sind. Die beiden aromatischen Systeme im Py<sub>2</sub>W-Komplex sind mit einem Diederwinkel H<sub>1</sub>-N<sub>a</sub>-N<sub>b</sub>-H<sub>1</sub>' von - 91.6° nahezu senkrecht zueinander angeordnet. Die Ursache ist wahrscheinlich eine verminderte Abstoßung zwischen den π-Elektronen der Pyridinringe als auch den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffatoms im Wassermolekül. Die Bindungslängen O<sub>2</sub>-H<sub>c</sub> und O<sub>2</sub>-H<sub>d</sub> des zweiten Wassermoleküls im PyW<sub>2</sub>-Komplex sind denen des ersten (O<sub>1</sub>-H<sub>a</sub> bzw. O<sub>1</sub>-H<sub>b</sub>) sehr ähnlich. Die Längen der beiden kovalenten O-H-Bindungen stimmen nicht genau überein. Beide Wassermoleküle im PyW<sub>2</sub>-Komplex sind an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt, aber ihre jeweiligen Umgebungen sind unterschiedlich. Das erste Wassermolekül geht eine Wasserstoffbrückenbindung mit dem Stickstoffatom von Pyridin ein (N···H), während das zweite Wassermolekül an das Sauerstoffatom des ersten Wassermoleküls gebunden ist (O···H). Die Wasserstoffbrückenbindung zwischen den beiden Wassermolekülen (O<sub>1</sub>···H<sub>c</sub>) ist leicht kürzer als die zwischen Pyridin und Wasser (N<sub>a</sub>···H<sub>a</sub>). Durch das Hinzufügen eines dritten Wassermoleküls (PyW<sub>3</sub>-Komplex) vergrößert sich der Wasserstoffbrückenbindungsabstand O<sub>1</sub>···H<sub>c</sub> zwischen den beiden Wassermolekülen. Die benachbarte kovalente Bindung (O<sub>2</sub>-H<sub>c</sub>) wird leicht verkürzt, während der Effekt auf die Bindungslängen O<sub>2</sub>-H<sub>d</sub> bzw. O<sub>3</sub>-H<sub>f</sub> vernachlässigbar klein ist. Die symmetrische Struktur des PyW<sub>3</sub>-Komplexes wird anhand der beinahe identischen Abstände der kovalenten Bindungen O<sub>2</sub>-H<sub>c</sub>/O<sub>3</sub>-H<sub>e</sub> und der Wasserstoffbrückenbindungen O<sub>1</sub>···H<sub>c</sub>/O<sub>1</sub>···H<sub>e</sub> deutlich. An diesen sind sowohl das zweite als auch das dritte Wassermolekül beteiligt.

In Tab. 3 sind die berechneten harmonischen Wellenzahlwerte der im Bereich von 960 - 1060 cm<sup>-1</sup> auftretenden Pyridin-Ringschwingungen ( $\nu_1$ ,  $\nu_{1'}$  und  $\nu_{12}$ ) aufgelistet. Die Bezeichnungen  $\nu_1$  und  $\nu_{1'}$  beziehen sich auf die Ringatmungsschwingung (*ring breathing mode*) von reinem ( $\nu_1$ ) bzw. Wasserstoffbrücken-gebundenem ( $\nu_{1'}$ ) Pyridin, während  $\nu_{12}$  eine Ringdeformationsschwingung (*triangular mode*) bezeichnet. Die ebenfalls in Tab. 3 aufgeführten relativen Raman-Intensitäten sind normiert auf  $\nu_1$  für reines Py bzw. auf  $\nu_{1'}$  für alle Komplexe. Sie variieren in einer unerwarteten und nicht systematischen Art und Weise. Neben den berechneten Raman-Intensitäten wurden auch die Auslenkungsvektoren der Normalmoden zur eindeutigen Modenzuordnung benutzt. Wie es für stark polarisierte Raman-Banden zu erwarten ist, sind alle berechneten Depolarisationsgrade sehr gering.

**Tab. 3:** Auf dem B3LYP/6-31++G(d,p)-Niveau berechnete harmonische Schwingungswellenzahlen (in  $\text{cm}^{-1}$ ), relative Raman-Intensitäten (normiert auf die Moden  $\nu_1$  bzw.  $\nu_{1'}$ ) und Depolarisationsgrade für die Moden  $\nu_1$ ,  $\nu_{1'}$  und  $\nu_{12}$  von Pyridin und verschiedenen Komplexen aus Pyridin und Wasser. In der ersten Reihe sind jeweils die unskalierten, in der zweiten die skalierten Werte (Skalierungsfaktor 0.980) aufgeführt. Die für den PyW-Komplex in eckigen Klammern angegebenen Literaturwerte wurden mit derselben Methode berechnet.<sup>(154)</sup>

Spezies	Pyridin-Ringmoden			Rel. Int. $I_{12}/I_{(1/1')}$	Dep.grad	
	$\tilde{\nu}_1$	$\tilde{\nu}_{1'}$	$\tilde{\nu}_{12}$		$\rho_1$	$\rho_{12}$
Py	1010.1 [1011]	-	1045.6 [1046]	1.634	0.034	0.032
	989.9 [986]	-	1024.7 [1020]			
Py <sub>2</sub> W	-	1017.6	1044.9	0.809	0.033	0.033
		997.3	1024.0			
PyW	-	1020.6 [1021]	1046.1 [1046]	1.106	0.040	0.036
		1000.2 [995]	1025.2 [1020]			
PyW <sub>2</sub>	-	1023.1	1046.5	0.873	0.042	0.043
		1002.6	1025.6			
PyW <sub>3</sub>	-	1028.5	1045.5	0.451	0.042	0.048
		1007.9	1024.6			

In Abb. 16 sind die simulierten Raman-Spektren von reinem Pyridin und den diversen Wasserstoffbrücken-gebundenen Komplexen in der Wellenzahlregion  $960 - 1060 \text{ cm}^{-1}$ , basierend auf den in Tab. 3 aufgelisteten Daten, dargestellt. Man kann deutlich erkennen, daß die der Ringmode  $\nu_{12}$  zuzuordnende Bande in den simulierten Raman-Spektren der verschiedenen Komplexe an einer nahezu konstanten Position ( $\approx 1024 - 1026 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $\pm < 1 \text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zu reinem Pyridin) erscheint. Im Gegensatz dazu zeigt die der Ringatmungsschwingung  $\nu_1$  zuzuordnende Bande mit zunehmendem Wassergehalt der Komplexe eine signifikante Verschiebung in Richtung größer werdender relativer Wellenzahlen ( $\tilde{\nu}_1 \rightarrow \tilde{\nu}_{1'} = \tilde{\nu}_1[x(\text{Py})]$ ). Die Wellenzahlverschiebung für die Ringatmungsschwingung, die beim Übergang von „freiem“ Pyridin (Py:  $\nu_1$ ) zu dem Komplex mit dem geringsten Wassergehalt (Py<sub>2</sub>W:  $\nu_{1'}$ ) auftritt, beträgt rund  $7 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1(\text{Py}) \approx 990 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \nu_{1'}(\text{Py}_2\text{W}) \approx 997 \text{ cm}^{-1}$ ). Die betreffende Wellenzahldifferenz für die Komplexe mit dem geringsten (Py<sub>2</sub>W) und dem höchsten (PyW<sub>3</sub>) Wassergehalt beläuft sich auf rund  $11 \text{ cm}^{-1}$



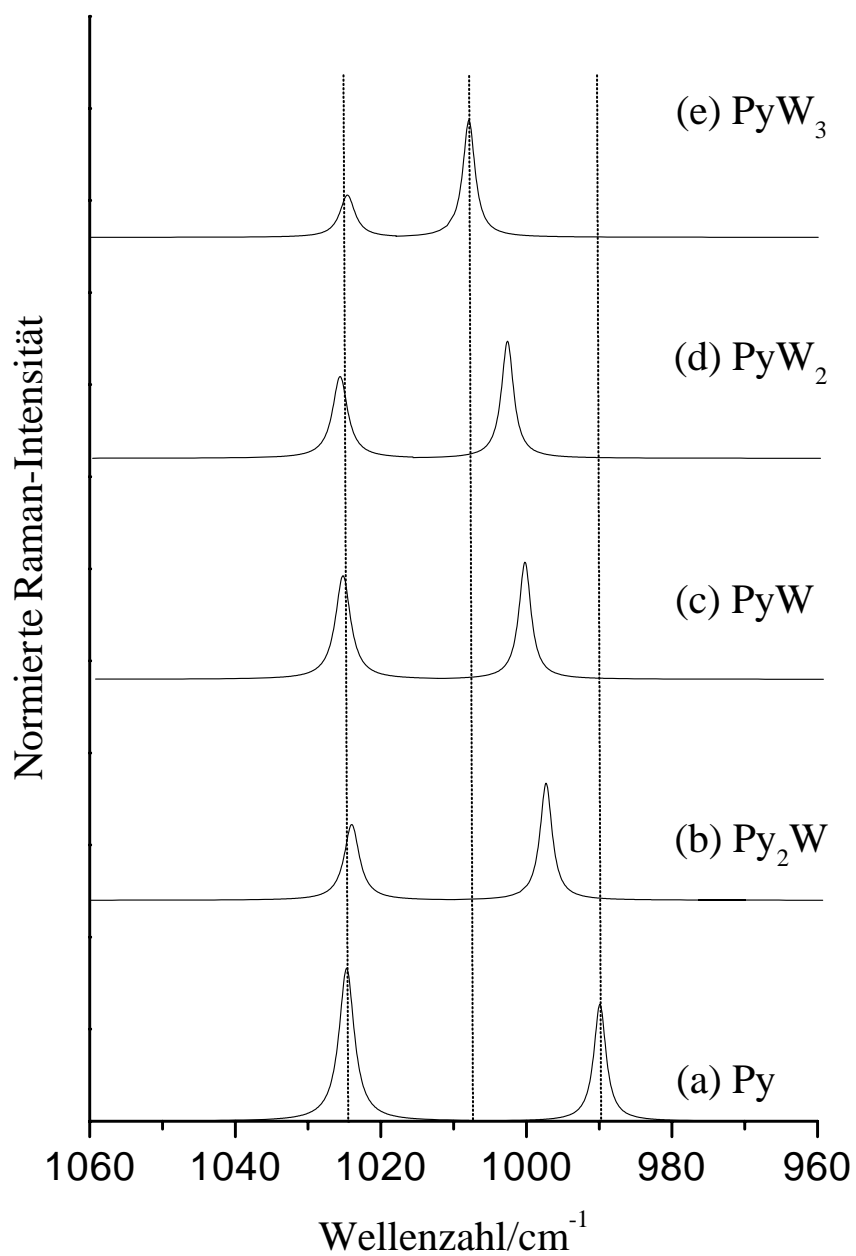


Abb. 16: Simulierte Raman-Spektren von Pyridin und Pyridin-Wasser-Komplexen in der Wellenzahlregion 960 - 1060 cm<sup>-1</sup>. Als Linienbreiten (*FWHM*) wurden folgende Werte angenommen: für  $\nu_1/\nu_1'$  bei  $\approx 990$ -1008 cm<sup>-1</sup>:  $\Delta\tilde{\nu}_{1/2} = 2.0$  cm<sup>-1</sup> und für  $\nu_{12}$  bei  $\approx 1025$  cm<sup>-1</sup>:  $\Delta\tilde{\nu}_{1/2} = 2.5$  cm<sup>-1</sup>.

( $\nu_{1'}(\text{Py}_2\text{W}) \approx 997 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \nu_{1'}(\text{PyW}_3) \approx 1008 \text{ cm}^{-1}$ , vergleiche Tab. 3). Dieses Phänomen der blau-verschiebenden (*blue-shifting*) oder anti-Wasserstoffbrückenbindung hat in jüngster Zeit das Interesse von theoretischen Chemikern auf sich gezogen.<sup>(166),(167)</sup> Für die Präsentation der Raman-Banden in Abb. 16 wurden Lorentz-Profile mit einer Linienbreite ( $FWHM = \text{Full Width at Half Maximum}$ ) von 2.0 und 2.5  $\text{cm}^{-1}$  für  $\nu_1/\nu_{1'}$  bzw.  $\nu_{12}$  angenommen (vergleiche Unterkapitel 4.3). Die Bandenflächen wurden auf  $\nu_1$  bzw.  $\nu_{1'}$  normiert, d. h. sie stellen das in Tab. 3 aufgelistete Verhältnis  $I_{12}/I_{(1/1')}$  dar. Die berechneten Wellenzahlwerte von  $\nu_{1'}$  werden in Unterkapitel 4.5 benutzt, um die experimentellen Raman-Spektren mit aus kinetischen Modellrechnungen erhaltenen Konzentrationsprofilen für die verschiedenen in diesem System vorkommenden Spezies zu vergleichen.

Neben dem Einfluß der Wasserstoffbrückenbindung auf den Protonenakzeptor Pyridin wurden auch die Effekte auf das Wassermolekül, den Protonendonor, untersucht. In Tab. 4 sind die auf dem B3LYP/6-31++G(d,p)-Niveau berechneten harmonischen Wellenzahlwerte der drei Normalmoden von Wasser für die verschiedenen Komplexe aus Pyridin und Wasser aufgelistet.<sup>(153)</sup> Die symmetrische und asymmetrische O-H-Streckschwingung werden mit  $\nu_1$  bzw.  $\nu_3$  bezeichnet, während  $\nu_2$  die Deformationsschwingung kennzeichnet. Die in eckigen Klammern aufgelisteten Literaturwerte für den PyW-Komplex wurden mit derselben Methode berechnet.<sup>(154)</sup> Innerhalb der ganzen Serie spiegeln die berechneten Wellenzahlwerte den anhand der Bindungsabstände  $\text{O}_1\text{-H}_a$  und  $\text{O}_1\text{-H}_b$  (siehe Tab. 2) erwarteten Trend wider. Eine Verlängerung des Bindungsabstandes der kovalenten Bindungen  $\text{O}_1\text{-H}_a$  bzw.  $\text{O}_1\text{-H}_b$  führt zu einer verringerten Kraftkonstante und folglich einem niedrigeren Wellenzahlwert für die betreffende Streckschwingung. Der zu beobachtende Trend in den Wellenzahlwerten für die Streckschwingungen  $\nu_1$  und  $\nu_3$  wird, ähnlich wie bei der vorausgegangenen Diskussion der berechneten Bindungsabstände, für die Serie  $\text{PyW} \rightarrow \text{PyW}_2 \rightarrow \text{PyW}_3$  und den  $\text{Py}_2\text{W}$ -Komplex separat diskutiert. Im letzteren ist das Wassermolekül über zwei Wasserstoffbrückenbindungen ( $\text{N}_a \cdots \text{H}_a$  und  $\text{N}_b \cdots \text{H}_b$ ) symmetrisch an beide Pyridin-Ringe gebunden, während Wasser in den Komplexen der oben aufgeführten Serie jeweils nur eine Wasserstoffbrückenbindung ( $\text{N}_a \cdots \text{H}_a$ ) eingehen kann. Die Spezies  $\text{Py}_2\text{W}$  besitzt zwei aromatische Ringsysteme (siehe Abb. 15). Innerhalb der Serie weisen die Wellenzahlwerte für die Deformationsschwingung  $\nu_2$  und die asymmetrische O-H-Streckschwingung  $\nu_3$  nur relativ geringfügige Veränderungen auf, während die symmetrische O-H-Streckschwingung  $\nu_1$  eine enorm große Verschiebung zu kleineren Wellenzahlwerten mit steigendem Wassergehalt der Komplexe erfährt. An dieser Stelle soll nochmals betont werden, daß bei den Computer-chemischen Berechnungen die Verwendung diffuser Funktionen ausgesprochen wichtig ist, um die Geometrien und Schwingungs-spektroskopischen Eigenschaften von Wasserstoffbrücken-gebundenen Komplexen verlässlich vorherzusagen. Insbesondere

**Tab. 4:** Auf dem B3LYP/6-31++G(d,p)-Niveau berechnete harmonische Schwingungswellenzahlen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) für die drei Normalmoden von Wasser in verschiedenen Komplexen aus Pyridin und Wasser. Die für den PyW-Komplex in eckigen Klammern angegebenen Literaturwerte wurden mit derselben Methode berechnet.<sup>(154)</sup> (ip): *in phase*, (op): *out of phase*.

Normalmode	Py <sub>2</sub> W	PyW	PyW <sub>2</sub>	PyW <sub>3</sub>
$\nu_1$ :				
$\nu_s(\text{H}_a\text{-O}_1\text{-H}_b)$	3618	3538 [3538]	3320	2969
$\nu_s(\text{H}_{c,e}\text{-O}_{2,3}\text{-H}_{d,f})$			3544	3625
$\nu_2$ :				
$\delta(\text{H}_a\text{-O}_1\text{-H}_b)$	1652	1637 [1638]	1664	1664
$\delta(\text{H}_{c,e}\text{-O}_{2,3}\text{-H}_{d,f})$			1640	1638 (ip), 1636 (op)
$\nu_3$ :				
$\nu_{as}(\text{H}_a\text{-O}_1\text{-H}_b)$	3705	3883 [3881]	3880	3858
$\nu_{as}(\text{H}_{c,e}\text{-O}_{2,3}\text{-H}_{d,f})$			3891	3894 (ip), 3893 (op)

der Wellenzahlwert der Mode  $\nu_1$  von Wasser wird davon entscheidend beeinflusst.<sup>(154)</sup>

Im Falle des PyW<sub>3</sub>-Komplexes äußert sich der Einfluß der ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen besonders stark, erkennbar an der großen Wellenzahldifferenz  $\Delta[\tilde{\nu}_1(\text{PyW}_2) - \tilde{\nu}_1(\text{PyW}_3)]$ . Im Falle des Py<sub>2</sub>W-Komplexes sind die Bindungsabstände O<sub>1</sub>-H<sub>a</sub> und O<sub>1</sub>-H<sub>b</sub> maximal bzw. minimal (vergleiche Tab. 2) und sie zeigen einen gegenläufigen Trend innerhalb der Serie Py<sub>2</sub>W → PyW → PyW<sub>2</sub> → PyW<sub>3</sub>. Die Werte  $\tilde{\nu}_1$  und  $\tilde{\nu}_3$  zeigen dementsprechend einen abnehmenden bzw. zunehmenden Trend innerhalb dieser Serie.

Neben den bekannten Normalmoden von Pyridin und Wasser wurden auch einige Moden berechnet, die bei sehr niedrigen Wellenzahlwerten (*Low-wavenumber*-Moden) mit teilweise beträchtlicher IR- bzw. Raman-Aktivität auftreten sollten. Nur die jeweils intensivste dieser Moden ist unten aufgelistet. Die für die IR- und Raman-aktiven Moden berechneten relativen Intensitäten  $I_{rel}$  sind in Klammern (in Prozent) angegeben und beziehen sich auf die Intensitäten der Moden  $\nu_1$  von Wasser (H<sub>a</sub>-O<sub>1</sub>-H<sub>b</sub>) bzw. die Mode  $\nu_1$  von Pyridin in den jeweiligen Komplexen:

$$\text{Py}_2\text{W}: \tilde{\nu}_{IR} = 28 \text{ cm}^{-1}(5), \tilde{\nu}_{Raman} = 27 \text{ cm}^{-1}(20);$$

$$\text{PyW}: \tilde{\nu}_{IR} = 104 \text{ cm}^{-1}(13), \tilde{\nu}_{Raman} = 43 \text{ cm}^{-1}(9);$$

$$\text{PyW}_2: \tilde{\nu}_{IR} = 174 \text{ cm}^{-1}(9), \tilde{\nu}_{Raman} = 59 \text{ cm}^{-1}(8);$$

PyW<sub>3</sub>:  $\tilde{\nu}_{IR} = 159 \text{ cm}^{-1}$  (9),  $\tilde{\nu}_{Raman} = 49 \text{ cm}^{-1}$  (8).

Bei diesen Moden treten keine Veränderungen von intramolekularen Parametern auf, sondern die Einheit (Py oder Wasser) als Ganzes bewegt sich oszillierend im betreffenden Komplex (*librational modes*).

### 4.3 Isotrope Komponenten der linearen Raman-Spektren

Die isotropen Komponenten der linearen Raman-Spektren wurden über die folgende Linearkombination von  $I_{\parallel}$  und  $I_{\perp}$  berechnet (vergleiche Gl. 35 aus Unterkapitel 2.2.2):

$$I_{iso} = I_{\parallel} - \frac{4}{3}I_{\perp}. \quad (91)$$

Für  $x(\text{Py}) = 1.00$  (reines C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N) und  $x(\text{Py}) = 0.02$  (extrem verdünntes C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N) wurden die Spektren über zwei Voigt-Profile angefitet. Im Konzentrationsbereich  $x(\text{Py}) = 0.05$  bis  $0.96$  wurden dafür drei Voigt-Profile verwendet. Im unteren Raman-Spektrum ( $x(\text{Py}) = 1.00$ ) in Abb. 17 sind zwei Banden bei  $\tilde{\nu}_1 \approx 990 \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu}_{12} \approx 1030 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, die der Ringatmungsschwingung  $\nu_1$  und der Ringdeformationsschwingung  $\nu_{12}$  (*triangular mode*) von reinem Pyridin zugeordnet werden. Die bei jeweils kleineren Wellenzahlwerten sehr schwach auftretenden Banden bei rund  $975 \text{ cm}^{-1}$  und  $1020 \text{ cm}^{-1}$  lassen sich denselben Moden von solchen Pyridinmolekülen zuordnen, die ein <sup>13</sup>C-Isotop enthalten. Der jeweils kleinere Wellenzahlwert ist bedingt durch die entsprechend größere reduzierte Masse des Systems. Die sehr geringe Intensität erklärt sich über die niedrige natürliche <sup>13</sup>C-Isotopenhäufigkeit von ca. 1.1 %, so daß auch das Auftreten gleich zweier <sup>13</sup>C-Isotope in nur einem Molekül sehr unwahrscheinlich ist und man somit keine Banden bei entsprechend noch niedrigeren Wellenzahlwerten beobachten kann.

Mit der Zugabe von Wasser (W) ist das Auftreten einer neuen breiten Bande bei  $\tilde{\nu}_{1'} \approx 995 - 1002 \text{ cm}^{-1}$  ( $x(\text{Py}) = 0.96$  bis  $0.02$ , wie in Abb. 17 gezeigt) beobachtbar. Zoidis *et al.*<sup>(161)</sup> haben diese Bande einer Mischung aus verschiedenen Wasserstoffbrücken-gebundenen Spezies, wie z. B. Py<sub>2</sub>W, PyW und PyW<sub>2</sub>, zugeordnet. Bereits an dieser Stelle soll kurz angemerkt werden, daß die im Folgenden dargelegten Ergebnisse keinen Hinweis darauf geben, daß man die einzelnen Spezies isoliert betrachten bzw. voneinander getrennt detektieren kann.

Bei einem Molenbruch von  $x(\text{Py}) = 0.60$  (hier nicht gezeigt, vergleiche aber Abb. 21 in Unterkapitel 4.7) kann man in Anbetracht vergleichbarer Raman-Intensitäten der Banden bei  $\approx 990 \text{ cm}^{-1}$  und  $\approx 997 \text{ cm}^{-1}$  annehmen, daß beinahe dieselbe Menge an Wasserstoffbrücken-gebundenem und „freiem“ Pyridin vorliegt. Bei sehr hohen Wasserkonzentrationen (Abb. 17, oberes Spektrum,  $x(\text{Py}) = 0.02$ ) verschwindet die Bande der Ringatmungsschwingung von „freiem“ Pyridin praktisch, d. h. die überwiegende Mehrheit aller

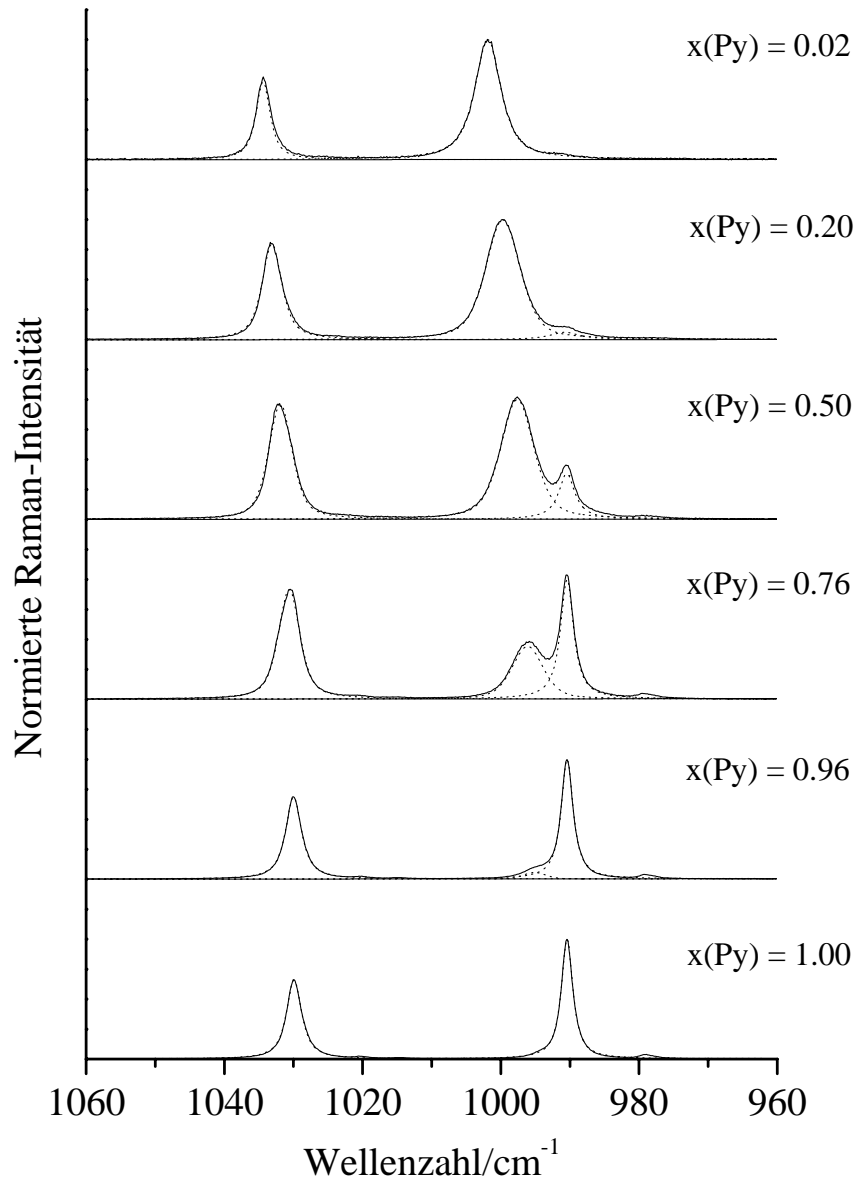


Abb. 17: Isotrope Komponenten der Raman-Spektren von Pyridin und Pyridin-Wasser-Mischungen für verschiedene Molenbrüche von Pyridin aufgenommen im Wellenzahlbereich von 960 - 1060 cm<sup>-1</sup>. Die Spektren wurden im Molenbruchintervall 0.20 - 0.96 mit Hilfe von drei Voigt-Profilen angefitet. Für die Konzentrationen  $x(\text{Py}) = 0.02$  und 1.00 wurden nur zwei Voigt-Profile verwendet. Die Spektren sind auf die jeweils intensivste Bande normiert.

Pyridin-Moleküle liegt Wasserstoffbrücken-gebunden vor.

In den Arbeiten von Zoidis *et al.*<sup>(161)</sup> wurde eine spektrale Auflösung von  $0.6 \text{ cm}^{-1}$  erzielt und nur die parallele Komponente der Raman-Spektren aufgenommen. Die Raman-Banden bei  $\tilde{\nu}_1 \approx 990 \text{ cm}^{-1}$ , bei  $\tilde{\nu}_{1'} \approx 995 - 1002 \text{ cm}^{-1}$  und bei  $\tilde{\nu}_{12} \approx 1030 \text{ cm}^{-1}$  wurden an ein, zwei und drei Profile angefitet, entsprechend den in ihrem Modell enthaltenen drei Spezies „freies“ Py,  $\text{Py}_2\text{W}$  und  $\text{PyW}_n$ . Letztere Summenformel beinhaltet alle Komplexe, in denen auch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wasser-Molekülen auftreten. Obwohl bei den in Abb. 17 dargestellten Raman-Spektren die isotropen Komponenten detektiert wurden und eine im Vergleich zu Zoidis *et al.*<sup>(161)</sup> höhere spektrale Auflösung ( $\leq 0.4 \text{ cm}^{-1}$ ) erzielt wurde, konnte kein Ansatz einer Schulter identifiziert werden, der ein Anfiten an mehr als ein einzelnes Profil legitimieren würde.<sup>(153)</sup> Jeder Versuch, beispielsweise die neue Bande bei  $\tilde{\nu}_{1'} \approx 995 - 1002 \text{ cm}^{-1}$  an zwei Profile anzufitten, schlug fehl und lieferte beinahe identische zentrale Wellenzahlpositionen für die beiden Profile. Berücksichtigt man weiterhin, wie bereits in Unterkapitel 4.2 diskutiert, daß die DFT-Rechnungen verschiedene Wellenzahlpositionen ( $\tilde{\nu}_{1'}$ ) für den  $\text{PyW}$ -,  $\text{PyW}_2$ - und den  $\text{PyW}_3$ -Komplex liefern (siehe Abb. 16 und Tab. 3), so kann man die Annahme dieser Autoren<sup>(161)</sup> - all diese Komplexe in „einem“  $\text{PyW}_n$ -Komplex zu vereinigen und diesen als Modell-Komplex zu behandeln - durchaus in Frage stellen. Aufgrund des sehr symmetrischen Profils wird die Wellenzahlposition der Bande bei  $\tilde{\nu}_{1'} \approx 995 - 1002 \text{ cm}^{-1}$  als Funktion des Pyridin-Molenbruches einem homogenen Netzwerk aus gleichartigen Wasserstoffbrücken-gebundenen Spezies zugeschrieben. Zwischen den verschiedenen Spezies mit unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen von Py und W kann man offensichtlich nicht diskriminieren. Vielmehr handelt es sich um ein Netzwerk, in dem alle möglichen, d. h. insbesondere auch nicht-stöchiometrische bzw. nicht-ganzzahlige, Verhältnisse beider Komponenten denkbar sind. Auf die quantitative Behandlung dieser Beobachtung wird im Unterkapitel 4.5 detailliert eingegangen.

#### 4.4 Konzentrationsabhängigkeit von Wellenzahlverschiebungen

Die Wellenzahlwerte der Pyridin-Ringmoden  $\nu_{12}$ ,  $\nu_{1'}$  und  $\nu_1$  für Molenbrüche von Pyridin im Bereich von  $x(\text{Py}) = 0.02$  bis  $1.00$  sind in Tab. 5 aufgeführt.<sup>(153)</sup> Sowohl die Mode  $\nu_{12}$  als auch die Ringatmungsschwingung  $\nu_{1'}$  von Wasserstoffbrücken-gebundenem Pyridin zeigen eine deutliche Verschiebung in ihren Wellenzahlwerten mit zunehmender Verdünnung von  $\tilde{\nu}_{12} = 1029.9 \text{ cm}^{-1}$  bei  $x(\text{Py}) = 1.00$  zu  $\tilde{\nu}_{12} = 1034.4 \text{ cm}^{-1}$  für  $x(\text{Py}) = 0.02$  bzw. von  $\tilde{\nu}_{1'} = 995.1$  bei  $x(\text{Py}) = 0.96$  zu  $\tilde{\nu}_{1'} = 1001.9 \text{ cm}^{-1}$  bei  $x(\text{Py}) = 0.02$ . Die Ringatmungsschwingung  $\nu_1$  der „freien“ Pyridinmoleküle zeigt im Molenbruch-Intervall  $x(\text{Py}) = 1.00$  bis  $0.20$  nur eine kleine Wellenzahlverschiebung von  $990.4 \text{ cm}^{-1}$  zu  $990.7 \text{ cm}^{-1}$ , was mit früheren Resultaten an sehr ähnlichen Mischungen (Pyridin und Ethanol) kon-

**Tab. 5:** Experimentelle Wellenzahlwerte (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der Pyridin-Ringmoden  $\nu_{12}$ ,  $\nu_{1'}$  (Wasserstoffbrücken-gebundenes  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) und  $\nu_1$  („freies“  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) als Funktion des Molenbruches von Pyridin.

Pyridin x(Py)	Wellenzahl/ $\text{cm}^{-1}$			Pyridin x(Py)	Wellenzahl/ $\text{cm}^{-1}$		
	$\nu_{12}$	$\nu_{1'}$	$\nu_1$		$\nu_{12}$	$\nu_{1'}$	$\nu_1$
1.00	1029.9	-	990.4	0.50	1031.9	997.6	990.5
0.96	1030.0	995.1	990.4	0.47	1032.0	997.8	990.5
0.92	1030.1	995.3	990.4	0.44	1032.2	998.0	990.5
0.88	1030.3	995.7	990.4	0.43	1032.2	998.0	990.5
0.85	1030.3	995.7	990.4	0.40	1032.3	998.2	990.5
0.82	1030.5	995.9	990.4	0.36	1032.6	998.8	990.6
0.79	1030.5	996.0	990.4	0.33	1032.6	998.8	990.5
0.76	1030.6	996.1	990.4	0.30	1032.8	999.1	990.6
0.74	1030.8	996.4	990.4	0.24	1033.0	999.5	990.7
0.71	1030.9	996.4	990.4	0.20	1033.1	999.7	990.7
0.69	1031.0	996.5	990.4	0.14	1033.4	1000.2	991.3
0.67	1031.1	996.6	990.4	0.10	1033.6	1000.7	993.2
0.63	1031.4	997.0	990.4	0.07	1033.8	1001.0	994.8
0.60	1031.5	997.2	990.5	0.05	1034.0	1001.3	995.4
0.57	1031.6	997.3	990.5	0.02	1034.4	1001.9	-
0.53	1031.8	997.5	990.5				

sistent ist.<sup>(162)</sup> Wird der Grad der Verdünnung von Pyridin weiter erhöht, so zeigt auch diese Bande (neben der oben bereits bemerkten rapiden Intensitätsabnahme) eine deutliche Wellenzahlverschiebung hin zu  $995.4 \text{ cm}^{-1}$  bei  $x(\text{Py}) = 0.05$ . Dieses verdeutlicht, daß für extreme Verdünnungen [ $x(\text{Py}) \leq 0.20$ ] beinahe alle Pyridinmoleküle wahrscheinlich an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind, da die Bandenpositionen  $\tilde{\nu}_1$  von „freiem“ Pyridin ( $\tilde{\nu}_1 = 995.4 \text{ cm}^{-1}$  für  $x(\text{Py})=0.05$ ) und  $\tilde{\nu}_{1'}$  für große Molenbrüche von Pyridin ( $\tilde{\nu}_{1'} = 995.1 \text{ cm}^{-1}$  für  $x(\text{Py})=0.96$ , vergleiche Tab. 5) sehr ähnlich sind.

Ein Vergleich mit den simulierten Schwingungsspektren der einzelnen isolierten Komplexe (Abb. 16) zeigt, daß für die Bande der Ringatmungsschwingung ( $\tilde{\nu}_1 \rightarrow \tilde{\nu}_{1'}$ ) die durch

Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen bedingte Wellenzahlverschiebung genau mit dem übereinstimmt, was man in den experimentellen Raman-Spektren der Mischungen (Abb. 17) beobachtet. Die systematische Verschiebung von  $\tilde{\nu}_{12}$  wird in den simulierten Spektren jedoch nicht reproduziert. Dies wird der Tatsache zugeschrieben, daß im Rahmen des verwendeten einfachen Modells nur isolierte Spezies anstelle eines ganzen Wasserstoffbrücken-gebundenen Netzwerkes berücksichtigt wurden. Letzteres würde verschiedene Wasserstoffbrücken-gebundene Spezies in Nachbarschaft zueinander (z. B.  $\text{Py}_2\text{W}_3 = \text{PyW} + \text{PyW}_2$ ) berücksichtigen, um einem auftretenden Nachbarschaftseffekt Rechnung zu tragen. Die komplette Simulation eines solchen ganzen Netzwerkes ist jedoch nicht zentraler Untersuchungsgegenstand dieses Kapitels.

### 4.5 Analyse von Konzentrationsprofilen

Das in Abb. 18 dargestellte Konzentrationsprofil für das System Pyridin-Wasser wurde von Zoidis *et al.*<sup>(161)</sup> übernommen. Im Rahmen des von ihnen präsentierten Modells werden dynamische chemische Gleichgewichte zwischen „freiem“ Py,  $\text{Py}_2\text{W}$ ,  $\text{PyW}$  und  $\text{PyW}_2$ , als auch zwischen Wassermolekülen untereinander (Wasser-Dimere bzw. -Trimere) angenommen. Die Konzentrationsprofile der einzelnen Spezies werden dabei aus den Lösungen der erhaltenen kinetischen Ratengleichungen erhalten. Eine grundlegende Annahme der folgenden Ausführungen besteht darin, daß die Bande bei  $\tilde{\nu}_1 \approx 990 \text{ cm}^{-1}$  nur mit „freiem“ Pyridin und die neue breite Bande bei  $\tilde{\nu}_{1'} \approx 995 - 1002 \text{ cm}^{-1}$  mit dem Wasserstoffbrücken-gebundenen homogenen Netzwerk assoziiert ist. Weiterhin wird angenommen, daß der Wellenzahlwert im Intervall  $\tilde{\nu}_{1'} \approx 995 - 1002 \text{ cm}^{-1}$  eine Gesamtverschiebung reflektiert, die durch das jeweilige Mischungsverhältnis im homogenen Netzwerk bedingt ist. Ausgehend von den betreffenden integrierten Raman-Intensitäten, d. h. den Bandenflächen  $A_1$  und  $A_{1'}$ , kann die relative Konzentration von „freiem“ Pyridin über das Verhältnis  $A_1/(A_1+A_{1'})$  bestimmt werden. Es muß betont werden, daß es sich bei beiden Moden ( $\nu_1$  und  $\nu_{1'}$ ) jeweils um eine Ringatmungsschwingung handelt, und man somit, auch wenn man sie in unterschiedlichen Umgebungen betrachtet, von einem sehr ähnlichen absoluten Raman-Streuquerschnitt ausgehen kann. Diese Größe ist proportional zur vierten Potenz der Frequenz des den Raman-Prozess anregenden Lichts und zum Betragsquadrat der Polarisierbarkeit des Moleküls.<sup>(117)</sup> Der Raman-Streuquerschnitt ist das Kriterium, welches ganz entscheidend die Intensität einer Raman-Bande determiniert. Erst unter der Annahme eines gleichen Streuquerschnitts kann man aus den integrierten Raman-Intensitäten (bei gleicher Laser-Leistung) auf das Verhältnis der jeweiligen Spezies-Konzentrationen schließen. Wie in Abb. 18 gezeigt, weichen die aus den präsentierten experimentellen Daten erhaltenen relativen Konzentrationen von „freiem“ Pyridin



(hohle Kreise) nur leicht von dem Profil (durchgezogene Linie) ab, welches von Zoidis *et al.*<sup>(161)</sup> über kinetische Modellrechnungen ermittelt wurde. Anhand dieser experimentell ermittelten relativen Konzentrationen von „freiem“ Pyridin  $[x(\text{Py})]$  kann die Summe der Konzentrationen aller Wasserstoffbrücken-gebundenen Spezies in der Mischung leicht zu  $[1-x(\text{Py})]$  berechnet werden. Die im Bereich von  $\approx 995$  bis  $1002 \text{ cm}^{-1}$  auftretende Bande  $\nu_{1'}$  stellt eine Markerbande dar, welche den Einfluß des Wasser auf die betrachtete Pyridin-Ringatmungsschwingung widerspiegelt. Bei den Berechnungen wurden lediglich ganzzahlige stöchiometrische Verhältnisse von Pyridin zu Wasser (2:1, 1:1, 1:2, 1:3) angenommen. Experimentell findet man dagegen, wie in Unterkapitel 4.3 ausgeführt, ein homogenes Netzwerk vor, in dem man nicht zwischen den einzelnen Spezies diskriminieren kann. Somit läßt sich das experimentell beobachtbare Linienprofil der Bande von

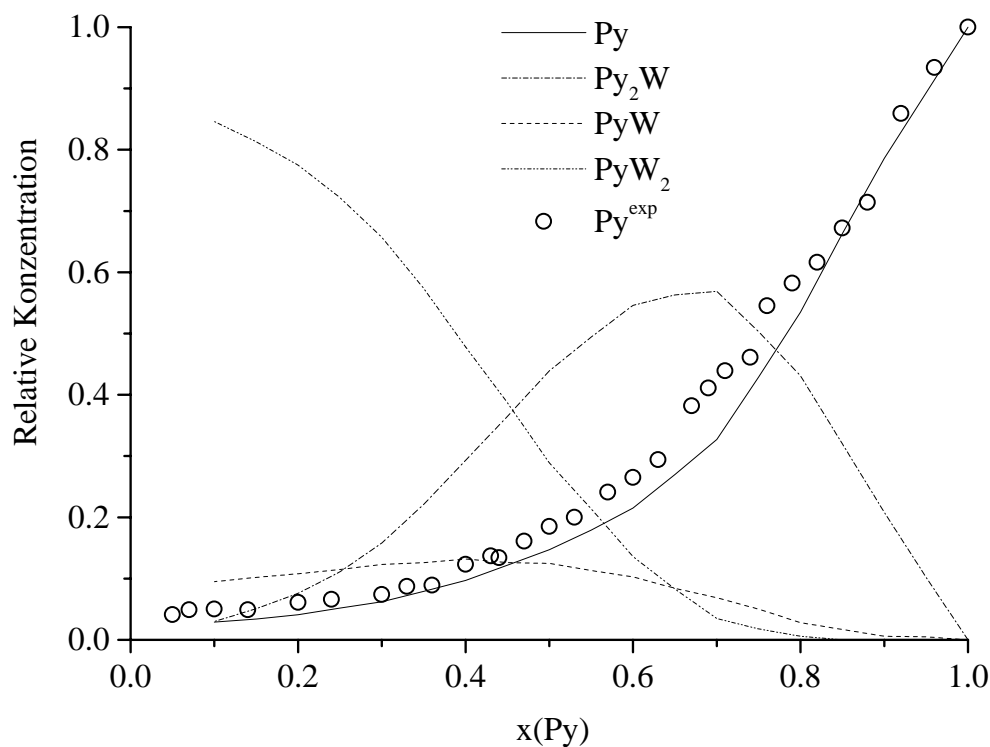


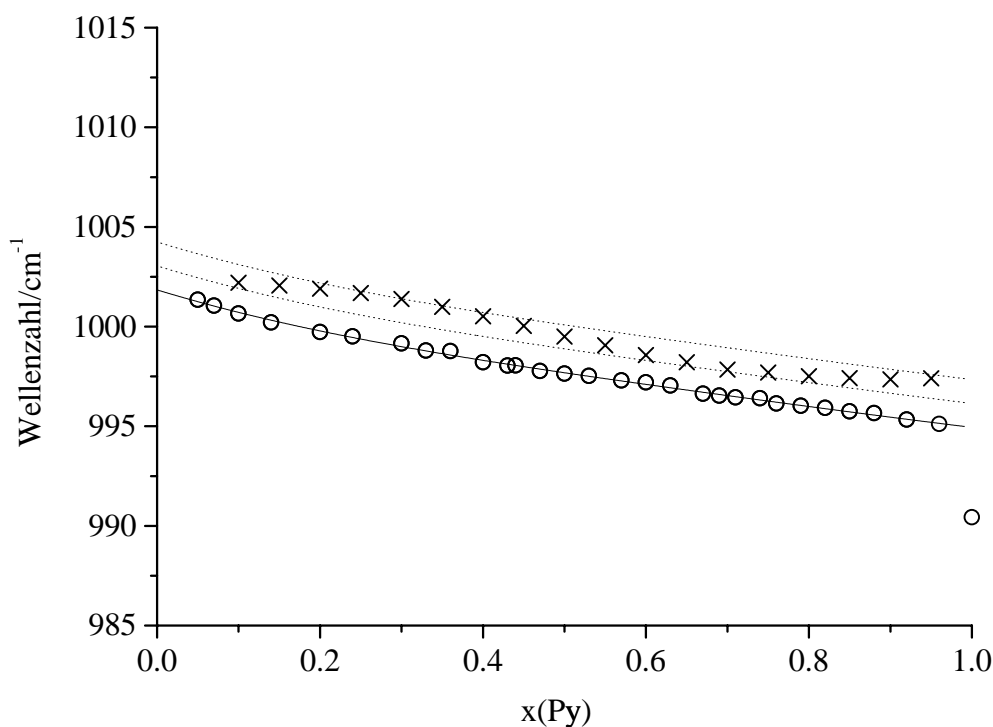
Abb. 18: Die als Funktion des Molenbruches von Pyridin dargestellten relativen Konzentrationen von „freiem“ Pyridin (hohle Kreise) wurden über das Verhältnis der integrierten Raman-Intensitäten  $A_1/(A_1 + A_{1'})$  berechnet, wobei  $A_1$  und  $A_{1'}$  die Flächen der Banden  $\tilde{\nu}_1$  bei  $\approx 990 \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu}_{1'}$  bei  $\approx 995\text{-}1002 \text{ cm}^{-1}$  darstellen. Die ebenfalls dargestellten und aus kinetischen Modellrechnungen erhaltenen Konzentrationsprofile der Spezies Py,  $\text{Py}_2\text{W}$ ,  $\text{PyW}$  und  $\text{PyW}_2$  wurden aus der Literatur<sup>(161)</sup> übernommen.

Wasserstoffbrücken-gebundenem Pyridin nicht durch eine Superposition der Bandenprofile isolierter Spezies mit ihren verschiedenen zentralen Wellenzahlpositionen darstellen. Dies würde implizieren, daß die isolierten Spezies in den Mischungen identifizierbar sind und auch nur eben diese Wasserstoffbrücken-gebundenen Komplexe mit ganzzahligen stöchiometrischen Verhältnissen in der Mischung existieren. Mathematisch kann man zwischen den Werten 2:1, 1:1 und 1:2 durch eine Linearkombination interpolieren. Da nur das Wasserstoffbrücken-gebundene homogene Netzwerk zu der neuen breiten Bande bei  $\tilde{\nu}_{1'} \approx 995 - 1002 \text{ cm}^{-1}$  beiträgt, wurden ihre Molenbrüche  $x(i)$  aus Abb. 18 auf die Summe aller Komplexe (und nur dieser) normiert ( $[x(i) \rightarrow x'(i)]$ ), so daß  $x'(\text{Py}_2\text{W}) + x'(\text{PyW}) + x'(\text{PyW}_2) = 1$  gilt. Mathematisch kann man diese normierten relativen Konzentrationen als Komponenten eines Vektors auffassen, der nur dimensionslose Größen enthält. Die darin vorkommenden Zahlenwerte verändern sich in Abhängigkeit vom Molenbruches  $x(\text{Py})$ , wie in Abb. 18 gezeigt. Die in Tab. 3 aufgeführten skalierten Wellenzahlwerte für die isolierten Komplexe  $\text{Py}_2\text{W}$ ,  $\text{PyW}$  und  $\text{PyW}_2$  kann man als Komponenten eines zweiten Vektors mit konstanten Wellenzahlenwerten auffassen. Die Gesamtverschiebung bzw. -wellenzahlposition für die Ringatmungsschwingung von Wasserstoffbrücken-gebundenem Pyridin im homogenen Netzwerk kann dann in Form des folgenden Skalarproduktes ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{ov}(\text{theo}) &= \begin{pmatrix} x'(\text{Py}_2\text{W}) \\ x'(\text{PyW}) \\ x'(\text{PyW}_2) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 997.3 \text{ cm}^{-1} \\ 1000.2 \text{ cm}^{-1} \\ 1002.6 \text{ cm}^{-1} \end{pmatrix} \\ &= [x'(\text{Py}_2\text{W}) \cdot 997.3 + x'(\text{PyW}) \cdot 1000.2 \\ &\quad + x'(\text{PyW}_2) \cdot 1002.6] \text{ cm}^{-1}. \end{aligned} \quad (92)$$

Dieser Ansatz erklärt insbesondere die instantane Verschiebung von  $\tilde{\nu}_1$  bei  $\approx 990 \text{ cm}^{-1}$  für „freies“ Py hin zu  $\tilde{\nu}_{1'} \approx 995 \text{ cm}^{-1}$  für  $x \geq 0$ . Sobald die erste geringe Menge an Wasser hinzugefügt wird, tritt die neue Bande bei  $\tilde{\nu}_{1'} \approx 995 \text{ cm}^{-1}$  auf. Dies ist ein deutliches Indiz für die Bildung des  $\text{Py}_2\text{W}$ -Komplex. Die Leistungsfähigkeit dieses Modells kann man anhand der in Abb. 19 dargestellten Kurven abschätzen. Durch die Kurve der in Abb. 19 gezeigten experimentellen Werte (hohle Kreise) wurde ein Polynom vierten Grades gelegt. Die aus Gl. (92) abgeleiteten theoretischen Werte (Kreuze) liegen innerhalb der beiden Graphen, die demselben, nur um 1.2 bzw.  $2.4 \text{ cm}^{-1}$  vertikal verschobenen Polynom, entsprechen. Somit ist klar, daß die ermittelten Wellenzahlpositionen  $\tilde{\nu}_{ov}$  generell größer sind als die experimentell gefundenen Wellenzahlwerte  $\tilde{\nu}_{1'}$ . Dieses resultiert daher, daß schon die in den DFT-Rechnungen erhaltenen Wellenzahlwerte der einzelnen Komplexe überschätzt werden, so daß sich dies auch in der betreffenden Linearkombination äußert. Ein direkter Vergleich zwischen experimentellen und theoretischen Werten,

um diesen Fehler abzuschätzen, ist nur für sehr geringe Molenbrüche von Wasser möglich [ $x(W) = 0.04$ ]. In diesem Konzentrationsbereich kann das Vorliegen von nur einer einzigen Wasserstoffbrücken-gebundenen Spezies ( $Py_2W$ ) angenommen werden (vergleiche Abb. 18). Für  $x(W) = 0.04$  erscheint die neue Bande bei  $\tilde{\nu}_{1'} = 995.1$  (vergleiche Tab. 5). Anhand des in Abb. 18 gezeigten Konzentrationsprofils kann man sicher annehmen, daß der  $Py_2W$ -Komplex der wohl einzige Komplex ist, der in hinreichend großer Konzentration (im Sinne seines normierten Molenbruches  $x'(Py_2W)$ ) im Vergleich zu  $PyW$  und  $PyW_2$  vorliegt. Der skalierte harmonische Wellenzahlwert  $\tilde{\nu}_{1'} = 997.3 \text{ cm}^{-1}$  (Tab. 3) ist  $2.2 \text{ cm}^{-1}$  größer als der experimentelle Wert von  $997.3 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Differenz liegt innerhalb des in Abb. 19 eingezeichneten Abweichungsintervalls.<sup>(153)</sup>



**Abb. 19:** Der experimentelle Wellenzahlwert der Mode  $\nu_{1'}$  von Wasserstoffbrücken-gebundenem Pyridin ist als Funktion des Molenbruches  $x(Py)$  von Pyridin (hohle Kreise) aufgetragen. Die anhand der Linearkombination (siehe Gl. (92)) erhaltenen theoretischen Werte sind als Kreuze dargestellt. Durch die experimentellen Werte wurde eine Polynom 4. Grades (durchgezogene Linie) gelegt. Die beiden gestrichelten Linien sind um  $1.2$  bzw.  $2.4 \text{ cm}^{-1}$  vertikal verschobene Graphen desselben Polynoms und stellen eine untere und obere Grenze für die theoretischen Werte dar.

#### 4.6 Konzentrationsabhängigkeit der Raman-Linienbreiten

Den Schwerpunkt der vorhergehenden Unterkapitel bildete die Erklärung der beobachteten Wellenzahlverschiebungen in den experimentellen Raman-Spektren mit Hilfe der aus DFT-Rechnungen erhaltenen simulierten Spektren bzw. die Überprüfung von aus kinetischen Modellrechnungen erhaltenen Konzentrationsprofilen. Die folgende Diskussion der Linienbreitenvariation, d. h. die Veränderung der Linienbreite als Funktion der Konzentration, erfolgt in einer qualitativen Art und Weise. Die Daten der Linienbreiten für die Moden  $\nu_1$ ,  $\nu_{1'}$  und  $\nu_{12}$  für die isotropen Anteile der linearen Raman-Spektren (siehe Abb. 17) sind in Tab. 6 dargestellt.<sup>(153)</sup> In Abb. 20 ist der entsprechende Verlauf der Linien-

**Tab. 6:** Linienbreiten (*FWHM* in  $\text{cm}^{-1}$ ) der Ringmoden  $\nu_{12}$ ,  $\nu_{1'}$  (Wasserstoffbrückengebundenes  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) und  $\nu_1$  („freies“  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) als Funktion des Molenbruches  $x(\text{Py})$  von Pyridin.

Pyridin	Linienbreite $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$			Pyridin	Linienbreite $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$		
$x(\text{Py})$	$\nu_{12}$	$\nu_{1'}$	$\nu_1$	$x(\text{Py})$	$\nu_{12}$	$\nu_{1'}$	$\nu_1$
1.00	2.64	-	2.01	0.50	4.08	5.77	2.80
0.96	2.77	3.85	2.08	0.47	4.02	5.83	2.84
0.92	2.90	4.36	2.12	0.44	3.93	5.89	3.00
0.88	3.23	5.03	2.19	0.43	3.93	5.88	3.00
0.85	3.33	5.13	2.20	0.40	3.87	5.90	3.09
0.82	3.52	5.26	2.25	0.36	3.64	5.99	3.66
0.79	3.63	5.31	2.28	0.33	3.64	6.05	3.63
0.76	3.74	5.38	2.30	0.30	3.55	6.05	4.17
0.74	3.95	5.47	2.36	0.24	3.42	6.01	4.86
0.71	3.99	5.48	2.38	0.20	3.41	5.98	5.22
0.69	4.06	5.53	2.42	0.14	3.30	5.88	7.43
0.67	4.12	5.56	2.45	0.10	3.18	5.67	11.12
0.63	4.24	5.71	2.53	0.07	3.06	5.41	13.26
0.60	4.22	5.68	2.58	0.05	2.91	5.15	13.82
0.57	4.18	5.71	2.68	0.02	2.47	4.57	-
0.53	4.13	5.78	2.76				

breiten dargestellt. Ähnlich wie im Falle anderer binärer Mischungen, in denen Wasserstoffbrückenbindungen auftreten (wie z. B. 3-Chlorpyridin<sup>(168)</sup> und Chlorobenzol<sup>(169)</sup> mit Methanol als Protonendonator-Solvens), kann man auf das Wirken zweier verschiedener Mechanismen schließen, die eine Linien-Verbreiterung bzw. -Verjüngung bedingen. Der letztere Mechanismus scheint dabei dominanter aufzutreten. Für die Ringatmungsschwingung  $\nu_1$  von „freiem“ Pyridin kann man eine leichte Zunahme der Linienbreite  $(\Delta\tilde{\nu}_{1/2})_1$  bei einer Verdünnung bis zu  $x(W) \approx 0.4$  beobachten. Unterhalb dieser Konzentration kann man ein rapides Ansteigen der Linienbreite deutlich erkennen (siehe Abb. 20). Ein Vergleich mit dem in Abb. 18 gezeigten Konzentrationsprofil zeigt, daß in diesem Konzentrationsbereich die relative Konzentration von Pyridin-Molekülen weniger als 10 % beträgt. Diese Linienverbreiterung kann man auf Diffusion zurückführen, d. h. die Solvens-Moleküle (Wasser) diffundieren in das Referenz-System (Pyridin) hinein. Nach dem sogenannten *Jump Diffusion*-Modell<sup>(170)</sup> verursacht dies eine Linienverbreiterung. Bei hohen Verdünnungen von Pyridin ist die Anzahl der „freien“ Pyridin-Moleküle anscheinend so gering, daß jeder Pyridin-Oszillator Kollisionen durch alle anderen in der Mischung vorkommenden Spezi-

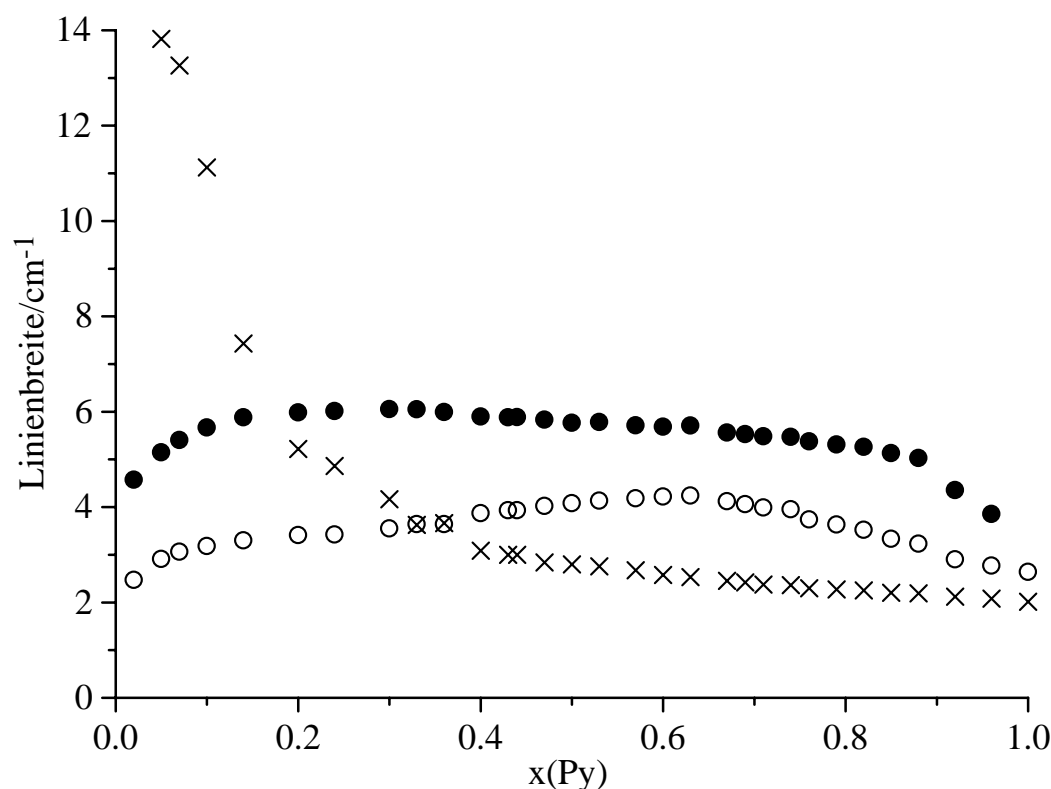


Abb. 20: Die Linienbreiten (*FWHM*) der Ringmoden  $\nu_1$  (Kreuze),  $\nu_{1'}$  (ausgefüllte Kreise) und  $\nu_{12}$  (hohle Kreise) sind als Funktion des Molenbruches  $x(\text{Py})$  von Pyridin aufgetragen.

es erfährt. Dies führt zu einem rapiden Ansteigen der Linienbreite unterhalb von  $x(\text{Py}) \approx 0.3$ . Im Vergleich zu  $\nu_1$  zeigt die andere Ringmode  $\nu_{12}$  ein komplett anderes Verhalten hinsichtlich der Linienbreiten-Veränderungen. Das Vorhandensein eines Maximums im Graphen der Auftragung  $(\Delta\tilde{\nu}_{1/2})_{12}$  versus  $x(\text{Py})$  ist charakteristisch für das Phänomen der Konzentrationsfluktuationen (*concentration fluctuations*). Die wahllosen Bewegungen der Moleküle des Referenzsystems (Pyridin) durch das gesamte Volumen der Mischung führen zu ausgeprägten Konzentrationsunterschieden in verschiedenen Mikro-Volumina, die eine Gauß-Verteilung um einen Mittelwert für  $x(\text{Py})$  aufweisen. Die Abweichung des zu beobachtenden Kurvenverlaufs von einer reinen Gauß-Verteilung ist vermutlich auf die Anwesenheit einer ganzen Anzahl verschiedener Spezies (im Gegensatz zu einem idealen binären System mit nur zwei Komponenten) zurückzuführen, die in komplexen chemischen Gleichgewichten koexistieren. Es ist zu bemerken, daß das Maximum der Kurve nahe bei dem Molenbruch  $x(\text{Py})$  liegt, für den der  $\text{Py}_2\text{W}$ -Komplex seine maximale relative Konzentration aufweist (vergleiche Abb. 18). Die Ringatmungsschwingung  $\nu_{1'}$  der Wasserstoffbrücken-gebundenen Pyridin-Moleküle zeigt einen ähnlichen Trend, wie er bereits für  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{CH}_3\text{OH})$ -Mischungen<sup>(158)</sup> beobachtet wurde. Allerdings beobachtet man in Abb. 20 ein breites Plateau zwischen  $x(\text{Py}) \approx 0.3 - 0.8$  anstelle eines Maximums bei  $x(\text{Py}) = 0.5$ . Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß im Intervall  $x(\text{Py}) \approx 0.3 - 0.8$  verschiedene Wasserstoffbrücken-gebundene Spezies durch komplexe Gleichgewichte sehr schnell ineinander umgewandelt werden, was nur zu einer sehr kleinen stetigen Zunahme der Linienbreite führt. Zusammengefaßt läßt sich sagen, daß die Linienbreiten-Variationen der betrachteten Pyridin-Ringmoden im  $(\text{Py} + \text{W})$ -System aufgrund des Vorhandenseins mehrerer Spezies in Mikrodomänen auf eine komplexe Schwingungsdynamik schließen lassen.<sup>(153)</sup>

#### 4.7 Analyse und Simulation der kohärenten Schwingungsdynamik

In Abb. 21 sind die isotropen Komponenten der linearen Raman-Spektren, die nach der in Unterkapitel 4.3 beschriebenen Methodik ermittelt wurden, für drei Molenbrüche von Pyridin gezeigt. Für diese drei Konzentrationen werden die in der Wellenzahl- und der Zeitdomäne erhaltenen Daten miteinander verglichen, um Hinweise auf den möglichen Dephasierungsmechanismus (homogen versus inhomogen) zu erhalten.<sup>(100)</sup> Die Spektren wurden für reines  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  mit zwei Voigt-Profilen und für die beiden Mischungen mit  $x(\text{Py})=0.60$  und  $0.20$  mit drei Voigt-Profilen angefitet, wie in Abb. 21 gezeigt. Sowohl die Daten der Bandenpositionen als auch der Linienbreiten werden für die Interpretation der gemessenen CARS-Transienten benötigt. Diese aus dem Anfiten der linearen Raman-Spektren in Abb. 21 erhaltenen Daten sind in Tab. 7 aufgeführt.<sup>(100)</sup>

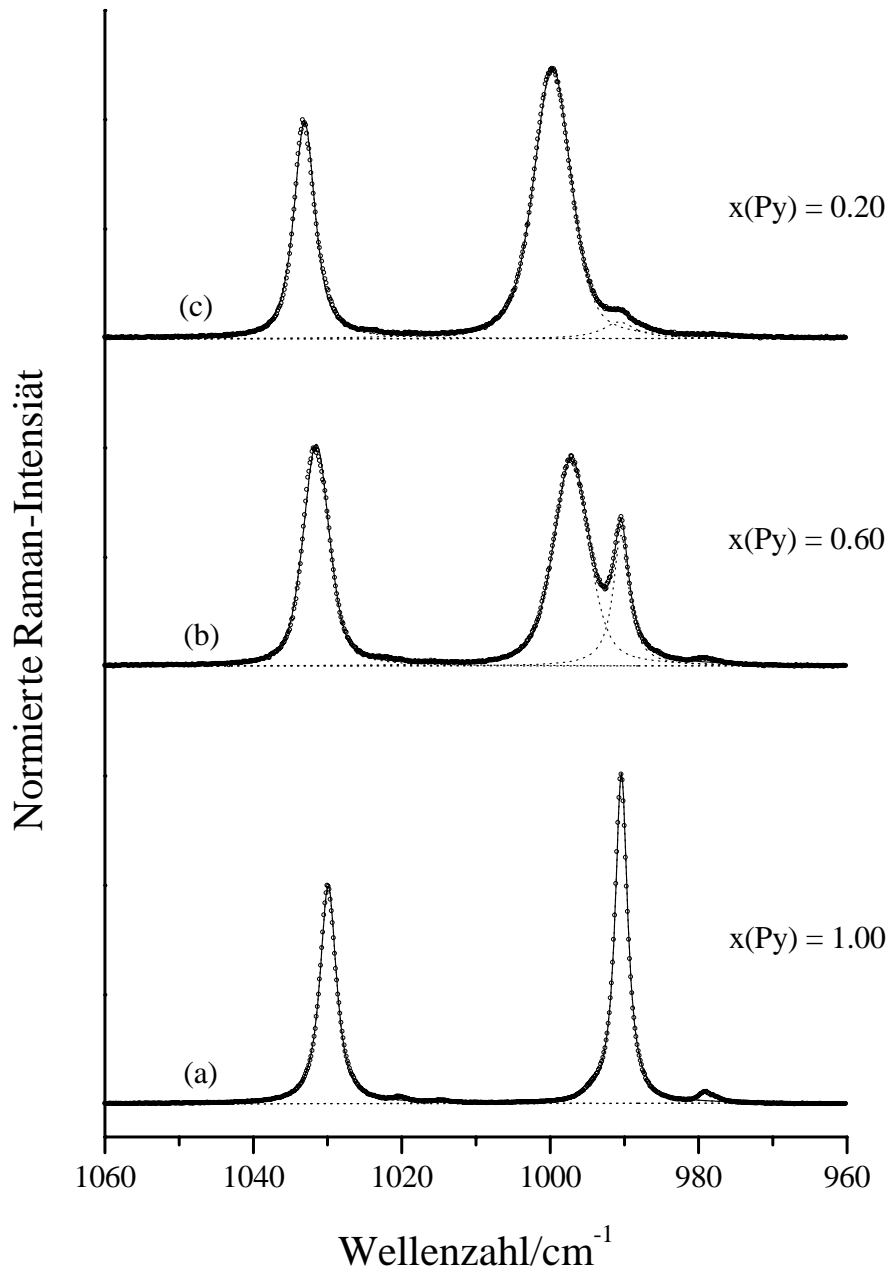


Abb. 21: Isotrope Komponenten ( $I_{\parallel} - 4/3 I_{\perp}$ ) der Raman-Spektren von (a) reinem  $C_5H_5N$ ,  $x(Py)=1.00$  und zwei ( $C_5H_5N + H_2O$ )-Mischungen: (b)  $x(Py)=0.60$  und (c)  $x(Py)=0.20$ , aufgenommen in der Wellenzahlregion  $960 - 1060 \text{ cm}^{-1}$ .

**Tab. 7:** Schwingungswellenzahlen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) und Linienbreiten ( $FWHM$  in  $\text{cm}^{-1}$ ) der Ringmode  $\nu_{12}$  ( $\tilde{\nu}_{12} \approx 1030 \text{ cm}^{-1}$ ) und der Ringatmungsschwingung  $\nu_{1'}$  bzw.  $\nu_1$  in Wasserstoffbrücken-gebundenem Pyridin ( $\tilde{\nu}_{1'} \approx 997 \text{ cm}^{-1}$ ) und reinem Pyridin ( $\tilde{\nu}_1 \approx 990 \text{ cm}^{-1}$ ) für verschiedene Molenbrüche  $x(\text{Py})$  von Pyridin. Die entsprechenden Dephasierungszeiten  $T_{2,i}(\text{hom})$  wurden mit Gl. (93) unter der Annahme einer homogenen Verbreiterung berechnet.

Ringmoden	Molenbruch von Pyridin		
	$x(\text{Py})=1.00$	$x(\text{Py})=0.60$	$x(\text{Py})=0.20$
$\tilde{\nu}_{12} / \text{cm}^{-1}$	1029.9	1031.5	1033.1
$(\Delta\tilde{\nu}_{1/2})_{12} / \text{cm}^{-1}$	2.6	4.2	3.4
$T_{2,12}(\text{hom}) / \text{fs}$	4084	2528	3123
$\tilde{\nu}_{1'} / \text{cm}^{-1}$	–	997.2	999.7
$(\Delta\tilde{\nu}_{1/2})_{1'} / \text{cm}^{-1}$	–	5.7	6.0
$T_{2,1'}(\text{hom}) / \text{fs}$	–	1863	1770
$\tilde{\nu}_1 / \text{cm}^{-1}$	990.4	990.5	990.7
$(\Delta\tilde{\nu}_{1/2})_1 / \text{cm}^{-1}$	2.0	2.6	5.2
$T_{2,1}(\text{hom}) / \text{fs}$	5209	4084	2042
$ \Delta\tilde{\nu}_{12,1'}  / \text{cm}^{-1}$	–	34.3	33.4
$ \Delta\tilde{\nu}_{12,1}  / \text{cm}^{-1}$	39.5	41.0	42.4
$ \Delta\tilde{\nu}_{1,1'}  / \text{cm}^{-1}$	–	6.7	9.0

Für ein homogen verbreitertes Schwingungsniveau sind die Linienbreite  $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$  der isotropen Streukomponente mit der betreffenden Dephasierungszeit  $T_2$  über folgende Beziehung miteinander verknüpft:

$$\Delta\tilde{\nu}_{1/2} = \frac{1}{\pi c T_2}. \quad (93)$$

Im Falle einer inhomogen verbreiterten Raman-Bande ist diese Beziehung nicht länger strikt gültig und man findet im allgemeinen eine größere Linienbreite:

$$\tilde{\nu}_{1/2} > \frac{1}{\pi c T_2}. \quad (94)$$

Hinweise auf den Mechanismus einer homogenen Linienverbreiterung gibt es, wenn beispielsweise das Profil der Raman-Bande einen hohen Lorentz-förmigen Charakter hat oder weil in der Mischung eine bestimmte Spezies überwiegend dominiert. Die Bestimmung der  $T_2$ -Zeit über ein fs-zeitaufgelöstes Experiment bietet die Möglichkeit zu überprüfen, ob Gl. (93) erfüllt ist oder nicht.



Die spektral aufgelösten transienten CARS-Signale von binären Mischungen aus ( $C_5H_5N + H_2O$ ) für drei Molenbrüche von Pyridin,  $x(Py)=1.00$ ,  $0.60$  und  $0.20$ , wurden aufgenommen. Abbildung 21 zeigt die dazugehörigen isotropen Komponenten der linearen Raman-Spektren. Die Daten, die in der Wellenzahl- und der Zeitdomäne für die mittlere Konzentration  $x(Py)=0.60$  erhalten wurden (siehe Abb. 22, 23 und Transient (b) in Abb. 24), werden ausführlich diskutiert. In Abb. 22 ist der CARS-Transient als Funktion der Verzögerungszeit  $\Delta T$  und der CARS-Wellenzahl dargestellt. Die zentrale Wellenzahlposition des CARS-Signals ist  $\approx 1010 \text{ cm}^{-1}$ . Das transiente CARS-Signal klingt innerhalb

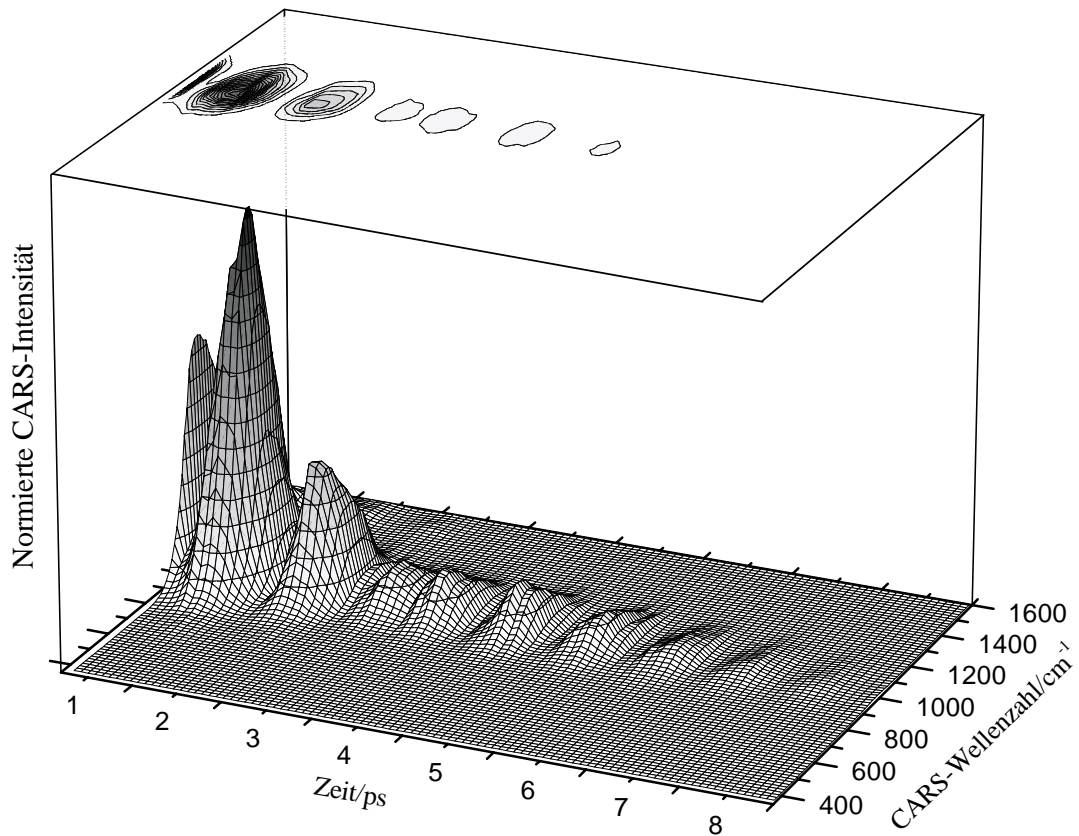
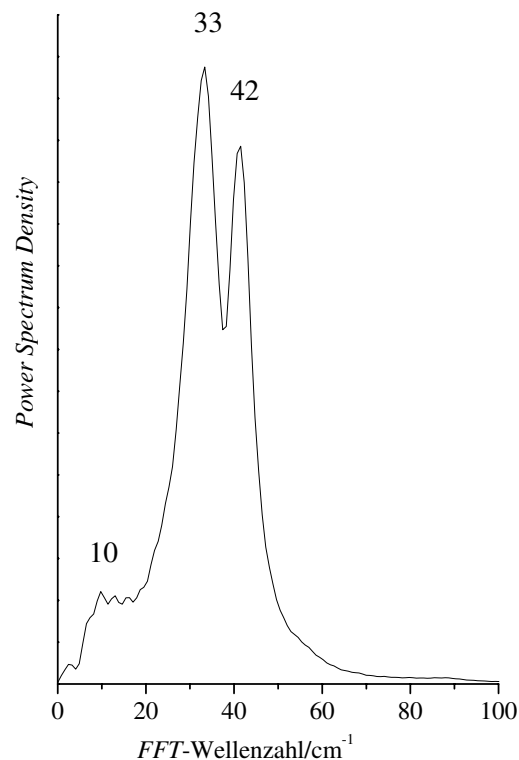


Abb. 22: Zweidimensional detektiertes fs-CARS-Signal für eine ( $C_5H_5N + H_2O$ )-Mischung mit  $x(Py)=0.60$  als Funktion der Verzögerungszeit  $\Delta T$  und der CARS-Wellenzahl  $\tilde{\nu}_{CARS}$ . Darüber ist eine entsprechende Konturzeichnung dargestellt. Es sind nur Meßwerte für Verzögerungszeiten größer 300 fs dargestellt. Das transiente Signal klingt nach ca. 8 ps ab und ist in der Zeitdomäne stark moduliert.

von ca. 8 ps ab und ist in der Zeitdomäne stark moduliert. Das oszillatorische Muster, welches eine schnell und eine langsam abklingende Komponente enthält, lässt sich einfach anhand des dazugehörigen *Power Spectrum Density*-Spektrums verstehen. Dieses erhält man nach Anwendung einer schnellen Fourier-Transformation (*FFT*) auf den rein oszillatorischen Anteil. Letzteren erhält man, indem man einen monoexponentiellen Abfall an den CARS-Transienten für eine bestimmte spektrale Position (z. B.  $\tilde{\nu}_{CARS} = 999 \text{ cm}^{-1}$  für  $x(\text{Py})=0.60$ , vergleiche Abb. 24 (b)) anfittet und ihn von eben diesem subtrahiert. Das entsprechende erhaltene *Power Spectrum Density*-Spektrum ist in Abb. 23 gezeigt. Die *FFT*-Wellenzahlwerte von  $\approx 10$ ,  $\approx 33$  und  $\approx 42 \text{ cm}^{-1}$  entsprechen drei Wellenzahldifferen-



**Abb. 23:** *Power Spectrum Density (PSD)*-Spektrum des transienten CARS-Signals für  $x(\text{Py})=0.60$ . Dieses erhält man nach einer schnellen Fourier-Transformation (*FFT*) des transienten CARS-Signals (b) in Abb. 24. Der Wellenzahlwert auf der *FFT*-Achse spiegelt die Quantenschwebungen zwischen den drei kohärent angeregten Ringmoden von „freiem“ und Wasserstoffbrücken-gebundenem Pyridin wider.

zen jeweils eines Paares von Pyridin-Ringmoden. Es sind dies die drei kohärent angeregten Schwingungsmoden, die im linearen Raman-Spektrum bei 990.5, 997.2 und 1031.5  $\text{cm}^{-1}$  auftreten (siehe Tab. 5 aus Unterkapitel 4.3 und Tab. 7). Die Dynamik der Quantenschwebungen<sup>(87)</sup> (*quantum beating*), welche durch die angeregte Schwingungskohärenz erzeugt werden, kann man gut im Bild der Wellenzahl-Domäne veranschaulichen. Die bei  $\approx 33$  und  $\approx 42 \text{ cm}^{-1}$  auf der *FFT*-Achse lokalisierten Banden entsprechen der Quantenschwebung der Ringmode  $\tilde{\nu}_{12}$  (1031.5  $\text{cm}^{-1}$ ) und der Ringatmungsschwingung  $\tilde{\nu}_1$  (990.5  $\text{cm}^{-1}$ ) von reinem Pyridin bzw. Wasserstoffbrücken-gebundenem Pyridin ( $\tilde{\nu}_{1'} = 997.2 \text{ cm}^{-1}$ ). Sogar die sehr kleine Schwebung auf der Terahertz-Skala ( $\approx 10 \text{ cm}^{-1}$  oder 1.88 THz) zwischen  $\tilde{\nu}_1$  und  $\tilde{\nu}_{1'}$  kann aufgelöst werden.<sup>(100)</sup> Die *FFT*-Spektren der für  $x(\text{Py})=1.00$  und 0.20 erhaltenen Transienten sind nicht gezeigt, da sie keine Besonderheiten aufweisen und zudem Quantenschwebungen nicht das zentrale Thema dieses Unterkapitels sind.

In Abb. 24 sind die bei allen drei Konzentrationen erhaltenen CARS-Transienten für eine bestimmte Wellenzahlposition dargestellt: für  $x(\text{Py})=1.00$  bei 999  $\text{cm}^{-1}$ : Transient (a); für  $x(\text{Py})=0.60$  bei 999  $\text{cm}^{-1}$ : Transient (b); für  $x(\text{Py})=0.20$  bei 1033  $\text{cm}^{-1}$ : Transient (c).<sup>(100)</sup> Um die kohärente Schwingungsdynamik zu untersuchen, wurden die normierten Transienten über eine Ausgleichsrechnung bzw. Fitprozedur (Methode der kleinsten Fehlerquadrate: *least mean square fit*) an das in Unterkapitel 2.3.2 (Gl. 83) präsentierte Modell für drei beteiligte Schwingungsmoden simuliert (Durchgezogene Linien in Abb. 24). In Tab. 8 sind die im Rahmen dieser Fitprozedur erhaltenen Amplituden  $Q_i$ , die einzelnen Dephasierungszeiten  $T_{2,i}$  und die drei (bzw. zwei) Schwebungskreisfrequenzen  $2\pi c\Delta\tilde{\nu}_{ij} = \Delta\omega_{ij}$ , jede zwischen zwei Moden  $\nu_i$  und  $\nu_j$ , aufgeführt.<sup>(100)</sup> Der über die betreffenden Wellenzahldifferenzen  $\tilde{\nu}_{ij}$  zwischen zwei Moden  $\nu_i$  und  $\nu_j$  (siehe Tab. 7) berechnete Satz von Schwebungskreisfrequenzen  $\Delta\omega_{ij}$  wurde während der Fit-Prozedur konstant gehalten. Dazu wurde vorher überprüft, daß eine kleine Variation dieses Parameter-Satzes keinen Einfluß auf das simulierte transiente Signal bewirkt. Der Satz an Phasenfaktoren  $\Delta\varphi_{ij}$  wurde zuerst optimiert. Um gute Startwerte (*initial guesses*) für die Amplituden  $Q_i$  zu erhalten, wurde ihr Intensitätsverhältnis anhand der entsprechenden integrierten Raman-Intensitäten, d. h. der Bandenflächen in Abb. 21 (nicht in Tab. 7), ermittelt. Hierbei handelt es sich lediglich um eine Abschätzung, um sinnvolle Anfangswerte zu erhalten. Generell betrachtet sind Intensitäten aus linearen Raman-Spekren und CARS-Spektren nicht direkt vergleichbar. Da die Wellenzahldifferenzen aller Paare von Schwingungsmoden im Vergleich zur Linienbreite (*FWHM*) des gesamten CARS-Signals gering sind ( $< 43 \text{ cm}^{-1}$ , siehe Tab. 7), wurde der Einfluß des Laserprofils, d. h. die unterschiedlichen CARS-Intensitäten an verschiedenen spektralen Positionen, vernachlässigt. Die einzelnen Dephasierungszeiten stellen den Satz von Parametern dar, der zuletzt angefitet wurde.

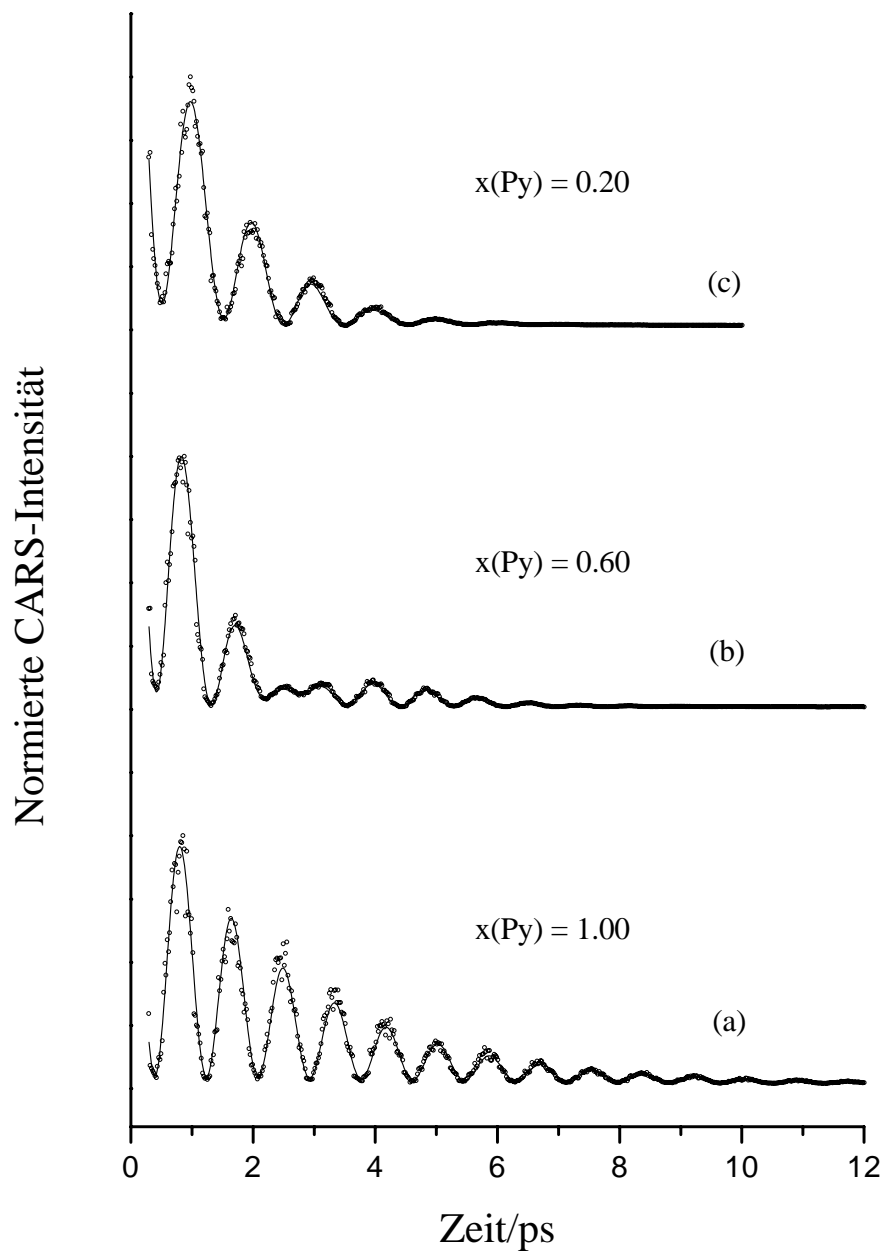


Abb. 24: Transiente CARS-Signale (hohle Kreise) und die dazugehörigen Ausgleichskurven (durchgezogene Linien) für drei ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ )-Mischungen bei verschiedenen spektralen Positionen  $\tilde{\nu}_{\text{CARS}}$ :  
(a)  $x(\text{Py})=1.00$  bei  $999 \text{ cm}^{-1}$ , (b)  $x(\text{Py})=0.60$  bei  $999 \text{ cm}^{-1}$  und  
(c)  $x(\text{Py})=0.20$  bei  $1033 \text{ cm}^{-1}$ .

**Tab. 8:** Amplituden  $Q_i$  (in willkürlichen Einheiten), individuelle Dephasierungszeiten  $T_{2,i}$  (in fs) und Schwebungskreisfrequenzen  $\Delta\omega_{ij} = 2\pi c\Delta\tilde{\nu}_{ij}$  (in THz) aus den Ausgleichskurven an in Abb. 24 dargestellten Transienten. Die eingesetzten Anfangswerte für die Zeiten  $T_{2,i (hom)}$  sind diejenigen in Tab. 7. Die Bedeutung des Verhältnisses  $Q_i/Q_j$  ist im Text erläutert.

Fit-Parameter	Molenbruch von Pyridin		
	x(Py)=1.00	x(Py)=0.60	x(Py)=0.20
$Q_{12}$ /willk. Einh.	0.488	0.562	0.508
$T_{2,12}$ / fs	$4025 \pm 143$	$3126 \pm 90$	$3204 \pm 154$
$T_{2,12 (hom)}$ / fs	4084	2528	3123
$Q_{1'}$ /willk. Einh.	–	0.589	1.035
$T_{2,1'}$ / fs	–	$2004 \pm 52$	$1777 \pm 45$
$T_{2,1' (hom)}$ / fs	–	1863	1770
$Q_1$ /willk. Einh.	0.662	0.281	0.076
$T_{2,1}$ / fs	$5286 \pm 121$	$4264 \pm 210$	$2198 \pm 442$
$T_{2,1 (hom)}$ / fs	5309	4084	2042
$2\pi c\Delta\tilde{\nu}_{12,1'}$ / THz	—	6.47	6.29
$2\pi c\Delta\tilde{\nu}_{12,1}$ / THz	7.44	7.73	7.98
$2\pi c\Delta\tilde{\nu}_{1,1'}$ / THz	—	1.27	1.69
$Q_{12}/Q_1$ ( $\tilde{\nu}_{CARS}/\text{cm}^{-1}$ )	1.32 (999)		
$Q_{12}/Q_1$ ( $\tilde{\nu}_{CARS}/\text{cm}^{-1}$ )	1.36 (1033)		
$Q_{12}/Q_{1'}$ ( $\tilde{\nu}_{CARS}/\text{cm}^{-1}$ )		0.73 (949)	0.32 (949)
$Q_{12}/Q_{1'}$ ( $\tilde{\nu}_{CARS}/\text{cm}^{-1}$ )		0.95 (999)	0.45 (999)
$Q_{12}/Q_{1'}$ ( $\tilde{\nu}_{CARS}/\text{cm}^{-1}$ )		1.14 (1033)	0.49 (1033)

Die Anfangswerte  $T_{2,i (hom)}$  in Tab. 8 wurden aus Tab. 7 übernommen. Bis auf einen einzigen für  $x(\text{Py})=0.20$  erhaltenen Wert konnten alle Dephasierungszeiten  $T_{2,i}$  mit hoher Präzision (relative Fehler  $< 5\%$ ) bestimmt werden.<sup>(100)</sup>

Für reines Pyridin,  $x(\text{Py})=1.00$  (Transient (a) in Abb. 24), stimmen die aus der Analyse der Transienten erhaltenen Dephasierungszeiten  $T_{2,12}$  und  $T_{2,1}$  sehr gut mit den Werten  $T_{2,12 (hom)}$  und  $T_{2,1 (hom)}$  überein, die aus den isotropen Raman-Daten berechnet wurden. Letztere Werte wurden unter der Annahme einer homogenen Verbreiterung (vergleiche mit den Werten in Tab. 7 und 8) erhalten. Generell ist der Beitrag einer Mode  $\nu_i$  im Sinne ihrer Amplitude  $Q_i$  gerade an ihrer spektralen Position  $\tilde{\nu}_i$  am größten. Beispielsweise nimmt

das Verhältnis  $Q_{12}/Q_1$  (siehe Tab. 8) an der Stelle  $\tilde{\nu}_{CARS} = 1033 \text{ cm}^{-1}$  einen größeren Wert an als bei  $999 \text{ cm}^{-1}$ . Dies bestätigt, daß der entsprechende Satz an Fit-Parametern tatsächlich mit der Mode  $\nu_{12}$  bei  $\tilde{\nu}_{12} \approx 1030 \text{ cm}^{-1}$  assoziiert ist. In analoger Weise wurde die Modenzuordnung auch für die bei den anderen Molenbrüchen,  $x(\text{Py}) = 0.60$  und  $0.20$ , erhaltenen Transienten abgesichert. Hierbei wurde das Verhältnis  $Q_{12}/Q_{1'}$  ermittelt, da der Beitrag von  $Q_1$  zu gering wird und damit mit einem zu großen Fehler behaftet ist. Dies wurde für die Transienten an drei verschiedenen spektralen Positionen ( $\tilde{\nu}_{CARS} = 949, 999$  und  $1033 \text{ cm}^{-1}$ ) durchgeführt. Der größte Zahlenwert für  $Q_{12}/Q_{1'}$  wird jeweils bei  $1033 \text{ cm}^{-1}$  erhalten, so daß sich folglich der zu  $Q_{12}$  gehörende Parametersatz tatsächlich auf die Mode  $\nu_{12}$  bezieht. In der Wellenzahl domäne stehen die beiden anderen Moden  $\nu_{1'}$  und  $\nu_1$  über die entsprechenden Differenzen der Wellenzahlwerte  $\Delta\tilde{\nu}_{ij}$  in direkter Beziehung zu  $\nu_{12}$  als auch zueinander. Daher ist die Zuordnung aller drei Moden eindeutig. An sich sollte anhand der bekannten Linienbreiten der einzelnen Banden in den isotropen Komponenten der linearen Raman-Spektren die Zuordnung der erhaltenen Dephasierungszeiten in den CARS-Transienten zu den entsprechenden Moden bzw. Banden offensichtlich sein. Die über die CCD-Breibanddetektion erhaltenen zweidimensionalen fs-CARS-Transienten bieten hier jedoch die Möglichkeit, diese Zuordnung über die Amplitudenbeiträge der Moden an verschiedenen spektralen Positionen zu überprüfen. Dies erlangt insbesondere dann an Bedeutung, wenn die Modenzuordnung nicht von vorneherein über entsprechende lineare Raman-Spektren oder wellenzahlaufgelöste CARS-Spektren bereits bekannt ist.

In Transient (b) in Abb. 24 ist die über eine Ausgleichsrechnung erhaltene Kurve für  $x(\text{Py})=0.60$  gezeigt, die unter der Bedingung  $T_{2,1} > T_{2,12} > T_{2,1'}$  entsprechend  $(\Delta\tilde{\nu}_{1/2})_1 < (\Delta\tilde{\nu}_{1/2})_{12} < (\Delta\tilde{\nu}_{1/2})_{1'}$  (vergleiche Tab. 7) erhalten wurde. In der Wellenzahl domäne (vergleiche Abbn. 17 und 20 sowie Tab. 6 in Unterkapitel 4.6) zeigt die Ringatmungsschwingung  $\nu_{1'}$  der Wasserstoffbrücken-gebundenen Py-W-Komplexe bis zu einem Molenbruch von Pyridin von ca. 0.4 eine schwache kontinuierliche Linienverbreiterung und danach eine drastische Zunahme der Linienbreite mit steigender Wasserkonzentration. Im Gegensatz dazu zeigt die Ringmode bei  $\tilde{\nu}_{12} \approx 1030 \text{ cm}^{-1}$  im ganzen Konzentrationsbereich eine beinahe Gauss-förmige Variation der Linienbreite (Verbreiterung gefolgt von Verjüngung). Wie in Unterkapitel 4.6 bereits diskutiert, deutet dies auf das Phänomen der Konzentrationsfluktuationen hin, das eine dominante Rolle bei der Dephasierung von  $\nu_{12}$  spielt. Für diese Mode ist die Abweichung des ermittelten  $T_{2,12}$ -Wertes von dem hypothetischen  $T_{2,12(hom)}$ -Wert, der unter der Annahme einer homogenen Verbreiterung und Benutzung von Gl. (93) erhalten wurde, besonders groß.

Für  $x(\text{Py})=0.20$  stimmen, ähnlich wie für  $x(\text{Py})=1.00$ , alle aus der Ausgleichsrechnung ermittelten Dephasierungszeiten sehr gut mit den aus den isotropen Raman-Daten un-

ter der Annahme homogener Verbreiterung berechneten  $T_{2,1'} (hom)$ -Werten überein. Jeder Versuch, den Beitrag der Mode  $\nu_1$  aufgrund ihrer sehr geringen Intensität (vergleiche Spektrum (c) in Abb. 21) zu vernachlässigen, und das Abklingverhalten nur durch die Schwebung zwischen den Moden  $\nu_{1'}$  und  $\nu_{12}$  zu beschreiben, schlug fehl. Diese Fit-Prozeduren führten zu zwei sehr ähnlichen Dephasierungszeiten  $T_{2,1}$  und  $T_{2,12}$  ( $\approx 2500 - 2600$  fs), die sich nicht mit der physikalisch relevanten Bedingung  $T_{2,1} \gg T_{2,12}$  (siehe Tab. 7) entsprechend  $(\Delta\tilde{\nu}_{1/2})_1 \ll (\Delta\tilde{\nu}_{1/2})_{12}$  (siehe Tab. 7) vereinbaren lassen. Aufgrund des sehr geringen Beitrages von  $\nu_1$  in Form ihrer Amplitude  $Q_1$  ( $< 0.1$ ) ist der Fehler der über die Fitprozedur ermittelte Dephasierungszeit  $T_{2,1}$  sehr groß (Tab. 8). Bei diesem Molenbruch dominieren Spezies wie  $PyW_n$  ( $n > 1$ , vergleiche mit dem Konzentrationsprofil in Abb. 18 in Unterkapitel 4.5). Ähnlich wie im Falle von reinem Pyridin ( $x(Py)=1.00$ ) haben die Pyridin-Oszillatoren eine Umgebung, die vorwiegend von einer Speziessorte und damit bestimmter Wechselwirkungen, in diesem Fall der dominanten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wasser-Molekülen in den  $PyW_n$ -Spezies, dominiert wird. Die führt vermutlich zu einer nahezu homogenen Störung der Oszillatorstärke.<sup>(100)</sup>

## 5 Strukturuntersuchungen an Porphyrinen

### 5.1 Einführung

Porphyrine bilden das aktive Zentrum in einer ganzen Reihe von Proteinen, die an grundlegenden Prozessen in der Natur, wie z. B. Sauerstofftransport und -lagerung (Hämoglobin bzw. Myoglobin), Elektronentransferreaktionen (Cytochrom C) und Energieumwandlung (Chlorophyll), beteiligt sind. In letzter Zeit wurden interessante Anwendungen von Porphyrinen entwickelt. In der Medizin kann die photodynamische Krebstherapie, bei der die Porphyrine als Photosensibilisatoren fungieren, vielversprechende Ergebnisse vorweisen.<sup>(171)</sup> Auch über mögliche Anwendungen von Porphyrinen als Photoleiter in der optoelektronischen Datenspeicherung wurde berichtet.<sup>(172)</sup>

Metalloporphyrine wurden mittels Resonanz-Raman (RR)-Spektroskopie bereits ausgiebig untersucht.<sup>(57), (173)–(180)</sup> Mit dieser spektroskopischen Methode lassen sich, wegen der nahezu vollständig aufgeklärten Zuordnung der Schwingungsbanden von Porphyrinen, detaillierte strukturelle Informationen ableiten.<sup>(181)–(183)</sup> Beziehungen zwischen der Größe des Makrozyklus und Wellenzahlwerten sogenannter Marker-Banden wurden aufgestellt.<sup>(184)</sup> Aussagen über die Planarität des Makrozyklus lassen sich aus gruppentheoretischen Betrachtungen und dem Auftreten von *Out of plane*- und eigentlich nur Infrarot-erlaubten Moden treffen. Feinste strukturelle Unterschiede können festgestellt werden, was oftmals nicht mit der in Röntgenstrukturbestimmungen erzielten Auflösung erreicht werden kann. An metallfreien (*free-base*) Porphyrinen gibt es vergleichsweise wenige RR-spektroskopische Untersuchungen. Intensive Fluoreszenz-Signale treten im RR-Spektrum auf, wenn die Anregung in Resonanz mit einer der Q-Banden erfolgt. Die Fluoreszenz-Problematik bei der Resonanz-Raman-Spektroskopie kann durch die Verwendung der kohärenten anti-Stokeschen Raman-Streuung (*coherent anti-Stokes Raman scattering*: CARS) umgangen werden.<sup>(66), (71)</sup> Bei dieser nichtlinearen Raman-spektroskopischen Technik wird ein kohärentes anti-Stokes-Signal  $\omega_{CARS} = \omega_L + (\omega_L - \omega_S)$  über einen Vierwellen-Mischprozeß generiert, wobei  $\omega_L$  und  $\omega_S$  die Kreisfrequenzen des Pump- bzw. des Stokes-Lasers sind. Ein CARS-Signal wird generiert, falls die Differenz  $(\omega_L - \omega_S)$  mit der Kreisfrequenz einer Raman-aktiven Mode übereinstimmt. Von Resonanz-CARS (RCARS) spricht man im allgemeinen, wenn  $\omega_L$  mit einer elektronischen Absorption des zu untersuchenden Moleküls zusammenfällt. Eine weitere Verstärkung des CARS-Signals ist durch Doppel- oder Dreifach-Resonanzen möglich, z. B. wenn auch  $\omega_{CARS}$  mit einer elektronischen Resonanz zusammenfällt. Wegen der Dispersion des Brechungsindex in kondensierter Materie muß die dazugehörige Phasenanpassung für die Wellenvektoren,  $\vec{k}_{CARS} = \vec{k}_L + (\vec{k}_L - \vec{k}_S)$ , erfüllt sein. Da das CARS-Signal kohärent und bezüglich des Pump-Lasers ( $\omega_L$ ) blau-



verschoben ist, kann man Schwingungs-spektroskopische Informationen von stark fluoreszierenden Molekülen erhalten.

Die Nachweisbarkeit von gelösten Stoffen, d. h. von Spezies in kondensierter Materie, mittels CARS-Spektroskopie wird stark beeinträchtigt durch das Auftreten eines nicht-Raman-resonanten Untergrundes. Dessen Interferenz mit dem Raman-resonanten CARS-Signal führt zu komplexen Bandenprofilen, wie dispersiven und negativen Verläufen.<sup>(71)</sup> Dieser Untergrund kann allerdings in einem Polarisations-sensitiven (PS) oder -aufgelösten CARS-Experiment unterdrückt werden.<sup>(69), (79), (185)–(191)</sup> Üblicherweise wählt man einen Winkel von  $60^\circ$  zwischen den Polarisations-ebenen von Pump- und Stokes-Laser.<sup>(189)</sup> Bringt man einen Analysator senkrecht zur Polarisations-ebene des nicht-Raman-resonanten Untergrundes ein, so kann dieser unterdrückt werden und es resultieren Lorentz-förmige Profile des resonanten CARS-Signals. Die Polarisations-ebene des Raman-resonanten CARS-Signals selber hängt vom Depolarisationsgrad der betreffenden Mode ab. Daher können bestimmte Porphyrin-Moden durch eine passende Wahl der Analysator-Position entsprechend ihrer Symmetrieeigenschaften selektiert werden.<sup>(186), (189)</sup> Normalerweise ist jedoch eine komplizierte Bandenprofilanalyse wegen der oben erwähnten Interferenz notwendig, um die Modensymmetrie und die Wellenzahlwerte der Banden richtig zu identifizieren.<sup>(186), (189)</sup> Um diese Fit-Prozedur an den Ausdruck für die nichtlineare Suszeptibilität dritter Ordnung  $\chi^{(3)}$  zu vermeiden und die Spektreninterpretation zu erleichtern, wurden sehr hohe Porphyrin-Konzentrationen verwendet.<sup>(190), (191)</sup>

Neben der Schwingungs-spektroskopischen Charakterisierung von Biomolekülen gewinnen zunehmend Computer-chemische Methoden an Bedeutung. Am Beispiel von Ni(II)-tetraphenylporphyrin (NiTPP) wurde gezeigt, daß die Dichtefunktionaltheorie (DFT) feinste strukturelle Verdrillungen des Makrozyklus, wie das *ruffling*, vorhersagen kann.<sup>(192)</sup> In Kombination mit der DFT-SQM (*scaled quantum mechanical*)-Methode lassen sich enge Korrelationen zwischen der Porphyrin-Struktur und den Schwingungsspektren herleiten. Die Kombination beider Methoden, *Ab-Initio*/DFT-Berechnungen und verlässlichen Schwingungs-spektroskopischen Daten ist ein enormes Hilfsmittel bei der Strukturbestimmung und einer eindeutigen Modenzuordnung.<sup>(190), (192)–(196)</sup>

In dieser Arbeit wurden die zwei  $\beta$ -substituierten Porphyrine Octaethylporphyrin (OEP) (Kapitel 5.2)<sup>(190)</sup> und Coproporphyrin-I-tetramethylester (Kapitel 5.3) mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie berechnet (Unterkapitel 5.2.1 und 5.3.1) und mit verschiedenen linearen (Unterkapitel 5.2.2, 5.2.3 und 5.3.2, 5.3.3) und nichtlinearen (Unterkapitel 5.2.4 und 5.3.4) Raman-spektroskopischen Techniken charakterisiert. Beide Porphyrine unterscheiden sich in ihren  $\beta$ -Substituenten: Coproporphyrin-I-tetramethylester besitzt im Gegensatz zum hochsymmetrischen OEP sowohl Methyl- als auch Propionsäuremethylester-

Reste.<sup>(191)</sup> Gemeinsam ist beiden Molekülen das Vorliegen eines Inversionzentrums. Bei Vorliegen eines zentrosymmetrischen Moleküls liefern IR- und Raman-Spektren zueinander genau komplementäre Informationen, da die Normalmoden des Moleküls entweder nur IR- oder nur Raman-aktiv sein können. Um selektiv die Intensität von Banden des Makrozyklus zu erhöhen, muß man unter Resonanzbedingungen arbeiten, d. h. eine Laserwellenlänge wählen, die mit einer elektronischen Resonanz des Moleküls zusammenfällt. Hinsichtlich der Strukturaufklärung liefern Resonanz-Raman- und Resonanz-CARS-Experimente komplementäre Informationen, da unter den verschiedenen Resonanzbedingungen (Einstrahlung in die B-/Soret-Bande vs. in die Q-Banden) verschiedene Moden je nach ihrer Symmetrie unterschiedlich verstärkt werden.<sup>(190)</sup> Insgesamt spielen sowohl bei den Computer-chemischen Berechnungen als auch bei der Diskussion der Schwingungsspektren gruppentheoretische Überlegungen eine zentrale Rolle.

## 5.2 Octaethylporphyrin

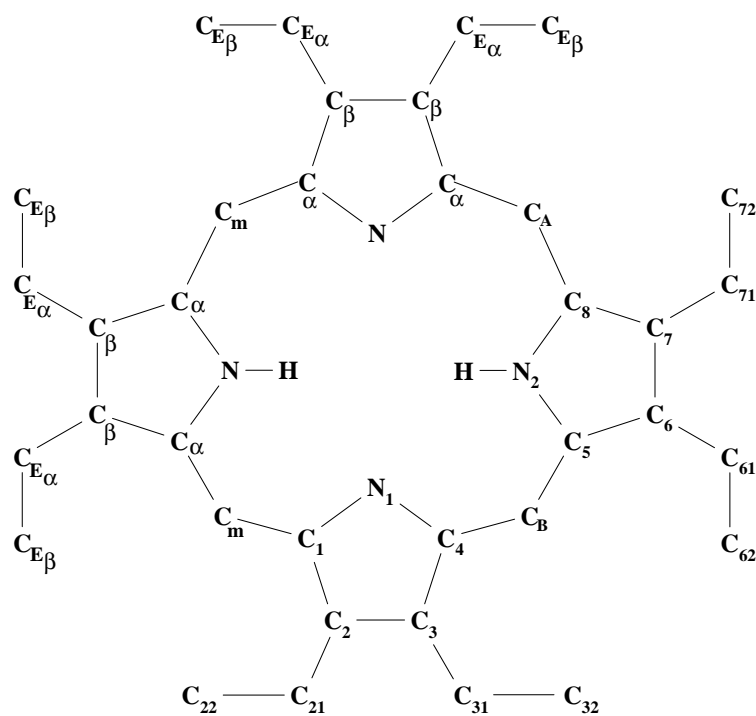
### 5.2.1 Dichtefunktionalrechnungen

Die Röntgenstruktur von Octaethylporphyrin (OEP) wurde im Jahre 1973 von Lauher und Ibers bestimmt.<sup>(197)</sup> Die dort über eine Ausgleichsrechnung für die Atome des Porphyrin-Makrozyklus ermittelte Ebene zeigt, daß das Tetrapyrrol-System im wesentlichen planar ist. Die Abweichung von der berechneten Ebene beträgt weniger als 0.05 Å für alle Atome des Makrozyklus. Neben dieser in sehr guter Näherung vorhandenen lokalen  $D_{2h}$ -Symmetrie des Makrozyklus liegt eine  $C_i$ -Symmetrie für das Gesamtmolekül vor. Die im folgenden benutzte Bezeichnung und Numerierung der Atome von OEP ist in Abb. 25 aufgeführt. Die aus der Röntgenstruktur erhaltenen experimentellen Werte für die Bindungsabstände und -winkel wurden als Startwerte (*initial guesses*) für die DFT-Rechnung verwendet. Während der gesamten Geometrieoptimierung wurde eine globale  $C_i$ -Symmetrie für OEP aufrecht erhalten (*constraints*). Zusätzlich wurde der Makrozyklus planar gehalten und auch die  $C_{E_c}$ -Atome in diese Ebene fixiert, so daß für diese Untereinheit von OEP eine lokale  $C_{2h}$ -Symmetrie resultiert. Die Abweichungen von einer idealen  $D_{2h}$ -Symmetrie, d. h. dem zusätzlichen Vorliegen zweier  $C_2$ -Achsen senkrecht zur  $C_2(z)$ -Hauptdrehachse, sind vernachlässigbar klein. Die auf dem B3LYP/6-31G(d)-Niveau optimierte Geometrie von OEP ist in Abb. 26 dargestellt.<sup>(190)</sup> Alle berechneten Wellenzahlwerte der Normalmoden sind reell, d. h. es treten keine imaginären Schwingungsfrequenzen bzw. -wellenzahlen in Form von negativen Zahlenwerten auf. Einige Normalmoden (*out of plane*) weisen sehr kleine berechnete Wellenzahlwerte auf. Diese ersten vier dieser *Low-wavenumber*-Moden können bekannten Verdrillungen des Porphyrin-Makrozyklus wie *saddling*, *ruffling*, *do-*

*ming* und *waving* zugeordnet werden. Die zugehörigen Eigenvektoren zusammen mit den unskalierten harmonischen Wellenzahlwerten sind in Abb. 27 gezeigt.<sup>(190)</sup> Da im Rahmen des verwendeten Theorie-Niveaus keine imaginären Wellenzahlwerte berechnet wurden, ist der Energiegewinn, welcher aus einer Verdrillung der Makrozyklus-Planarität resultieren würde, offensichtlich sehr gering.

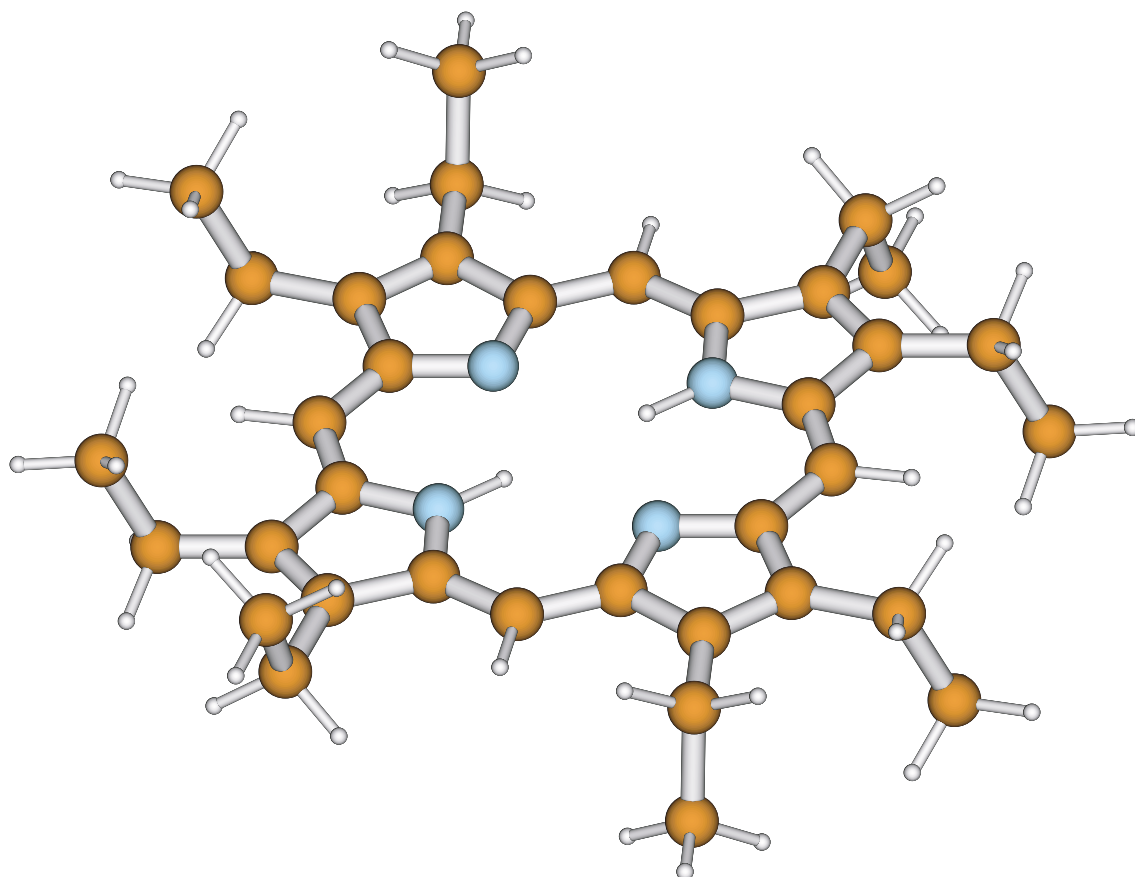
In Tab. 9 sind ausgesuchte Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°) der Röntgenstruktur<sup>(197)</sup> und der auf dem B3LYP/6-31G(d)-Niveau optimierten Struktur von OEP aufgelistet. Beide Datensätze zeigen allgemein eine sehr gute Übereinstimmung.<sup>(190)</sup>

Die Abweichungen für die  $C_{E\alpha}$ - $C_{E\beta}$ -Bindungsabstände der Ethylgruppen sind etwas größer, da durch die Verwendung des B3LYP-Funktional die Abstände von Einfachbindungen leicht überschätzt werden.<sup>(16)</sup> Die großen Abweichungen zwischen den experimentellen und den theoretischen Werten, die man bei den N-H- und  $C_m$ - $H_m$ -Bindungsabständen



**Abb. 25:** Zweidimensionale Darstellung des zentrosymmetrischen Moleküls Octaethylporphyrin (OEP). Das Benennungsschema im linken oberen Teil gibt die allgemeine Bezeichnung der Atome des Makrozyklus und der Seitenketten an. Das Nummerierungsschema im rechten unteren Teil gibt die benutzte konkrete Notation an.

beobachten kann, werden auf die limitierte experimentelle Auflösung der Röntgenspektroskopie bei der Lokalisierung von Wasserstoffatomen zurückgeführt. Die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronendichte über den Porphyrin-Makrozyklus resultiert in C-C- und C-N-Bindungsabständen, die zwischen denen von reinen Einfach- und Doppelbindungen liegen. Die Bindungslängen sind mit Werten für ähnliche Bindungen in aromatischen Systemen vergleichbar. Die beiden verschiedenen Arten von Pyrrolringen, im folgenden als protonierter und deprotonierter Pyrrolring bezeichnet, unterscheiden sich nur geringfügig. Sowohl die  $C_\alpha$ - $C_\beta$ - als auch die  $C_\beta$ - $C_\beta$ -Bindungsabstände der Pyrrolringe im OEP sind um ca. 0.01 Å vergrößert im Vergleich zu denen im unsubstituierten Porphyrin-Grundgerüst. Diese Bindungsverlängerung deutet auf eine Reduktion der  $\pi$ -Elektronendichte an den substituierten  $C_\beta$ -Atomen hin. Folglich wird dieses Maß an  $\pi$ -Elektronendichte zu den Substituenten hin transferiert. Die durchschnittlichen  $C_\beta$ - $C_{E\alpha}$ -Bindungsabstände sind als Folge davon verkürzt im Vergleich zu gewöhnlichen C-C-Einfachbindungen ( $\approx 154$  pm).



**Abb. 26:** Auf dem B3LYP/6-31G(d)-Niveau unter strikter Einhaltung einer globalen  $C_i$ -Symmetrie optimierte Struktur von OEP.

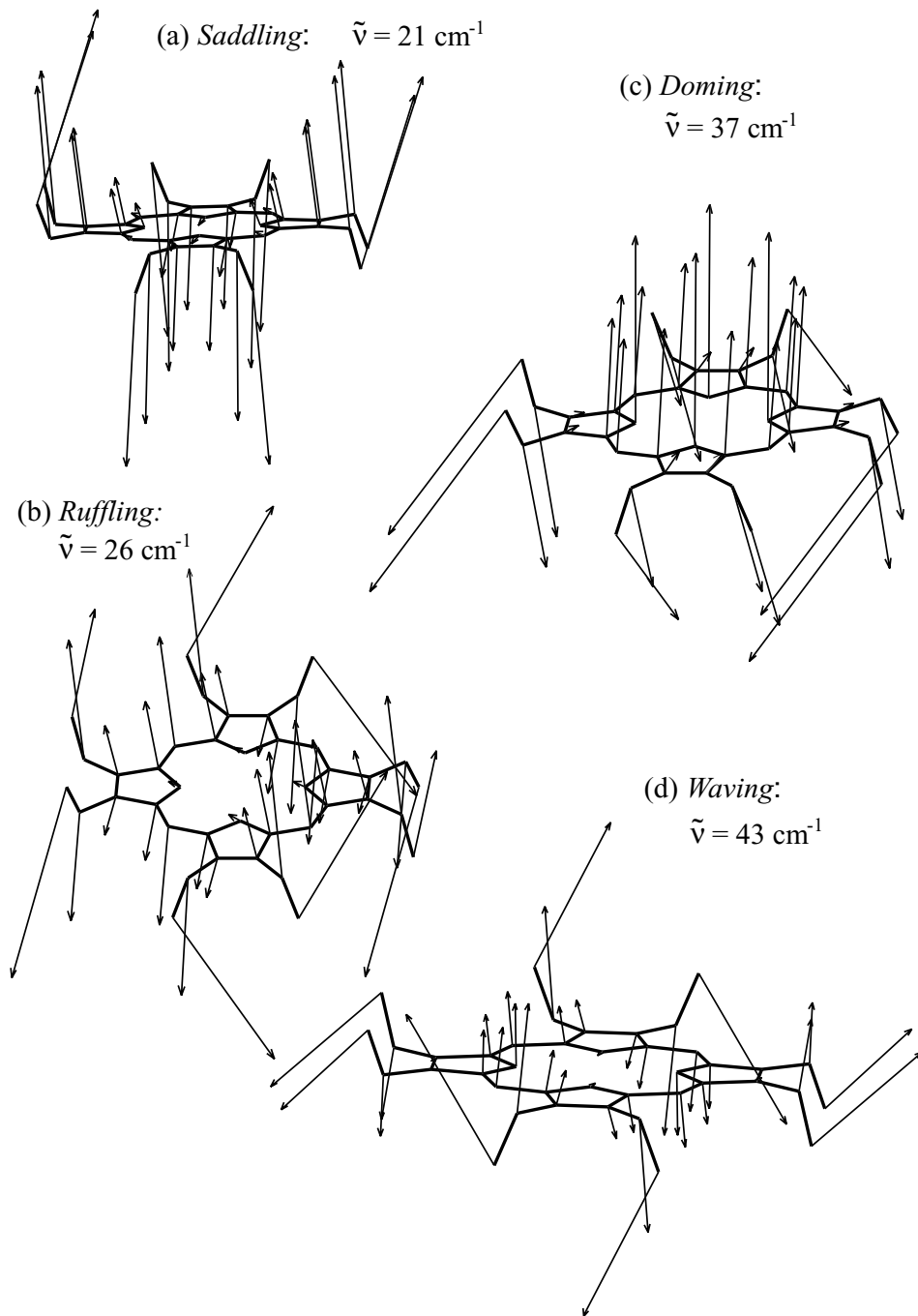


Abb. 27: Eigenvektoren und berechnete harmonische Wellenzahlen (unskalierte Werte) der ersten vier *Low-wavenumber*-Moden von OEP, die jeweils verschiedene Verdrillungen des Porphyrin-Makrozyklus aus seiner Ebene heraus aufweisen: (a) *Saddling*, (b) *Ruffling*, (c) *Doming* und (d) *Waving*. Protonierte (Pyrrol-artige) Ringe sind horizontal angeordnet, deprotonierte (Pyrroloin-artige) Ringe vertikal.

Auf das Phänomen der Hyperkonjugationswechselwirkung in OEP wurde von Li *et al.*<sup>(182)</sup> eingegangen, um die Verstärkung von Ethylmoden im Resonanz-Raman-Spektrum von NiOEP zu erklären. Dasselbe Modell erklärt den oben beschriebenen Transfer von  $\pi$ -Elektronendichte. Die Anordnung der Ethylreste aus der Ebene heraus führt zu einer hinreichend großen Wechselwirkung der  $\pi$ -Orbitale des Porphyrin-Makrozyklus und den  $\sigma_{\pi}$ -Orbitalen der Ethylreste.

**Tab. 9:** Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Winkel (°) von Octaethylporphyrin (OEP). Die experimentellen Literaturwerte stammen aus einer von Lauher and Ibers bestimmten Röntgenstruktur.<sup>(197)</sup> Die theoretischen Werte wurden auf dem B3LYP/6-31G(d)-Niveau unter striktem  $C_i$ -Symmetrie-Erhalt berechnet.

Deprotonierte Pyrrol-Ringe					
	Exp.	Ber.		Exp.	Ber.
N <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	1.3639	1.3619	C <sub>1</sub> -N <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	105.7	105.4
N <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	1.3635	1.3618	N <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	110.9	111.5
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.4614	1.4699	N <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub>	110.8	111.5
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.4638	1.4700	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	106.3	105.8
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.3535	1.3663	C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>	106.3	105.8
C <sub>1</sub> -C <sub>B'</sub>	1.3936	1.4005	N <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>B'</sub>	125.0	125.0
C <sub>4</sub> -C <sub>B</sub>	1.3930	1.4005	N <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>B</sub>	125.2	125.0
C <sub>2</sub> -C <sub>21</sub>	1.5006	1.5033	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>B</sub>	123.9	123.4
C <sub>3</sub> -C <sub>31</sub>	1.4940	1.5033	C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>B'</sub>	124.1	123.5
C <sub>21</sub> -C <sub>22</sub>	1.5143	1.5417	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>21</sub>	125.7	125.8
C <sub>31</sub> -C <sub>32</sub>	1.5231	1.5417	C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>31</sub>	125.7	125.8
			C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>21</sub>	127.9	128.4
			C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>31</sub>	128.0	128.5
			C <sub>2</sub> -C <sub>21</sub> -C <sub>22</sub>	114.4	113.7
			C <sub>3</sub> -C <sub>31</sub> -C <sub>32</sub>	112.8	113.7

## 5 Strukturuntersuchungen an Porphyrinen

Tabelle 9: Fortsetzung

Protonierte Pyrrol-Ringe					
	Exp.	Ber.		Exp.	Ber.
$N_2-C_5$	1.3660	1.3705	$C_5-N_2-C_8$	109.6	110.7
$N_2-C_8$	1.3679	1.3705	$C_5-N_2-(N_2-H)$	124.8	124.7
$N_2-(N_2-H)$	0.918	1.015	$C_8-N_2-(N_2-H)$	125.5	124.6
$C_5-C_6$	1.4383	1.4439	$N_2-C_5-C_6$	107.7	107.0
$C_7-C_8$	1.4380	1.4439	$N_2-C_8-C_7$	107.8	107.0
$C_6-C_7$	1.3729	1.3832	$C_5-C_6-C_7$	107.5	107.6
$C_5-C_B$	1.3919	1.3937	$C_8-C_7-C_6$	107.3	107.6
$C_8-C_A$	1.3884	1.3937	$N_2-C_5-C_B$	125.0	125.3
$C_6-C_{61}$	1.4987	1.5038	$N_2-C_8-C_A$	124.5	125.3
$C_7-C_{71}$	1.4964	1.5038	$C_6-C_5-C_B$	127.3	127.7
$C_{61}-C_{62}$	1.5221	1.5414	$C_7-C_8-C_A$	127.3	127.7
$C_{71}-C_{72}$	1.5216	1.5413	$C_5-C_6-C_{61}$	124.9	124.5
			$C_8-C_7-C_{71}$	125.0	124.5
			$C_7-C_6-C_{61}$	127.6	127.9
			$C_6-C_7-C_{71}$	127.7	127.9
			$C_6-C_{61}-C_{62}$	112.9	113.7
			$C_7-C_{71}-C_{72}$	113.1	113.7
$C_A-(C_A-H)$	1.000	1.0849	$C_4-C_B-C_5$	127.4	127.8
$C_B-(C_B-H)$	0.956	1.0849	$C_1-C_{B'}-C_\alpha$	127.7	127.7
			$(C_B-H)-C_B-C_4$	117.4	116.7
			$(C_{B'}-H)-C_{B'}-C_1$	116.9	116.7
			$(C_B-H)-C_B-C_5$	115.1	115.5
			$(C_{B'}-H)-C_{B'}-C_\alpha$	115.3	115.5



## 5.2.2 FT-IR/Raman-Spektren

In Abb. 28 sind das FT-IR-Spektrum (a) und das FT-Raman-Spektrum (b) von OEP in der Wellenzahlregion  $1100 - 1700 \text{ cm}^{-1}$  dargestellt. Für die Aufnahme des FT-IR-Spektrums von OEP erfolgte die Probenpräparation in Form eines KBr-Preßlings. Im Falle des FT-Raman-Spektrums erfolgte die Anregung im NIR-Bereich ( $1064 \text{ nm}$ ). Der zu beobachtende Untergrund ist bedingt durch Fluoreszenz, die trotz der Anregung bei  $1064 \text{ nm}$  auftritt, oder durch von der Probe erzeugte Schwarzkörperstrahlung. Insbesondere die im Bereich von ca.  $1250 - 1500 \text{ cm}^{-1}$  auftretenden sehr schwachen Raman-Banden (Spektrum (b)) sind wegen dieses Untergrundes schwierig zu identifizieren. In den beiden folgenden Unterkapiteln wird gezeigt, daß durch resonante Verstärkung, d. h. durch die Wahl einer Anregungswellenlänge, die mit einer elektronischen Resonanz (Absorptionsbande) des Porphyrin-Chromophors zusammenfällt, selektiv Moden des Chromophors verstärkt werden können.

Ein Vergleich des FT-IR- und des FT-Raman-Spektrums verdeutlicht qualitativ einen wichtigen Zusammenhang. Dazu sind in Abb. 28 gestrichelte Linien eingezeichnet, die diejenigen vier Raman-Banden im FT-Raman-Spektrum (b) kennzeichnen, welche besonders

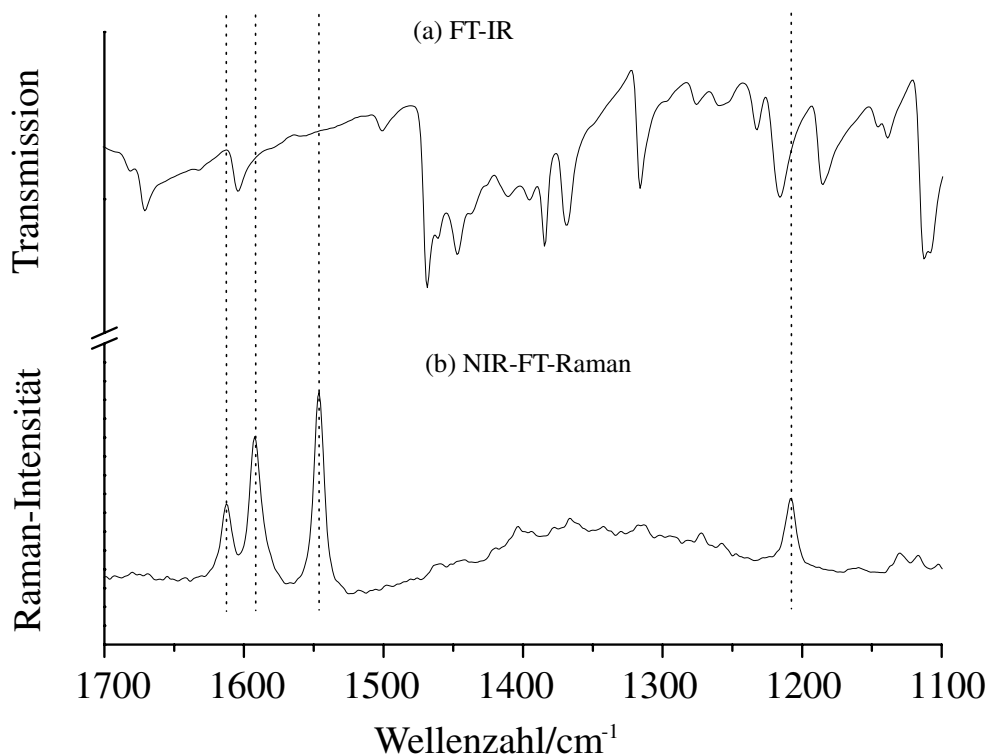


Abb. 28: FT-IR-Spektrum (a) und FT-Raman-Spektrum (b) von OEP in der Wellenzahlregion  $1100 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ .

intensiv sind (bei ca. 1208, 1546, 1591 und 1613  $\text{cm}^{-1}$ ). Dabei handelt es sich ausschließlich um Banden, die den Normalmoden des Porphyrin-Makrozyklus zugeordnet werden können. Die Zuordnung zu den entsprechenden Normalmoden zusammen mit der Beschreibung des Schwingungstyps ist in Tab. 10 im nächsten Unterkapitel bei der Diskussion des Resonanz-Raman-Spektrums aufgeführt. Man erkennt deutlich in Abb. 28, daß bei diesen Wellenzahlpositionen keine Banden im FT-IR-Spektrum (a) erscheinen. Ursache dafür ist das für zentrosymmetrische Moleküle geltende Ausschlußprinzip, nach dem durch das Vorhandensein eines Inversionszentrums Normalmoden des Moleküls entweder nur Raman-aktiv oder aber nur IR-aktiv sein können. Diese geraden bzw. ungeraden Moden transformieren wie die einzigen beiden in der Punktgruppe  $C_i$  vorkommenden irreduziblen Darstellungen  $a_g$  (Raman-aktiv, Änderung der Polarisierbarkeit) bzw.  $a_u$  (IR-aktiv, Änderung des Dipolmoments). Dies gilt offenbar zumindest für die hier beobachteten intensiven Moden des Makrozyklus und auch für einige der sehr schwachen Raman-Banden im Bereich von 1250 - 1500  $\text{cm}^{-1}$  (der Übersichtlichkeit halber sind die entsprechenden gestrichelten Hilfslinien nicht eingezeichnet), darf aber nicht zwingend auf die Moden der Ethyl-Seitenketten übertragen werden. Die in Abb. 26 gezeigte optimierte Struktur stellt nur die günstigste, d. h. eine gestaffelte (*staggered*), Konformation dar. Diese kann leicht durch Rotation um die C-C-Einfachbindung in andere nicht-zentrosymmetrische Konformere überführt werden. Zusammenfassend kann man hier bemerken, daß sich mit verhältnismäßig einfachen Schwingungs-spektroskopischen Techniken und elementaren gruppentheoretischen Überlegungen bereits eine Aussage über die Molekülsymmetrie treffen läßt. Die Diskussion in den beiden folgenden Unterkapiteln geht weiter auf diese Symmetriebetrachtungen ein, um die in sehr guter Näherung vorhandene lokale und höhere  $D_{2h}$ -Symmetrie des OEP-Makrozyklus aufzuzeigen.

### 5.2.3 Resonanz-Raman-Spektroskopie

In Abb. 30 sind das FT-Raman-Spektrum (a) aus Abb. 28 und ein Resonanz-Raman-Spektrum (b) von OEP in der Wellenzahlregion 1100 - 1700  $\text{cm}^{-1}$  dargestellt. Das Resonanz-Raman (RR)-Spektrum von OEP wurde mit einer Anregungswellenlänge von 424 nm erhalten. Obwohl die Anregungswellenlänge nicht in das Maximum der B- oder Soret-Bande bei 398 nm (siehe das Absorptionsspektrum von OEP in Abb. 29) fällt (präresonante Anregung), werden  $a_g$ -Moden noch sehr deutlich Resonanz-verstärkt. Sato *et al.*<sup>(198)</sup> haben OEP in verschiedenen elektronischen Zuständen ( $S_0$ ,  $S_1$  und  $T_1$ ) durch zeitaufgelöste RR-Spektroskopie ( $TR^3$ -Experimente) ausgiebig untersucht. Dabei wurde die Bandenzuordnung durch eine detaillierte Analyse der RR-Spektren verschiedener Isotopomere von OEP abgesichert. Das in Abb. 30 dargestellte RR-Spektrum (b) weist dieselben Verstärkungs-

merkmale auf, die bereits von Sato *et al.*<sup>(198)</sup> unter ähnlichen Bedingungen beobachtet wurden. Die entsprechende Bandenzuordnung ist in Tab. 10 aufgelistet.<sup>(190)</sup> In Übereinstimmung mit dem RR-Spektrum von MgOEP wurde die Bande  $1423\text{ cm}^{-1}$  einer  $\text{CH}_2$ -Spreizschwingung zugeordnet.<sup>(199)</sup> Wie von Sato *et al.*<sup>(198)</sup> vorgeschlagen, wird die sehr intensive Bande bei  $1370\text{ cm}^{-1}$  einer Fermi-Resonanz von  $\nu_4$  und dem ersten Oberton von  $\nu_7$  zugeschrieben, da diese Bande bei einer Meso-Deuterierung von OEP in zwei Banden aufspaltet. Vergleicht man das FT-Raman-Spektrum (a) und das RR-Spektrum (b) von OEP, welches bei Anregung in der Soret-Bande erhalten wurde, so erkennt man, daß die im FT-Raman-Spektrum auftretenden Banden eine unterschiedliche Resonanzverstärkung erfahren. Insbesondere die Bande bei  $1370\text{ cm}^{-1}$ , welche im FT-Raman-Spektrum nicht oder sehr schlecht erkennbar ist, erfährt die mit Abstand größte Verstärkung durch die bei diesen Resonanzbedingungen dominierende Franck-Condon-Streuung, d. h. dem A-Term in Albrechts Näherung (siehe Unterkapitel 2.2.3). Bei der Mode  $\nu_4$  handelt es sich im wesentlichen um eine C-N-Atmungsschwingung der Pyrrol-Ringe (*Pyr half-ring*). Dies haben bereits 1977 Kitagawa *et al.* für NiOEP durch  $^{15}\text{N}$ -Isotopenexperimente gezeigt.<sup>(200)</sup> Für

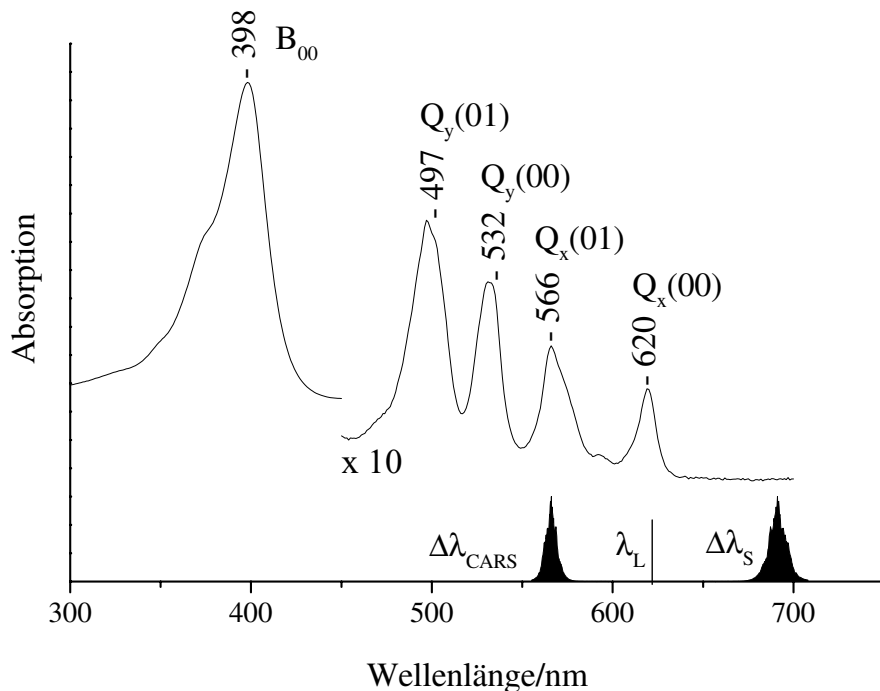


Abb. 29: Absorptionsspektrum von OEP zusammen mit der in den PS RCARS-Experimenten benutzten Wellenlängenordnung.

dieses, das vielleicht am besten untersuchte Metalloporphyrin, wurde gezeigt, daß die Resonanzverstärkung der  $\nu_4$ -Mode beim Übergang zu größeren Anregungswellenlängen (406.7 nm  $\rightarrow$  530.9 nm  $\rightarrow$  568.2 nm) rapide abnimmt und dort nunmehr nicht-totalsymmetrische Moden Resonanz-verstärkt werden. Die enorm große Verstärkung der  $\nu_4$ -Mode wurde für NiOEP anhand der Grenzorbitale von Porphin und den Auslenkungs- oder Eigenvektoren diese Mode von Li *et al.*<sup>(182)</sup> erklärt. Die Eigenvektoren dieser Mode und das  $e_g^*$ -Orbital, das am Soret-Übergang beteiligte LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*), zeigen dieselbe Phasenbeziehung (Auslenkungsvektoren versus Orbitalkoeffizienten). Somit ist der  $\nu_4$ -Eigenvektor Phasen-angepasst an die Änderung des Bindungscharakters, welcher mit diesem elektronischen Übergang assoziiert ist.

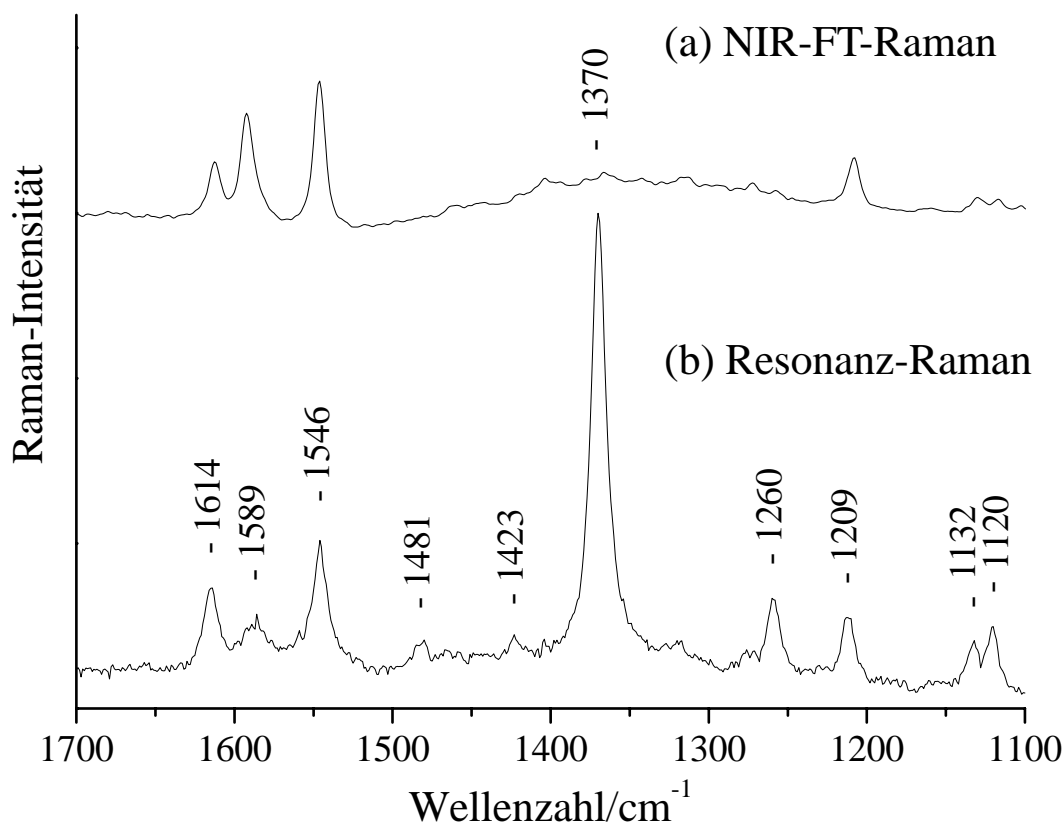


Abb. 30: FT-Raman-Spektrum (a) aus Abb. 28 und Resonanz-Raman-Spektrum (b) von OEP in der Wellenzahlregion 1100 - 1700  $\text{cm}^{-1}$ . Das Resonanz-Raman-Spektrum von OEP wurde bei einer Anregungswellenlänge von 424 nm erhalten.

**Tab. 10:** Bandzuordnung für das Resonanz-Raman (RR)-Spektrum von OEP, welches bei einer Anregungswellenlänge von 424 nm erhalten wurde.

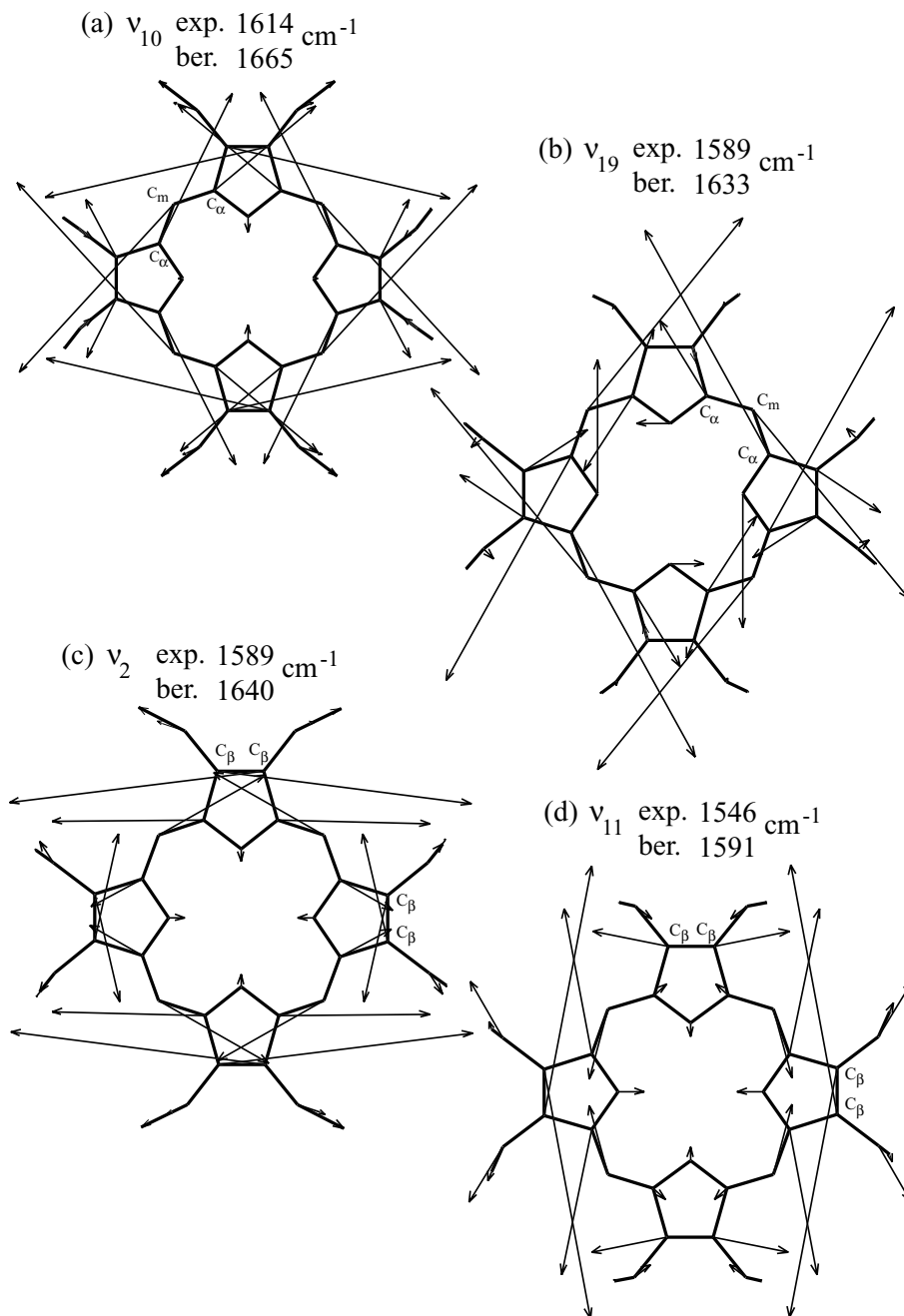
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_i(\text{sym}/D_{2h})$	Zuordnung
1614	$\nu_{10}(\text{a}_g)$	$\nu(\text{C}_\alpha\text{-C}_m)_{\text{asym}}$
1589	$\nu_{19}(\text{b}_{1g}), \nu_2(\text{a}_g)$	$\nu(\text{C}_\alpha\text{-C}_m)_{\text{asym}}, \nu(\text{C}_\beta\text{-C}_\beta)$
1546	$\nu_{11}(\text{a}_g)$	$\nu(\text{C}_\beta\text{-C}_\beta)$
1481	$\nu_{28}(\text{b}_{1g})$	$\nu(\text{C}_\alpha\text{-C}_m)_{\text{sym}}$
1423		$\text{CH}_2$ <i>scis</i>
1370	$\nu_4(\text{a}_g), 2\nu_7(\text{a}_g)$	$\nu(\text{Pyr half-ring})_{\text{sym}}, \delta(\text{Pyr def})_{\text{sym}}$
1260		$\text{CH}_2$ <i>twist</i>
1209	$\nu_{13}(\text{a}_g)$	$\delta(\text{C}_m\text{-H})$
1132	$\nu_5(\text{a}_g)$	$\nu(\text{C}_\beta\text{-C}_1)_{\text{sym}}$
1120	$\nu_{14}(\text{a}_g)$	$\nu(\text{C}_\beta\text{-C}_1)_{\text{sym}}$

Während bei Sato *et al.*<sup>(198)</sup> von einer einzelnen Bande bei 1126  $\text{cm}^{-1}$  berichtet wird, konnte diese im RR-Spektrum (b) von Abb. 30 in zwei Banden bei 1120 und 1132  $\text{cm}^{-1}$  aufgelöst werden. In Übereinstimmung mit der bekannten Sensitivität bezüglich  $d_{28}$ -Substitution<sup>(198)</sup> und den bei NiOEP beobachtbaren Wellenzahlwerten ( $\tilde{\nu}_5 = 1138 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_{14} = 1131 \text{ cm}^{-1}$ ) werden diese beiden Banden den Normalmoden  $\nu_{14}$  und  $\nu_5$  zugeordnet.

Die Bande bei 1588  $\text{cm}^{-1}$  stellt eine Überlagerung der Moden  $\nu_{19}(\text{b}_{1g})$  und  $\nu_2(\text{a}_g)$  dar. Sie spaltet im RR-Spektrum eines Isotopomers,  $(\text{OEP-d}_4)\text{H}_2$ , in zwei Banden auf (1587 und 1572  $\text{cm}^{-1}$ ).<sup>(198)</sup> Die von der Meso-Deuterierung nicht beeinflusste Mode kann der  $\nu_2$ , einer  $\text{C}_\beta\text{-C}_\beta$ -Streckschwingung (in-Phase), zugeordnet werden. Entsprechend handelt es sich bei der durch Meso-Deuterierung eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlwerten erfahrenden Mode um die  $\nu_{19}$ , eine antisymmetrische  $\text{C}_\alpha\text{-C}_m$ -Streckschwingung (siehe Tab. 10). Bei drei der vier Moden,  $\nu_{10}$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_{11}$  (jeweils  $\text{a}_g$ -symmetrisch) versus  $\nu_{19}(\text{b}_{1g})$ , handelt es sich um totalsymmetrische Moden, welche bei Anregung in der Soret-Bande eine Resonanz-Verstärkung erfahren. Im RR-Spektrum (b) erkennt man, daß die Intensität der Bande bei 1589  $\text{cm}^{-1}$  relativ zu den Intensitäten der beiden Banden bei 1614 und 1546  $\text{cm}^{-1}$  im Vergleich zum FT-Raman-Spektrum (a) deutlich erniedrigt ist. Dies kann man dadurch erklären, daß die Mode  $\nu_{19}(\text{b}_{1g})$  keine Resonanz-Verstärkung erfährt und somit nicht signifikant zur Signalintensität dieser überlappenden Banden, wie im Falle des

FT-Raman-Spektrums, beiträgt. Neben den RR-Experimenten von Sato *et al.*<sup>(198)</sup> liefert dieser direkte Vergleich der relativen Verstärkung von Banden bzw. Moden unter resonanten und unter nicht-resonanten Bedingungen einen weiteren Beleg dafür, daß es sich tatsächlich um zwei zufällig überlagernde Banden handelt.

In den Abbn. 31 und 32 sind die Eigenvektoren von einigen dominanten Normalmoden von OEP zusammen mit den berechneten harmonischen Wellenzahlen und den experimentellen Werten aus dem RR-Spektrum (Abb. 30 und Tab. 10) gezeigt. Ganz allgemein überschätzen die berechneten harmonischen Wellenzahlen die experimentellen Werte um ca. 30 - 50  $\text{cm}^{-1}$ , was für das hier verwendete Theorie-Niveau ohne Anwendung einer Skalierungs-Prozedur gewöhnlich ist. Außer in Abb. 32(c) ist nur das Kohlenstoff-Grundgerüst (Kohlenstoff-Atome des Makrozyklus und der Ethyl-Seitenketten) gezeigt und durch stärkere Linien hervorgehoben. Die protonierten (oder Pyrrol-artigen) Ringe sind horizontal angeordnet, während die deprotonierten (oder Pyrrolenin-artigen) Ringe entsprechend senkrecht angeordnet sind. Für ein zentrosymmetrisches Molekül wie OEP sind die Normalmoden entweder IR-erlaubt (ungerade Moden) oder aber Raman-erlaubt (gerade Moden). Alle in den Abbn. 31 und 32 dargestellten Moden sind Raman-aktiv ( $a_g$ -Moden in der Punktgruppe  $C_i$ ). Die in Tab. 10 angegebene Symmetrie der Normalmoden bezieht sich lediglich auf den Porphyrin-Makrozyklus von OEP, da dieser in sehr guter Näherung eine lokale  $D_{2h}$ -Symmetrie besitzt (vergleiche Tab. 9). Bis auf zwei Moden [ $\nu_{19}(b_{1g})$ : Abb. 31(b) und  $\nu_{28}(b_{1g})$ : Abb. 32 (a)] sind nur  $a_g(D_{2h})$ -Moden gezeigt. Abbildung 31(a) zeigt die Eigenvektoren der Normalmode  $\nu_{10}$ . Die größte Amplitude dieser asymmetrischen  $C_\alpha C_m$ -Streckschwingung ist an der dreiatomigen  $C_\alpha C_m C_\alpha$ -Brücke zwischen protonierten und deprotonierten Ringen, gekoppelt mit einer starken  $C_\beta C_\beta$ -Komponente für die deprotonierten Ringe, lokalisiert. Die Normalmode  $\nu_{19}$  (Abb. 31(b)) ist ebenfalls eine asymmetrische  $C_\alpha C_m$ -Streckschwingung. Hierbei sind die Amplituden für die  $C_\alpha C_m$ -Bindungen der protonierten Ringe größer als die für die deprotonierten Ringe. Die Normalmoden  $\nu_2$  und  $\nu_{11}$  (Abb. 31 (c) und (d)) sind beides  $C_\beta C_\beta$ -Streckschwingungen. Im Falle der  $\nu_2$  sind die  $C_\beta C_\beta$ -Streckschwingungskomponenten an den protonierten und deprotonierten (größere Amplituden) Ringen in Phase, während sie für die  $\nu_{11}$  außer Phase sind (mit größeren Amplituden an den protonierten Ringen). Abbildung 32(a) zeigt die symmetrische  $C_\alpha C_m$ -Streckschwingung  $\nu_{28}$ , für welche die an die deprotonierten Ringe gebundenen  $C_\alpha C_m$ -Bindungen größere Amplituden besitzen. Die Normalmode  $\nu_4$  (Abb. 32(b)) ist eine symmetrische *Half-Ring-Mode* (gleiche Phase für beide N- $C_\alpha$ -Bindungen, umgekehrtes Vorzeichen für beide  $C_\alpha C_\beta$ -Bindungen und daher Phasensprünge oder -umkehrungen zwischen den N- $C_\alpha$ - und  $C_\alpha C_\beta$ -Bindungen), wobei die Eigenvektoren der protonierten und deprotonierten Ringe in Phase sind.



**Abb. 31:** Eigenvektoren und berechnete harmonische Wellenzahlen (unkalierte Werte) einiger dominanter OEP-Normalmoden zusammen mit den entsprechenden experimentellen Werten (Wellenzahlregion 1540 - 1620  $\text{cm}^{-1}$ ) im RR-Spektrum (Abb. 30, Tab. 10):

(a)  $\nu_{10}$ :  $\nu(\text{C}_\alpha \text{C}_m)_{asym}$ , (b)  $\nu_{19}$ :  $\nu(\text{C}_\alpha \text{C}_m)_{asym}$ , (c)  $\nu_2$ :  $\nu(\text{C}_\beta \text{C}_\beta)$  und  
(d)  $\nu_{11}$ :  $\nu(\text{C}_\beta \text{C}_\beta)$ . Protonierte (Pyrrol-artige) Ringe sind horizontal angeordnet, deprotonierte (Pyrrolenin-artige) Ringe vertikal.

Die oben diskutierte enorme Resonanzverstärkung der Mode  $\nu_4$  aufgrund ihres Schwingungsmusters bietet einen Vergleich mit den Eigenvektoren der ebenfalls unter Soret-Resonanz-Bedingungen, allerdings längst nicht so herausragend verstärkten,  $a_g$ -Moden  $\nu_{10}$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_{11}$  (Abb. 31(a),(c) und (d)) an. Dabei handelt es sich zwar lediglich um eine qualitative Betrachtungsweise, allerdings wird hier für Moden mit derselben Symmetrie ( $a_g$ ) hinsichtlich ihrer unterschiedlichen Schwingungsmuster diskriminiert. Diese Auslenkungen entlang der jeweiligen Normalkoordinaten führen zu bestimmten Franck-Condon-Faktoren, d. h. Überlappungsintegralen der Wellenfunktion im Grundzustand und elektronisch angeregten Zustand, welche direkt in den A-Term für die Resonanz-Raman-Intensität nach Albrecht eingehen. Somit ist im Falle des OEP (bzw. allgemein für metallfreie Porphyrine) zu erwarten, daß Moden mit einem der  $\nu_4$  vergleichbaren Schwingungsmuster bzw. Auslenkungen entlang der Normalkoordinaten ebenfalls eine entsprechende Verstärkung erfahren. Der folgende Vergleich beschränkt sich auf die oben angeführte Untergruppe von drei Moden, da insbesondere von den letzten beiden Moden ( $\nu_2$  und  $\nu_{11}$ ) zu erwarten ist, daß sie sensitiv auf die  $\beta$ -Substitution (im Hinblick auf Coproporphyrin-I-tetramethylester, Kap. 5.3) reagieren sollten. Vergleicht man die Eigenvektoren von  $\nu_{10}$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_{11}$  (Abb. 31(a),(c) und (d)) mit denen der  $\nu_4$  (Abb. 32(b)), so ergibt sich lediglich für die  $\nu_{10}$  eine gewisse Übereinstimmung. Hierbei tritt durch die Kombination der asymmetrischen  $C_\alpha C_m$ -Streckkomponenten zusammen mit den  $C_\beta C_\beta$ -Streckschwingungs-Anteilen eine der  $\nu_4$  (*Pyrr half-ring*) in Ansätzen vergleichbare Streck- oder Atmungsbewegung der Pyrrol-Ringe auf. Die Moden  $\nu_2$  und  $\nu_{11}$  besitzen beide starke  $C_\beta C_\beta$ -Streckschwingungs-Anteile. Anscheinend reflektieren die bei der Mode  $\nu_{11}$ , welche eine größere Resonanz-Verstärkung als die  $\nu_2$  erfährt, auftretenden Phasenbeziehungen der Eigenvektoren die bei der elektronischen Anregung auftretenden Änderungen im Bindungscharakter (bindend versus anti-bindend) besser. Die in Abb. 32(c) dargestellten Eigenvektoren für die  $C_m H$ -Deformationsmode  $\nu_{13}$  zeigen, daß eine starke Kopplung mit  $CH_2$ -Deformations-Schwingungen der Ethyl-Seitenketten auftritt.

Die Eigenvektoren der symmetrischen  $C_\beta C_1$ -Streckschwingung bei  $1132\text{ cm}^{-1}$  (exp.) sind mit den Ringkoordinaten gekoppelt, wie aus Abb. 32(d) ersichtlich ist. Da die Auslenkungsvektoren vorwiegend an den protonierten Ringen lokalisiert sind, wurde diese Mode als  $\nu_5$  klassifiziert. Im Gegensatz dazu sind die Auslenkungsvektoren der Mode  $\nu_{14}$  (nicht gezeigt, vergleiche Tab. 10), ebenfalls eine symmetrische  $C_\beta C_1$ -Streckschwingung, vorwiegend an den deprotonierten Ringen lokalisiert.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Normalmoden-Muster von OEP dem des (unsubstituierten) Porphyrin ( $H_2P$ )<sup>(183)</sup> bzw. seinem Ni(II)-Analogon, NiOEP,<sup>(182)</sup> sehr ähnelt.



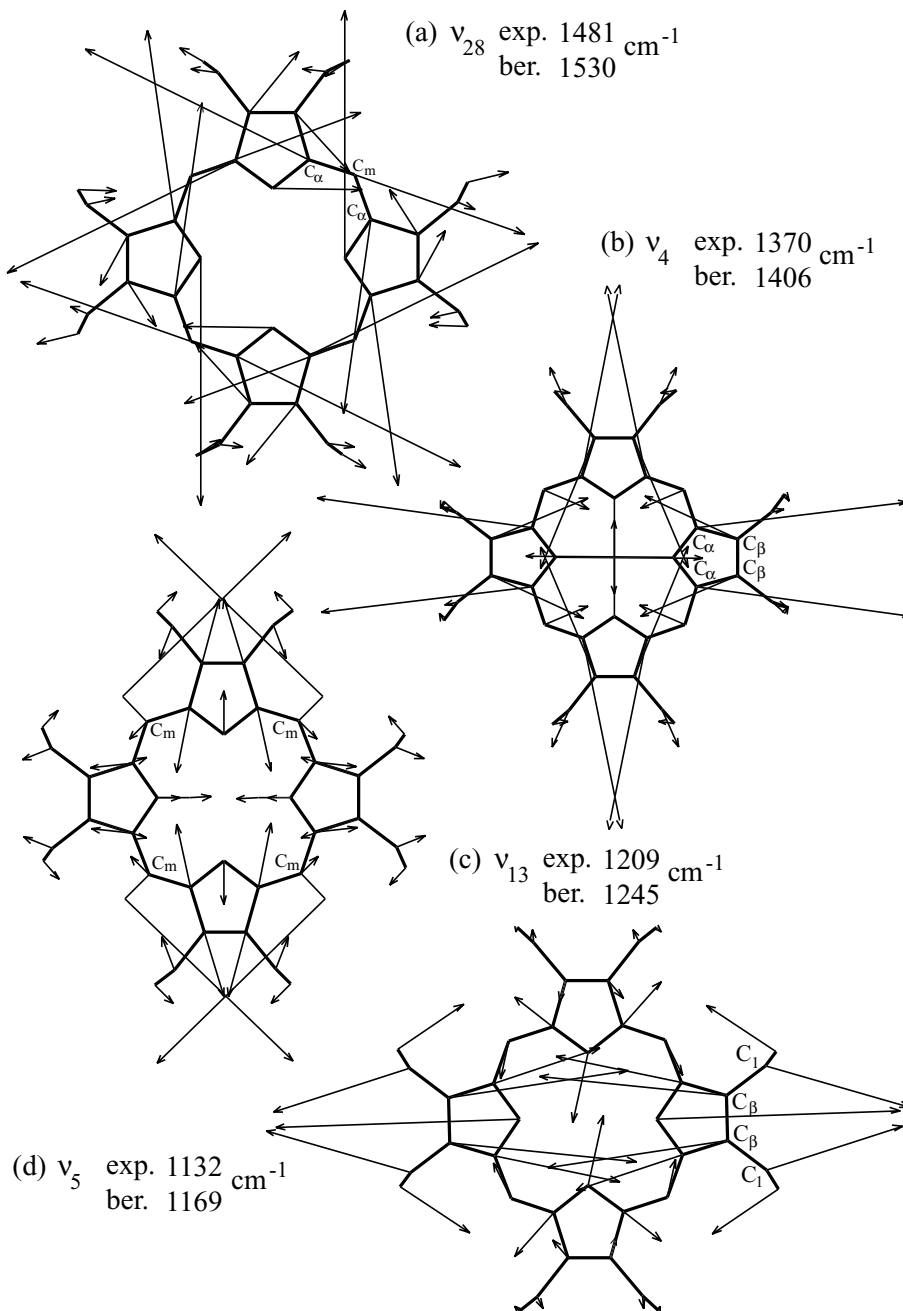


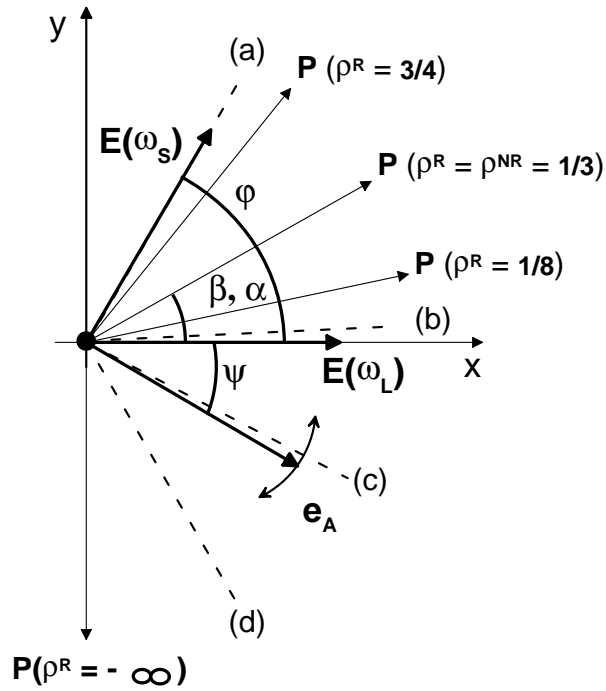
Abb. 32: Eigenvektoren und berechnete harmonische Wellenzahlen (unkalierte Werte) einiger dominanter OEP-Normalmoden zusammen mit den entsprechenden experimentellen Werten (Wellenzahlregion 1130 - 1490  $\text{cm}^{-1}$ ) im RR-Spektrum (Abb. 30, Tab. 10):

(a)  $\nu_{28}$ :  $\nu(\text{C}_\alpha\text{C}_m)_{sym}$ , (b)  $\nu_4$ :  $\nu(\text{Pyr half-ring})_{sym}$ , (c)  $\nu_{13}$ :  $\delta(\text{C}_m\text{H})$ , and (d)  $\nu_5$ :  $\nu(\text{C}_\beta\text{C}_1)_{sym}$ . Protonierte (Pyrrol-artige) Ringe sind horizontal angeordnet, deprotonierte (Pyrrolenin-artige) Ringe vertikal.

## 5.2.4 Polarisations-sensitive Resonanz-CARS-Experimente

Polarisations-aufgelöste oder -sensitive (PS) Resonanz-CARS (PS RCARS)-Experimente an OEP wurden mit einer Pumpwellenlänge von 621 nm in Resonanz mit der  $Q_x(00)$ -Bande (siehe Abb. 29) durchgeführt. Das generierte CARS-Signal ist in Resonanz mit der  $Q_x(01)$ -Bande, so daß hier eine Doppelresonanz und eine daraus resultierende deutlich größere Verstärkung des gesamten CARS-Prozesses vorliegt. Es wurden Messungen in der Wellenzahlregion 1250 - 1650  $\text{cm}^{-1}$  bei vier verschiedenen Analysator-Positionen, (a) - (d), wie durch die gestrichelten Linien in Abb. 33 angedeutet, aufgenommen.<sup>(190)</sup> Die entsprechenden PS RCARS-Spektren sind in Abb. 34 gezeigt.

In Metalloporphyrinen, in denen der Makrozyklus eine  $D_{4h}$ -Symmetrie besitzt, werden bei Einstrahlung in eine der Q-Banden vorwiegend Moden mit  $b_{1g}$ -,  $b_{2g}$ - und  $a_{2g}$ -Symmetrie



**Abb. 33:** Polarisationsvektoren im PS RCARS-Experiment. Alle Winkel ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\varphi$  und  $\psi$ ) sind bezüglich der x-Achse definiert. Letztere ist parallel zum Einheitsvektor der Polarisation des Pump-Lasers ( $E(\omega_L)$ ) definiert. Die Polarisation des Stokes-Lasers ( $E(\omega_S)$ ), die Polarisation des nicht-Raman-resonanten Untergrundes ( $P^{NR}$ ) und das Raman-resonante CARS-Signal ( $P^R$ ) bilden Winkel von  $\varphi = 60^\circ$ ,  $\alpha$  und  $\beta$  mit der Polarisation des Pump-Lasers. Die gestrichelten und mit (a) - (d) bezeichneten Linien deuten die Analysator-Positionen  $\psi$  an, bei denen die in Abb. 34 dargestellten Spektren aufgenommen wurden.

verstärkt. Die irreduzible Darstellung  $b_{1g}$  ( $D_{4h}$ ) korreliert mit der Rasse  $a_g$  in metallfreien Porphyrinen ( $D_{2h}$ ), wie in Tab. 11 gezeigt. Diese Moden werden bei Einstrahlung in die B- oder Soret-Bande Resonanz-verstärkt. Nur die  $b_{1g}$ -Moden ( $D_{2h}$ ), die mit den  $b_{2g}$ - und  $a_{2g}$ -Spezies bei Metalloporphyrinen ( $D_{4h}$ ) korrelieren, werden bei Einstrahlung in einer der Q-Banden Resonanz-verstärkt.

Bei der Analysator-Stellung (a) mit  $\psi = +60^\circ$  (Abbn. 33 und 34 Spektrum (a)) werden Moden mit einem Depolarisationsgrad  $\rho^R = \frac{3}{4}$  selektiert und zeigen ihre maximale absolute Intensität. Starke Beiträge des nicht-Raman-resonanten Untergrundes ( $\rho^{NR} = \frac{1}{3}$ ) reduzieren das Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Das Polarisationsverhalten, d. h. der Intensitätsverlauf als Funktion der verschiedenen Analysatorstellungen (a) - (d), der Mode  $\nu_{19}$  ( $b_{1g}$ ) bei  $1588 \text{ cm}^{-1}$  wird im folgenden explizit diskutiert. Bei der Analysatorstellung (b) mit  $\psi = +2^\circ$  (Abbn. 33 und 34 Spektrum (b)) ist die Signalintensität drastisch reduziert. Das Spektrum wird durch den nicht-Raman-resonanten Untergrund dominiert und so gut wie

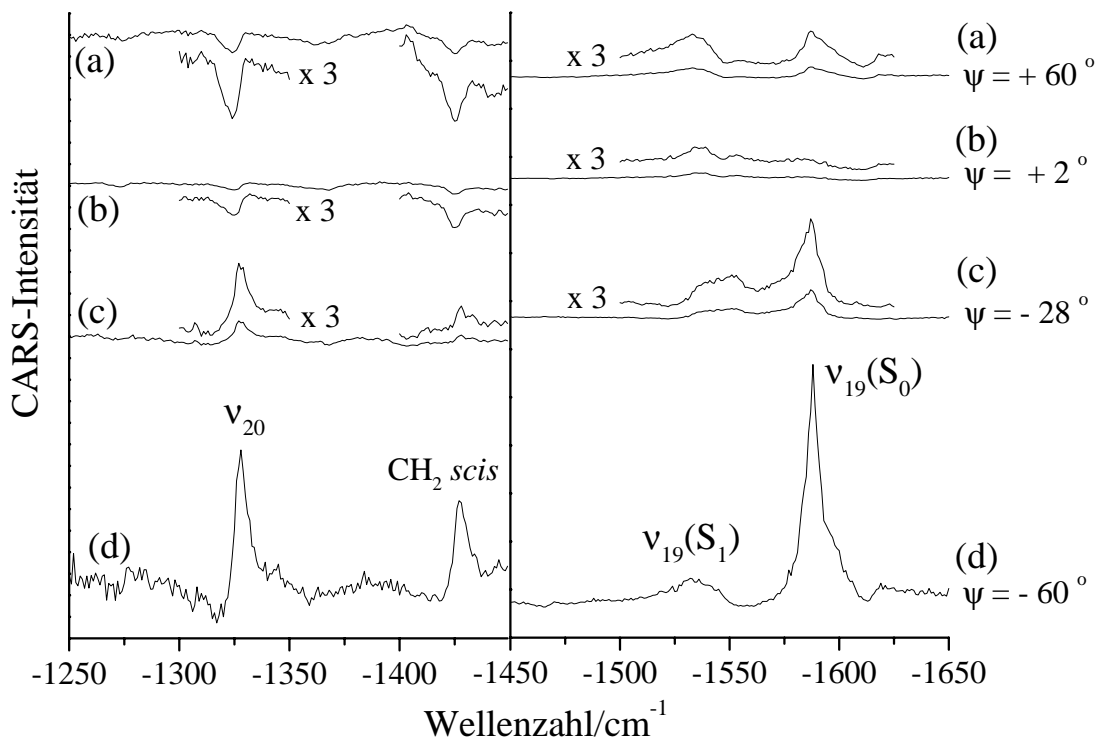


Abb. 34: Polarisations-sensitive Resonanz-CARS-Spektren von OEP in der Wellenzahlregion -1250 bis -1650  $\text{cm}^{-1}$  für verschiedene Analysator-Positionen  $\psi$ .

**Tab. 11:** Symmetrie-Korrelationen zwischen den irreduziblen Darstellungen oder Rassen der  $D_{4h}$ - und der  $D_{2h}$ -Punktgruppe für die Raman-aktiven *In-Plane-Moden*.<sup>(183)</sup> Die Depolarisationsgrade in der letzten Spalte,  $\rho$  ( $D_{2h}$ ), unterscheiden sich aufgrund der Polarisationsdispersion.

$D_{4h}$	$\rho$ ( $D_{4h}$ )	$D_{2h}$	$\rho$ ( $D_{2h}$ )
$a_{1g}$	$\frac{1}{8}$	$a_g$	$\frac{1}{8} < \rho < \frac{3}{4}$
$b_{1g}$	$\frac{3}{4}$	dito ( $a_g$ )	
$a_{2g}$	$\infty$	$b_{1g}$	$\frac{3}{4} < \rho < \infty$
$b_{2g}$	$\frac{3}{4}$	dito ( $b_{1g}$ )	

kein Beitrag von  $\nu_{19}(b_{1g})$  ist erkennbar. Dreht man die Analysatorebene weiter in Richtung (c) mit  $\psi = -28^\circ$  (Abbn. 33 und 34 Spektrum (c)), so wird der Beitrag des Untergrundes vermindert. Die Analysatorstellung ist nur  $10^\circ$  von derjenigen Winkelstellung entfernt, die senkrecht zur Polarisationsebene von Moden mit einem Depolarisationsgrad von  $\rho^R = \frac{3}{4}$  ist. Trotzdem wird eine gewisse Signalintensität detektiert, was auf eine anomale Polarisation von  $\nu_{19}(\frac{3}{4} < \rho < \infty)$  schließen läßt. Für das bei einer Anregungswellenlänge von 504 nm, nahe der  $Q_y(01)$ -Absorptionsbande von OEP, erhaltene RR-Spektrum wurde berichtet, daß anomal polarisierte (ap) Banden stark verstärkt werden, ähnlich wie die invers polarisierten (ip) Banden von Metalloporphyrinen (MP).<sup>(198)</sup> Die verschiedenen Polarisations-eigenschaften können über eine Symmetrierniedrigung erklärt werden. Für diese Moden ist der Polarisierbarkeitstensor<sup>(201)</sup> antisymmetrisch für Metalloporphyrine ( $D_{4h}$ ), aber asymmetrisch für metallfreie Porphyrine ( $D_{2h}$ ). Bei der Analysatorstellung (d) mit  $\psi = -60^\circ$  (Abbn. 33 und 34 Spektrum (d)) wird der nicht-Raman-resonante Untergrund komplett unterdrückt. Bei diesem Winkel zeigt die  $\nu_{19}$  ihre maximale RCARS-Intensität relativ zum Untergrund. Die vollständige Unterdrückung des letzteren liefert Lorentzförmige Linienprofile.<sup>(71)</sup> Die Bande bei  $1538 \text{ cm}^{-1}$  wird der Mode  $\nu_{19}$  im niedrigsten elektronisch angeregten Singulett-Zustand ( $S_1, {}^1(\pi\pi^*)$ ) zugeordnet, die von Sato *et al.*<sup>(198)</sup> bei  $1534 \text{ cm}^{-1}$  in den entsprechenden RR-Spektren beobachtet wurde. Zudem ist ihr Polarisationsverhalten dem der Mode im elektronischen Grundzustand ( $\nu_{19}(S_0)$ ) sehr ähnlich. Im Gegensatz dazu wurden für die betreffenden Triplett-Spezies keine Raman-Banden in enger Nachbarschaft zu diesem Wellenzahlwert berichtet.<sup>(198)</sup> Ein weiteres Argument für diese Bandenzuordnung ist die Tatsache, daß eine Erhöhung der Pump- und der Stokes-Laserleistung das Intensitätsverhältnis  $\nu_{19}(S_1)/\nu_{19}(S_0)$  erhöht. Dies ist ein Indiz dafür, daß mehr Population in den entsprechenden angeregten Zustand transferiert wird.

In der Wellenzahlregion  $1250 - 1450 \text{ cm}^{-1}$  sind zwei Banden, welche dispersive Linienprofile

(Abb. 34 Spektrum (b)) und negative Lorentz-Profile (Abb. 34 Spektrum (a)) aufweisen, zu beobachten. Die komplexen Linienprofile resultieren aus einer Interferenz des nicht-Raman-resonanten Untergrundes, vor allem dem des Solvens, und dem RCARS-Signal der entsprechenden Schwingungsbanden von OEP. Durch das Drehen des Analysators von  $\psi = -28^\circ$  nach  $\psi = -60^\circ$  (Abb. 33 Spektren (c), (d)) wird eine effiziente Unterdrückung des Untergrundes erzielt. Die Bande bei  $1423 \text{ cm}^{-1}$  wird einer  $\text{CH}_2$ -Spreizschwingung mit  $b_{1g}$ -Symmetrie zugeordnet. Die Bande bei  $1327 \text{ cm}^{-1}$  wird der Mode  $\nu_{20}(b_{1g})$  zugeordnet. Ähnlich wie im Falle der  $\nu_{10}(b_{1g})$  wurde berichtet,<sup>(198)</sup> daß die Mode  $\nu_{20}$  bei einer Anregungswellenlänge von 504 nm anomal polarisiert ist.

Im Falle von MgOEP wurden beispielsweise die Moden  $\nu_{10}$  und  $\nu_{11}$  (beide  $b_{1g}$  unter  $D_{4h}$ ) in den PS RCARS-Spektren beobachtet.<sup>(199)</sup> Die irreduzible Darstellung  $b_{1g}$  der Punktgruppe  $D_{4h}$  korreliert mit der  $a_g$ -Spezies der  $D_{2h}$ -Punktgruppe (Tab. 11). Folglich werden diese Moden unter den Resonanzbedingungen für die Q-Banden von OEP nicht Resonanzverstärkt und deswegen nicht beobachtet. Die Moden  $\nu_{19}$  und  $\nu_{20}$  jedoch konnten in den PS RCARS-Spektren sowohl von MgOEP als auch von OEP detektiert werden. Da beide Moden  $a_{2g}$  ( $D_{4h}$ )- bzw.  $b_{1g}$  ( $D_{2h}$ )-symmetrisch sind, erfahren sie eine Resonanz-Verstärkung bei Einstrahlung in die Q-Bande.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß bei Berücksichtigung aller Resultate (DFT-Berechnungen, FT-IR/Raman-Spektren als auch RR- bzw. RCARS-Experimente unter verschiedenen Resonanz-Bedingungen) sehr zuverlässig auf eine  $D_{2h}$ -Symmetrie des OEP-Makrozyklus geschlossen werden kann.<sup>(190)</sup>

## 5.3 Coproporphyrin-I-tetramethyllester

### 5.3.1 Dichtefunktionalrechnungen

Von Coproporphyrin-I-tetramethyllester ist im Gegensatz zu Octaethylporphyrin keine Röntgenstruktur Literatur-bekannt. Wie in Unterkapitel 5.2 am Beispiel des OEP demonstriert, reproduziert die mittels Dichtefunktionaltheorie berechnete Geometrie die aus der Röntgenstruktur abgeleiteten Strukturparameter sehr gut. Das hochsymmetrisch substituierte OEP unterscheidet sich von Coproporphyrin-I-tetramethyllester durch den Austausch der beiden Ethylreste gegen einen Methyl- bzw. einen Propionsäuremethylester-Rest. Somit handelt es sich um ein Porphyrin mit zwei verschiedenen  $\beta$ -Substituenten, die allerdings immer in derselben Abfolge, d.h. alternierend an allen Pyrrol-Ringen des Makrozyklus, vorkommen. Es ist zu erwarten, daß aufgrund des unsymmetrischen Substitutionsmusters an je einem Pyrrolring kleine aber signifikante strukturelle Verzerrungen des Porphyrin-Makrozyklus zu beobachten sind. Für die Geometrieoptimierung wurden

dieselben Annahmen und Beschränkungen wie beim OEP benutzt, d. h. der Makrozyklus einschließlich des ersten Kohlenstoffatoms aller Substituenten wurden als planar angenommen. Die Anordnung der Substituenten oberhalb bzw. unterhalb der Makrozyklusebene wurde ebenfalls analog zum OEP (Abb. 26) getroffen: die Propionsäuremethylester-Reste befinden sich an gegenüberliegenden (gleichartigen) Pyrrol-Ringen auf verschiedenen und für benachbarte (protonierte vs. deprotonierte) Ringe auf derselben Seite oder Hemisphäre der Ringebene (Abb. 35). Somit resultiert insgesamt eine  $C_i$ -Symmetrie für Coproporphyrin-I-tetramethylster, die während der gesamten Geometrieoptimierung aufrecht erhalten wurde. Alle berechneten Schwingungswellenzahlen sind reell, womit sichergestellt ist, daß es sich auch wirklich um ein Minimum handelt. In Abb. 35 ist die auf dem B3LYP/6-31G(d)-Niveau optimierte Struktur von Coproporphyrin-I-tetramethylster gezeigt. In Tab. 12 sind, analog zum OEP, ausgewählte Bindungsabstände (in Å) und Bindungswinkel ( $^\circ$ ) der berechneten Struktur von Coproporphyrin-I-tetramethylster aufgeführt. Die in den Bindungslängen (erste Spalte) hinsichtlich einer idealen  $D_{2h}$ -Symmetrie auftretenden Unterschiede machen sich in der dritten bzw. vierten Nachkommastelle bemerkbar. Die größten Unterschiede beobachtet man u. a. bei denjenigen Bindungen, die den unterschiedlichen Substituenten direkt benachbart sind ( $C_\alpha$ - $C_\beta$ :  $C_1$ - $C_2$  vs.  $C_3$ - $C_4$  für deprotonierte und  $C_5$ - $C_6$  vs.  $C_7$ - $C_8$  für protonierte Pyrrol-Ringe). Für diese betragen die Differenzen 0.002 Å oder 0.2 pm. Weitere Unterschiede beobachtet man bei denjenigen Bindungen, die von den  $\beta$ -Atomen zu den beiden Substituenten ausgehen ( $C_\beta$ - $C_1$ :  $C_2$ - $C_{21}$  vs.  $C_3$ - $C_{31}$  für deprotonierte und  $C_6$ - $C_{61}$  vs.  $C_7$ - $C_{71}$  für protonierte Pyrrol-Ringe). Für diese betragen die Differenzen 0.003 Å oder 0.3 pm. Die maximale Abweichung in den Bindungswinkeln (zweite Spalte) hinsichtlich einer idealen  $D_{2h}$ -Symmetrie beträgt  $0.4^\circ$ . Betrachtet man die Pyrrolringe isoliert voneinander, so können diese als  $C_{2v}$ -symmetrisch betrachtet werden, da die Differenzen in den Bindungswinkeln weniger als  $0.1^\circ$  betragen ( $N_1$ - $C_1$ - $C_2$  vs.  $N_1$ - $C_4$ - $C_3$  und  $C_1$ - $C_2$ - $C_3$  vs.  $C_4$ - $C_3$ - $C_2$  für deprotonierte Pyrrol-Ringe;  $N_2$ - $C_5$ - $C_6$  vs.  $N_2$ - $C_8$ - $C_7$  und  $C_5$ - $C_6$ - $C_7$  vs.  $C_8$ - $C_7$ - $C_6$  für protonierte Pyrrol-Ringe). Für den gesamten Makrozyklus ist jedoch zu beobachten, daß die paarweise gegenüberliegenden Pyrrol-Ringe leicht gegeneinander versetzt angeordnet sind. So liegen z. B. die N-H-Protonen nicht mehr auf einer Geraden durch das Inversionszentrum. Der Bindungswinkel zwischen einem N-Atom, dem daran gebundenen Proton und dem gegenüberliegenden N-H-Proton beträgt  $179.5^\circ$  (nicht in Tab. 12 aufgeführt) im Vergleich zu  $179.9^\circ$  im Falle von OEP. Dies entspricht gerade der Abweichung von einer idealen  $D_{2h}$ -Symmetrie, bei der dieser Winkel, entsprechend der zwei zusätzlich vorhandenen  $C_2$ -Achsen senkrecht zur  $C_2(z)$ -Hauptdrehachse, genau  $180^\circ$  betragen würde. Diese ganz leichte Verdrillung des Makrozyklus macht sich auch in den Abweichungen der Bindungswinkel zu den meso-

Atomen oder Methin-Brücken ( $N_1-C_1-C_{B'}$  vs.  $N_1-C_4-C_B$  für deprotonierte und  $N_2-C_5-C_B$  vs.  $N_2-C_8-C_A$  für protonierte Pyrrol-Ringe) bemerkbar. Auch an den Bindungswinkeln zwischen den  $C_\alpha-C_\beta$ -Bindungen und den  $C_1$ -Atomen der beiden verschiedenen Substituenten (Methyl versus Propionsäuremethylester) läßt sich der Effekt der unterschiedlichen  $\beta$ -Substituenten erkennen ( $C_1-C_2-C_{21}/C_3-C_2-C_{21}$  vs.  $C_4-C_3-C_{31}/C_2-C_3-C_{31}$  für deprotonierte und  $C_5-C_6-C_{61}/C_7-C_6-C_{61}$  vs.  $C_8-C_7-C_{71}/C_6-C_7-C_{71}$  für protonierte Pyrrol-Ringe).

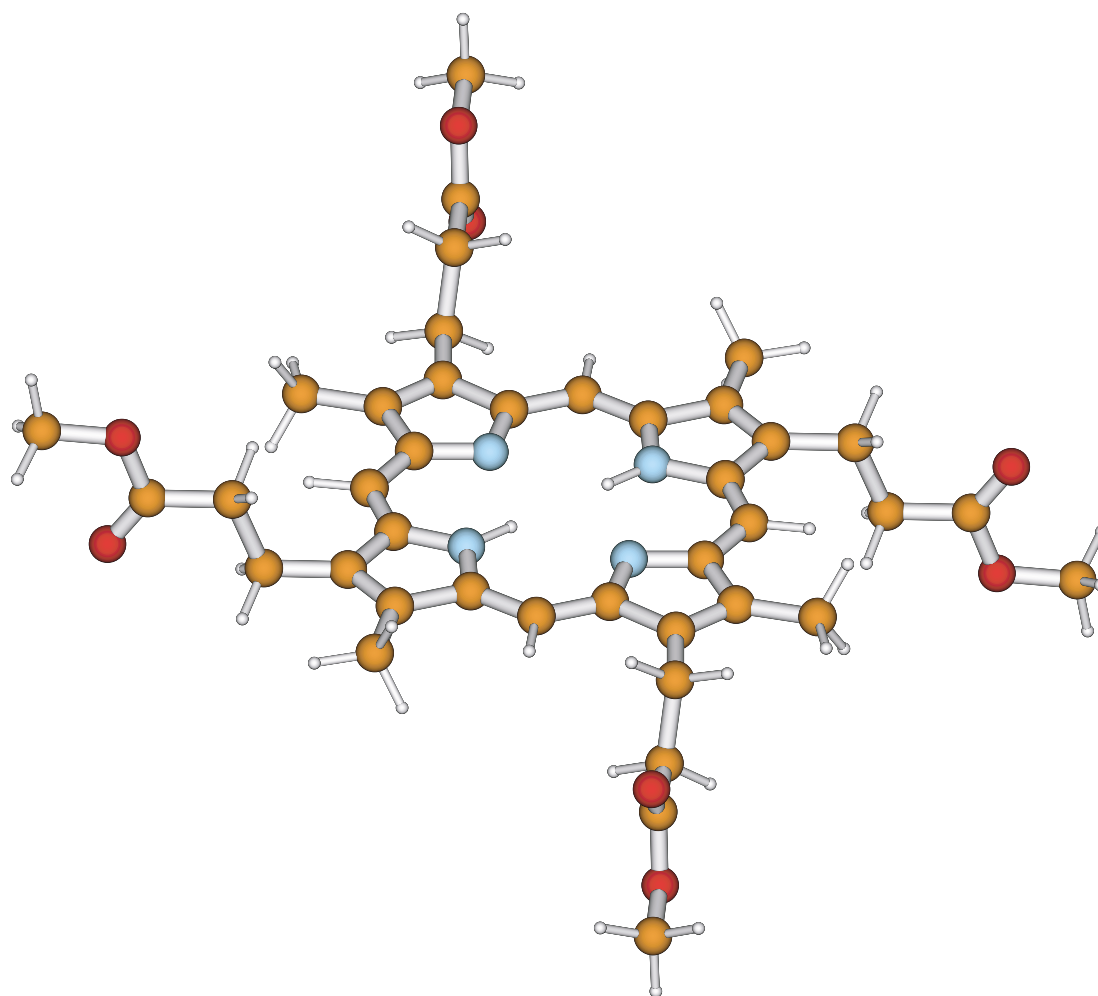


Abb. 35: Auf dem B3LYP/6-31G(d)-Niveau unter strikter Einhaltung einer globalen  $C_i$ -Symmetrie optimierte Struktur von Coproporphyrin-I-tetramethylester.

**Tab. 12:** Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°) von Coproporphyrin-I-tetramethylester. Die DFT-Rechnung wurde auf dem B3LYP/6-31G(d)-Niveau unter einer strikten  $C_i$ -Symmetriebeschränkung durchgeführt.

Deprotonierte Pyrrol-Ringe			
$N_1-C_1$	1.3615	$C_1-N_1-C_4$	105.4
$N_1-C_4$	1.3620	$N_1-C_1-C_2$	111.5
$C_1-C_2$	1.4705	$N_1-C_4-C_3$	111.5
$C_3-C_4$	1.4685	$C_1-C_2-C_3$	105.8
$C_2-C_3$	1.3649	$C_4-C_3-C_2$	105.9
$C_1-C_{B'}$	1.4006	$N_1-C_1-C_{B'}$	124.9
$C_4-C_A$	1.3999	$N_1-C_4-C_B$	125.3
$C_2-C_{21}$	1.5024	$C_3-C_4-C_B$	123.2
$C_3-C_{31}$	1.4994	$C_2-C_1-C_{B'}$	123.6
		$C_1-C_2-C_{21}$	125.7
		$C_4-C_3-C_{31}$	125.4
		$C_3-C_2-C_{21}$	128.5
		$C_2-C_3-C_{31}$	128.8

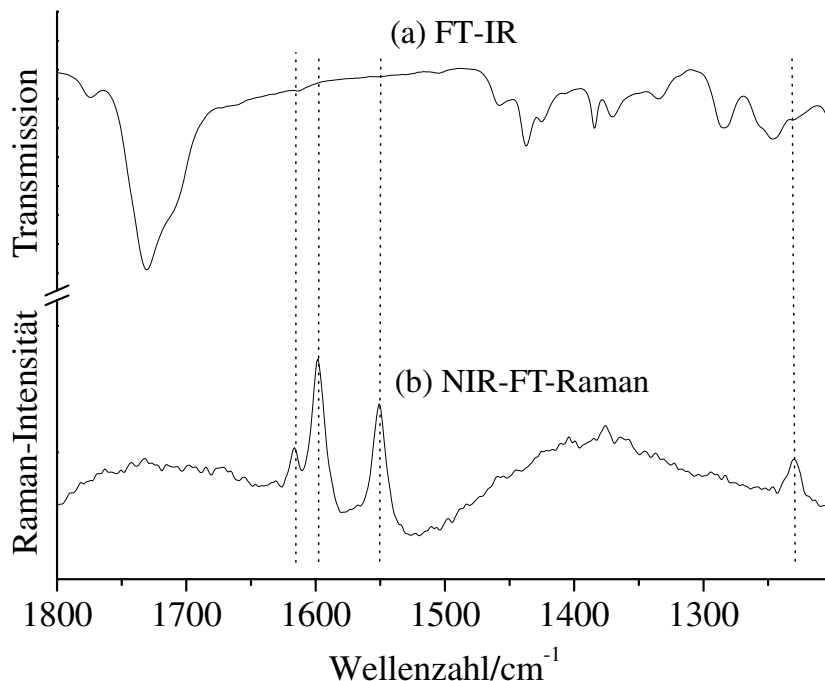


Tabelle 12: Fortsetzung

Protonierte Pyrrol-Ringe			
N <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>	1.3700	C <sub>5</sub> -N <sub>2</sub> -C <sub>8</sub>	110.7
N <sub>2</sub> -C <sub>8</sub>	1.3707	C <sub>5</sub> -N <sub>2</sub> -(N <sub>2</sub> -H)	124.8
N <sub>2</sub> -(N <sub>2</sub> -H)	1.015	C <sub>8</sub> -N <sub>2</sub> -(N <sub>2</sub> -H)	124.4
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1.4445	N <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	107.0
C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	1.4425	N <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>7</sub>	107.1
C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	1.3819	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	107.6
C <sub>5</sub> -C <sub>B</sub>	1.3937	C <sub>8</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>6</sub>	107.6
C <sub>8</sub> -C <sub>A</sub>	1.3930	N <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>B</sub>	125.3
C <sub>6</sub> -C <sub>61</sub>	1.5028	N <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>A</sub>	125.4
C <sub>7</sub> -C <sub>71</sub>	1.4998	C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>B</sub>	127.7
		C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>A</sub>	127.5
		C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>61</sub>	124.6
		C <sub>8</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>71</sub>	124.3
		C <sub>7</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>61</sub>	127.8
		C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>71</sub>	128.1
C <sub>A</sub> -(C <sub>A</sub> -H)	1.0852	C <sub>4</sub> -C <sub>B</sub> -C <sub>5</sub>	127.7
C <sub>B</sub> -(C <sub>B</sub> -H)	1.0853	C <sub>1</sub> -C <sub>B'</sub> -C <sub>α</sub>	127.5
		(C <sub>B</sub> -H)-C <sub>B</sub> -C <sub>4</sub>	116.6
		(C <sub>B'</sub> -H)-C <sub>B'</sub> -C <sub>1</sub>	117.0
		(C <sub>B</sub> -H)-C <sub>B</sub> -C <sub>5</sub>	115.7
		(C <sub>B'</sub> -H)-C <sub>B'</sub> -C <sub>α</sub>	115.5

### 5.3.2 FT-IR/Raman-Spektren

In Abb. 36 sind das FT-IR-Spektrum (a) und das FT-Raman-Spektrum (b) von Coproporphyrin-I-tetramethylester in der Wellenzahlregion 1200 - 1800 cm<sup>-1</sup> dargestellt. Man erkennt im FT-IR-Spektrum (a) deutlich die sehr intensiven Banden der C=O-Streckschwingungen der Estergruppierung (asymmetrisch und symmetrisch) bei rund 1730 cm<sup>-1</sup>. Wie auch schon beim OEP (vergleiche Abb. 28), so beobachtet man im FT-Raman-Spektrum einen relativ starken Untergrund. Man beobachtet wie beim OEP das Auftreten von vier intensiven Raman-Banden (1230, 1550, 1598 und 1616 cm<sup>-1</sup>). Aufgrund des relativ starken Untergrundes ist es schwierig, eindeutige Aussagen über die relativen



**Abb. 36:** FT-IR-Spektrum (a) und FT-Raman-Spektrum (b) von Coproporphyrin-I-tetramethylester in der Wellenzahlregion 1200 - 1800  $\text{cm}^{-1}$ . Man erkennt im FT-IR-Spektrum (a) deutlich die sehr intensiven Banden der C=O-Streckschwingungen (asymmetrisch und symmetrisch) der Estergruppierung bei rund 1730  $\text{cm}^{-1}$ . Die vier intensiven, durch gestrichelte Linien gekennzeichneten, Raman-Banden sollen die Gültigkeit des Ausschlußprinzips, d. h. das Vorliegen eines Inversionszentrums, verdeutlichen.

Intensitäten dieser Banden im Vergleich zum OEP (siehe Abb. 28) zu treffen. Für die relativ nahe beieinander liegenden Banden bei 1598 und 1616  $\text{cm}^{-1}$  läßt sich feststellen, daß die Bande bei 1598  $\text{cm}^{-1}$  im Vergleich zur entsprechenden Bande von OEP bei 1591  $\text{cm}^{-1}$  (Abb. 28) deutlich an Intensität zur Nachbarbande bei 1616  $\text{cm}^{-1}$  (bzw. 1613  $\text{cm}^{-1}$  beim OEP) hinzu gewonnen hat. Ein Vergleich der beiden Spektren (a) und (b) anhand dieser durch gestrichelte Linien gekennzeichneten Raman-Banden im Spektrum (b) legt nahe, daß auch Coproporphyrin-I-tetramethylester ein Inversionszentrum besitzt. Wegen der im FT-IR-Spektrum (a) auftretenden Schulter bei 1228  $\text{cm}^{-1}$  ist diese Aussage allerdings weniger abgesichert als im Falle von OEP. Dies ist vermutlich bedingt durch die größeren  $\beta$ -Substituenten und die daraus resultierende höhere Modendichte. Somit ergibt sich insbesondere bei Porphyrinen mit langen Seitenketten die Notwendigkeit einer selektiven Resonanz-Verstärkung der Chromophor-Moden, um eindeutige Aussagen über die lokale Makrozyklus-Symmetrie treffen zu können.

## 5.3.3 Resonanz-Raman-Spektroskopie

In Abb. 37 ist das Absorptionsspektrum von Coproporphyrin-I-tetramethylester zusammen mit der in den PS RCARS-Experimenten benutzten Wellenlängenordnung gezeigt. Abbildung 38 zeigt das bei einer Anregungswellenlänge von 424 nm erhaltene Resonanz-Raman-Spektrum (b) im Vergleich zum NIR-FT-Raman-Spektrum (a) aus Abb. 36.

Das RR-Spektrum (b) wird, wie beim OEP (Abb. 30), von der Mode  $\nu_4$  bei  $1368\text{ cm}^{-1}$  dominiert. Die Zuordnung der im RR-Spektrum auftretenden Banden (bis auf die fehlende  $\text{CH}_2$ -Torsionsschwingung) ist dieselbe wie für das OEP (Tab. 10). Innerhalb der Gruppe der drei Raman-Banden im Wellenzahlbereich  $1500 - 1650\text{ cm}^{-1}$  erfährt die Mode  $\nu_{10}$  bei  $1618\text{ cm}^{-1}$  die größte Resonanz-Verstärkung. Die Mode  $\nu_2$  bei  $1592\text{ cm}^{-1}$  (vermutlich überlagert von der  $\nu_{19}$ , vergleiche mit den PS RCARS-Spektren im folgenden Unterkapitel), welche im NIR-FT-Raman-Spektrum (a) die größte Intensität innerhalb dieser Gruppe aufweist, wird im RR-Spektrum (b) nicht merklich verstärkt. Da im Falle des

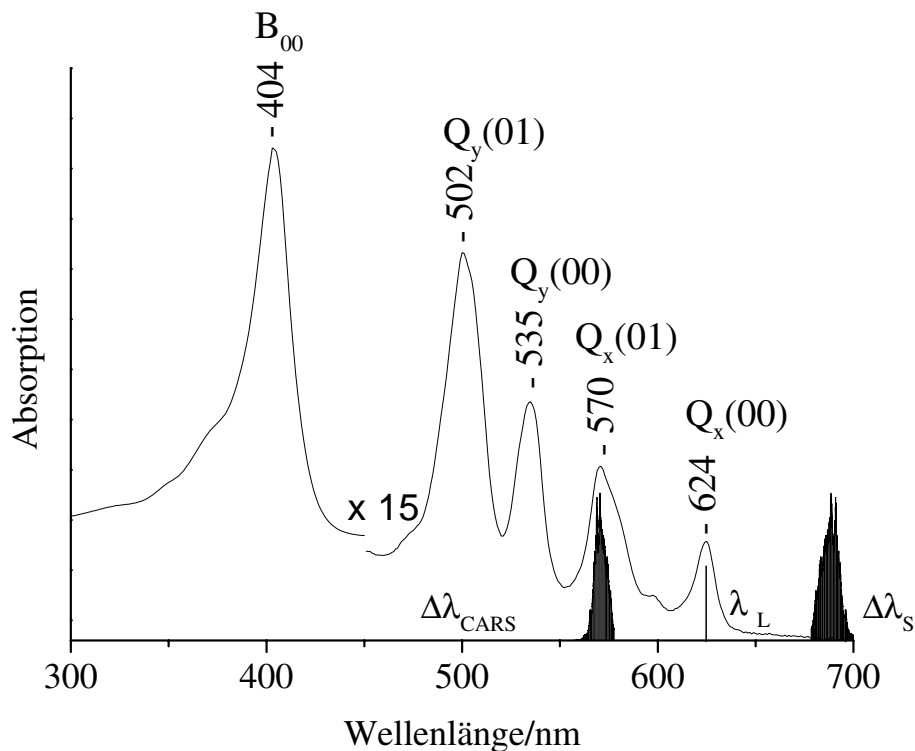
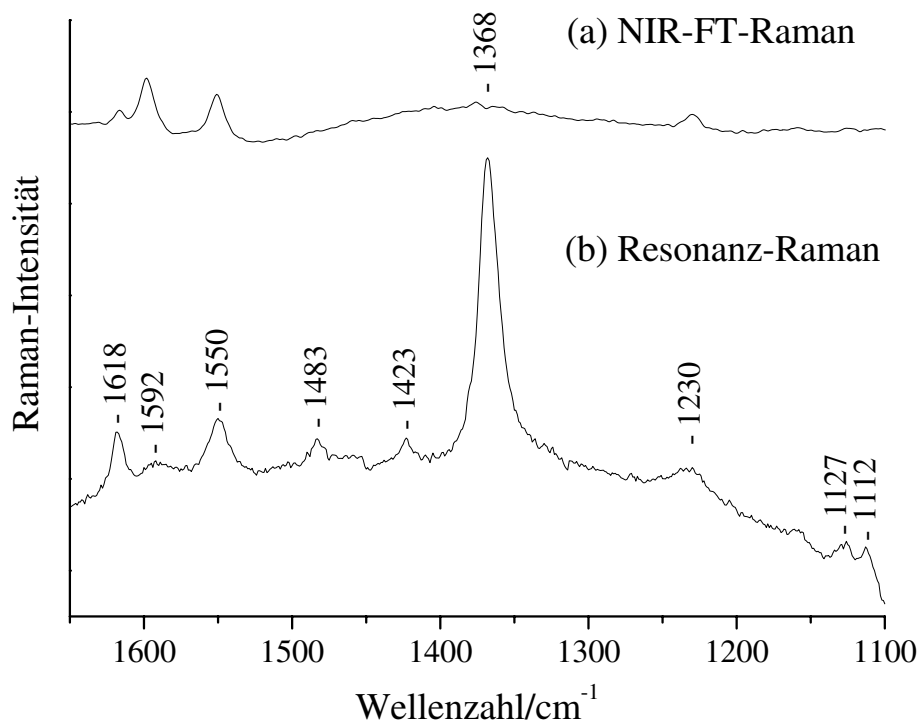


Abb. 37: Absorptionsspektrum von Coproporphyrin-I-tetramethylester zusammen mit der in den PS RCARS-Experimenten benutzten Wellenlängenordnung. Man kann deutlich die Doppelresonanz-Bedingungen erkennen, bei der sowohl die verwendete Pump-Laserwellenlänge als auch das generierte CARS-Signal mit einer der Q-Banden zusammenfallen.



**Abb. 38:** FT-Raman-Spektrum (a) aus Abb. 36 und Resonanz-Raman-Spektrum (b) von Coproporphyrin-I-tetramethylester in der Wellenzahlregion 1100 - 1650  $\text{cm}^{-1}$ . Das Resonanz-Raman-Spektrum wurde bei einer Anregungswellenlänge von 424 nm erhalten.

OEP (Abb. 30) diese Mode noch eine gewisse Resonanz-Verstärkung erfährt, äußert sich beim Coproporphyrin-I-tetramethylester hier vermutlich der Effekt der unterschiedlichen  $\beta$ -Substitution der Pyrrol-Ringe. In Abb. 39 sind die Eigenvektoren und die berechneten harmonischen Wellenzahlen (B3LYP/6-31G(d)-Niveau) zusammen mit den experimentellen Werten für die Moden  $\nu_{10}$ ,  $\nu_{19}$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_{11}$  gezeigt. Die experimentellen Werte sind für die  $\nu_{10}$  und  $\nu_{11}$  sind aus dem RR-Spektrum (Abb. 38), im Falle der  $\nu_2$  und  $\nu_{19}$  aus den PS RCARS-Spektren (Abb. 40) entnommen. Vergleicht man die Eigenvektoren der Mode  $\nu_2$  von Coproporphyrin-I-tetramethylester (Abb. 39(c)) mit denen für die  $\nu_2$  von OEP (Abb. 31(c)), so erkennt man anhand der Vektoren an den Stickstoff-Atomen der protonierten Pyrrol-Ringe bereits gut die leichte Verdrillung des Makrozyklus in der Ebene und somit die Abweichung von einer idealen  $D_{2h}$ -Symmetrie.

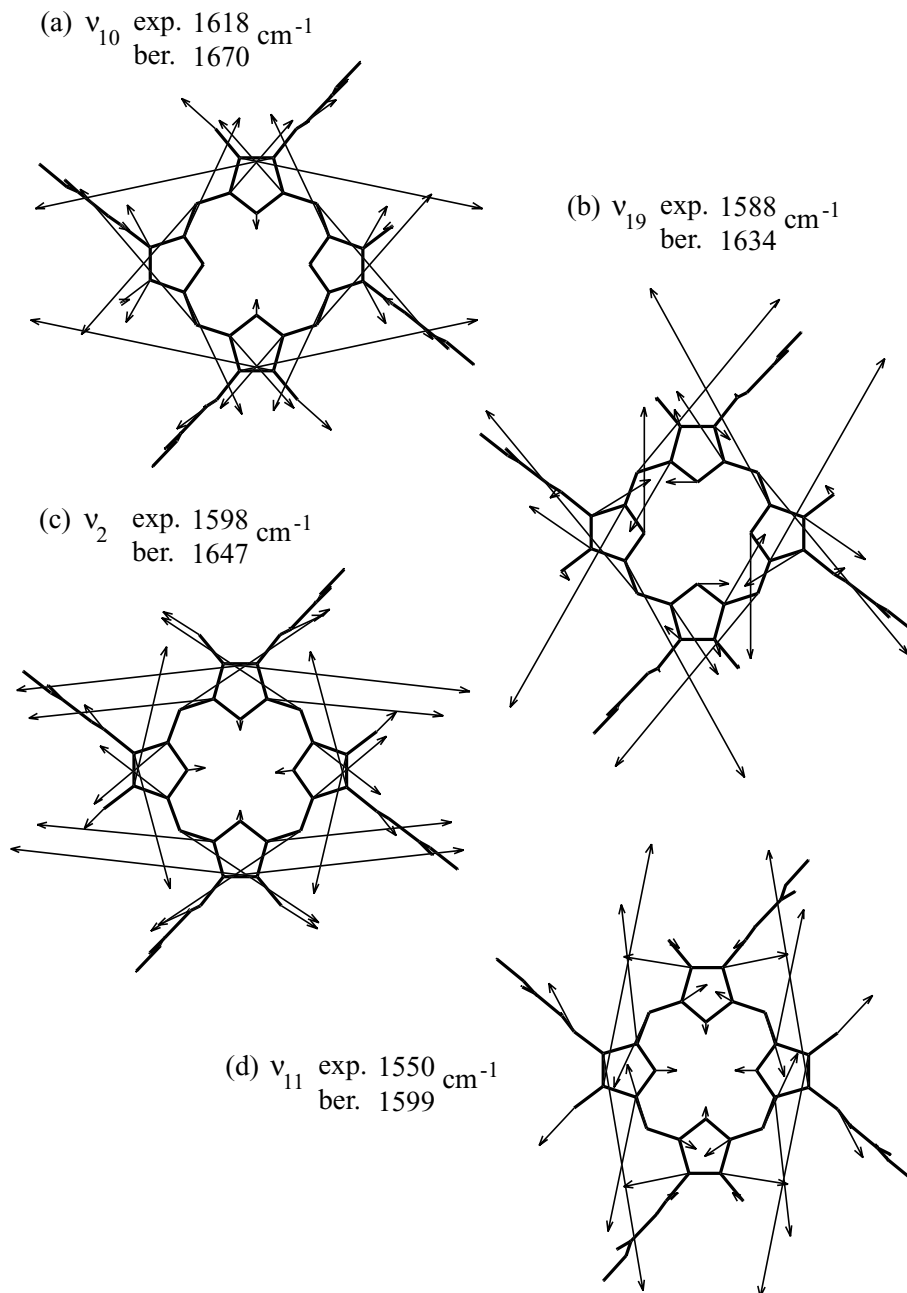


Abb. 39: Eigenvektoren und berechnete harmonische Wellenzahlen (unskalierte Werte) der im Bereich 1500 - 1650  $\text{cm}^{-1}$  im RR-Spektrum (Abb. 38) und den PS RCARS-Spektren (Abb. 40) detektierten Normalmoden von Coproporphyrin-I-tetramethyllester zusammen mit den entsprechenden experimentellen Zahlenwerten. Für die Beschreibung dieser Normalmoden siehe Abb. 31, Tab. 10 bzw. Unterkapitel 5.2.3.

## 5.3.4 Polarisations-sensitive Resonanz-CARS-Experimente

In Abb. 40 sind die bei drei verschiedenen Analysatorstellungen, (a) - (c), detektierten PS RCARS-Spektren von Coproporphyrin-I-tetramethylester im Wellenzahlbereich 1500 bis  $1650\text{ cm}^{-1}$  gezeigt. In diesem Wellenzahlintervall sind Banden von denjenigen Porphyrin-Moden zu beobachten, welche sensitiv auf die  $\beta$ -Substitution der Pyrrol-Ringe reagieren. Für die PS RCARS-Experimente wurde die in Abb. 37 gezeigte Wellenlängenanordnung unter Doppelresonanz-Bedingungen verwendet. Um Moden elektronisch angeregter Zustände von denen des elektronischen Grundzustandes zu unterscheiden wurden Spektren bei verschiedenen Laserleistungen aufgenommen.<sup>(191)</sup> Das jeweils obere Spektrum in

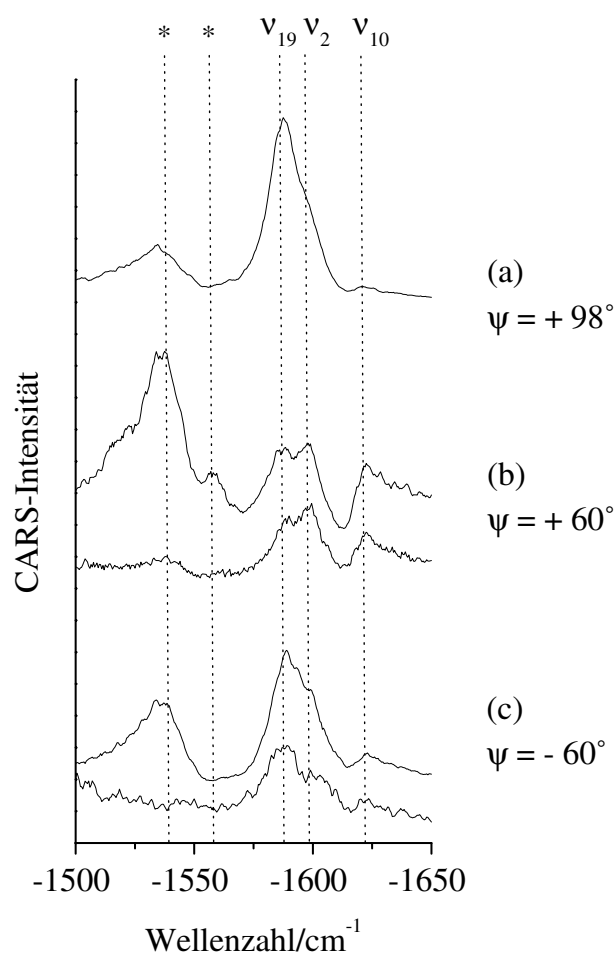


Abb. 40: Polarisations-sensitive Resonanz-CARS-Spektren von Coproporphyrin-I-tetramethylester in der Wellenzahlregion  $-1500$  bis  $-1650\text{ cm}^{-1}$  für drei verschiedene Analysator-Positionen  $\psi$ . In diesem Wellenzahlbereich treten die Banden von Porphyrin-Moden auf, die sensitiv auf die  $\beta$ -Substitution der Pyrrol-Ringe reagieren.

Abb. 40(b) und (c) wurde mit hoher ( $> 60 \mu\text{J}/\text{Puls}$  für den Pumplaser) Laserleistung, das jeweils untere Spektrum mit niedriger (ca.  $3 \mu\text{J}/\text{Puls}$ ) Laserleistung aufgenommen. Die gestrichelten und mit einem Stern (\*) versehenen Linien kennzeichnen Moden des elektronisch angeregten Zustandes, die erst bei relativ hohen Pump- bzw. Stokes-Intensitäten deutlich auftreten und deren Intensität relativ zu den drei, ebenfalls durch gestrichelte Linien gekennzeichneten, Grundzustandsmoden bei rund  $1588$ ,  $1598$  und  $1618 \text{ cm}^{-1}$  bei hohen Leistungen sehr deutlich zunimmt. Die Bande bei  $1618 \text{ cm}^{-1}$  läßt sich der Mode  $\nu_{10}$  zuordnen. Der Zahlenwert entspricht dem aus dem RR-Spektrum (Abb. 38), da die dortige Bestimmung der Mittenposition einer Bande präziser ist. Insbesondere bei einer Analysatorstellung von  $+60^\circ$  ist diese Bande gut zu erkennen. Anscheinend erfährt diese Mode, neben der Resonanz-Verstärkung bei B- oder Soret-Resonanzbedingungen, auch bei Einstrahlung in die  $Q_x(00)$ -Bande eine merkliche Resonanz-Verstärkung. Im Gegensatz zum OEP (Unterkapitel 5.2) ist offensichtlich die Selektivität des Verstärkungsmusters, d. h. die Verstärkung von Moden einer bestimmten Symmetrie entweder unter Soret- oder aber unter Q-Banden-Resonanzbedingungen, bei Coproporphyrin-I-tetramethylester nicht mehr gegeben. Die beiden Banden bei  $1588$  und  $1598 \text{ cm}^{-1}$ , welche im RR-Spektrum nicht oder nur unmerklich zu erkennen waren, lassen sich der  $\nu_2$  und der  $\nu_{19}$  zuordnen. Bei der Zuordnung dieser beiden Moden helfen zum einen die berechneten harmonischen Wellenzahlwerte ( $\tilde{\nu}_2 = 1647 \text{ cm}^{-1} > \tilde{\nu}_{19} = 1634 \text{ cm}^{-1}$ ) als auch das beobachtbare Polarisationsverhalten in den PS RCARS-Spektren bei den verschiedenen Analysator-Positionen. In der  $D_{2h}$ -Punktgruppe handelt es sich bei der  $\nu_2$  um eine  $a_g$ -Mode (vergleiche Tab. 11: Depolarisationsgrad  $1/8 < \rho < 3/4$ ) und bei der  $\nu_{19}$  um eine  $b_{1g}$ -Mode ( $3/4 < \rho < \infty$ ). Das Intensitätsverhältnis der beiden Banden bei  $1588$  und  $1598 \text{ cm}^{-1}$  verändert sich deutlich als Funktion der Analysator-Stellung. Bei einer Analysatorstellung von  $+98^\circ$  zeigt die Bande bei  $1598 \text{ cm}^{-1}$  einen deutlichen Intensitätsrückgang. Dies deutet auf eine polarisierte Bande wie die  $\nu_2$  hin. Im Gegensatz dazu ist bei derselben Analysatorstellung die Bande bei  $1588 \text{ cm}^{-1}$  noch deutlich zu erkennen. Dies ist charakteristisch für eine anomal polarisierte Mode, d. h. eine Schwingung mit einem Depolarisationsgrad größer als  $3/4$ . Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Dichtefunktionalrechnungen, die verwendeten linearen Schwingungs-spektroskopischen Methoden als auch die lineare und nicht-lineare Raman-Spektroskopie unter variablen Resonanz-Bedingungen auf eine durch die  $\beta$ -Substituenten induzierte Störung der Makrozyklus-Symmetrie, d. h. eine Abweichung von einer idealen  $D_{2h}$ -Symmetrie, hindeuten.

## 6 Strukturuntersuchungen an $\beta$ -Carotin

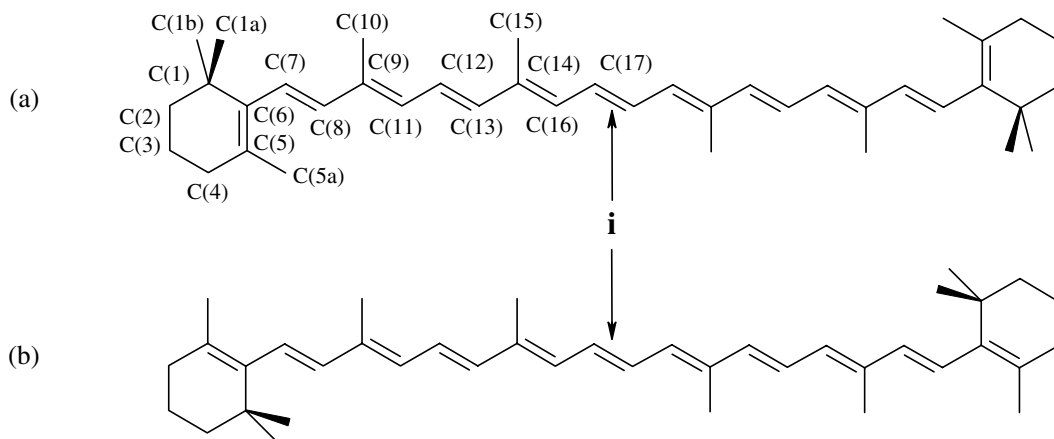
### 6.1 Einführung

Terpene und Steroide bilden eine wichtige Klasse sekundärer Naturstoffe. Bei beiden Substanzklassen handelt es sich um isoprenoide Verbindungen, die man formal als Polymerisationsprodukte des Kohlenwasserstoffs Isopren auffassen kann. Nach der Anzahl der Isopreneinheiten ( $C_5$ -Einheiten) lassen sich die Terpenoide in Mono- ( $C_{10}$ ), Sesqui- ( $C_{15}$ ), Di- ( $C_{20}$ ), Sester- ( $C_{25}$ ), Tri- ( $C_{30}$ ), Tetra- ( $C_{40}$ ) und Polyterpene einteilen.<sup>(202)</sup> Die wichtigste Klasse der Tetraterpene stellen die Carotenoide dar. Diese wiederum lassen sich in die Gruppe der reinen Kohlenwasserstoffe (Carotene) und deren Sauerstoff-haltige Derivate (Xanthophylle) unterteilen. Charakteristisch für diese Systeme sind die zahlreichen konjugierten Doppelbindungen, die dazu führen, daß diese Verbindungen eine gelbe bis rote Farbe besitzen. Eines der bekanntesten Carotene ist  $\beta$ -Carotin, das aus einer Polyenkette mit insgesamt 9 konjugierten Doppelbindungen und zwei  $\beta$ -Ionon-Ringen mit je einer terminalen Doppelbindung besteht (siehe Abb. 41(a)).  $\beta$ -Carotin ist die biosynthetische Vorstufe von Vitamin  $A_1$  (Retinol), wobei die Spaltung von  $\beta$ -Carotin an der zentralen Doppelbindung formell zwei Moleküle Vitamin  $A_1$  liefert (siehe Inversionszentrum *i* in Abb. 41 bzw. die  $C_{17}$ - $C_{17A}$ -Doppelbindung in der hier verwendeten Numerierung). Durch die Oxidation des primären Alkohols zum Aldehyd wird Vitamin  $A_1$  in Rhodopsin (12-cis-Retinal in der hier verwendeten Numerierung; dieses ist an das Protein Opsin gebunden) gebildet. Durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht durchläuft Rhodopsin eine Reihe photochemischer Reaktionen, die über Konfigurations- und Konformationsänderungen im sogenannten aktivierten Rhodopsin (All-trans-Retinal-Opsin) resultieren. Diese Energieumwandlung führt in den Stäbchenzellen der Wirbeltier-Retina zu einem elektrischen Signal, welches die Grundlage des Sehvorgangs ist.<sup>(203)</sup>

Carotenoide einschließlich  $\beta$ -Carotin sind mittels Resonanz-Raman-Spektroskopie<sup>(204)</sup>–<sup>(212)</sup> und Raman-Spektroskopie mit NIR-Anregung<sup>(212)</sup>–<sup>(214)</sup> bereits eingehend untersucht worden. Die erste Normalkoordinaten-Analyse anhand eines Modellsystems (welches auch in dieser Arbeit in Unterkapitel 6.5 untersucht wurde) stammt aus dem Jahre 1983.<sup>(204)</sup> Dieses Modellsystem besitzt dem  $\beta$ -Carotin vergleichbare elektronische Eigenschaften hinsichtlich der Konjugationslänge und der Alkylsubstitution der terminalen Doppelbindungen, allerdings fehlen hier die  $\beta$ -Iononringe. Von  $\beta$ -Carotin selber sind bislang keine *Ab-Initio*-/Dichtefunktional-Rechnungen Literatur-bekannt. Es finden sich in der Literatur weder auf entsprechenden Niveaus optimierte Geometrien noch simulierte Schwingungsspektren. Auf der Dichtefunktionalrechnungen basierende Computer-chemische Arbeiten finden sich lediglich zur trans-cis-Isomerisierung<sup>(215)</sup> in langen linearen Polyenketten, wel-



che als  $\beta$ -Carotin-Modellsysteme dienen, und zur Reaktion von Singulett-Sauerstoff und einem Carotenoid-Modellsystem.<sup>(216)</sup> In einer neueren Arbeit zu  $\beta$ -Carotin und verschiedenen Xanthophyllen wurden lediglich mittels semi-empirischer Methoden (AM1) optimierte Geometrien vorgestellt.<sup>(212)</sup> Hierbei standen das Verständnis der Absorptionsspektren und der Vergleich der bei resonanter und nicht-resonanter Anregung erhaltenen Raman-Spektren im Vordergrund. Eine Zielsetzung der in diesem Kapitel vorgestellten Arbeiten war es, die zentrosymmetrische Struktur von  $\beta$ -Carotin mit Hilfe von Dichtefunktional-Rechnungen aufzuzeigen und dies experimentell durch IR- und Raman-Spektroskopie zu belegen (Unterkapitel 6.2). In Abb. 41 sind die Konstitutionsformeln der beiden mittels DFT untersuchten Konfigurationen (cis-trans)-Isomere, dem C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub>-s-cis-Isomer (a) und dem All-trans-Isomer (b), von  $\beta$ -Carotin dargestellt. Die Strukturen dieser beiden Konfigurations-Isomere wurden berechnet, um zu klären, ob die in der Natur vorkommende C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub>-s-cis-Konfiguration (a) energetisch günstiger ist als die All-trans-Konfiguration (b). Weiterhin wurde untersucht, inwiefern die Schwingungs-spektroskopischen Methoden bzw. die simulierten IR- und Raman-Spektren die Möglichkeit bieten, zwischen diesen beiden Konfigurationsisomeren von  $\beta$ -Carotin zu unterscheiden (Unterkapitel 6.3 und 6.4). Die vom energetischen Standpunkt aus zentrale Frage nach der Ursache der größeren Stabilität des in der Natur vorkommenden S-cis-Isomers wird über die Untersuchung von Modellsystemen abschließend geklärt (Unterkapitel 6.5).

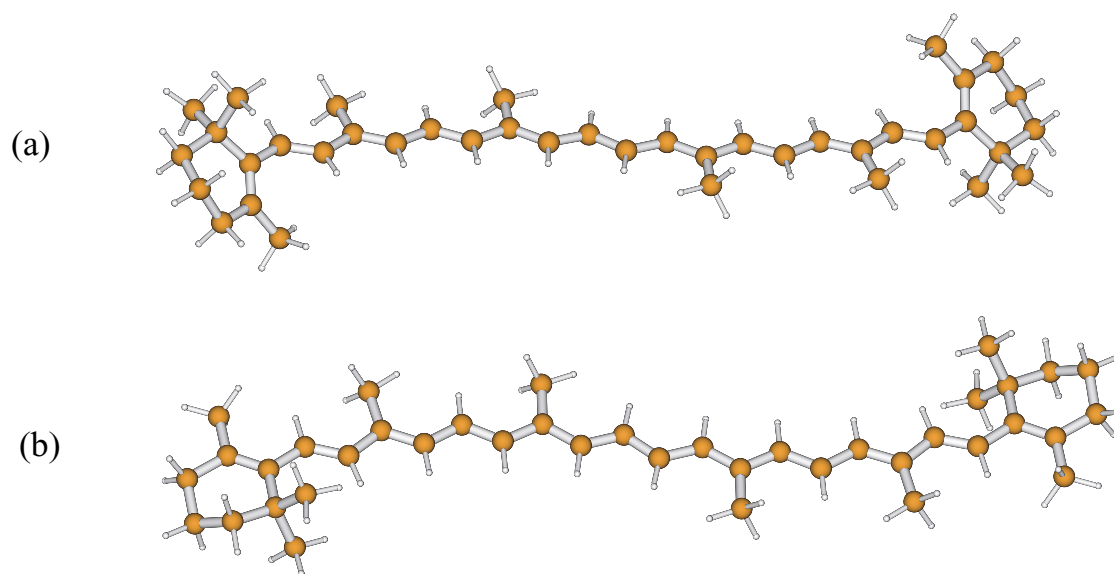


**Abb. 41:** Konstitutionsformeln von S-cis- (a) und All-trans- (b) - $\beta$ -Carotin zusammen mit der Numerierung des Kohlenstoff-Grundgerüsts. Beide Konfigurationsisomere sind zentrosymmetrische Moleküle (Inversionzentrum i).

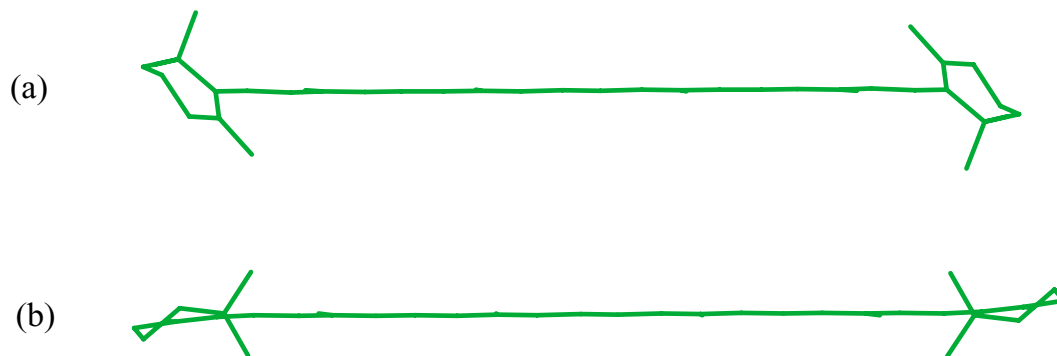
## 6.2 Optimierte Geometrien und Vergleich der Schwingungsspektren

In Abb. 42 sind die auf dem BPW91/6-31G(d)-Niveau optimierten Geometrien von  $C_6$ - $C_7$ -s-cis- (a) und All-trans- (b) - $\beta$ -Carotin gezeigt. Die Geometrieoptimierungen wurden unter  $C_i$ -Symmetriebeschränkungen durchgeführt.

Die anschließende Berechnung des Schwingungsspektrums lieferte ausschließlich reelle Wellenzahlwerte und somit den Beleg, daß es sich in beiden Fällen tatsächlich um stabile Strukturen handelt. Die lokale Symmetrie der Polyenkette und die Konformation der  $\beta$ -Ionenringe läßt sich gut in Abb. 43 erkennen, in der das Kohlenstoff-Grundgerüst der optimierten Strukturen aus Abb. 42 in einer Seitenperspektive dargestellt ist. Die Polyenkette kann als planar betrachtet werden, so daß für diesen Teil des Moleküls eine lokale  $C_{2h}$ -Symmetrie angenommen werden kann. Von den beiden Methylgruppen, die sich am Kohlenstoffatom  $C_1$  von jeweils einem  $\beta$ -Ionenring befinden, ist in dieser Perspektive nur die jeweils vordere Methylgruppe zu erkennen. Man erkennt deutlich die *Twist*-Konformation der Cyclohexen-Ringe. Beim S-cis-Isomer (Abbn. 42(a) und 43(a)) sind die



**Abb. 42:** Auf dem BPW91/6-31G(d)-Niveau unter  $C_i$ -Symmetriebeschränkungen optimierte Geometrien von  $C_6$ - $C_7$ -s-cis- (a) und All-trans- (b) - $\beta$ -Carotin. Das S-cis-Isomer (a) ist um 8.8 kJ/mol energetisch stabiler als die All-trans-Form (b).



**Abb. 43:** Kohlenstoff-Grundgerüst der optimierten Geometrien von  $C_6$ - $C_7$ -s-cis- (a) und All-trans- (b)  $\beta$ -Carotin aus Abb. 42 aus einer Seitenperspektive. Neben der  $C_{2h}$ -Symmetrie der Polyenkette kann man die *Twist*-Konformation der terminalen Ringe, insbesondere bei Isomer (b), gut erkennen. Von den beiden Methylgruppen am  $C_1$ -Atom der  $\beta$ -Iononringe ist in dieser Perspektive nur die jeweils vordere Methylgruppe zu erkennen.

terminalen Doppelbindungen nur teilweise in die Konjugation der Polyenkette einbezogen, da die  $\beta$ -Iononringe um einen Winkel von fast  $45^\circ$  zur Polyenkette verdrillt sind (Diederwinkel  $C_5$ - $C_6$ - $C_7$ - $C_8 = 42.9^\circ$ ). Beim All-trans-Isomer (Abbn. 42(b) und 43(b)) kann die terminale Doppelbindung als fast vollständig in die Konjugation mit einbezogen betrachtet werden (Diederwinkel  $C_5$ - $C_6$ - $C_7$ - $C_8 = 171.9^\circ$ ), da die  $\beta$ -Iononringe nur leicht gegen die Polyenkette verdrillt sind (Diederwinkel  $C_1$ - $C_6$ - $C_7$ - $C_8 = 7.9^\circ$ ). Ein Vergleich der Energien beider Isomere ergibt, daß das S-cis-Isomer um  $8.8 \text{ kJ/mol}$  energetisch günstiger ist. Da die Computer-chemischen Rechnungen für die Gasphase durchgeführt wurden, können Kristallpackungseffekte als Ursache hierfür ausgeschlossen werden. Der Frage, warum das S-cis-Isomer stabiler ist als das All-trans-Isomer, wird in Unterkapitel 6.5 nachgegangen. Im folgenden werden die charakteristischen Strukturparameter von  $\beta$ -Carotin diskutiert und die experimentellen und theoretischen Daten miteinander verglichen. In Tab. 13 sind ausgewählte Bindungsabstände ( $\text{\AA}$ ) und Bindungswinkel ( $^\circ$ ) von  $\beta$ -Carotin aufgelistet. Die experimentellen Werte stammen aus einer von Senge, Hope und Smith bestimmten Röntgenstruktur von  $\beta$ -Carotin mit einer S-cis-Konfiguration der  $\beta$ -Iononringe um die  $C_6$ - $C_7$ -Bindung.<sup>(217)</sup> Die theoretischen Werte wurden mit dem DFT/HF-Hybridfunktional B3PW91 für das S-cis-Isomer und dem reinen Dichtefunktional BPW91 für das  $C_6$ - $C_7$ -s-cis- und das All-trans-Isomer unter Verwendung des 6-31G(d)-Basissatzes berechnet.

**Tab. 13:** Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel ( $^\circ$ ) von  $\beta$ -Carotin. Die experimentellen Werte stammen aus einer von Senge, Hope und Smith bestimmten Röntgenstruktur von  $\beta$ -Carotin mit einer S-cis-Konfiguration der  $\beta$ -Ionenringe um die C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub>-Bindung.<sup>(217)</sup> Die theoretischen Werte wurden mit dem DFT/HF-Hybridfunktional B3PW91 für das S-cis-Isomer und dem reinen Dichtefunktional BPW91 für das C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub>-s-cis- und das s-trans-Isomer unter Verwendung des 6-31G(d)-Basissatzes berechnet. Alle Geometrieoptimierungen wurden unter striktem C<sub>i</sub>-Symmetrie-Erhalt durchgeführt.

	Exp. (s-cis)	Bindungsabstände (Å)		
		Theo. (s-cis).	Theo. (s-cis)	Theo. (s-trans)
		B3PW91/6-31G(d)	BPW91/6-31G(d)	BPW91/6-31G(d)
C <sub>1</sub> -C <sub>1A</sub>	1.529	1.541	1.551	1.553
C <sub>1</sub> -C <sub>1B</sub>	1.528	1.542	1.552	1.554
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.529	1.541	1.551	1.555
C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	1.531	1.542	1.553	1.551
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.526	1.521	1.529	1.528
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.526	1.522	1.531	1.529
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.523	1.510	1.517	1.514
C <sub>5</sub> -C <sub>5A</sub>	1.502	1.506	1.513	1.520
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1.351	1.357	1.371	1.381
C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	1.449	1.471	1.471	1.461
C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	1.352	1.354	1.370	1.375
C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub>	1.445	1.451	1.449	1.447
C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub>	1.500	1.504	1.512	1.512
C <sub>9</sub> -C <sub>11</sub>	1.352	1.368	1.386	1.388
C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub>	1.442	1.432	1.429	1.427
C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub>	1.352	1.364	1.382	1.383
C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub>	1.444	1.440	1.437	1.435
C <sub>14</sub> -C <sub>15</sub>	1.500	1.505	1.514	1.514
C <sub>14</sub> -C <sub>16</sub>	1.353	1.373	1.392	1.393
C <sub>16</sub> -C <sub>17</sub>	1.441	1.426	1.422	1.421
C <sub>17</sub> -C <sub>17A</sub>	1.346	1.368	1.386	1.387

## 6.2 Optimierte Geometrien und Vergleich der Schwingungsspektren

Tabelle 13: Fortsetzung

	Exp. (s-cis)	Bindungswinkel (°)		
		Theo. (s-cis). B3PW91/6-31G(d)	Theo. (s-cis) BPW91/6-31G(d)	Theo. (s-trans) BPW91/6-31G(d)
C <sub>1A</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>1B</sub>	107.2	108.3	108.3	110.0
C <sub>1A</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	121.0	110.2	110.1	108.4
C <sub>1B</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	97.0	107.1	106.9	105.4
C <sub>1B</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	109.9	110.9	111.0	111.0
C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	110.5	111.2	111.4	111.0
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	112.9	112.8	112.9	113.3
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	104.0	109.1	109.0	108.7
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	114.4	113.7	113.8	113.9
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>5A</sub>	112.7	112.7	112.8	112.7
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	121.5	122.8	122.7	123.5
C <sub>5A</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	125.9	124.5	124.4	123.7
C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub>	122.1	122.4	122.1	121.2
C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	115.7	115.1	115.1	121.2
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	122.2	122.5	122.8	117.6
C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	126.7	125.7	126.4	131.1
C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub>	127.2	126.2	126.3	125.4
C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub>	118.7	118.4	118.7	119.2
C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> -C <sub>11</sub>	119.1	118.2	118.2	118.0
C <sub>10</sub> -C <sub>9</sub> -C <sub>11</sub>	122.2	123.5	123.1	122.7
C <sub>9</sub> -C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub>	127.3	128.2	128.4	128.6
C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub>	123.0	123.0	123.1	123.0
C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub>	126.1	126.4	126.7	126.9
C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> -C <sub>15</sub>	118.8	118.5	118.9	119.0
C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> -C <sub>16</sub>	117.7	118.3	118.3	118.2
C <sub>15</sub> -C <sub>14</sub> -C <sub>16</sub>	122.9	123.3	122.8	122.8
C <sub>14</sub> -C <sub>16</sub> -C <sub>17</sub>	127.7	128.1	128.3	128.6
C <sub>16</sub> -C <sub>17</sub> -C <sub>17A</sub>	123.0	123.6	123.8	123.6

Im Vergleich zur Röntgenstruktur werden die Abstände der C-C-Einfachbindungen ( $C_1$ - $C_{1A/B}$ ,  $C_1$ - $C_2$ ) vom B3PW91-Hybridfunktional um bis zu 0.0014 Å oder 1.4 pm überschätzt. Die Länge der S-cis- $C_6$ - $C_7$ -Bindung wird um 2.2 pm überschätzt. Vergleichbare Abweichungen treten bei der zentralen Doppelbindung ( $C_{16}$ - $C_{17}$ ) und der ihr benachbarten ( $C_{14}$ - $C_{16}$ ) Einfachbindung auf. Insgesamt läßt sich eine ausgeprägte Alternanz in den Bindungslängen beobachten. Die in Abb. 41 gezeigten Konstitutionsformeln suggerieren aufgrund der verwendeten Valenzbindungsschreibweise eine Alternanz von reinen Kohlenstoff-Einfach- und -Doppelbindungen. Im Experiment und in der Theorie findet man die von Seiten der Molekülorbital-Theorie zu erwartende Delokalisierung des gesamten  $\pi$ -Elektronensystems vor. Alle C-C-Bindungsabstände der Polyenkette liegen zwischen den Werten von reinen C-C-Einfach- und reinen C=C-Doppelbindungen. Ein Vergleich mit den über das reine Dichtefunktional BPW91 berechneten Bindungslängen zeigt, daß dieses die Bindungsabstände im Vergleich zum B3PW91-Hybridfunktional zusätzlich leicht überschätzt. Insgesamt lassen sich die Abweichungen zwischen Experiment und Theorie als gering bezeichnen. Die mittlere Abweichung zwischen den experimentellen und den theoretischen Werten für die Bindungsabstände beträgt beim B3PW91-Funktional rund 0.4% und beim BPW91-Funktional rund 1.0%. Bei den Bindungswinkeln sind die Abweichungen mit rund 0.3% (B3PW91) und rund 0.4% (BPW91) geringer.<sup>(218)</sup> Immense Abweichungen treten bei den Bindungswinkeln der beiden Methylgruppen ( $C_{1A/1B}$ - $C_1$ - $C_2$ ) der  $\beta$ -Iononringe auf. Die Abweichungen betragen bis zu 11°. Während sich die berechneten Winkel von ca. 107° bis 110° in der Nähe des Winkels für ein formell  $sp^3$ -hybridisiertes Kohlenstoffzentrum ( $C_1$ ) befinden, unterscheiden sich die Bindungswinkel in der Röntgenstruktur mit 97° und 121° für die topologisch ähnlichen Methylgruppen sehr stark.

Der Schwingungs-spektroskopische Beleg einer zentrosymmetrischen Molekülstruktur äußert sich über das Ausschluß-Prinzip in Form von Moden, die entweder nur IR- ( $a_u$ -symmetrisch) oder aber nur Raman-aktiv ( $a_g$ -symmetrisch) sind. In Abb. 44 ist das FT-IR- und das NIR-FT-Raman-Spektrum von  $\beta$ -Carotin gezeigt. Die sich gegenseitig ausschließende Aktivität erkennt man hier deutlich für die exemplarisch durch gestrichelte Linien gekennzeichneten intensiven Banden. Insbesondere die verschwindend geringe Raman-Aktivität der C-H-Streckschwingungen im oberen Wellenzahlbereich des Spektrum ist sehr charakteristisch, da diese Moden bei organischen Molekülen ansonsten zu typischerweise intensiven Banden im Raman-Spektrum führen.

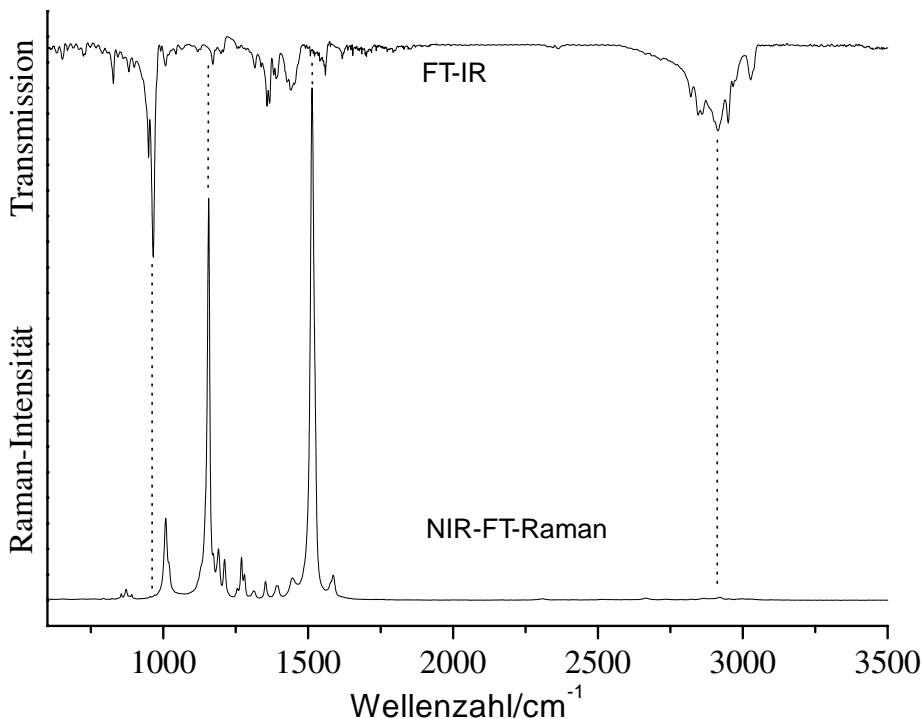


Abb. 44: Experimentell erhaltenes FT-IR- und NIR-FT-Raman-Spektrum von  $\beta$ -Carotin. Man erkennt anhand der für die beiden jeweils intensivsten Banden anhand der eingezeichneten gestrichelten Linien die Gültigkeit des Ausschlußprinzipes.<sup>(218)</sup> Im Wellenzahlbereich von ca. 2900 bis 3100  $\text{cm}^{-1}$  finden sich ansonsten, bei nicht zentrosymmetrischen organischen Molekülen, die im Raman-Spektrum intensiv auftretenden Banden der C-H-Streckschwingungen.

### 6.3 Experimentelles NIR-FT-Raman-Spektrum und simulierte Raman-Spektren

Durch die Durchführung der Geometrie- und Wellenzahlberechnung unter Symmetrie-Beschränkungen konnten alle 282 Normalmoden als eine der 141  $a_g$ -symmetrischen (Raman-aktiven) bzw. 141  $a_u$ -symmetrischen (IR-aktiven) Moden klassifiziert werden, da sie nach einer der beiden irreduziblen Darstellungen in der  $C_i$ -Punktgruppe transformieren. Die ebenfalls berechneten Infrarot- und Raman-Intensitäten ermöglichten somit die Simulation des kompletten Schwingungsspektrums von  $\beta$ -Carotin. Da nach dem Ausschlußprinzip bei zentrosymmetrischen Molekülen Moden nur IR- oder aber nur Raman-aktiv sein können, sind beide Schwingungs-spektroskopischen Methoden in diesem Fall vollständig komplementär zueinander.

Bei der Berechnung der Raman-Intensitäten mit dem B3PW91-Hybridfunktional (und

auch bei hier nicht aufgeführten Rechnungen mit dem B3LYP-Hybridfunktional) ergab sich die Problematik, daß aufgrund des herausragend hohen Raman-Streuequerschnitts von  $\beta$ -Carotin die Raman-Intensität der intensivsten Raman-Bande im simulierten Spektrum bei  $1513\text{ cm}^{-1}$  vom verwendeten quantenchemischen Programm nicht erfaßt bzw. nicht angezeigt werden konnte. Das GAUSSIAN98-Programmpaket kann nur Raman-Intensitäten kleiner  $10^6\text{ \AA}^4(4\pi\epsilon_0)^2/u$  erfassen bzw. auflisten. Die Raman-Intensitäten werden als zweite Ableitung der Polarisierbarkeit hinsichtlich der Normalkoordinaten angegeben, wobei  $\epsilon_0$  die elektrische Feldkonstante und  $u$  die atomare Masseneinheit sind. Die mit dem BPW91-Funktional erhaltene Raman-Intensität von  $939\,642\text{ \AA}^4(4\pi\epsilon_0)^2/u$  für das S-cis-Isomer ist somit knapp unterhalb dieser Obergrenze. Die gute Übereinstimmung der berechneten harmonischen Wellenzahlen mit den experimentellen anharmonischen Werten (siehe Abb. 45) ist auf eine häufig in der Dichtefunktionaltheorie anzutreffende Fehlerkompensation zurückzuführen. Bedingt durch die in Unterkapitel 6.2 (Tab. 6.2) diskutierte Überschätzung einiger Bindungslängen resultieren kleinere Kraftkonstanten und damit niedrigere harmonische Wellenzahlwerte. Die in den diesem und dem folgenden Unterkapitel präsentierten Raman- bzw. IR-Spektren konnten somit hinsichtlich einer vollständigen Simulation einschließlich der IR- und Raman-Intensitäten nur mit dem BPW91-Funktional berechnet werden.

In Abb. 45 sind das experimentelle, mit NIR-Anregung erhaltene, FT-Raman-Spektrum von  $\beta$ -Carotin (a) und die auf dem BPW91/6-31G(d)-Niveau simulierten Raman-Spektren von C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub>-s-cis- (b) und All-trans- (c) - $\beta$ -Carotin dargestellt.<sup>(218)</sup> Die berechneten Spektren (b) und (c) sind hinsichtlich der  $\omega_0\omega_S^3$ -Intensitätsabhängigkeit der Stokes-Photonen ( $\omega_S$ ) bezüglich der 1064 nm-Linie eines Nd:YAG-Lasers ( $\omega_0$ ) korrigiert. Diese Intensitäts-Korrektur bewirkt, daß das Intensitätsverhältnis der drei das experimentelle Spektrum (a) dominierenden Raman-Banden besser reflektiert wird. Durch die Korrektur wird die Intensität der Banden im Bereich sehr kleiner Wellenzahlen relativ zu den dominierenden Banden angehoben. Gleichermaßen werden Banden mit hohen Wellenzahlwerten, z. B. im C-H-Streckschwingungsbereich, in ihrer Intensität absenkt. In Abb. 46 ist nochmals der *Fingerprint*-Bereich ( $200\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ ) des experimentellen und des simulierten Spektrums separat dargestellt. Das in Abb. 46(b) gezeigte simulierte Spektrum stellt die Überlagerung aller in diesem Wellenzahlbereich vorkommenden 99 Normalmoden dar, wobei für jede Bande ein Lorentz-Profil mit einer Halbwertsbreite von  $4\text{ cm}^{-1}$  angenommen wurde. Bei dem Vergleich der simulierten Raman-Spektren in den Abbn. 45(b) und (c) mit dem bei NIR-Anregung erhaltenem FT-Raman-Spektrum (a) erkennt man anhand der Intensitätsverhältnisse der drei dominanten Raman-Banden als auch der Anzahl der Schwingungsbanden nahe der mit einem Stern gekennzeichneten Raman-Bande bei  $1185\text{ cm}^{-1}$  im



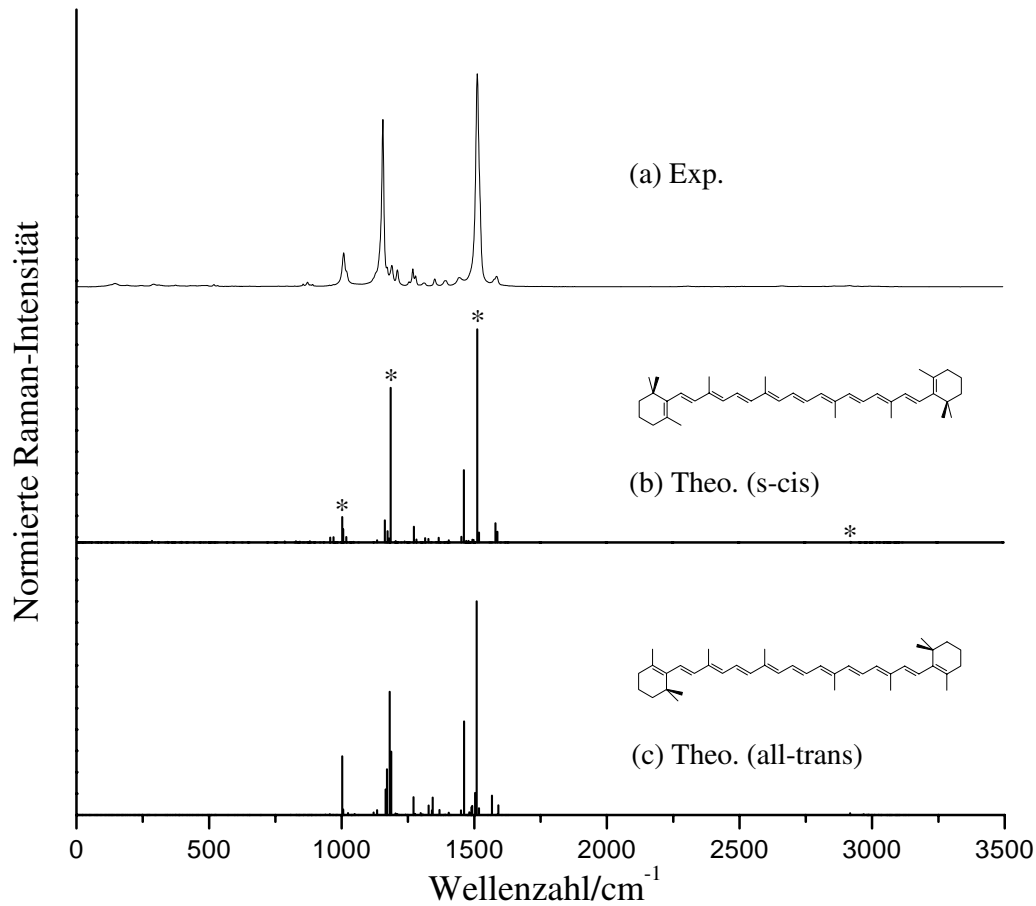


Abb. 45: Experimentelles mit NIR-Anregung erhaltenes FT-Raman-Spektrum von  $\beta$ -Carotin (a) und auf dem BPW91/6-31G(d)-Niveau simulierte Raman-Spektren von S-cis (b) und All-trans (c)  $\beta$ -Carotin. Die berechneten Spektren (b) und (c) sind hinsichtlich der  $\omega_0\omega_S^3$ -Intensitätsabhängigkeit der Stokes-Photonen ( $\omega_S$ ) bezüglich der 1064 nm-Linie eines Nd:YAG-Lasers ( $\omega_0$ ) korrigiert. Die zu den mit einem Stern gekennzeichneten Banden in (b) gehörenden Schwingungs-Eigenvektoren sind in Abb. 47 gezeigt.

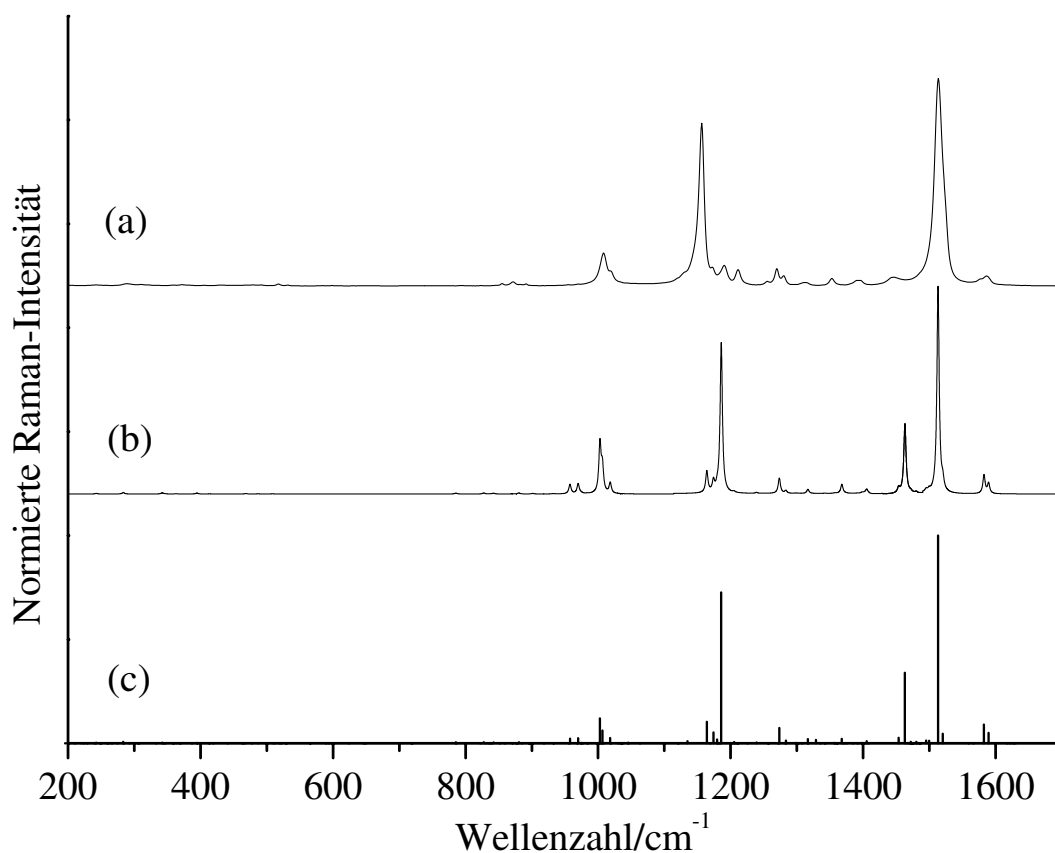


Abb. 46: Experimentelles mit NIR-Anregung erhaltenes FT-Raman-Spektrum von  $\beta$ -Carotin (a) und auf dem BPW91/6-31G(d)-Niveau simuliertes Raman-Spektren von S-cis  $\beta$ -Carotin (b) im Wellenzahlbereich 200 - 1700  $\text{cm}^{-1}$ . Das berechnete Raman-Spektrum (b) stellt die Überlagerung aller in diesem Intervall auftretenden 99 Normalmoden dar. Spektrum (c) ist das dazugehörige Strichspektrum. Die berechneten Intensitäten sind hinsichtlich der  $\omega_0\omega_S^3$ -Abhängigkeit der Stokes-Photonen ( $\omega_3$ ) bezüglich der 1064 nm-Linie eines Nd:YAG-Lasers ( $\omega_0$ ) korrigiert. Für jede Bande des Strichspektrums in (c) wurde für die Darstellung von Spektrum (b) ein Lorentz-Profil mit einer Halbwertsbreite von 4  $\text{cm}^{-1}$  angenommen.

Spektrum (b), daß das es sich bei der untersuchten Substanz um S-cis- $\beta$ -Carotin gehandelt hat. Zudem erkennt man die gute Übereinstimmung der theoretischen Intensitätsverhältnisse mit den experimentellen Daten für die drei das experimentelle Spektrum (a) dominierenden Raman-Banden bei 1002, 1185 und 1513  $\text{cm}^{-1}$  im simulierten Spektrum (b). Auffällig ist, daß im Vergleich zum experimentellen Spektrum (a) die Intensität der Bande bei 1463  $\text{cm}^{-1}$  im simulierten Spektrum (b) sehr hoch ist. Die Linienbreite (*FWHM*) dieser Bande ist mit 23  $\text{cm}^{-1}$  sehr groß. Bei dem Versuch, diese Bande als Summe einzelner Linienprofile darzustellen, war festzustellen, daß sich mindestens vier Einzelprofile mit Mittenpositionen, welche sich um einige  $\text{cm}^{-1}$  unterscheiden, darunter anfitzen lassen. Dies legt den Schluß nahe, daß es sich bei dieser Bande im experimentellen Spektrum, in dem  $\beta$ -Carotin als polykristallines Pulver untersucht wurde, um die Einhüllende mehrerer Schwingungsbanden handelt. Charakteristisch für das NIR-FT-Raman-Spektrum ist ganz allgemein die Tatsache, daß das Spektrum, trotz der hohen Anzahl von insgesamt 141 Raman-aktiven Normalmoden, von wenigen sehr intensiven Raman-Banden dominiert wird. Zudem führen C-H-Streckschwingungen in organischen Molekülen typischerweise zu sehr intensiven Raman-Banden. Die sehr stark variierenden Raman-Intensitäten verschiedener Normalmoden lassen sich über die entsprechenden Eigenvektoren und die damit verbundenen Polarisierbarkeitsänderungen erklären. In Abb. 47 sind die berechneten Eigenvektoren der in Abb. 45 mit einem Stern gekennzeichneten Raman-Banden gezeigt. In Abb. 47(a) sind die Eigenvektoren einer  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingung gezeigt. Die hierbei auftretenden Auslenkung führen zu einer merklichen Änderung der Polarisierbarkeit während der Normalschwingung und damit zu einer entsprechend hohen Raman-Intensität. Die größten Polarisierbarkeitsänderungen kann man für Streckschwingungen entlang der Polymkette finden. Dies ist bei den Streckschwingungen der C-C-Einfachbindungen (b) und der C=C-Doppelbindungen (c) der Fall. Dies sind gerade die Schwingungen, welche als die beiden intensivsten Banden im nicht-resonant angeregten FT-Raman-Spektrum erscheinen. Die verschwindend geringe Intensität der bei nicht zentrosymmetrischen Molekülen im Raman-Spektrum sehr intensiv auftretenden Banden der C-H-Streckschwingungen wird anhand von Abb. 47 (d) deutlich. Im Gegensatz zu den in (a) bis (c) darstellten Eigenvektoren sind hier auch die Wasserstoffatome eingezeichnet. Die vergleichsweise langen Auslenkungsvektoren sind auf die geringe Masse der Wasserstoffatome zurückzuführen. Es ist klar ersichtlich, daß bei dieser und anderen C-H-Streckschwingungen während der Normalschwingung die Änderung der Polarisierbarkeit (im Vergleich zur Kettenlänge bzw. des gesamten Moleküldurchmessers) verschwindend gering ist.

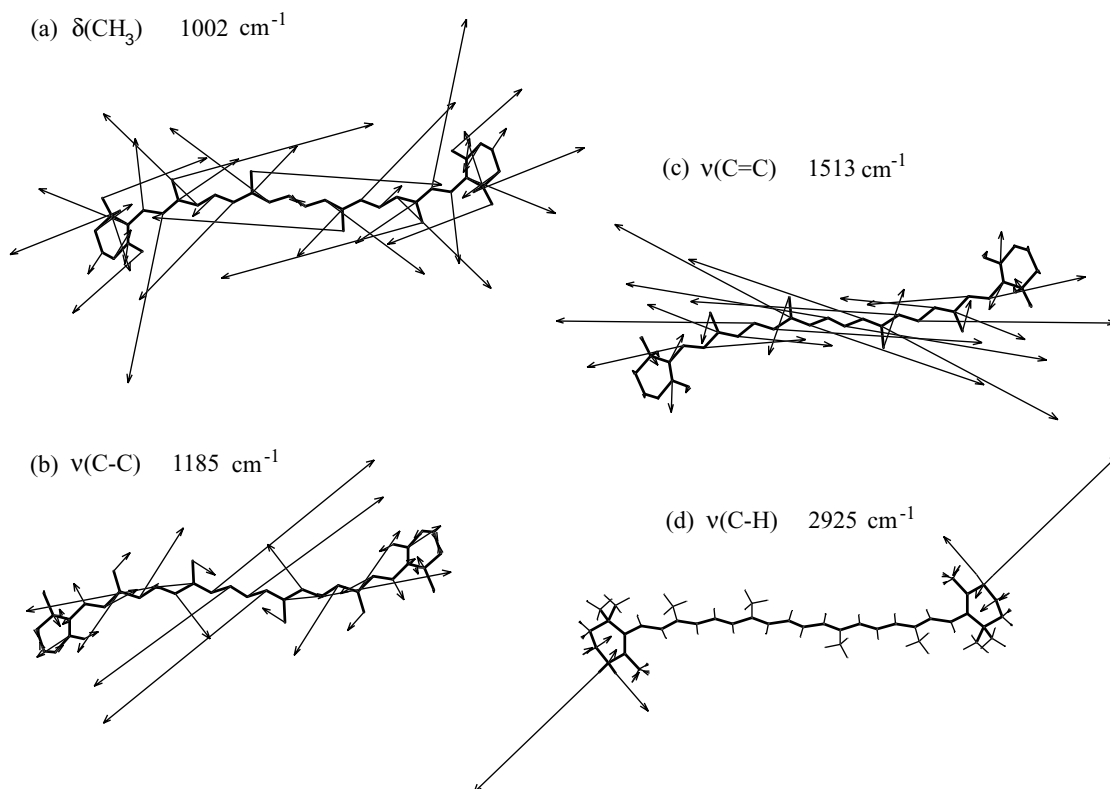


Abb. 47: Schwingungsvektoren der mit einem Stern gekennzeichneten Raman-Banden in Abb. 45(b). Die in (a) dargestellte  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingung besitzt eine merkliche Raman-Aktivität. Die größten Polarisierbarkeitsänderungen treten bei den Streckschwingungen der C-C-Einfachbindungen (b) und der C=C-Doppelbindungen (c) entlang der Polyenkette auf. Die entsprechenden Raman-Banden dominieren das bei nicht-resonanter Anregung erhaltene FT-Raman-Spektrum (siehe Abb. 45(a) und 46(a)). In (d) sind auch die Wasserstoffatome eingezeichnet, deren lange Auslenkungsvektoren auf die geringe Atommasse zurückzuführen sind. Die während der in (d) gezeigten C-H-Streckschwingung auftretenden Polarisierbarkeitsänderungen sind in Bezug auf die Gesamtmoleküllänge vernachlässigbar klein. Die Moden besitzen keine merkliche Raman-Aktivität, wohl aber eine hohe IR-Aktivität (siehe Abb. 44).

#### 6.4 Experimentelles FT-IR-Spektrum und simulierte Infrarot-Spektren

In Abb. 48 sind das FT-IR-Spektrum von  $\beta$ -Carotin (a) und auf dem BPW91/6-31G(d)-Niveau simulierte IR-Spektren von S-cis (b) und All-trans (c) - $\beta$ -Carotin im Wellenzahlbereich  $600 - 3500 \text{ cm}^{-1}$  dargestellt.<sup>(218)</sup> Man erkennt deutlich, daß im simulierten Spektrum

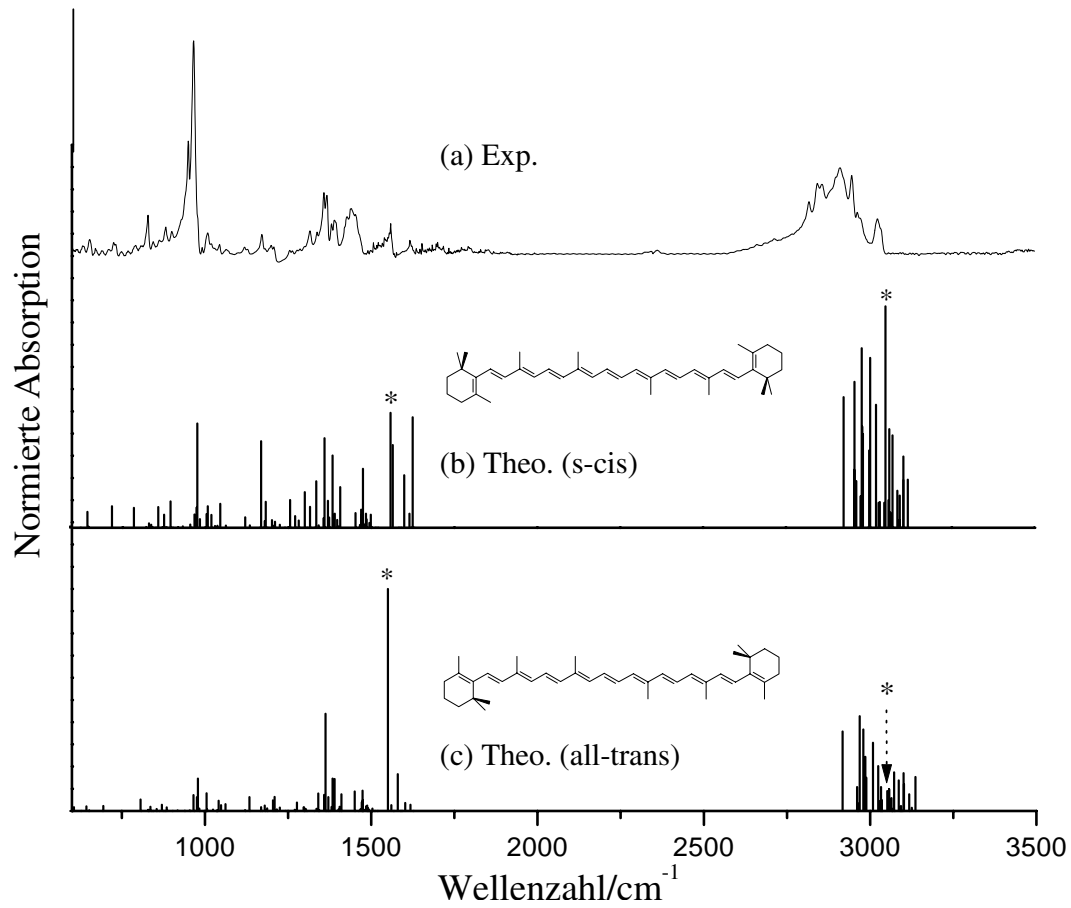
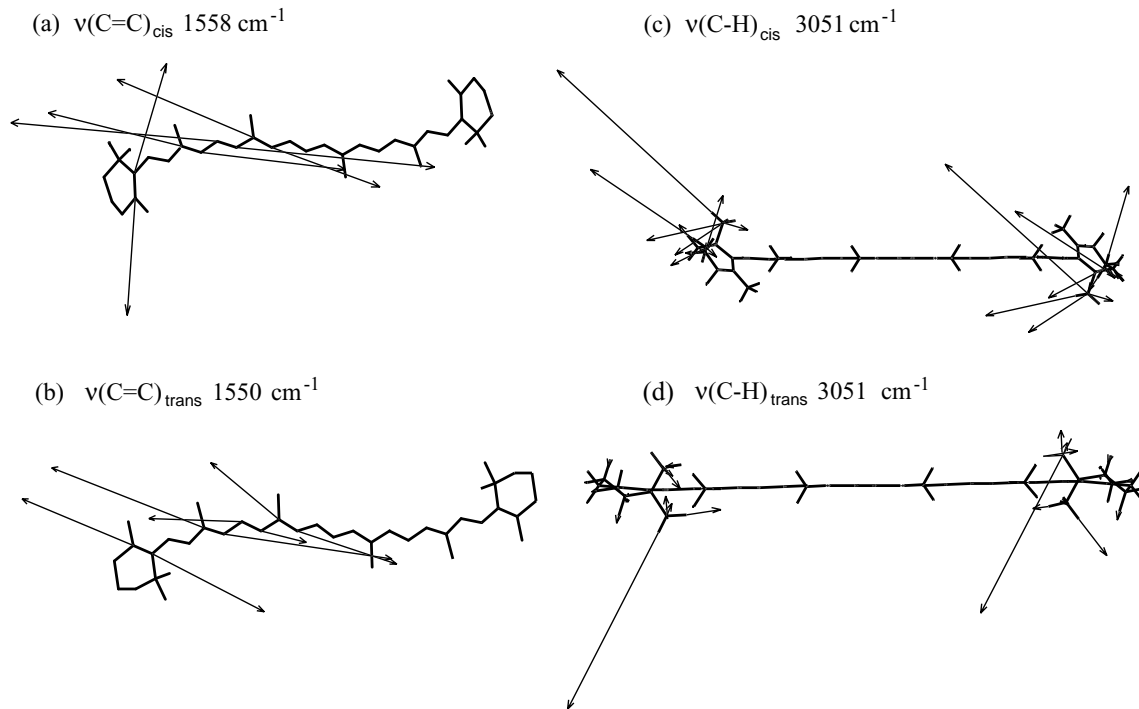


Abb. 48: Experimentelles FT-IR-Spektrum von  $\beta$ -Carotin (a) und auf dem BPW91/6-31G(d)-Niveau simulierte IR-Spektren von C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub>-s-cis (b) und All-trans (c) - $\beta$ -Carotin im Wellenzahlbereich 600 - 3500 cm<sup>-1</sup>. Die mit einem Stern gekennzeichneten Banden in (b) und (c) stellen zwei Marker-Banden dar, deren dazugehörige Schwingungs-Eigenvektoren in Abb. 49 gezeigt sind.

des S-cis-Isomers (b) eine Bande im C-H-Streckschwingungsbereich ( $3051\text{ cm}^{-1}$ ) am intensivsten ist, während im Falle des All-trans-Isomers (c) das Spektrum von der Bande einer C=C-Streckschwingung ( $1550\text{ cm}^{-1}$ ) dominiert wird. Diese beiden Banden, welche in den Spektren (b) und (c) jeweils mit einem Stern gekennzeichnet sind, können somit als Marker-Banden aufgefaßt werden, anhand derer zwischen dem S-cis- und dem All-trans-Isomer Schwingungs-spektroskopisch unterschieden werden kann. In Abb. 49 sind die berechneten Eigenvektoren dieser beiden Moden für das S-cis-Isomer, (a) und (c), und das All-trans-Isomer, (b) und (d), dargestellt. Im Falle der C=C-Streckschwingung für das S-cis-Isomer (a) erkennt man, daß die Auslenkungsvektoren an den Atomen der Polyenkette zu denen der Atome der  $\beta$ -Iononringe nahezu orthogonal verlaufen, während sie beim All-trans-Isomer (b) in dieselbe Richtung zeigen. Über diese Addition der aus diesen Auslenkungen resultierenden Dipolmomente erklärt sich die enorm hohe Intensität dieser Schwingungsbande im simulierten IR-Spektrum des All-trans-Isomers bei  $1550\text{ cm}^{-1}$  (c). Eine ähnliche Situation findet man bei den C-H-Streckschwingungen vor, wobei die absolute Intensität der Bande bei  $3051\text{ cm}^{-1}$  im Falle des S-cis-Isomers deutlich höher ist als beim All-trans-Isomer. IR-Intensitäten werden vom verwendeten quantenchemischen Programm in  $\text{km/mol}$  angegeben ( $1\text{ D}^2\text{Å}^{-2}u = 42.2547\text{ km/mol}$ ). Ein Vergleich der beiden simulierten IR-Spektren mit dem experimentell erhaltenen FT-IR-Spektrum legt zusätzlich zu den Raman-spektroskopischen Ergebnissen im vorherigen Unterkapitel nahe, daß es sich bei der untersuchten Probensubstanz um das natürlich vorkommende S-cis- $\beta$ -Carotin handelt. Neben den bereits angesprochenen Marker-Banden werden im Falle des S-cis-Isomers (Spektrum b) auch die Intensität der Bande bei  $977\text{ cm}^{-1}$  als auch die Vielzahl der Schwingungsbanden und ihr Intensitätsverhältnis im Wellenzahlbereich  $1250 - 1500\text{ cm}^{-1}$  deutlich besser reflektiert.

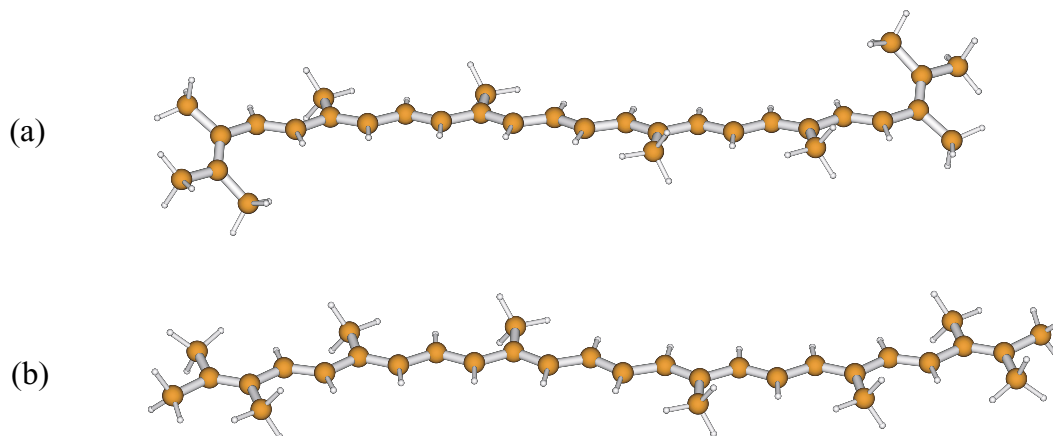


**Abb. 49:** Schwingungsvektoren der mit einem Stern gekennzeichneten IR-Banden in Abb. 48(b) und (c). Die Streckschwingung der C=C-Doppelbindung im All-trans-Isomer (b) besitzt aufgrund der Addition der Eigenvektoren von Atomen der Polyenkette und der terminalen Doppelbindung eine höhere Raman-Aktivität als im C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub>-s-cis-Isomer (a). In (c) und (d) sind auch die Wasserstoffatome mit eingezeichnet, deren lange Auslenkungsvektoren auf die geringe Atommasse zurückzuführen sind. Die Raman-Aktivität dieser Mode ist beim S-cis-Isomer (c) größer als bei der All-trans-Form (d).

### 6.5 Energetische Betrachtungen: S-cis- versus All-trans- $\beta$ -Carotin

In Unterkapitel 6.2 wurde bereits erwähnt, daß das S-cis-Isomer von  $\beta$ -Carotin um 8.8 kJ/mol stabiler ist als das All-trans-Isomer. Über Untersuchungen von Modellsystemen wird in diesem Unterkapitel der Ursache dieser höheren Stabilität nachgegangen. Offensichtlich konkurrieren bei der Stabilitätsfrage zwei gegenläufige Effekte miteinander. Zum einen stabilisieren elektronische Effekte wie die Konjugation des Polyen-Systems und zum anderen destabilisieren sterische Wechselwirkungen an den terminalen Doppelbindungen bzw.  $\beta$ -Iononringen das Gesamtsystem. Abb. 50 zeigt das Modellsystem, anhand dessen diese Fragestellung untersucht wurde. Hierbei handelt es sich aufgrund der Methyl-Substitution der terminalen Doppelbindungen um ein System mit ähnlichen elektronischen Eigenschaften im Vergleich zu  $\beta$ -Carotin. Über dieses Modellsystem läßt sich der Effekt der Ketten-Konjugation und eventuell durch die Methylsubstituenten auftretenden sterischen Wechselwirkungen von Ringspannungseffekten separieren. In Abb. 50 sind die auf dem BPW91/6-31G(d)-Niveau unter  $C_i$ -Symmetriebeschränkungen optimierten Geometrien des S-cis- (a) und des All-trans-Modellsystems gezeigt. Im Gegensatz zum  $\beta$ -Carotin findet man, daß für dieses Modellsystem das All-trans-Isomer (b) um 27.2 kJ/mol energetisch günstiger ist als das S-cis-Isomer (a). Bei dem S-cis-Modellsystem sind, ähnlich wie beim S-cis- $\beta$ -Carotin (Abbn. 42(a) und 43(a): Diederwinkel  $C_5-C_6-C_7-C_8 = 42.9^\circ$ ), die terminalen Doppelbindungen um einen Winkel von  $39.3^\circ$  gegen die Polyenkette verdrillt. Da bei dem untersuchten Modellsystem Ringspannungseffekte ausgeschlossen werden können, führt offensichtlich die sterische Abstoßung durch die der Polyenkette zugewandeten Methylgruppe ( $C_{5A}$ , vergleiche Abb. 41) dazu, daß eine planare Anordnung der S-cis-Doppelbindung energetisch nicht begünstigt ist. Im All-trans-Modellsystem (b) sind dagegen die terminalen Doppelbindungen durch ihre planare Anordnung (Diederwinkel  $C_5-C_6-C_7-C_8 = 179.7^\circ$ ) vollständig in die Konjugation der Polyenkette mit einbezogen. Die im All-trans- $\beta$ -Carotin zu beobachtende leichte Abweichung von dieser Planarität (Abbn. 42(b) und 43(b): Diederwinkel  $C_5-C_6-C_7-C_8 = 171.9^\circ$ ) resultiert aus einer dadurch verminderten Ringspannung. Man stellt somit fest, daß S-cis- $\beta$ -Carotin um 8.8 kJ/mol stabiler ist als sein All-trans-Isomer, andererseits aber das trans-Modellsystem um 27.2 kJ/mol günstiger als sein S-cis-Isomer ist. Dies läßt darauf schließen, daß im S-cis- $\beta$ -Carotin durch die vorgegebene Konformation der Kohlenstoffkette  $C_4-C_5-C_6-C_1$  (vergleiche Abb. 41) die hervorgerufene Ringspannung in den  $\beta$ -Iononringen im Vergleich zum All-trans- $\beta$ -Carotin beträchtlich verringert ist.<sup>(218)</sup> Durch diese verminderte Ringspannung im Vergleich zum All-trans- $\beta$ -Carotin wird die fehlende elektronische Stabilisierung (bedingt durch die Verdrillung der terminalen Doppelbindungen gegenüber der Polyenkette) offensichtlich kompensiert. Um dies auch rechnerisch zu belegen, wurde auch





**Abb. 50:** Auf dem BPW91/6-31G(d)-Niveau unter  $C_i$ -Symmetriebeschränkungen optimierte Geometrien zweier Modellsysteme für S-cis- (a) und All-trans- $\beta$ -Carotin. Beide Modellsysteme besitzen aufgrund der Methyl-substituierten terminalen Doppelbindungen vergleichbare elektronische Eigenschaften wie  $\beta$ -Carotin, allerdings können hier Ringspannungseffekte vollständig ausgeschlossen werden. Das All-trans-Isomer (b) ist um 27.2 kJ/mol energetisch günstiger als die S-cis-Form.

für die  $\beta$ -Iononringe ein Modellsystem gewählt. Hierzu wurde ein einzelner  $\beta$ -Iononring gewählt, in dem die Methylgruppe bzw. das  $C_7$ -Atom durch ein Wasserstoffatom substituiert wurde (vergleiche Abb. 41). Der  $C_6$ -H-Bindungsabstand wurde zu 1.09 Å angenommen, d. h. einem mit den C-H-Bindungsabständen der Polyenkette vergleichbaren Wert. Dann wurden für die einzelnen Ringe für genau die Konformation, in der sie im S-cis- bzw. All-trans- $\beta$ -Carotin vorliegen (vergleiche Abb. 42), über Einzelpunktberechnungen (keine Geometrieoptimierungen) die Energien berechnet. Für einen einzelnen Ring beträgt der Energieunterschied auf dem verwendeten Theorieniveau (BPW91/6-31G(d)) 10.0 kJ/mol zugunsten des S-cis-Ringsystems. Dieser Zahlenwert geht wegen der beiden im  $\beta$ -Carotin vorkommenden  $\beta$ -Iononringe doppelt ein. Somit wurde belegt, daß es sich tatsächlich um Ringspannungseffekte handelt, welche das All-trans- $\beta$ -Carotin im Vergleich zu seinem natürlich vorkommenden S-cis-Isomer energetisch benachteiligen.

## 7 Nachweis von Pestizid-Modellsubstanzen in Mikrotröpfchen

### 7.1 Einführung

Mikropartikel werden in vielen verschiedenen wissenschaftlichen Forschungsgebieten untersucht. In der Atmosphärenchemie beispielsweise sind Mikropartikel an dynamischen Austauschreaktionen mit der sie umgebenden Atmosphäre beteiligt, wodurch unser lokales und globales Klima beeinflusst wird. Sie spielen auch bei vielen industriellen Prozessen, wie z. B. Verbrennungsvorgängen oder Polymerisationsreaktionen, eine wichtige Rolle. In der Landwirtschaft werden Pestizide und Fungizide als Sprays auf die Felder gebracht. Neben der großen Klasse der Organophosphate und anderen Klassen, wie den Carbamaten oder Pyrethroiden, gibt es viele Pestizide und Fungizide, die aromatische Systeme mit Chlor- oder Nitro-Substituenten enthalten. Wegen ihrer großen ökologischen Bedeutung gibt es viele Techniken, die zur qualitativen und quantitativen Analyse von Pestiziden eingesetzt werden, darunter auch die Schwingungsspektroskopie. Raman- und Resonanz-Raman-Spektroskopie,<sup>(219)</sup> Fourier-Transform-Infrarot- und -Raman-Spektroskopie<sup>(220)</sup> als auch Oberflächen-verstärkte Schwingungs-spektroskopische Techniken<sup>(221), (222)</sup> sind hier exemplarisch genannt. Die meisten dieser Untersuchungen finden im *Bulk*-Medium statt, während Mikropartikel die eigentliche Applikationsform darstellen, in welcher der Wirkstoff verabreicht bzw. aufgebracht wird. Für den Analytiker ist es eine Herausforderung, die betreffende Substanz in geringen Konzentrationen in Mikrotröpfchen nachzuweisen. In dieser Arbeit wurden dazu Laser-spektroskopische Methoden benutzt. Während das elastische Streulicht Informationen über Parameter wie die Größe, Gestalt und den Brechungsindex des Mikrotröpfchens liefert, die aus der Lorenz-Mie-Theorie abgeleitet werden können,<sup>(223)–(225)</sup> spiegelt das inelastisch gestreute Licht von Mikropartikeln ihre chemische Zusammensetzung wider. Letztere kann man sowohl mit linearen<sup>(124), (226), (227)</sup> als auch mit nichtlinearen<sup>(131), (132), (228)</sup> Raman-spektroskopischen Techniken erhalten. Die Konzentration einer Nebenkomponeute in einem viele Substanzen enthaltenden Mikrotröpfchen kann man aus den spontanen (linearen) Raman-Spektren<sup>(229)–(231)</sup> erhalten, da die integrierte Raman-Intensität (die Bandenfläche) zu Größen wie der Spezieskonzentration und der verwendeten Laserleistung proportional ist. Obwohl es deutlich schwieriger ist, diese Informationen mittels nichtlinearer Raman-Spektroskopie zu erhalten, liegt hier der Vorteil in einer um mehrere Größenordnungen erhöhten Signalintensität. Dies ist entscheidend, falls ein störender Hintergrund aus der Umgebung, beispielsweise der Atmosphäre, simultan anwesend ist oder nur kurze Detektionszeiten wegen hoher Umsatzgeschwindigkeiten des zu verfolgenden Prozesses (beispielsweise radikalischer Reaktionen) möglich sind. Daher sind nichtlineare Raman-spektroskopische Techniken wie die stimulierte Raman-Streuung

(SRS) ein ideales Werkzeug für eine *In-situ*-Diagnostik.

Lineare und nichtlineare Raman-Techniken besitzen unterschiedliche Nachweisgrenzen. Für Sulfate und Nitrate in wässrigen Lösungen beispielsweise wurden von Fung und Tang die Nachweisgrenzen für lineare und nichtlineare Raman-Spektroskopie ermittelt.<sup>(229)</sup> Im folgenden Abschnitt erfolgt ein kurzer Vergleich zwischen diesen früheren Resultaten und den Nachweisgrenzen, die vor kurzem in unserer Arbeitsgruppe ermittelt wurden.<sup>(126), (138)</sup> Im Falle der linearen Raman-Spektroskopie wurde eine Nachweisgrenze von wenigen Pikoogramm für feste Sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) und Nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) bzw. von 2.5 mM für wässrige Mikrotröpfchen ermittelt.<sup>(229)</sup> Dabei wurden Integrationszeiten von 20 s und länger angewendet. Für SRS wurde die Nachweisgrenze zu 0.1 M ( $\text{NO}_3^-$ ) und 0.2 M ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) bestimmt. Daher haben die Autoren die Nachweisgrenze von SRS auf 20 - 40 Mal geringer als die der spontanen oder linearen Raman-Spektroskopie geschätzt. In unserer Gruppe konnte vor kurzem gezeigt werden, daß mit der Technik des *external seeding* von SRS die Nachweisgrenze deutlich herabgesetzt werden kann,<sup>(126), (138)</sup> und zwar bis auf 0.02 M für  $\text{SO}_4^{2-}$  und ungefähr 0.01 M für  $\text{NO}_3^-$ . Dies wurde realisiert, indem der *Seed-Laser* bei  $1056\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_3^-$ ) und  $986\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) positioniert wurde. Unter der Annahme, daß die verschiedenen Raman-Banden der untersuchten Pestizid-Modellsubstanzen ähnliche Raman-Streuquerschnitte und Linienbreiten in den spontanen Raman-Spektren besitzen, kann man auf einen ähnlichen Zahlenwert für die (um die Umlaufverluste bereinigten) Netto-Umlaufzugewinne (*net-gain*) und damit auf eine Nachweisgrenze in derselben Größenordnung (10 - 20 mM) schließen. Eine absolute Quantifizierung der SRS-Intensitäten hinsichtlich der Spezieskonzentration ist zum einen wegen der Vielzahl möglicher Konkurrenzprozesse (verschiedene Pump- und Entleerungsmechanismen) sehr schwierig und zum anderen nicht die Fragestellung dieser Arbeit. Es muß bemerkt werden, daß extrem kurze Tröpfchen-Belichtungszeiten (7 ns) verwendet wurden, um SRS-Spektren von einzelnen Tröpfchen zu erhalten. Es ist bereits gezeigt worden, daß die Technik des *external seeding* von SRS als *Remote-Sensing*-Methode eingesetzt werden kann, um Tröpfchen unter realistischen Bedingungen (wie z. B. in einer Aerosol-Kammer) zu untersuchen.<sup>(126), (138)</sup>

Die hier vorgestellten Arbeiten konzentrieren sich auf die Anwendbarkeit dieser Technik auf bioanalytische Fragestellungen. Zielsetzung war es, komplexere organische Moleküle mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen, die eine Relevanz in der Pestizid-Chemie besitzen, in geringen Konzentrationen in Mikrotröpfchen nachzuweisen.<sup>(134)</sup> Mittels linearer Raman-Spektroskopie wurden zunächst diejenigen Banden identifiziert, die charakteristisch für die Chlor- bzw. Nitro-Substitution der Aromaten in ethanolischen (Unterkapitel 7.2) und wässrigen (Unterkapitel 7.4) Lösungen (*Bulk-Medium*, d. h. in einer Küvette) sind. Diese Wellenzahlpositionen wurden dann benutzt, um mit Hilfe der Technik des *external*

*seeding* von SRS 1. Ordnung die Pestizid-Modellsubstanzen in ethanolischen (Unterkapitel 7.3) und wässrigen (Unterkapitel 7.5) Mikrotröpfchen nachzuweisen. Die Methodik der Identifizierung von Marker-Banden der nachzuweisenden Minoritätskomponenten mittels linearer Raman-Spektroskopie und dem eigentlichen Nachweis in Mikrotröpfchen mit Hilfe der stimulierten Raman-Streuung bzw. ihrer Variante des *external seeding*<sup>(134)</sup> sollte sich dann auf beliebige bioanalytisch relevante Systeme wie Insektizide, Fungizide etc. übertragen lassen.

### 7.2 Spontane Raman-Spektren ethanolischer Lösungen

Die aromatischen Substanzen 3-Chlorphenol (**A**) und 4-Chlor-2-nitrobenzoesäure (**B**) wurden aufgrund ihrer Chlor- und Nitrosubstituenten als Modellsubstanzen für Pestizide aus- gesucht, da viele Vertreter dieser Substanzklasse chlorierte bzw. nitrierte aromatische Systeme enthalten. Zusätzlich weisen beide Modellsubstanzen eine gute Löslichkeit sowohl in organischen als auch anorganischen Lösungsmitteln (Ethanol bzw. Wasser) auf. Abbildung 51 zeigt die linearen Raman-Spektren jeweils 0.1 M ethanolischer Lösungen von **A** und **B** zusammen mit dem Spektrum von reinem Ethanol.<sup>(134)</sup> Die Konstitutionsformeln von **A** und **B** sind ebenfalls dargestellt. In beiden Raman-Spektren der 0.1 M Lösungen (oberes und mittleres Spektrum) sind jeweils 2 Raman-Banden durch einen Pfeil mit den dazugehörigen Wellenzahlwerten gekennzeichnet. Die Bande bei  $696\text{ cm}^{-1}$  im Raman-Spektrum der ethanolischen Lösung von **A** wird einer Schwingung des Phenylrings zugeordnet, welche sensitiv auf die Substitution des Aromaten reagiert. Wie weitere Raman-Banden in anderen Wellenzahlbereichen, ist auch diese Mode charakteristisch für eine Chlor-Substitution von aromatischen Systemen.<sup>(232)</sup> Die Bande bei  $1007\text{ cm}^{-1}$  wird der Ringatmungsschwingung zugeordnet. Die beiden Raman-Banden bei  $820$  und  $1370\text{ cm}^{-1}$  sind charakteristisch für nitrierte Aromaten. Sie lassen sich einer  $\text{NO}_2$ -Spreiz- bzw. einer Deformationsschwingung ( $820\text{ cm}^{-1}$ ) und der symmetrischen  $\text{NO}_2$ -Streckschwingung ( $1370\text{ cm}^{-1}$ ) zuordnen.<sup>(232)</sup>

### 7.3 Stimulierte Raman-Spektren ethanolischer Mikrotröpfchen

#### (a) 3-Chlorphenol

Eine Kurznotation für die oben beschriebenen Raman-Moden wird in den nächsten Abschnitten wie folgt verwendet: **A**[696] beschreibt beispielsweise die Raman-Bande von Substanz **A** an der Wellenzahlposition  $696\text{ cm}^{-1}$ . Desweiteren werden die Abkürzungen  $\text{Et}[\nu(\text{CH})_{as}]$ ,  $\text{Et}[\nu(\text{CH})_s]$  und  $\text{Et}[\nu(\text{CCO})_s]$  benutzt, welche die starke asymmetrische bzw. symmetrische C-H-Streckschwingung und die schwache C-C-O-Streckschwingung (in Pha-

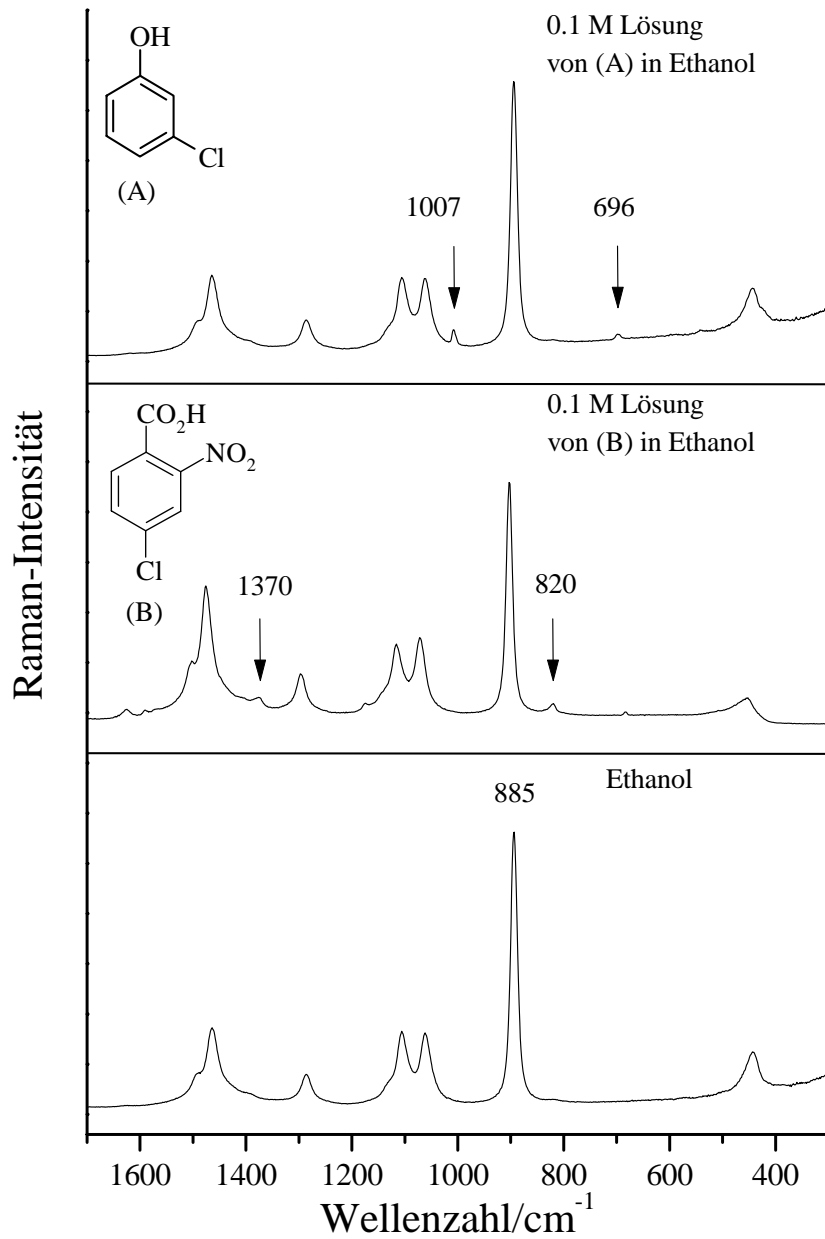


Abb. 51: Spontane Raman-Spektren von reinem Ethanol (unteres Spektrum) und von jeweils 0.1 M Lösungen von 4-Chlor-2-nitrobenzoesäure (B, mittleres Spektrum) und 3-Chlorphenol (A, oberes Spektrum).

se) des Lösungsmittels Ethanol bezeichnen.

In Abb. 52 sind die SRS-Spektren von Mikrotröpfchen dargestellt, die Substanz **A** enthalten (0.1 M ethanolische Lösung). Die untere Reihe von Spektren (I) zeigt die erhaltenen Spektren für den Fall, in dem nur der Pump-Laser auf die Mikrotröpfchen trifft (Nur-Pump-Spektren). Die einfallende Laserstrahlung erzeugt direkt SRS 1. Ordnung der C-H-Streckschwingungen  $\text{Et}[\nu(\text{CH})_{as}]$  und  $\text{Et}[\nu(\text{CH})_s]$  des Solvens Ethanol bei 2925 bzw. 2875  $\text{cm}^{-1}$  (mittleres Spektrum der Reihe I). Wegen der geringen Intensität der Mode  $\text{Et}[\nu(\text{CCO})_s]$  ist diese nicht in allen SRS-Spektren detektierbar. Die hohe Effizienz des internen Pumpens von SRS läßt sich im linken Teilspektrum der Serie I (Nur-Pump-Situation) erkennen. In der folgenden Diskussion werden die verschiedenen Pumpmechanismen (direktes versus internes Pumpen) explizit erläutert. Das SRS-Signal 1. Ordnung der starken asymmetrischen Streckschwingung  $\text{Et}[\nu(\text{CH})_{as}]$  bei 2925  $\text{cm}^{-1}$  wird durch direktes Pumpen erzeugt, d. h. die einfallende Pumpstrahlung wird inelastisch an Ethanol-Molekülen gestreut. Diejenigen Stokes-Photonen, die im anschaulichen Bild der geometrischen Optik unter einem flachen Winkel auf die Innenseite der Kugeloberfläche treffen, können besonders effektiv in eine GaR einkoppeln. Bei jedem Umlauf dieser Stokes-Photonen auf einer GaR, insbesondere beim Durchlaufen der *hot spots*, die als Rückkopplungs- bzw. Verstärkungsregionen fungieren, kann ihre Intensität zunehmen und schließlich den für das Auftreten der stimulierten Stokes-Strahlung notwendigen Schwellwert überschreiten. Die erzeugte SRS-Strahlung ist kohärent und Laser-ähnlich, so daß sie selber als interner Laser im Tröpfchen, welches eine Mikrokapazität darstellt, fungieren kann. Intern gepumptes SRS wird ausgehend von dieser Strahlung erzeugt, d. h. die betreffenden Photonen werden ebenfalls inelastisch gestreut. Somit kann man ein intern gepumptes SRS-Signal an der Wellenzahlposition  $(2925 + x) \text{ cm}^{-1}$  beobachten, wobei  $x$  die Wellenzahlverschiebung der Stokes-Photonen angibt, die durch inelastische Streuung des SRS-Signals 1. Ordnung bei 2925  $\text{cm}^{-1}$  erzeugt wurden. Die Detektion von über internes Pumpen generierten SRS-Signalen ist ein ganz zentraler Bestandteil dieser Diskussion.

Die Bande bei 3810  $\text{cm}^{-1}$  ist ein intern gepumptes SRS-Signal. SRS der Mode  $\text{Et}[\nu(\text{CH})_{as}]$  pumpt intern die Mode  $\text{Et}[\nu(\text{CCO})_s]$ , d. h. es entsteht ein SRS-Signal bei  $(2925 + 885) \text{ cm}^{-1} = 3810 \text{ cm}^{-1}$ . Bei diesem resonanten Pumpprozess befindet sich die Erregerstrahlung (d. h. SRS von  $\text{Et}[\nu(\text{CH})_{as}]$ ) bereits auf einer GaR und kann entlang der Tröpfchenoberfläche an den vorhandenen Molekülen inelastisch gestreut werden. Die erzeugten Raman-Photonen können ihrerseits in GaR einkoppeln. Da die GaR eine gute räumliche Überlappung besitzen, kann die erzeugte Raman-Strahlung effizient verstärkt werden. Gerade wegen dieser großen räumlichen Überschneidung ist die Effizienz im Falle des resonanten internen Pumpens deutlich höher als bei der häufiger anzutreffenden Situation

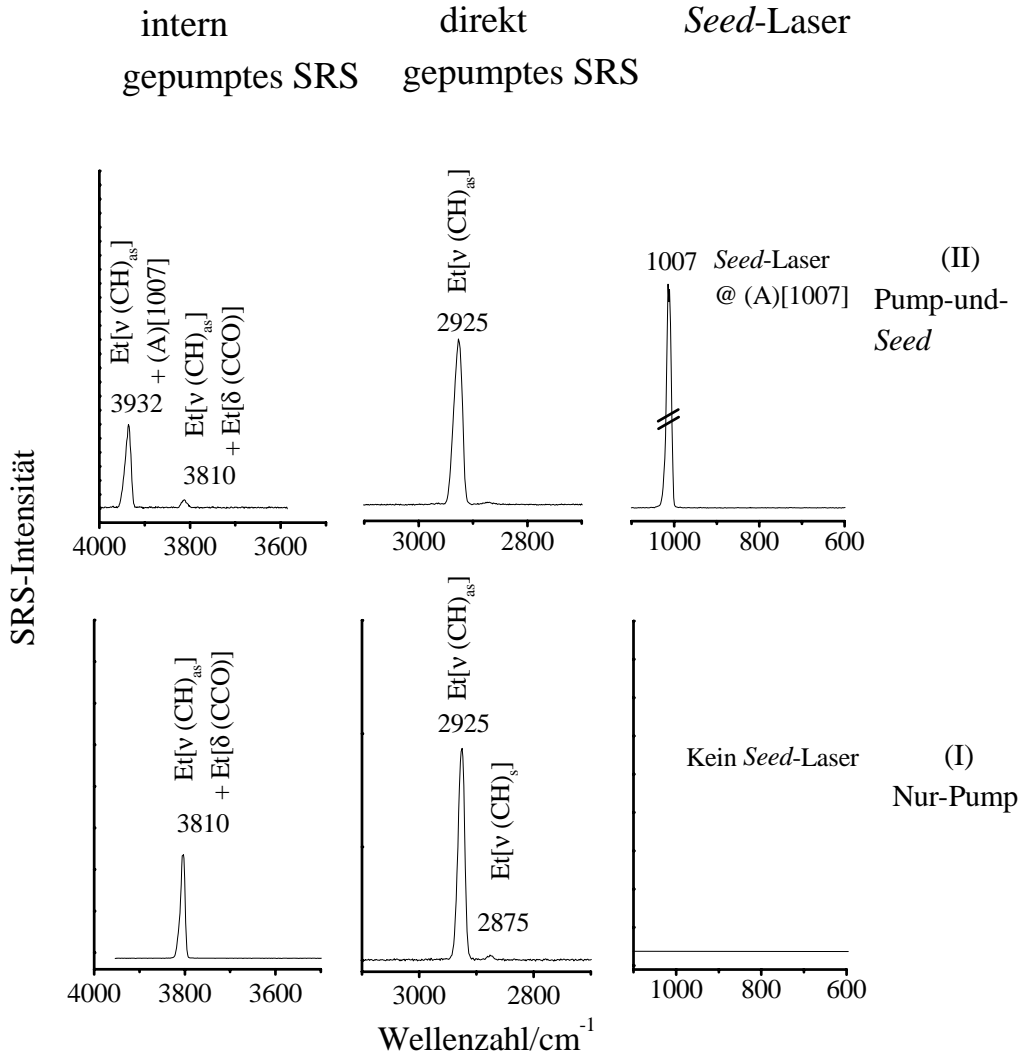


Abb. 52: Nur-Pump-Spektren (untere Reihe, I) als auch Pump-und-Seed-Spektren (obere Reihe, II) von Mikrotröpfchen, die aus einer 0.1 M ethanolischen Lösung von 3-Chlorphenol bestehen. Das rechte Spektrum von (II) zeigt die Position des *Seed-Lasers*, während die mittleren Spektren in (I) und (II) das SRS-Signal 1. Ordnung von Ethanol zeigen. Die resultierenden intern gepumpten SRS-Signale sind jeweils in den linken Spektren gezeigt. Die verwendete Notation ist im Text erläutert.

des nicht-resonanten externen Pumpens. Im letzteren Fall vollzieht sich der Pumpprozess durch die extern eingestrahlte Laserstrahlung nur in den räumlich eng begrenzten Regionen sehr hoher Feldintensität (*hot spots*). Daher ist die Verstärkung im Vergleich zum resonanten Fall beträchtlich niedriger.

Sowohl die den Raman-Banden **A**[696] und **A**[1007] zuzuordnenden SRS-Signale 1. Ordnung als auch die entsprechenden intern gepumpten SRS-Signale, die durch ein Pumpen von  $\text{Et}[\nu(\text{CH})_{as}]$  durch **A**[696] oder **A**[1007] generiert werden könnten, lassen sich nicht detektieren. Für die Nur-Pump-Situation läßt sich somit folgern, daß Substanz **A** im Falle der verwendeten Konzentration von 0.1 M nicht anhand des betreffenden SRS-Signals nachweisbar ist. Um Substanz **A** anhand ihrer charakteristischen Raman-Banden bei 696 und  $1007 \text{ cm}^{-1}$  nachzuweisen, mußte die Technik des *external seeding* von SRS 1. Ordnung angewendet werden.<sup>(134)</sup> Wegen der geringen Konzentration von **A** im Vergleich zum Lösungsmittel Ethanol ist die Intensität des SRS-Signals 1. Ordnung der Nebenkomponente **A** typischerweise sehr gering. Deshalb werden Photonen eines zweiten externen Lasers in die Mikrokavität eingestrahlt. In der Kavität kann aufgrund derselben Wellenlänge der intern erzeugten und der extern eingestrahlten Photonen nicht zwischen ihrer jeweiligen Herkunft unterschieden werden. Im rechten Spektrum der Serie II in Abb. 52 ist die Position dieses *Seed*-Lasers an der Position **A**[1007] gezeigt. Injiziert man diesen 2-3 ns *a priori* zum Pump-Laser, dann bildet sich die Mode **A**[1007] nicht mehr von der Intensität des spontanen Raman-Signals ( $I_0$  in Gl. 88 aus Unterkapitel 2.3.3) aus, sondern von einer deutlich erhöhten Photonenbesetzungszahl (entsprechend  $I_0 + I_{Seed}$ ) und kann somit den nötigen Schwellwert erreichen. Hat diese Mode den Schwellwert erst erreicht, dann kann ein SRS-Signal durch das interne Pumpen von  $\text{Et}[\nu(\text{CH})_{as}]$  durch **A**[1007] generiert werden. Es ist zu betonen, daß SRS der **A**[1007]-Mode die Mode  $\text{Et}[\nu(\text{CH})_{as}]$  intern pumpt und nicht umgekehrt. Dies wird im folgenden Abschnitt kurz erläutert. Photonen mit einer Stokes-Verschiebung von  $1007 \text{ cm}^{-1}$  (relativ zum Pump-Laser) sind im Mikropartikel vorhanden, da zum einen der externe *Seed*-Laser gerade an dieser Position eingestrahlt wird, und zum anderen SRS 1. Ordnung durch inelastische Streuung der Photonen des Pump-Lasers an Molekülen der Nebenkomponente **A** im Mikropartikel selber erzeugt wird. Intern gepumptes SRS wird gerade dann generiert, falls diese Photonen ihrerseits inelastisch an Ethanol-Molekülen gestreut werden. Diese sind in einer ausreichend großen Konzentration vorhanden. Im Gegensatz dazu verlangt der andere Fall des Pumpens von SRS der **A**[1007]-Mode durch die Mode  $\text{Et}[\nu(\text{CH})_{as}]$ , daß SRS-Photonen 1. Ordnung von Ethanol bei  $2925 \text{ cm}^{-1}$  inelastisch an Molekülen der Nebenkomponente **A** gestreut werden. Die Konzentration letzterer ist sehr gering, so daß die entsprechenden, durch das interne Pumpen erzeugten, Photonen den Schwellwert nicht erreichen können.



Im linken Spektrum der Reihe II in Abb. 52 kann man das intern gepumpte SRS-Signal bei  $3932\text{ cm}^{-1}$  deutlich erkennen. Man beobachtet, daß sich gleichzeitig die Intensität des intern gepumpten SRS-Signals von Ethanol ( $\text{Et}[\nu(\text{CH})_{as}] + \text{Et}[\nu(\text{CCO})_s]$ ) bei  $3810\text{ cm}^{-1}$  erniedrigt. Aufgrund der Konkurrenz der Moden (*mode competition*) um die vorhandene limitierte Anzahl von Photonen wird dessen Intensität zugunsten von intern gepumptem SRS von  $\text{Et}[\nu(\text{CH})_{as}] + \mathbf{A}[1007]$  bei  $3932\text{ cm}^{-1}$  erniedrigt. Diese Modenkonkurrenz wird an dieser Stelle für den Fall des Pumpens in den *hot spots* explizit erläutert. In den Experimenten wurde ein gepulster Laser benutzt, um die für die Generierung nichtlinearer optischer Prozesse notwendigen hohen Energiedichten zu gewährleisten. Durch die Verwendung eines gepulsten Lasers ist die Interaktionszeit zwischen Tröpfchen und Laser näherungsweise auf dessen Halbwertsbreite (7 ns) beschränkt. Durch die Synchronisation von Laser und Tröpfchenkette ist zudem sichergestellt, daß jeder Laser-Puls auch wirklich ein einzelnes Tröpfchen trifft.<sup>(126)</sup> Die eingestrahelten Pump-Photonen koppeln i. allg. nicht-resonant ein, d. h. sie erfüllen nicht die nötige Resonanzbedingung. Für den anderen Fall, in dem die Pump-Photonen resonant einkoppeln, liegt eine sogenannte *Input-Resonanz* vor.<sup>(124)</sup> Durch inelastische Streuung der Pumpstrahlung an den Molekülen im *hot spot* werden in Abhängigkeit vom Wellenzahlwert der betreffenden Molekülschwingungen Stokes-Photonen mit verschiedenen Wellenlängen erzeugt. Falls diese Stokes-Photonen, wie oben bereits beschrieben, in eine GaR einkoppeln, so spricht man von einer *Output-Resonanz*.<sup>(124)</sup> Entsprechend der begrenzten Anzahl von in die Mikrokavität eingekoppelten Pump-Photonen ist auch die Anzahl der generierten Stokes-Photonen limitiert. Betrachtet man zwei verschiedene GaR mit sehr ähnlichen Resonanz-Mie-Parametern, so ist ihre räumliche Überschneidung sehr hoch. Dies gilt auch für die *hot spots*, in denen die einfallenden Stokes-Photonen durch einen stimulierten oder induzierten Raman-Prozeß wiederum Stokes-Photonen generieren. Sind nun die Umlaufzugewinne (*net-gain*) für die auf der ersten GaR umlaufenden Photonen deutlich größer als die der zweiten, so werden in derselben räumlichen Region des *hot spots* vorwiegend Stokes-Photonen der ersten Wellenlänge generiert. Das um die entsprechende Photonenanzahl reduzierte „Reservoir“ an Pump-Photonen steht folglich den Stokes-Photonen mit der zweiten, anderen Wellenlänge nicht mehr zur Verfügung. Da die Umlaufgewinne exponentiell in die SRS-Intensität einfließen, macht sich dieser Effekt schon nach wenigen Umläufen entsprechend drastisch bemerkbar. Letztendlich erfahren die auf der zweiten GaR umlaufenden Photonen eine Abschwächung in dem Maße, wie die auf der ersten GaR umlaufenden Photonen exponentiell an Intensität zugewinnen.

Wie bereits bei den Erläuterungen zum linken Spektrum in der unteren Reihe (I) in Abb. 52 ausgeführt, macht man sich bei der verwendeten Technik die hohe Effizienz des internen Pumpens zunutze. Detektiert man dagegen nicht wie bei dieser Technik das intern

gepumpte SRS-Signal, sondern an der Wellenzahlposition des durch *external seeding* generierten SRS-Signals 1. Ordnung, d. h. des direkt gepumpten SRS, so muß man zwischen dem im Mikropartikel erzeugten SRS und dem extern eingestrahlten *Seed-Laser* diskriminieren können.<sup>(135)</sup> Nur die durch direktes Pumpen erzeugten Photonen liefern einen Hinweis auf die Präsenz der Nebenkomponente im Mikropartikel, während die Photonen des *Seed-Lasers* ohne Wechselwirkung mit dem molekularen System *per se* an derselben Wellenzahlposition eingestrahlt werden. Die Verwendung eines Polarisators im Strahlengang des *Seed-Lasers* und eines dazu gekreuzten Analysators vor dem Spektrometer bietet eine Möglichkeit, aufgrund der Polarisation zwischen Photonen des *Seed-Lasers* und den durch direktes Pumpen generierten SRS-Photonen zu diskriminieren. Mit der hier vorgestellten Technik wird diese Problematik jedoch umgangen, wobei zudem durch das Vermeiden eines Analysators zwischen Tröpfchenkette und Eintrittsspalt des Spektrometers auch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis des SRS-Signals verbessert werden dürfte.<sup>(134),(137),(138)</sup> Nichtsdestoweniger muß betont werden, daß die Erniedrigung der Nachweisgrenze durch beide Techniken des *external seeding* identisch ist. Bei der hier verwendeten Methodik<sup>(134),(137),(138)</sup> macht man sich, neben der Verwendung eines *Seed-Lasers*, zusätzlich die bereits beschriebene hohe Effizienz des internen Pumpens zunutze. Durch *external seeding* der SRS-Bande der Nebenkomponente **A** bei  $1007\text{ cm}^{-1}$  kann diese wiederum selber effizient die Mode  $\text{Et}[\nu(\text{CH})_{as}]$  bei  $2925\text{ cm}^{-1}$  relativ zu  $1007\text{ cm}^{-1}$  pumpen, so daß ein intern gepumptes SRS-Signal bei  $(2925 + 1007)\text{ cm}^{-1} = 3932\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten ist. SRS der Nebenkomponente **A** an dieser spektralen Position ist somit um  $2925\text{ cm}^{-1}$  Stokes-verschoben bezüglich der Position des *Seed-Lasers* bei  $1007\text{ cm}^{-1}$ . Somit wird elegant die Problematik umgangen, die im Falle einer Detektion bei  $1007\text{ cm}^{-1}$  entsteht. Hier müsste man zwischen dem elastischen Streulicht des *Seed-Lasers* und dem SRS-Signal 1. Ordnung der Nebenkomponente **A**, das genau an derselben Wellenzahlposition von  $1007\text{ cm}^{-1}$  erscheint, diskriminieren. Die Detektion bei  $3932\text{ cm}^{-1}$  vermeidet somit die im anderen Fall nötige Datenaufbereitung, um die elastische Streustrahlung des *Seed-Lasers* mit zu berücksichtigen. Um sicherzustellen, daß es sich bei dem Signal bei  $3925\text{ cm}^{-1}$  tatsächlich um ein intern gepumptes und nicht um ein durch den *Seed-Laser* direkt gepumptes SRS-Signal handelt, muß man in jedem Fall Kontrollexperimente durchführen. Ist beispielsweise die Intensität des *Seed-Lasers* zu hoch, dann kann dieser selber SRS 1. Ordnung der Nebenkomponente **A** erzeugen. Da die Wellenzahlposition des *Seed-Lasers*  $1007\text{ cm}^{-1}$  relativ zum Pump-Laser beträgt, erscheint das vom ersteren erzeugte SRS-Signal 1. Ordnung an derselben spektralen Position  $(1007 + 2925)\text{ cm}^{-1} = 3932\text{ cm}^{-1}$  wie das intern gepumpte SRS-Signal. Nur das intern gepumpte SRS-Signal enthält die gewünschte Schwingungs-spektroskopische Information der molekularen Spezies **A**. Des-

wegen wurden Nur-*Seed*-Spektren aufgenommen, bei denen alleinig der *Seed*-Laser auf das Tröpfchen fokussiert wurde. Bei den hier verwendeten Laserleistungen wurde jedoch kein SRS-Signal detektiert. Somit wurde sichergestellt, daß es sich tatsächlich um ein intern gepumptes SRS-Signal handelt.

Die entsprechenden Pump- und *Seed*-Spektren, bei denen der *Seed*-Laser bei  $696\text{ cm}^{-1}$  positioniert ist, d. h. der Wellenzahlposition der zweiten charakteristischen Raman-Bande von in Ethanol gelöster Substanz **A** (siehe oberes Spektrum in Abb. 51), sind hier nicht dargestellt. In diesem Fall lassen sich zwei intern gepumpte SRS-Signale detektieren, die auf das Vorhandensein von Substanz **A** im Mikropartikel schliessen lassen:  $\text{Et}[\nu(\text{CH})_s] + (\mathbf{A})[696]$  bei  $(2875 + 696)\text{ cm}^{-1} = 3571\text{ cm}^{-1}$  und  $\text{Et}[\nu(\text{CH})_{as}] + (\mathbf{A})[696]$  bei  $(2925 + 696)\text{ cm}^{-1} = 3621\text{ cm}^{-1}$ . Ein schematischer Überblick über die möglichen Pump- als auch Photonenabbau- oder Entleerungsmechanismen (*depletion*) ist in Abb. 53 gezeigt. Diejenigen Paare von intern gepumpten SRS-Signalen, welche dieselbe Wellenzahlverschiebung aufweisen und auch experimentell nachgewiesen wurden, sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.

#### (b) 4-Chlor-2-Nitrobenzoesäure

In Abb. 54 sind die SRS-Spektren (Pump- und *Seed*-Situation) von Mikrotröpfchen dargestellt, die Substanz **B** enthalten (0.1 M ethanolische Lösung, vergleiche mittleres Spektrum in Abb. 51). Das rechte Spektrum der Reihe II in Abb. 54 zeigt den *Seed*-Laser an der Wellenzahlposition  $820\text{ cm}^{-1}$ . Dies entspricht genau der Position einer der charakteristischen Raman-Banden von Modellsubstanz **B** (vergleiche mittleres Spektrum in Abb. 51). Das mittlere Spektrum der Reihe II zeigt das SRS-Signal 1. Ordnung der Solvens-Bande  $\text{Et}[\nu(\text{CH})_{as}]$  bei  $2925\text{ cm}^{-1}$ . Im linken Spektrum der Reihe II ist ein intern gepumptes SRS-Signal  $\text{Et}[\nu(\text{CH})_{as}] + (\mathbf{B})[820]$  bei  $(2925 + 820)\text{ cm}^{-1} = 3745\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Nur durch die Anwendung der Technik des *external seeding* bei  $820\text{ cm}^{-1}$  kann als Folge des Pumpens der Mode  $\text{Et}[\nu(\text{CH})_{as}]$  durch  $(\mathbf{B})[820]$  das intern gepumpte SRS-Signal bei  $3745\text{ cm}^{-1}$  detektiert werden.<sup>(134)</sup> Die untere Reihe I in Abb. 54 zeigt die entsprechende Situation für die Positionierung des *Seed*-Lasers bei  $1370\text{ cm}^{-1}$ . Dies ist gerade der Wellenzahlwert der zweiten Raman-Bande, die im spontanen Raman-Spektrum der ethanolischen Lösung von Modellsubstanz  $(\mathbf{B})[820]$  identifiziert werden kann (vergleiche mittleres Spektrum in Abb. 51) und die charakteristisch ist für die Nitrosubstitution des Aromaten. Das linke Spektrum in Reihe I zeigt das intern gepumpte SRS-Signal, das durch Pumpen von  $\text{Et}[\nu(\text{CH})_{as}]$  durch  $(\mathbf{B})[1370]$  generiert wird und bei  $4295\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten ist. Ohne den *Seed*-Laser an der betreffenden Wellenzahlposition konnte in allen Spektren kein intern gepumptes SRS-Signal bei  $4295$  bzw.  $3745\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden.

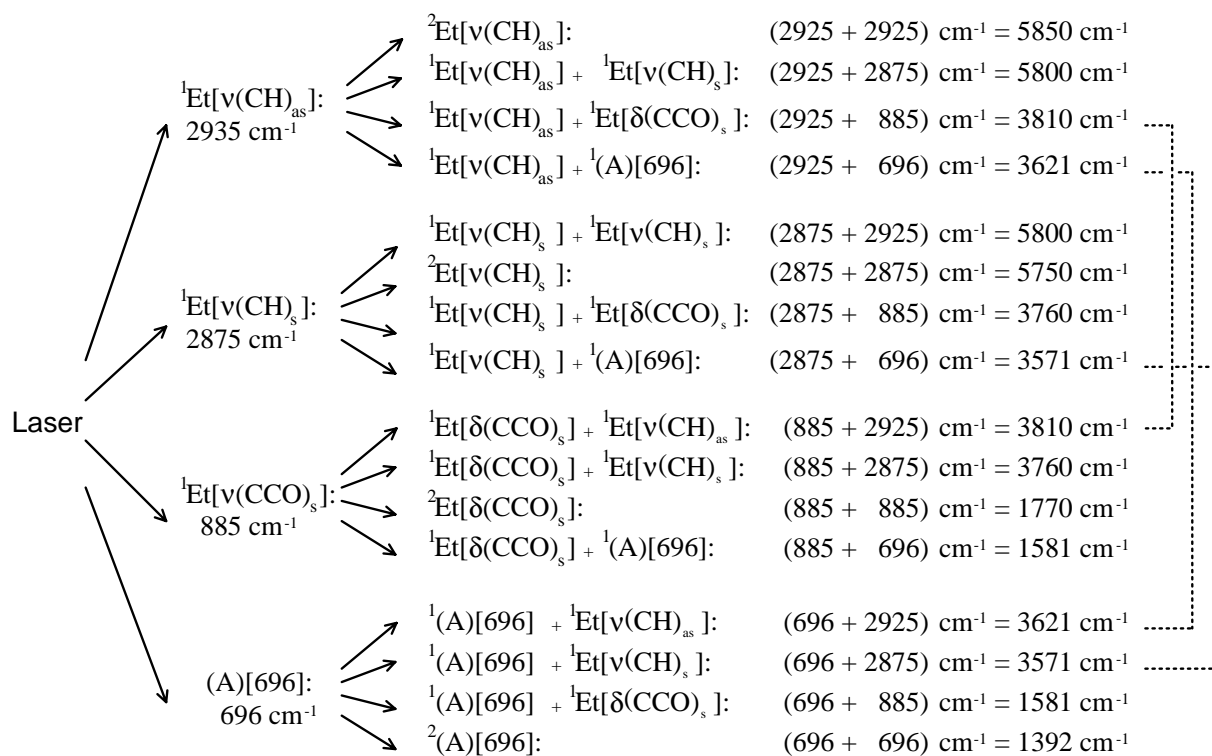


Abb. 53: Schematische Übersicht über die möglichen Kombinationen von Pump- bzw. Entleerungsmechanismen, die zu SRS-Signalen 2. Ordnung bzw. Kreuzgepumpten SRS-Signalen der Bande bei  $696 \text{ cm}^{-1}$  von 3-Chlorphenol und verschiedenen Ethanol-Banden führen. Diejenigen experimentell detektierten SRS-Signale, die dieselbe Wellenzahlverschiebung aufweisen, sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.

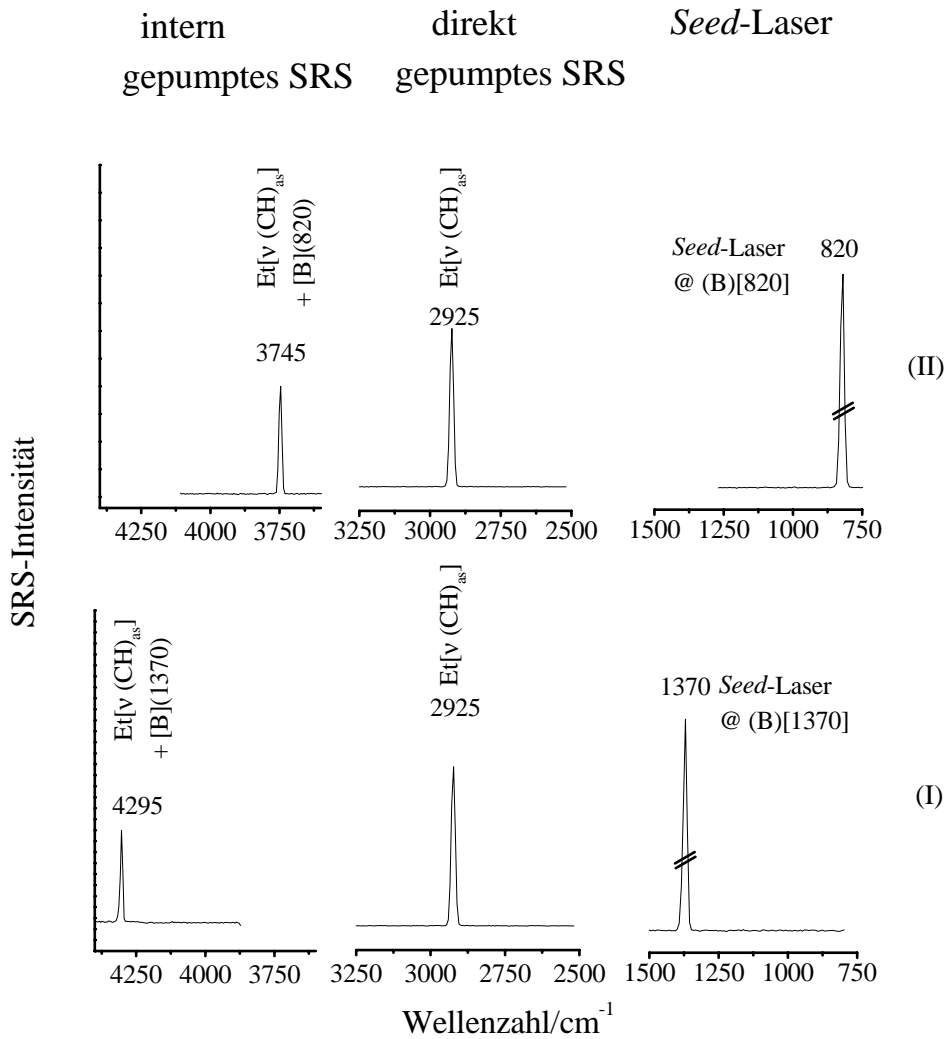


Abb. 54: Pump-und-Seed-Spektren von Mikrotröpfchen, die aus einer 0.1 M ethanolischen Lösung von 4-Chlor-2-Nitrobenzoesäure bestehen. Der *Seed-Laser* war bei  $1370\text{ cm}^{-1}$  (Reihe I) bzw.  $820\text{ cm}^{-1}$  (Reihe II) positioniert.

#### 7.4 Spontanes Raman-Spektrum einer wässrigen Lösung von 3-Chlorphenol

In Abb. 55 ist das lineare Raman-Spektrum einer 0.1 M wässrigen Lösung von 3-Chlorphenol dargestellt.<sup>(134)</sup> Im Vergleich zur ethanolischen Lösung ist die Ringatmungsschwingung zu kleineren Wellenzahlwerten hin verschoben ( $996\text{ cm}^{-1}$ ). Die sehr breite Bande der O-H-Streckschwingung des Lösungsmittels Wasser bei ca.  $3400\text{ cm}^{-1}$  besitzt eine Halbwertsbreite ( $FWHM$ ) von  $\Delta\tilde{\nu}_{1/2} \approx 500\text{ cm}^{-1}$ .

#### 7.5 Stimulierte Raman-Spektren von wässrigen Mikrotröpfchen

In Abb. 56 ist eine Sequenz von 11 SRS-Spektren gezeigt. Jedes davon ist über 10 Laserpulse (bzw. wegen der Synchronisation von Pump-Laser und Partikelkette über 10 Mikrotröpfchen) gemittelt. Hierdurch läßt sich die hohe Reproduzierbarkeit der aufge-

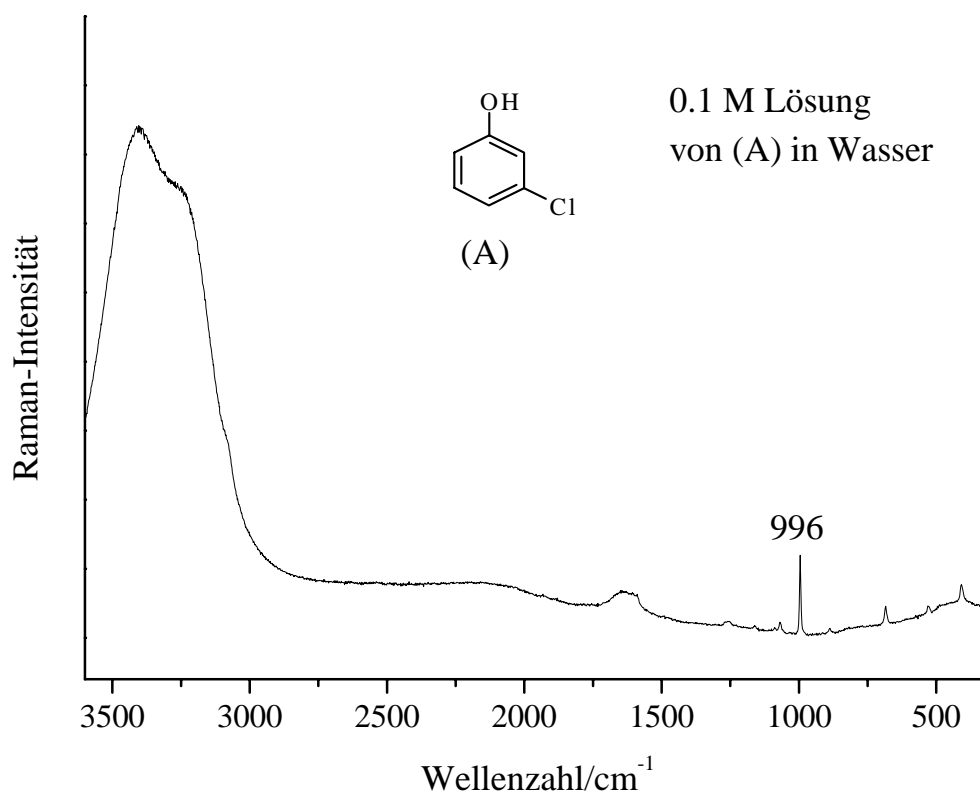
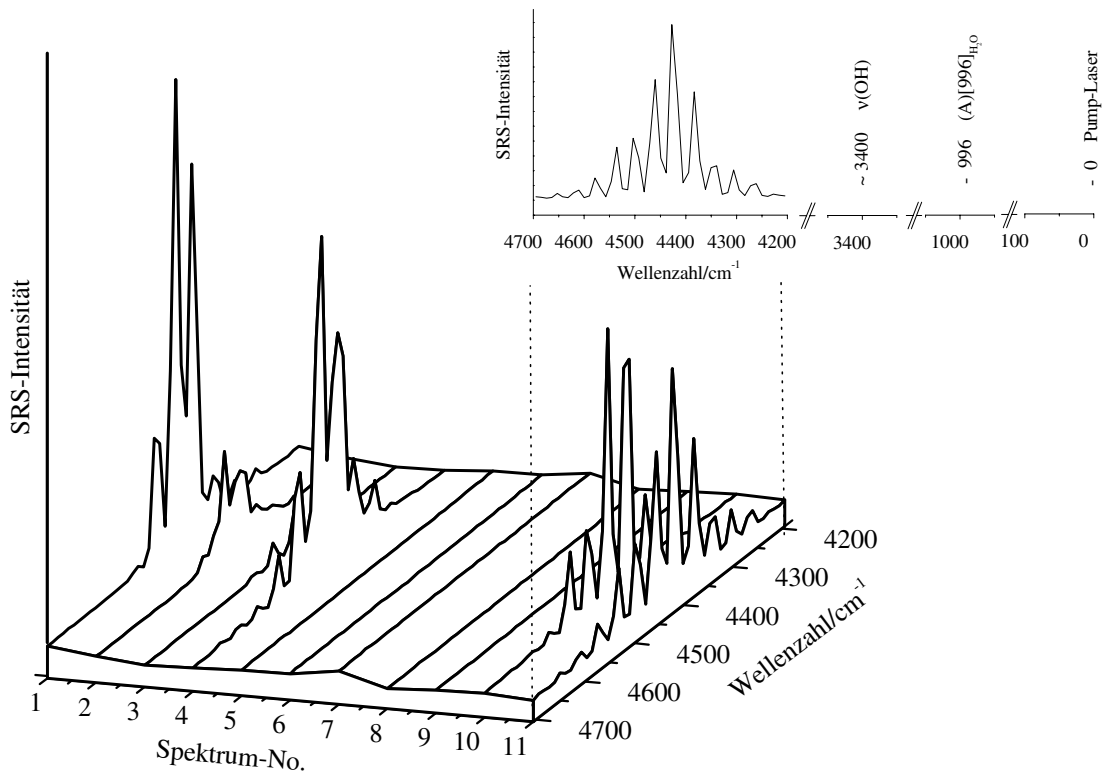


Abb. 55: Spontanes Raman-Spektrum einer 0.1 M wässrigen Lösung von 3-Chlorphenol in der Wellenzahlregion  $300 - 3600\text{ cm}^{-1}$ .



**Abb. 56:** Kontrollsequenz von Pump- und *Seed*- (No. 1-4, 10-11), Nur-Pump- (No. 5-6) und Nur-*Seed*-Spektren (No. 7-9) von Mikrotröpfchen, die aus einer 0.1 M wässrigen Lösung von 3-Chlorphenol (A) bestehen. Das gesondert dargestellte Spektrum zeigt die spektralen Positionen der O-H-Streckschwingung  $\nu(\text{OH})$  von Wasser und die Ringatmungsschwingung  $\text{A}[996]_{\text{H}_2\text{O}}$  von A in Wasser, die das intern gepumpte SRS-Signal bei rund  $4400 \text{ cm}^{-1}$  relativ zum Pump-Laser generieren.

nommen einzelnen sehr schmalbandigen SRS-Signale aufzeigen bzw. sicherstellen. Die Integrationszeit der CCD-Kamera für die jeweiligen Einzelspektren betrug 150 ms bei einer Belichtungs- bzw. Wechselwirkungsdauer von 7 ns. Bei einer Repetitionsrate des Pump-Lasers von 10 Hz oder 10 Pulsen pro Sekunde wird dadurch somit sichergestellt, daß jedes Einzelspektrum von nur einem Partikel herrührt.

Wie anhand des Spektrums 11 in der Sequenz und dem gesondert gezeigten Einzelspektrum in Abb. 56 zu erkennen ist, erscheint bei ca.  $4400 \text{ cm}^{-1}$  relativ zum Pump-Laser ein SRS-Signal, welches auf viele GaR zurückzuführen ist, die gleichzeitig im Mikrotröpfchen umlaufen. Dieses intern gepumpte OH-SRS-Signal ist durch SRS der Ringatmungsschwingung  $\text{A}[996]_{\text{H}_2\text{O}}$  der Nebenkomponente A bei  $996 \text{ cm}^{-1}$  erzeugt (vergleiche Abb. 55).

Durch das Einstrahlen des *Seed*-Lasers bei  $996\text{ cm}^{-1}$  können die auf dieser GaR umlaufenden Photonen den Schwellwert erreichen und SRS bei  $996\text{ cm}^{-1}$  erzeugen. Diese SRS pumpt dann intern die starke O-H-Streckschwingung von Wasser. Das intern gepumpte SRS-Signal besteht aus mehreren scharfen Banden, die sich verschiedenen GaR zuordnen lassen. Die Einhüllende dieses Signals reflektiert die spektrale Breite der an dem internen Pumpmechanismus beteiligten OH-Bande von Wasser. Das Spektrum No. 11 ist gesondert in der rechten oberen Ecke von Abb. 56 dargestellt. Zusätzlich sind die Wellenzahlpositionen (ohne die dazugehörigen Banden) der O-H-Streckschwingung  $\nu(\text{OH})$  von Wasser und der Ringatmungsschwingung  $A[996]_{\text{H}_2\text{O}}$  von Substanz **A** in Wasser gelöst (siehe 55 in Unterkapitel 7.4) relativ zum Pump-Laser gezeigt.

Um zu überprüfen, daß der *Seed*-Laser selber nicht ein SRS-Signal 1. Ordnung der O-H-Streckschwingung erzeugt, welches an derselben Wellenzahlposition wie das intern gepumpte Signal bei ca.  $4400\text{ cm}^{-1}$  erscheinen würde, wurde eine Kontrollsequenz von 11 Spektren aufgenommen:

- (a) Pump-und-*Seed* (No. 1 - 4),
- (b) Nur-Pump (No. 5 - 6),
- (c) Nur-*Seed* (No. 7 - 9) und wiederum
- (d) Pump-und-*Seed* (No. 10 - 11).

Somit wurde sichergestellt, daß diese Bande bei ca.  $4400\text{ cm}^{-1}$  eindeutig ein intern gepumptes SRS-Signal darstellt. Ohne die Technik des *external seeding* ist der Nachweis der Pestizid-Modellsubstanz **B** im Fall der hier verwendeten Konzentration von 0.1 M nicht möglich.<sup>(134)</sup> Die unterschiedliche Gestalt der zwei Spektrensätze 1 - 4 versus 10 - 11 kann durch Veränderungen in der Tröpfchengröße erklärt werden, die durch kleine Instabilitäten der Partikelkette bedingt sind. Dies führt zu veränderten Resonanz-Bedingungen in Form des Resonanz-Mie-Parameters  $x$ , der eine Funktion des Tröpfchenradius  $a$  ist ( $x = 2\pi a/\lambda$ ). Deswegen unterscheidet sich die Gestalt der beobachteten GaR, d. h. ihre spektralen Positionen, Abstände und auch ihre relativen Intensitäten, auch wenn aufeinanderfolgende Spektren in kurzen Zeitintervallen aufgenommen werden. Aufgrund der spektralen Breite des intern gepumpten SRS-Signals im Falle des Lösungsmittels Wasser könnte man den Eindruck gewinnen, daß die Aussage über die betreffende Wellenzahlverschiebung der Nebenkomponente unpräzise wird. Daß dies nicht der Fall ist, wird im folgenden erläutert. Ist die Konzentration der Nebenkomponente unterhalb des Detektionslimits der konventionellen SRS-Spektroskopie, in der lediglich der Pump-Laser verwendet wird, dann ist aufgrund der Schwellwertbedingung kein SRS-Signal 1. Ordnung für die Nebenkomponente zu beobachten. Wird dagegen, wie bei der Technik des *external seeding* von SRS, ein *Seed*-Laser an einer Wellenzahlposition eingestrahlt, die genau derjenigen einer Raman-



Bande der Nebenkompente entspricht, dann kann das Detektionslimit herabgesetzt werden. Nur dann, wenn das SRS-Signal 1. Ordnung der Nebenkompente den Schwellwert mit Hilfe des *external seeding* erreicht, kann der Mechanismus des internen Pumpens einer starken Lösungsmittelbande durch eine Mode der Nebenkompente erfolgreich einsetzen. Ausgehend von der Beobachtung eines intern gepumpten SRS-Signals kann man die Schlussfolgerung ziehen, daß an der betreffenden Wellenzahlposition des *Seed*-Lasers eine Raman-aktive Bande der Nebenkompente vorliegen muß. Kontrollexperimente, wie sie oben beschrieben sind, müssen absichern, daß es sich tatsächlich um ein intern gepumptes Signal handelt. Die nachzuweisende Nebenkompente muß im Mikropartikel vorhanden sein, um zu gewährleisten, daß das elektrische Feld des Pump-Lasers mit dem der molekularen Schwingungen auch wechselwirken kann. Werden jeweils nur der Pump- bzw. der *Seed*-Laser verwendet und die nachzuweisende molekulare Spezies ist dagegen nicht im Mikropartikel vorhanden, dann kann kein intern gepumptes SRS-Signal erzeugt werden. Die Wellenzahlposition einer betreffenden (möglichst starken) Lösungsmittelbande sollte zumindest ungefähr bekannt sein, um die spektrale Position des zu erwartenden intern gepumpten SRS-Signals abzuschätzen. Um die relative Wellenzahl einer Raman-Bande der Nebenkompente möglichst präzise zu ermitteln, sollte die Linienbreite des *Seed*-Lasers kleiner sein als die Auflösung des verwendeten Spektrometers.

## 8 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurden insgesamt drei verschiedene Fragestellungen an biologisch relevanten Modellsystemen mit Hilfe von diversen linearen und nichtlinearen Raman-spektroskopischen Techniken bearbeitet. Neben der Untersuchung von Wasserstoffbrücken-gebundenen Komplexen und ihrer Dynamik auf der fs-Zeitskala (Kapitel 4) bildeten Untersuchungen zur Struktur von Porphyrinen (Kapitel 5) und  $\beta$ -Carotin (Kapitel 6) als Vertreter wichtiger Klassen von Biomolekülen den Schwerpunkt dieser Arbeit. Die spektroskopischen Ergebnisse wurden durchweg über Strukturen und Schwingungsspektren, welche mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnet wurden, unterstützt. Die dritte bearbeitete Thematik zum Nachweis anthropogener und ökologisch relevanter Aerosole war bioanalytisch motiviert und wurde anhand von Pestizid-Modellsubstanzen bearbeitet (Kapitel 7).

In Kapitel 2 wurden die theoretischen Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie und der in dieser Arbeit verwendeten Raman-spektroskopischen Techniken behandelt. In entsprechenden Unterkapiteln wurden hierbei die verwendeten linearen und nichtlinearen Raman-spektroskopischen Methoden (Fourier-Transform-Raman-, polarisierte lineare Raman- und Resonanz-Raman-Spektroskopie bzw. Polarisations-sensitive Resonanz-CARS-, Femtosekunden-CARS- und stimulierte Raman-Spektroskopie) separat erläutert. Die benutzten Versuchsaufbauten wurden in Kapitel 3 vorgestellt. Die folgenden Abschnitte fassen die Kapitel 4 bis 7, d. h. die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse, zusammen.

In Kapitel 4 wurden die Ergebnisse zu den Untersuchungen zur Struktur und Dynamik von Komplexen aus Pyridin und Wasser vorgestellt und diskutiert. Mit Hilfe der DFT (B3LYP/6-31++G(d,p)-Niveau) wurden die Geometrien und Schwingungsspektren von Pyridin und mehreren Pyridin(Py)-Wasser(W)-Komplexen mit unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen ( $P_y:W = 2:1$  bis  $1:3$ ) berechnet. Der Einfluß der Wasserstoffbrückenbindungen wurde anhand der Wellenzahlwerte der Ringschwingungen  $\nu_1$  und  $\nu_{12}$  von Pyridin im berechneten Raman-Spektrum und der symmetrischen O-H-Streckschwingung  $\nu_1$  von Wasser im berechneten IR-Spektrum verfolgt. Die in den simulierten Schwingungsspektren von Wasser in den verschiedenen Pyridin-Wasser-Komplexen auftretenden Wellenzahlverschiebungen konnten über den Einfluß der Wasserstoffbrückenbindungen auf die Bindungslängen und Kraftkonstanten der kovalenten O-H-Bindungen erklärt werden.

---

Experimentell waren dagegen nur Pyridin-Wasser-Mischungen und keine isolierten Komplexe zugänglich. Im Raman-Spektrum von Pyridin trat bei Wasserzugabe neben der Ringatmungsschwingung  $\nu_1$  von reinem Pyridin bei  $990\text{ cm}^{-1}$  eine neue Bande  $\nu_1'$  auf. Die Wellenzahlposition dieser Bande, welche sich Wasserstoffbrücken-gebundenem Pyridin zuordnen ließ, nahm Werte von  $995$  bis  $1002\text{ cm}^{-1}$  als Funktion des Pyridin-Molenbruches an. Das sehr symmetrische Bandenprofil und erfolglose Dekonvolutions-Versuche deuteten darauf hin, daß es sich bei den untersuchten Mischungen um ein homogenes Netzwerk von Wasserstoffbrücken-gebundenen Komplexen handelt, in dem die einzelnen Spezies mittels Raman-Spektroskopie in der Wellenzahl-domäne nicht unterschieden werden können. Über ein hierzu aufgestelltes Modell ließen sich die im System Pyridin-Wasser beobachtbaren Wellenzahlverschiebungen quantitativ beschreiben. Die Analyse der aus den isotropen Komponenten hochaufgelöster linearer Raman-Spektren ermittelten Mittenpositionen von Banden Wasserstoffbrücken-gebundener Spezies und den über DFT-Rechnungen erhaltenen Wellenzahlwerten der entsprechenden Moden erlaubte somit Aussagen über die komplexe Zusammensetzung einer binären Mischung.

Qualitative Aussagen über die in der Mischung ablaufenden dynamischen Prozesse wurden aus der Linienbreiten-Analyse der Raman-Spektren als Funktion des Pyridin-Molenbruches erhalten. Die stetige Zunahme der Linienbreite der Ringatmungsschwingung  $\nu_1$  von nicht an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligtem Pyridin mit zunehmendem Wassergehalt der Mischungen reflektierte die Diffusion der Wassermoleküle in die Umgebung der noch nicht komplexierten Pyridin-Moleküle. Die Abhängigkeit der Linienbreite der Pyridin-Ringmode  $\nu_{12}$  als Funktion des Pyridin-Molenbruches zeigt eine Gauß-förmige Verteilung mit einem Maximum bei mittlerer Verdünnung von Pyridin. Dies ist charakteristisch für das Phänomen der Konzentrationsfluktuationen in Mikrodomänen. Um die in den Wellenzahl-aufgelösten Raman-Spektren beobachteten Phänomene zu quantifizieren und damit Aussagen über den Dephasierungsmechanismus einzelner Pyridin-Ringmoden zu erhalten, wurden fs-CARS-Experimente für verschiedene Mischungen durchgeführt. Über die Simulation der detektierten CARS-Transienten ließen sich die zum CARS-Signal beitragenden Parameter, insbesondere die individuellen Dephasierungszeiten einzelner Moden, bestimmen. Über die spektral aufgelöste Detektion war es möglich, die einzelnen Parametersätze eindeutig den verschiedenen beteiligten Normalmoden zuzuordnen. Die für die verschiedenen Mischungen ermittelten individuellen Dephasierungszeiten  $T_2$  wurden mit den Linienbreiten  $\tilde{\nu}_{1/2}$  aus den isotropen Komponenten der Wellenzahl-aufgelösten Raman-Spektren verglichen, um eine Aussage über den möglichen Dephasierungsmechanismus zu treffen. Für reines Pyridin und eine Mischung von stark verdünntem Pyridin war die Bedingung  $\tilde{\nu}_{1/2} = 1/\pi c T_2$  erfüllt, welche für einen homogenen Verbreiterungsmechanismus

charakteristisch ist. Diese Verbreiterung erklärt sich im Falle der stark verdünnten Pyridin-Mischung darüber, daß die Pyridin-Oszillatoren vorwiegend von  $\text{PyW}_n$ -Komplexen umgeben sind, in denen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wasser-Molekülen dominieren. Für die untersuchte Mischung mit mittlerer Verdünnung von Pyridin war die Gültigkeit der obigen Beziehung für einen homogenen Verbreiterungsmechanismus nicht gegeben ( $\tilde{\nu}_{1/2} > 1/\pi c T_2$ ). Dies wurde über die unterschiedlichen lokalen Umgebungen von Pyridin-Molekülen im Wasserstoffbrücken-gebundenen Netzwerk bei mittleren Molenbrüchen von Pyridin als inhomogene Verbreiterung interpretiert.

In Kapitel 5 wurden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Struktur von Octaethylporphyrin (OEP) und Coproporphyrin-I-tetramethylester (CP-I-TM) vorgestellt und diskutiert. Die optimierten Geometrien und simulierten Schwingungsspektren dieser metallfreien Porphyrine wurden über Dichtefunktionalrechnungen (B3LYP/6-31G(d)-Niveau) ermittelt. Die Geometrieoptimierungen beider Moleküle wurden unter  $C_i$ -Symmetriebeschränkungen und einem als  $C_{2h}$ -symmetrisch angenommenen Makrozyklus durchgeführt. Die NIR-FT-Raman- und FT-IR-Spektren von OEP und CP-I-TM lieferten über das Ausschlußprinzip bereits Hinweise auf eine zentrosymmetrische Struktur beider Porphyrine. Um selektiv die Moden des zyklischen Tetrapyrrol-Systems ohne die Schwingungen der Seitenketten zu detektieren wurden lineare und nichtlineare Raman-spektroskopische Experimente unter verschiedenen elektronischen Resonanz-Bedingungen für den Makrozyklus durchgeführt. Resonanz-Raman (RR)-Experimente an dieser Substanzklasse ließen sich nur bei Anregung in der sehr intensiven B- oder Soret-Bande durchführen, da die bei Anregung in den Q-Banden auftretende Fluoreszenz die Aufnahme eines RR-Spektrums verhinderte. Zur Umgehung dieser Fluoreszenz-Problematik wurden Polarisations-sensitive Resonanz-CARS (PS RCARS)-Experimente mit Anregung in der  $Q_x(00)$ -Bande von OEP bzw. CP-I-TM durchgeführt. Durch die Wahl der Analysator-Stellung konnte selektiv der nicht-Raman-resonante Untergrund, welcher die Nachweisbarkeit der in Dichlormethan gelösten Porphyrine stark limitierte, unterdrückt werden. Zudem wurde das Polarisationsverhalten einzelner Banden im detektierten CARS-Signal untersucht, wodurch Rückschlüsse auf den Depolarisationsgrad einzelner Moden möglich waren. Die Gesamtheit der unter verschiedenen Resonanzbedingungen verstärkten Moden und ihrer Symmetrie erlaubte über gruppentheoretische Betrachtungen detaillierte Aussagen über die Symmetrie des Porphyrin-Makrozyklus.

---

Die Dichtefunktionalrechnungen an OEP resultierten in einer Geometrie, welche die charakteristischen Strukturparameter der Literatur-bekanntes Röntgen-Struktur von OEP sehr gut wiedergibt. Neben der globalen  $C_i$ -Symmetrie des Gesamtmoleküls belegte die optimierte Struktur eine lokale  $D_{2h}$ -Symmetrie des OEP-Makrozyklus. Die Berechnung des Schwingungsspektrums lieferte einige aus der Ringebene weisende Normalmoden bei sehr niedrigen Wellenzahlwerten, die über ihre Eigenvektoren bekannten Verzerrungen des Porphyrin-Makrozyklus zugeordnet werden konnten. Da auf diesem Theorie-Niveau keine imaginäre Schwingungsfrequenz berechnet wurde, ist der Energiegewinn, welcher aus einer Abweichung von der Makrozyklus-Planarität resultieren würde, offensichtlich sehr gering. Die Eigenvektoren einiger dominanter Raman-aktiver Normalmoden von OEP belegen, daß das Normalmoden-Muster von OEP dem des Porphin ( $H_2P$ ) und dem des Metalloporphyrins NiOEP ähnelt. Während von Metalloporphyrinen wie MgOEP bekannt war, daß in den PS RCARS-Spektren bei Anregung in der  $Q_x(00)$ -Bande  $a_{2g}$ -,  $b_{1g}$ - und  $b_{2g}$ -Moden Resonanz-verstärkt werden, konnten in den entsprechenden Spektren von OEP ausschließlich  $b_{1g}$ -Moden beobachtet werden. Dieses unterschiedliche Resonanz-Verstärkungsmuster konnte über die Symmetrierniedrigung beim Übergang von Metalloporphyrinen zu metallfreien Porphyrinen ( $D_{4h} \rightarrow D_{2h}$ ) erklärt werden. Das bei Anregung in der B- oder Soret-Bande erhaltene RR-Spektrum von OEP belegte, daß unter diesen Resonanzbedingungen vorwiegend totalsymmetrische  $a_g$ -Moden verstärkt werden.

Von CP-I-TM war im Gegensatz zum OEP keine Röntgen-Struktur Literatur-bekannt. Für die DFT-Untersuchungen wurde die Anordnung der beiden unterschiedlichen  $\beta$ -Substituenten an jeweils einem Pyrrol-Ring ober- bzw. unterhalb der Ringebene analog zum OEP gewählt. Die unter denselben Beschränkungen wie beim OEP optimierte Geometrie von CP-I-TM zeigte neben der vorgegebenen globalen  $C_i$ -Symmetrie kleine aber signifikante Abweichungen von einer idealen  $D_{2h}$ -Symmetrie. Diese Abweichungen ließen sich auch anhand der Eigenvektoren einiger dominanter Raman-aktiver Normalmoden erkennen. Die unter verschiedenen Resonanz-Bedingungen aufgenommenen RR- und PS RCARS-Spektren belegen, daß die beim hochsymmetrisch substituierten OEP vorherrschende Selektivität des Verstärkungsmusters beim unsymmetrisch substituierten CP-I-TM nicht mehr gegeben ist. Bei letzterem konnten Makrozyklus-Moden sowohl unter B- bzw. Soret- (RR-Experimente) als auch unter Q-Banden-Resonanzbedingungen (PS RCARS-Experimente) detektiert werden. Hierdurch konnte der symmetrierniedrigende Effekt der  $\beta$ -Substituenten bestätigt werden. Durch die verwendeten linearen und nicht-linearen Raman-spektroskopischen Techniken unter variablen Resonanzbedingungen lassen sich somit detaillierte Strukturinformationen von hochfluoreszierenden Biomolekülen bzw. Chromophoren in Lösung erhalten. Die mittels DFT berechneten Geometrien und simu-

lierten Schwingungsspektren sichern die Raman-spektroskopisch abgeleiteten Strukturen ab und ermöglichen eine zuverlässige Zuordnung der detektierten Normalmoden.

In Kapitel 6 wurden die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen an  $\beta$ -Carotin mit Hilfe der DFT als auch der FT-IR- und der FT-Raman-Spektroskopie vorgestellt und diskutiert. Im Rahmen der Computer-chemischen Arbeiten wurden auf dem BPW91/6-31G(d)-Niveau die Geometrien und Schwingungsspektren zweier zentrosymmetrischer Konfigurationsisomere von  $\beta$ -Carotin ermittelt. Bisher waren lediglich semi-empirische Rechnungen zur Molekülgeometrie und die Normalkoordinaten-Analyse eines Modellsystems von  $\beta$ -Carotin Literatur-bekannt. Die beiden berechneten Isomere unterscheiden sich in der Konfiguration der terminalen Doppelbindungen. Die optimierte Geometrie des S-cis-Isomers zeigte, daß die terminalen  $\beta$ -Iononringe einen Diederwinkel von rund  $43^\circ$  mit der der linearen Polyenkette, welche eine lokale  $C_{2h}$ -Symmetrie besitzt, bilden. Im All-trans-Isomer beträgt dieser Diederwinkel nur noch rund  $8^\circ$ , so daß die terminalen Doppelbindungen fast vollständig in die Konjugation der Polyenkette mit einbezogen sind. Die mittleren Abweichungen der berechneten Bindungsabstände und -winkel von der Literatur-bekanntem Röntgen-Struktur von  $\beta$ -Carotin belaufen sich auf weniger als ein Prozent. Aufgrund der  $C_i$ -Symmetriebeschränkungen ließen sich alle 282 Normalmoden beider Konfigurationsisomere von  $\beta$ -Carotin als IR- ( $a_u$ ) bzw. Raman-aktiv ( $a_g$ ) klassifizieren. Schwingungsspektroskopisch wurde das Vorliegen einer zentrosymmetrischen Struktur anhand der intensivsten Schwingungsbanden über das Ausschlußprinzip belegt. Die simulierten Schwingungsspektren bieten die Möglichkeit, über bestimmte Marker-Banden im IR-Spektrum und die Intensitätsverhältnisse dominanter Banden im Raman-Spektrum (Korrektur der  $\omega_0\omega_S^3$ -Intensitätsabhängigkeit), zwischen beiden Konfigurationsisomeren zu unterscheiden. Das Intensitätsverhältnis der das experimentelle Spektrum dominierenden Banden wurde im simulierten Spektrum des S-cis-Isomers deutlich besser reflektiert als bei der All-trans-Form. Die unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse im berechneten Raman-Spektrum des S-cis- und des All-trans-Isomers ließen sich über die dazugehörigen Eigenvektoren der betreffenden Moden bzw. die dabei auftretenden Polarisierbarkeitsänderungen erklären. Auch der Vergleich der beiden berechneten IR-Spektren mit dem experimentellen FT-IR-Spektrum belegte über die Intensitätsverhältnisse zweier Marker-Banden das Vorliegen des natürlich vorkommenden S-cis-Isomers.

Die DFT-Rechnungen lieferten zudem als Ergebnis, daß das S-cis-Isomer von  $\beta$ -Carotin energetisch günstiger ist als seine All-trans-Form. Auf dem verwendeten Theorie-Niveau beträgt die Energiedifferenz 8.8 kJ/mol. Da sich die quantenchemischen Rechnungen auf die Gasphase beziehen, können Kristallpackungseffekte als Ursache ausgeschlossen werden.

---

Um die für die Stabilitätsfrage relevanten elektronischen Faktoren, wie die Einbeziehung der terminalen Doppelbindungen in die Konjugation mit der planaren Polyenkette von sterischen Einflüssen, wie der durch die Konfiguration der Doppelbindungen induzierten Ringspannungs-Einflüsse zu separieren, wurde ein Modellsystem untersucht. Bei diesem konnten Ringspannungseffekte ausgeschlossen werden. Im Falle des S-cis-Modellsystems fand man eine Anordnung der  $\beta$ -Ionenringe vor, welche der im S-cis- $\beta$ -Carotin sehr ähnlich ist. Die optimierte Geometrie des All-trans-Modellsystems zeigte eine planare Struktur, in der die terminalen Doppelbindungen vollständig in die Konjugation mit einbezogen sind. Im Gegensatz zum  $\beta$ -Carotin ist das All-trans-Modellsystem um 27.2 kJ/mol stabiler als seine Cis-Form. Die aufgrund der reduzierten Konjugationslänge elektronisch ungünstigere Situation im S-cis- $\beta$ -Carotin läßt sich qualitativ durch die beim All-trans-Isomer auftretenden Ringspannungseffekte erklären. Um dies durch DFT-Rechnungen zu belegen, wurde ein Modellsystem für einen einzelnen  $\beta$ -Ionenring gewählt und die Energie für diejenigen Konformationen berechnet, in welchen der Ring im S-cis- bzw. All-trans- $\beta$ -Carotin vorliegt. Die aus den Einzelpunktrechnungen erhaltenen Energien belegen, daß die im  $\beta$ -Ionenring des S-cis- $\beta$ -Carotins auftretenden Ringspannungen um 10.0 kJ/mol geringer sind als bei der Trans-Form. Die verwendeten Computer-chemischen und Schwingungsspektroskopischen Methoden lieferten somit einen Beleg für die zentrosymmetrische Struktur eines wichtigen Naturstoffs und die Möglichkeit zwischen zwei Konfigurationsisomeren zu unterscheiden. Zudem wurde quantitativ durch Berechnungen an  $\beta$ -Carotin und geeigneten Modellsystemen, welche eine gezielte Separierung der die Gesamtstabilität des Systems bedingenden Faktoren ermöglichten, die Ursache der höheren Stabilität des natürlich vorkommenden S-cis- $\beta$ -Carotins gegenüber seiner All-trans-Form geklärt.

Im Rahmen der in Kapitel 7 beschriebenen Untersuchungen wurden Pestizid-Modellsubstanzen in ethanolischen und wäßrigen Mikrotröpfchen mittels stimulierter Raman-Streuung in niedrigen Konzentrationen nachgewiesen. Aufgrund des Konzeptes der Gruppenschwingungen können die untersuchten aromatischen Substanzen als Vertreter einer ganzen Klasse von Pestiziden angesehen werden. Wegen ihrer spezifischen Reste bzw. funktionellen Gruppen besitzen Pestizide charakteristische Banden im sogenannten *Fingerprint*-Bereich. Als Modellsubstanzen wurden chlorierte und nitrierte Aromaten wegen der großen Bedeutung dieser Substanzklassen in der Pestizid-Chemie ausgesucht. Um die Pestizid-Modellsubstanzen 3-Chlorphenol und 4-Nitro-2-chlor-benzoesäure in Mikrotröpfchen nachzuweisen wurden ihre ethanolischen und wäßrigen Lösungen mittels linearer Raman-Spektroskopie untersucht und ihre charakteristischen Raman-Banden identifiziert. Als nicht-invasive Methode, die innerhalb sehr kurzer Zeiten eine *In-situ*-Diagnostik der

chemischen Zusammensetzung von Mikrotröpfchen erlaubt, wurde die stimulierte Raman-Streuung (SRS) gewählt. Da SRS in Mikrotröpfchen immer nur dann beobachtet werden kann, wenn die Umlaufzugewinne die Verluste überwiegen, gibt es eine intrinsische Nachweisgrenze für SRS. Mit der konventionellen SRS-Spektroskopie mißlang der Nachweis der Pestizid-Modellsubstanzen in Konzentrationen von 100 mM. Der Nachweis wurde erst bei Anwendung der Technik des *External Seeding* von SRS möglich. Hierbei wurde der *Seed-Laser* an derjenigen spektralen Position eingestrahlt, die mit einer Raman-aktiven Mode der nachzuweisenden Substanz zusammenfällt. Bei der direkten Detektion von SRS 1. Ordnung treten Schwierigkeiten hinsichtlich der Unterscheidung des SRS-Signals vom elastischen Streulicht des *Seed-Lasers* auf. Um diese Problematik zu umgehen, wurde die Effizienz des internen Pumpens ausgenutzt, da sich das intern gepumpte SRS-Signal spektral leicht vom elastischen Streulicht des *Seed-Lasers* diskriminieren läßt. Durch das Verfahren des *Seed-Lasers* an verschiedene spektrale Positionen, die mit den charakteristischen Raman-Banden der untersuchten Pestizid-Modellsubstanzen zusammenfielen, wurde die Spezifität des Nachweises weiter erhöht.

Die Position der am Pumpmechanismus beteiligten Solvens-Moden von Ethanol und Wasser mußte nur ungefähr bekannt sein, um denjenigen spektralen Bereich abzuschätzen, an dem das intern gepumpte SRS-Signal zu erwarten war. In allen Fällen wurden Kontrollexperimente durchgeführt, die sicherstellten, daß es sich um ein intern gepumptes SRS-Signal und nicht um ein vom *Seed-Laser* generiertes SRS-Signal 1. Ordnung des Solvens handelte. Ein Nachteil des Schwingungs-spektroskopischen Nachweises mittels SRS ist die Beschränkung auf solche Raman-Banden mit einem hohen differentiellen Streuquerschnitt, d. h. Banden mit einer hohen Intensität und einer kleinen Linienbreite im spontanen Raman-Spektrum. Die angewandte Methodik ist nicht auf die hier vorgestellten Pestizid-Modellsubstanzen beschränkt, sondern kann auf Pestizide mit anderen funktionellen Gruppen als den hier untersuchten angewendet werden. Zudem ist sie nicht auf bestimmte Lösungsmittel beschränkt, wie anhand der untersuchten ethanologischen und wäßrigen Mikrotröpfchen gezeigt wurde. Auch nichtprotische Lösungsmittel können verwendet werden. Daher kann diese Methodik der Kombination von linearer Raman-Spektroskopie zur Charakterisierung und dem *External Seeding* von SRS zum eigentlichen Nachweis der untersuchten Stoffe in Mikrotröpfchen neben den in dieser Arbeit untersuchten Pestizid-Modellsubstanzen auf eine Vielzahl von Systemen in der analytischen Chemie, wie natürliche (z. B. in der Atmosphäre erzeugte) Aerosole als auch anthropogene Aerosole (z. B. Insektizide, Fungizide etc.), angewendet werden.



---

## Summary

Three different problems on biological relevant model systems were investigated within the framework of this thesis by means of various linear and nonlinear Raman techniques. Besides the studies on hydrogen-bonded complexes and their dynamics on a fs-timescale (chapter 4), structural investigations on porphyrins (chapter 5) and  $\beta$ -carotene (chapter 6) as representatives of important classes of biomolecules were the central subject of this dissertation. The experimental data were confirmed throughout by structures and vibrational spectra obtained from calculations based on density functional theory (DFT). The last topic, the detection of anthropogenic aerosols with ecological relevance, was motivated from bioanalytical chemistry. The corresponding investigations were carried out on pesticide model compounds (chapter 7).

Chapter 2 reviews the fundamentals of DFT and the various linear and nonlinear Raman spectroscopic techniques (Fourier-Transform Raman, polarized linear Raman, and resonance Raman spectroscopy; polarization-sensitive resonance CARS, femtosecond CARS, and stimulated Raman spectroscopy) employed in this thesis. In chapter 3 the various experimental setups are described. The following paragraphs summarize chapters 4 to 7, i. e. the experimental and theoretical results presented in this thesis.

Chapter 4 presents the results and discussion of the investigations on the structures and dynamics of pyridine-water complexes. The geometries and vibrational spectra of pyridine and several pyridine(Py)-water(W) complexes with different stoichiometric ratios (Py:W = 2:1 to 1:3) were calculated on the B3LYP/6-31++G(d,p) level. The influence of hydrogen bonding on pyridine was monitored by shifts in the wavenumber values of the ring modes  $\nu_1$  and  $\nu_{12}$  of pyridine in the calculated Raman spectra as well as by the symmetric O-H stretching mode  $\nu_1$  of water in the calculated IR spectra. The observed wavenumber shifts in the vibrational spectra of water in the different pyridine-water complexes were explained by the influence of hydrogen bonding on the bond lengths and force constants on the covalent O-H bonds.

Pyridine-water mixtures were examined by linear Raman spectroscopy. In the Raman spectrum of pyridine-water mixtures a new band  $\nu_{1'}$  in addition to the ring breathing mode  $\nu_1$  of neat pyridine at  $990\text{ cm}^{-1}$  appears. It was assigned to hydrogen-bonded pyridine and appeared in the wavenumber range  $995\text{ to }1002\text{ cm}^{-1}$  (depending on the pyridine mole fraction). The highly symmetric band profile and failed attempts to deconvolute this band led to the conclusion that the examined mixtures consist of a homogeneous network of hydrogen-bonded species in which isolated complexes can not be distinguished by

wavenumber-resolved Raman spectroscopy. A theoretical model was proposed in order to describe the wavenumber shifts of the ring breathing mode of hydrogen-bonded pyridine quantitatively. The combination of both the central wavenumber positions obtained from the isotropic components of the mixtures recorded with high spectral resolution and the DFT derived wavenumbers of the isolated hydrogen-bonded complexes enabled the description of the complex composition of this binary mixture.

The analysis of the Raman line width data as a function of pyridine mole fraction led to a qualitative picture of the dynamic processes taking place in the mixtures. The steady increase in the line width of the ring breathing mode  $\nu_1$  of non-hydrogen-bonded pyridine upon water addition reflects the diffusion of water molecules into the environment of the reference system pyridine. The line width profile of the pyridine ring mode  $\nu_{12}$  showed a Gaussian-type of variation with a maximum at a medium dilution of pyridine. This is characteristic of the phenomenon of concentration fluctuations in microdomains. In order to quantify these phenomena observed in the wavenumber domain and to get more information on the dephasing mechanism of individual pyridine ring modes, fs-CARS experiments on pyridine-water mixtures were performed. From the simulation of the detected CARS transients the individual dephasing times of single modes were determined. The spectrally dispersed detection ensured an unambiguous assignment of the different parameter sets to the corresponding pyridine ring modes. In order to draw conclusions concerning possible dephasing mechanisms, the individual dephasing times  $T_2$  determined for several mixtures were compared with the line widths  $\tilde{\nu}_{1/2}$  of the isotropic components. For neat pyridine and a mixture of highly diluted pyridine the condition  $\tilde{\nu}_{1/2} = 1/\pi c T_2$  was fulfilled which is characteristic of a homogeneous broadening mechanism. In the case of a highly diluted mixture pyridine oscillators are mainly surrounded by  $\text{PyW}_n$  complexes which are dominated by hydrogen bonding between water molecules. For the mixture with a medium dilution of pyridine the above mentioned condition indicating a homogeneous broadening mechanism was not valid ( $\tilde{\nu}_{1/2} > 1/\pi c T_2$ ). This can be interpreted as an inhomogeneous broadening in terms of distinct local environments of pyridine molecules in the hydrogen-bonded network formed at medium mole fractions of pyridine.

Chapter 5 presents the results and discussion of the structural investigations on octaethylporphyrin (OEP) and coproporphyrin-I-tetramethylester (CP-I-TM). The optimized geometries and vibrational spectra of these free-base porphyrins were obtained by DFT calculations (B3LYP/6-31G(d) level). Geometry optimizations of both molecules were performed with  $C_i$  symmetry constraints and the assumption of a local  $C_{2h}$  symmetry of the macrocycle. The NIR-FT Raman and FT IR spectra of OEP and CP-I-TM indicated a

---

centrosymmetric structure for both porphyrins through the exclusion principle. Linear and nonlinear Raman spectroscopic experiments under various electronic resonance conditions were performed in order to enhance modes of the porphyrin macrocycle selectively. Resonance Raman (RR) spectra of these free-base porphyrins were recorded with excitation in the intense B or Soret band. The detection of RR spectra with excitation in the Q bands was foiled by excessive fluorescence. The fluorescence problem was overcome by polarization-sensitive resonance CARS (PS RCARS) experiments with excitation in the  $Q_x(00)$  band of OEP and CP-I-TM, respectively. The appearing and disturbing non-Raman resonant background limited the detectability of these porphyrins dissolved in dichloromethane significantly. Background suppression was achieved by a proper choice of laser polarizations and the analyzer position in particular. Additionally, the polarization behavior of single bands in the detected CARS signal elucidated their corresponding depolarization ratios. The entirety of modes enhanced under various electronic resonance conditions together with their depolarization ratios yielded detailed information on the symmetry of the macrocycle using group theoretical considerations.

The DFT derived geometry of OEP is in excellent agreement with the X-ray structure of OEP known from literature. Besides the global  $C_i$  symmetry a local  $D_{2h}$  symmetry of the OEP macrocycle is observable. The calculated vibrational spectrum yielded several low-wavenumber modes (out of plane) which were identified as distinct distortions of the porphyrin macrocycle according to their eigenvectors. Because no imaginary wavenumber was calculated at this level of theory the energy gain resulting from a deviation from planarity is obviously very small. The eigenvectors of several dominant Raman-active modes of OEP confirmed that the normal mode pattern of OEP closely resembles that of porphine ( $H_2P$ ) and the metalloporphyrin NiOEP. In contrast to metalloporphyrins such as MgOEP, for which  $a_{2g}$ ,  $b_{1g}$ , and  $b_{2g}$  modes were observed under  $Q_x(00)$  resonance conditions, the corresponding PS RCARS spectra of OEP exclusively exhibited  $b_{1g}$  modes. The difference in the resonance enhancement pattern was explained by symmetry lowering when changing from metalloporphyrins to free-base porphyrins ( $D_{4h} \rightarrow D_{2h}$ ). The RR spectrum of OEP obtained with excitation within the B or Soret band showed that under these resonance conditions mainly totally symmetric  $a_g$  modes are enhanced.

In contrast to OEP no X-ray structure of CP-I-TM could be found in the literature. The arrangement of the two different  $\beta$ -substituents on each pyrrole ring was chosen in an analogous manner to OEP. The geometry of CP-I-TM optimized under identical symmetry constraints compared with OEP exhibited little but significant deviations from an ideal local  $D_{2h}$  symmetry besides the maintained global  $C_i$  symmetry. These deviations could also be observed in the eigenvectors of several dominant Raman-active modes of CP-I-TM.

The RR and PS RCARS spectra acquired under different electronic resonance conditions showed that the selectivity of the resonance enhancement pattern found for OEP is no longer valid in the case of the unsymmetrically substituted CP-I-TM. For the latter modes of the porphyrin macrocycle were detected both under B/Soret (RR) and under Q band (PS RCARS) resonance conditions. Thus, the effect of symmetry lowering induced by the  $\beta$ -substituents was elucidated. In summary, detailed structural information on highly fluorescent biomolecules and chromophors, respectively, in solution can be obtained employing linear and nonlinear Raman spectroscopy under various electronic resonance conditions. The structures and vibrational spectra calculated by DFT confirm the structures derived from Raman spectroscopic data and provide a reliable normal mode assignment.

Chapter 6 presents the results and discussion of the structural investigations on  $\beta$ -carotene by means of DFT calculations and FT IR/NIR-FT Raman spectroscopy. The geometries and vibrational spectra of two configuration isomers of  $\beta$ -carotene were calculated on the BPW91/6-31G(d) level. In the literature only semi-empirical calculations and a normal coordinate analysis of a  $\beta$ -carotene model system could be found. Geometry optimizations were performed under strict  $C_i$  symmetry constraints for the two isomers which differ in the configuration at the terminal double bonds of the polyene chain (s-cis versus all-trans). The optimized geometry of the s-cis isomer shows a tilt of around  $43^\circ$  of the terminal  $\beta$ -ionone rings with respect to the polyene chain. The latter itself exhibits a local  $C_{2h}$  symmetry. In the all-trans isomer this angle is reduced to about  $8^\circ$  and therefore, the terminal double bonds are almost completely conjugated with the polyene chain. The mean deviations of the calculated bond distances and angles from X-ray data of  $\beta$ -carotene are less than one percent. Because of the  $C_i$  symmetry constraints all 282 normal modes of both configuration isomers were classified as either IR-active ( $a_u$ ) or Raman-active ( $a_g$ ). Due to the validity of the exclusion principle, which was shown exemplarily for the most intense bands in the FT IR and the NIR-FT Raman spectrum, vibrational spectroscopic evidence for the centrosymmetry of  $\beta$ -carotene was given. Certain marker bands in the IR spectrum and the intensity ratios of dominant bands in the Raman spectrum (after  $\omega_0\omega_S^3$  correction) allowed to distinguish between the two isomers on the basis of the simulated vibrational spectra. The intensity ratios of dominant bands in the experimental Raman spectrum were better reflected in the simulated spectrum of the s-cis isomer compared with the all-trans isomer. The different intensity ratios in the calculated Raman spectra of the two isomers could be explained by the corresponding eigenvectors and the resulting changes in polarizability, respectively. The comparison of the calculated IR spectra with the experimental spectrum additionally revealed that the natural abundant s-cis-isomer

---

was detected in the experimental spectra. Furthermore, the DFT calculations indicated that the s-cis isomer is 8.8 kJ/mol more stable at the level of theory employed. Crystal packaging effects could be excluded because the quantum chemical calculations refer to the gas phase. Model systems for the polyene chain and the  $\beta$ -ionone rings were examined in order to separate the relevant electronic contributions such as the conjugation of the terminal bonds from the relevant steric contributions such as ring torsions. The geometry of the s-cis model system with electronic properties comparable to those of  $\beta$ -carotene exhibited a very similar tilt of the  $\beta$ -ionone rings with respect to the polyene chain as in s-cis  $\beta$ -carotene. The all-trans electronic model system showed a completely planar polyene chain including the terminal double bonds of the  $\beta$ -ionone rings. In contrast to  $\beta$ -carotene the all-trans model system is 27.2 kJ/mol more stable than the s-cis model system. From this result it was concluded in a qualitative manner that the reduced length of conjugation, yielding into an unfavourable electronic situation, is compensated by the ring torsions appearing in all-trans  $\beta$ -carotene. In order to reveal this by DFT calculations and to obtain a quantitative picture, a model system for a single  $\beta$ -ionone ring was chosen. The absolute energies were calculated for those conformations in which the rings are present in s-cis and all-trans  $\beta$ -carotene, respectively. The absolute energies obtained from single point calculations showed that the ring torsions in the s-cis ring model system are reduced by 10.0 kJ/mol compared with the all-trans isomer. In summary, the electronic structure calculations and the vibrational spectroscopic techniques employed prove the centrosymmetric structure of an important natural product. Furthermore, it is possible to distinguish between two configuration isomers of  $\beta$ -carotene. Finally, the calculations on  $\beta$ -carotene and appropriate model systems which enabled a selective separation of electronic and steric contributions reveal the reason of the higher stability of the natural abundant s-cis  $\beta$ -carotene.

Within the scope of the investigations presented in chapter 7 pesticide model compounds were detected in ethanolic and aqueous microdroplets at low concentrations by means of stimulated Raman scattering. Because of the concept of group vibrations the chosen aromatic substances can be regarded as representatives of a whole class of pesticides. Pesticides show characteristic bands in the fingerprint region due to their specific residues and functional groups, respectively. Chlorinated and nitrated aromatic compounds were chosen since these classes of substances have a large relevance in pesticide chemistry. Ethanolic and aqueous solutions of the pesticide model compounds 3-chlorophenol and 4-nitro-2-chloro-benzoic acid were characterized by linear Raman spectroscopy in order to determine their characteristic Raman bands. Stimulated Raman scattering (SRS) was

employed for the detection of these model compounds in microdroplets. SRS is a non-invasive method which allows an in-situ diagnostics of the chemical composition of the microdroplets within very short acquisition times. SRS has an intrinsic detection limit because it can only be observed in microdroplets if the round-trip gain is larger than the round-trip loss. The detection of the model compounds at concentration levels of 100 mM failed using conventional SRS. The detection became possible when employing the technique of external seeding of SRS. The seed laser was set to a position of a Raman-active mode of the minority species to be detected. From the direct detection of first order SRS the difficulty of discriminating SRS from the elastically scattered light of the seed laser arises. In order to overcome this problem the efficiency of internal pumping was used. The internally pumped SRS can easily be discriminated from the elastically scattered light of the seed laser. By positioning the latter at different spectral positions coinciding with characteristic Raman bands of the model compounds the specificity of the detection was increased. The position of the solvent bands of ethanol and water involved in the internal pumping mechanism must only roughly to be known in order to estimate the spectral window in which the internally pumped SRS signal is expected to appear. In all cases control experiments were performed which ensured that an internally pumped SRS signal but not the first order SRS generated by the seed itself was detected. The limitation on Raman bands with a high differential cross section, i. e. bands with a high intensity and a small line width in the spontaneous Raman spectrum, constitutes the major disadvantage of this vibrational spectroscopic method. The technique employed is not restricted to the pesticide model compounds examined in the framework of this thesis but can be applied on pesticides with other functional groups than those presented here. Furthermore, it is not restricted to certain solvents. This was shown by the investigations on ethanolic and aqueous microdroplets. Non-protic solvents can be used, too. In summary, this method of combining linear Raman spectroscopy for the characterization and external seeding of SRS for the actual detection in microdroplets can be applied to a huge variety of systems with relevance in analytical chemistry such as natural (e. g. airborne) or anthropogenic (e. g. insecticides and fungicides) aerosols.

---

**Literatur**

1. Raman, C. V.; Krishnan, K. S. *Nature* **1928**, *121*, 501.
2. Kiefer, W.; Cardona, M.; Schaack, G.; Schneider, F. W.; Schrötter, H. W. *Proceedings of the XIIIth International Conference on Raman Spectroscopy*; Wiley: Chichester, 1992.
3. Yu, N. T.; Li, X. Y. *Proceedings of the XIVth International Conference on Raman Spectroscopy*; Wiley: Chichester, 1994.
4. Asher, S. A.; Stein, P. B. *Proceedings of the XVth International Conference on Raman Spectroscopy*; Wiley: Chichester, 1996.
5. Heyns, A. M. *Proceedings of the XVIth International Conference on Raman Spectroscopy*; Wiley: Chichester, 1998.
6. Zhang, S. L.; Zhu, B.-f. *Proceedings of the XVIIth International Conference on Raman Spectroscopy*; Wiley: Chichester, 2000.
7. Pelletier, M. J. *Analytical Applications of Raman Spectroscopy*; Blackwell Science: Oxford, 1996.
8. McCreery, R. L. *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis* In *Chemical Analysis*; Winefordner, J. D., Hrsg.; Wiley: New York, 2000, Vol. 157.
9. Lyon, L. A.; Keating, C. D.; Fox, A. P.; Baker, B. E.; He, L.; Nicewarner, S. R.; Mulvaney, S. P.; Jatan, M. J. *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 341R.
10. Mulvaney, S. P.; Keating, C. D. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 145R.
11. *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*; Clark, R. J. H., Hester, R. E., Hrsg.; Wiley: Chichester.
12. Thomas, L. H. *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1927**, *23*, 542.
13. Fermi, E. *Rend. Accad. Lincei* **1927**, *6*, 602.
14. Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1951**, *28*, 385.
15. Hohenberg, P; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864 .
16. Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; Wiley-VCH: Weinheim, 2000.

17. Levy, M. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1979**, *76*, 6062.
18. Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.
19. Parr, R. G.; Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press: New York, 1989.
20. Ceperley, D. M.; Alder, B. J. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 566.
21. Vosko, S. J.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
22. Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
23. Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
24. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
25. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
26. Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 7221.
27. Stevens, P. J.; Devlin, J. F.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
28. Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*; Wiley: Chichester, 1999.
29. Rauhut, G.; Pulay, P. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3093.
30. *Gaussian 98, User's Reference*; Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, 1999.
31. Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 2657.
32. Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
33. Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265.
34. Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 716.
35. Huzinaga, S. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1293.
36. Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
37. Bertie, J. E. In *Vibrational Spectra and Structure - A Series of Advances*; Durig, J. R., Hrsg.; Elsevier: Amsterdam, 1985, Vol. 14, S. 221.
38. Chase, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7485.



39. Gordon, R. G.; *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 1307.
40. Bartoli, F. J.; Litovitz, T. A.; *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 404/413.
41. Kramers, H. A.; Heisenberg, W. *Z. Phys.* **1925**, *31*, 681.
42. Dirac, P. A. M. *Proc. Roy. Soc. London* **1927**, *114*, 1927.
43. Born, M.; Oppenheimer, J. R. *Ann. Physik* **1927**, *84*, 457.
44. Herzberg, G.; Teller, E. *Z. Phys. Chem.* **1933**, *21*, 410.
45. Albrecht, A. C. *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 1476.
46. Warshel, A. *Ann. Rev. Biophys. Bioeng.* **1977**, *6*, 273.
47. Azumi, T.; Matsuzaki, K. *Photochem. Photobiol.* **1977**, *25*, 315.
48. Franck, J. *Trans. Far. Soc.* **1925**, *21*, 536.
49. Condon, E. U. *Phys. Rev.* **1926**, *28*, 1182.
50. Kiefer, W. In *Infrared and Raman Spectroscopy*, Schrader, B., Hrsg., VCH: Weinheim, 1995; S. 465.
51. Johnson, B. B.; Peticolas, W. L. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1976**, *27*, 465.
52. Champion, P. M.; Albrecht, A. C. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1982**, *33*, 353.
53. Hamaguchi, H.-o. In *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*; Clark, R. J. H., Hester, R. E., Hrsg.; Wiley: Chichester, 1985, Vol. 12, S. 273.
54. Clark, R. J. H.; Dines, T. J. *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 131.
55. Asher, S. A. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1988**, *39*, 537.
56. Gouterman, M. *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 1139.
57. Schweitzer-Stenner R. *Q. Rev. Biophys.* **1989**, *22*, 381.
58. Gouterman, M. In *The Porphyrins: Physical Chemistry, Part A*, Dolphin, D., Hrsg.; Academic Press: New York, 1978, S. 1.
59. Zgierski, M. Z.; Pawlowski, M. *Chem. Phys.* **1982**, *65*, 335.
60. Radziszewski, J. G.; Waluk, J.; Michl, J. *J. Mol. Spectr.* **1990**, *140*, 373.

61. Lipski, J. R., *Dissertation*, Universität Bremen, 1999.
62. Kozłowski P. M.; Jarzęcki A. A.; Pulay P.; Li X.-Y.; Zgierski M. Z. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13985.
63. Perrin, M. H.; Gouterman, M.; Perrin, C. L. *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 4137.
64. Maker, P. D.; Terhune, R. W. *Phys. Rev. A* **1965**, *137*, 801.
65. Eesley, G. L. *Coherent Raman Spectroscopy*; Pergamon Press: Oxford, 1981.
66. Kiefer W.; Long D. A. *Non-linear Raman spectroscopy and its chemical applications*; Reidel: Dordrecht, 1982.
67. Nibler, J. W.; Pubanz, G. A. In *Advances in Nonlinear Spectroscopy*; Clark, R. J. H., Hester, R. E., Hrsg., Wiley: Chichester, 1988, Vol. 15, S. 1.
68. Schrötter, H. W.; Frunder, H.; Berger, H.; Boquillon, J.-P.; Lavorel, B.; Millot, G. In *Advances in Nonlinear Spectroscopy*; Clark, R. J. H., Hester, R. E., Hrsg.; Wiley: Chichester, 1988, Vol. 15, S. 97.
69. Brakel R.; Schneider F. W. In *Advances in Nonlinear Spectroscopy*; Clark, R. J. H., Hester, R. E., Hrsg.; Wiley: Chichester, 1988, Vol. 15, S. 149.
70. Greenhalgh, D. A. In *Advances in Nonlinear Spectroscopy*; Clark, R. J. H., Hester, R. E., Hrsg.; Wiley: Chichester, 1988, Vol. 15, S. 193.
71. Maeda, S.; Kamisuki, T.; Adachi, Y. In *Advances in Nonlinear Spectroscopy*; Clark, R. J. H., Hester, R. E., Hrsg.; Wiley: Chichester, 1988, Vol. 15, S. 253.
72. Kiefer, W. In *Infrared and Raman Spectroscopy*; Schrader, W., Hrsg.; VCH: Weinheim, 1995, S. 162.
73. Funk J.-M.; Michelis T.; Eck R.; Materny A. *Appl. Spectrosc.* **1998**, *52*, 1541.
74. Knoll P.; Singer R.; Kiefer W. *Appl. Spectrosc.* **1990**, *44*, 776.
75. Funk, J.-M., *Dissertation*, Würzburg, 1999.
76. Carreira, L. A.; Goss, L. P.; Malloy, T. B. *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*, 855.
77. Igarashi, R.; Adachi, Y.; Maeda, S. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 4308.
78. Dutta, P. K.; Dallinger, R.; Spiro, T. G. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 3580.

- 
79. Brakel R.; Mudogo V.; Schneider F. W. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 2451.
  80. Materny, A.; Leuchs, M.; Michelis, T.; Schaschek, K.; Kiefer, W. *J. Raman Spectrosc.* **1992**, *23*, 99.
  81. Geist, F.; Pascher, H. *J. Raman Spectrosc.* **1996**, *27*, 289.
  82. Ligon, E.; Ujj, L.; Weidlich, O.; Popp, A.; Atkinson, G. H. *J. Raman Spectrosc.* **1997**, *28*, 347.
  83. Berger, H.; Lavorel, B.; Millot, G. In *Applied Laser Spectroscopy*; Andrews, D. L., Hsrg.; VCH: Weinheim, 1992, S. 267.
  84. Flytzanis, C. In *Quantum Electronics: A Treatise*; Rabin, H., Tang, C. L.; Academic Press: New York, 1975, Vol. 1, S. 9.
  85. Andersen, H. C.; Hudson, B. S. In *Molecular Spectroscopy*; Long, D. A., Hsrg.; Chem. Soc.: New York, 1977, Vol. 5, S. 142.
  86. Kleinman, D. A., *Phys. Rev.* **1962**, *126*, 1977.
  87. Leonhardt, R.; Holzapfel, W.; Zinth, W.; Kaiser, W. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *133*, 373.
  88. Zinth, W.; Kaiser, W. In *Ultrashort Laser Pulses and Applications*; Kaiser, W., Hsrg.; Springer: Berlin, 1988, S. 235.
  89. Fickenscher, M.; Laubereau, A. *J. Raman Spectrosc.* **1990**, *21*, 857.
  90. Aechtner, P.; Fickenscher, M.; Laubereau, A. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 399.
  91. Li, W.; Purucker, H.-G.; Laubereau, A. *Opt. Commun.* **1992**, *94*, 300.
  92. Fickenscher, M.; Purucker, H.-G.; Laubereau, A. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 183.
  93. Purucker, H.-G.; Tunkin, V.; Laubereau, A. *J. Raman Spectrosc.* **1993**, *24*, 453.
  94. Lindenberger, F.; Rauscher, C.; Purucker, H.-G.; Laubereau, A. *J. Raman Spectrosc.* **1995**, *26*, 835.
  95. Kaiser, W.; Laubereau, A. In *Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Reaction Dynamics at Atomic-Scale Resolution (Nobel Symposium 101)*; Sundström, V., Hsrg.; Imperial College Press: London, 1997, S. 459.
  96. Schmitt, M.; Knopp, G.; Materny, A.; Kiefer, W. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *270*, 9.

97. Lindenberger, F.; Stöckl, R.; Asthana, B.P.; Laubereau, A. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 5655.
98. Heid, M.; Chen, T.; Schmitt, U.; Kiefer, W. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *334*, 119.
99. Heid, M.; Schlücker, S.; Schmitt, U.; Chen, T.; Schweitzer-Stenner, R.; Engel, V.; Kiefer, W. *J. Raman Spectrosc.* **2001**, *32*, 771.
100. Schlücker, S.; Heid, M.; Singh, Ranjan K.; Asthana, B. P.; Popp, J.; Kiefer, W. *Z. Phys. Chem.* **2002**, angenommen.
101. Schmitt, M., Dissertation, Universität Würzburg, 1997.
102. Shirley, J. A.; Hall, R. J.; Eckbreth, A. C. *Opt. Lett.* **1980**, *5*, 380.
103. Prior, Y. *Appl. Opt.* **1980**, *19*, 1741.
104. Laubereau, A.; Kaiser, W. *Rev. Mod. Phys.* **1978**, *50*, 607.
105. Heid, M., Dissertation, Universität Würzburg, 2000.
106. Rothschild, W. G.; *Dynamics of Molecular Liquids*; Wiley: New York, 1983.
107. Woodbury, E. J.; Ng, W. K. *Proc. IRE* **1962**, *50*, 2367.
108. Eckhardt, G.; Hellwarth, R. W.; McClung, F. J.; Schwarz, S. E.; Weiner, D.; Woodbury, E. J. *Phys. Rev. Lett.* **1962**, *9*, 455.
109. Eckhardt, G.; Bortreld, D. P.; Geller, M. *Appl. Phys. Lett.* **1963**, *3*, 137.
110. Minck, R. W.; Terhune, R. W.; Rado, W. G. *Appl. Phys. Lett.* **1963**, *3*, 181.
111. Bloembergen, N. *Am. J. Phys.* **1967**, *35*, 989.
112. Kaiser, W.; Maier, M. In *Laser Handbook*; Arechi, F. T., Schulz-DuBois, E. O., Hrsg.; North-Holland: Amsterdam, 1972.
113. Penzkofer, A.; Laubereau, A.; Kaiser, W. *Prog. Quant. Electron.* **1979**, *6*, 55.
114. Raymer, M. G.; Walmsley, I. A. In *Progress in Optics*; Wolf, E., Hrsg.; North-Holland: Amsterdam, 1972, Vol. 28.
115. Armstrong, J. A.; Bloembergen, N.; Ducuing, J.; Pershan, P. *Phys. Rev.* **1962**, *127*, 1918.
116. Shen, Y. R.; Bloembergen, N. *Phys. Rev.* **1965**, *137*, A1787.

- 
117. Boyd, R. W. *Nonlinear Optics*; Academic Press: San Diego, 1992; S. 365.
118. Yariv, A. *Quantum Electronics*; Wiley: New York, 1989, S. 465.
119. Penzkofer, A.; Laubereau, A.; Kaiser, W. *Prog. Quant. Electron.* **1979**, *6*, 133.
120. Chýlek, P. *J. Opt. Soc. Am.* **1976**, *66*, 285.
121. Chýlek, P.; Kiehl, J. T.; Ko, M. K. W. *Phys. Rev. A* **1978**, *18*, 2229.
122. Thurn, R.; Kiefer, W. *J. Raman Spectrosc.* **1984**, *15*, 411.
123. Thurn, R.; Kiefer, W. *Appl. Opt.* **1985**, *24*, 1515.
124. Kiefer, W. *Croat. Chim. Acta* **1988**, *61*, 473.
125. Campillo, A. J.; Eversole, J. D.; Lin, H.-B. In *Optical Process in Microcavities*; Chang, R. K., Campillo, A. J., Hrsg.; Advanced Series in Applied Physics; World Scientific: Singapore, 1972; Vol. 3, S. 167.
126. Roman, V. E., Dissertation, Universität Würzburg, 2000.
127. Serpengüzel, A.; Chen, G.; Chang, R. K.; Hsieh, W.-F. *J. Opt. Soc. Am. B* **1992**, *9*, 871.
128. Haken, H.; Wolf, H. C. *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer: Berlin, 1998, S. 323.
129. Fields, M. H.; Popp, J.; Chang, R. K. In *Progress in Optics*; Wolf, E., Hrsg.; Elsevier: Amsterdam, 2000; Vol. 41, S. 1.
130. Snow, J. B.; Quian, S.-X.; Chang, R. K. *Opt. Lett.* **1985**, *10*, 37.
131. Golombok, M.; Pye, D. B. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *151*, 161.
132. Acker, W. P.; Serpengüzel, A.; Chang, R. K.; Hill, S. C. *Appl. Phys. B* **1990**, *51*, 9.
133. Pasternack, L.; Fleming, J. W.; Owrutsky, J. C. *J. Opt. Soc. Am. B* **1996**, *13*, 1510.
134. Schlücker, S.; Roman, V.; Kiefer, W.; Popp, J. *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 3146.
135. Fields, M. H.; Popp, J.; Chang, R. K. *Opt. Lett.* **1996**, *21*, 1457.
136. Fields, M. H., Ph.D. thesis, Yale University, New Haven, Conn., 1997.
137. Roman, V. E.; Popp, J.; Fields, M. H.; Kiefer, W. *J. Opt. Soc. Am. B* **1999**, *16*, 370.

138. Sbanski, O.; Roman, V.; Schlücker, S.; Field, M.; Kiefer, W.; Popp, J. *Appl. Spectrosc.* **2002**, in Vorbereitung.
139. Kiefer W., Bernstein H. *J. Appl. Spectrosc.* **1971**, *25*, 500.
140. Berglund, R. N.; Liu, B. Y. H. *Environ. Sci. Technol.* **1973**, *7*, 147.
141. Kirby, A. J. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 290.
142. Hobza, P.; Šponer, J. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3247.
143. Gordon, M. S.; Jensen, J. H. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 536.
144. Schütz, M.; Brdarski, S.; Widmark, P.-O.; Lindh, R.; Karlström, G. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 4597.
145. van Duijneveldt-van de Rijdt, J. G. C. M.; van Duijneveldt, F. B. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 3812.
146. Remer, L. C.; Jensen, J. H. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 9266.
147. Pudzianowski, A. T. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4781.
148. Rablen, P. R.; Lockman, J. W.; Jorgensen, W. L. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3782.
149. Tuma, C.; Boese, A. D.; Handy, N. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 3939.
150. Simon, S.; Bertran, J.; Sodupe, M. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 4359.
151. Asthana, B. P.; Kiefer, W. In *Vibrational Spectra and Structure*; Durig, J. R., Hrsg.; Elsevier: Amsterdam, 1992, Vol. 20, S. 67.
152. Zewail, A. H. *Femtochemistry: Ultrafast dynamics of the chemical bond*; World Scientific: Singapore, 1994; Vols. 1/2.
153. Schlücker, S.; Singh, Ranjan K.; Asthana, B. P.; Popp, J.; Kiefer, W. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9983.
154. Dkhissi, A.; Adamowicz, L.; Maes, G. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 2112.
155. Martoprawiro, M. A.; Bacskay, G. B. *Mol. Phys.* **1995**, *85*, 573.
156. Pápai, I.; Janszó, G. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 2132.
157. Takahashi, H.; Mamola, K.; Plyler, E. K. *J. Mol. Spectrosc.* **1966**, *21*, 217.

- 
158. Asthana, B. P.; Takahashi, H.; Kiefer W. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *94*, 41.
159. Kreyenschmidt, M.; Eysel, H. H.; Asthana, B. P. *J. Raman Spectrosc.* **1993**, *24*, 645.
160. Cabaço, M. I.; Besnard, M.; Yarwood, J. *Mol. Phys.* **1992**, *50*, 139/157.
161. Zoidis, E.; Yarwood, J.; Danten, Y.; Besnard, M. *Mol. Phys.* **1995**, *85*, 373/385.
162. Deckert, V.; Asthana, B. P.; Mishra, P. C.; Kiefer, W. *J. Raman Spectrosc.* **1996**, *27*, 907.
163. Zinth, W.; Nuss, M. C.; Kaiser, W. *Phys. Rev. A* **1984**, *30*, 139.
164. Frisch M. J.; Trucks G. W.; Schlegel H. B.; Scuseria G. E.; Robb M. A.; Cheeseman J. R.; Zakrzewski V. G.; Montgomery J. A.; Stratmann R. E.; Burant J. C.; Dapprich S.; Millam J. M.; Daniels A. D.; Kudin K. N.; Strain M. C.; Farkas O.; Tomasi J.; Barone V.; Cossi M.; Cammi R.; Mennucci B.; Pomelli C.; Adamo C.; Clifford S.; Ochterski J.; Petersson G. A.; Ayala P. Y.; Cui Q.; Morokuma K.; Malick D. K.; Rabuck A. D.; Raghavachari K.; Foresman J. B.; Cioslowski J.; Ortiz J. V.; Baboul A. G.; Stefanov B. B.; Liu G.; Liashenko A.; Piskorz P.; Komaromi I.; Gomperts R.; Martin R. L.; Fox D. J.; Keith T.; Al-Laham M. A.; Peng C. Y.; Nanayakkara A.; Gonzalez C.; Challacombe M.; Gill P. M. W.; Johnson B.; Chen W.; Wong M. W.; Andres J. L.; Gonzalez C.; Head-Gordon M.; Replogle E. S.; Pople J. A. *Gaussian 98*, revision A.7; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.
165. MOLDEN by Schaftenaar, G., 1991.
166. Cubero, E.; Orozco, M.; Hobza, P.; Luque, F. J. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 6394.
167. Hobza, P.; Havlas, Z. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4253.
168. Singh, R. K.; Asthana, B. P.; Verma, A. L.; Pathak, C. M. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *278*, 35.
169. Singh, R. K.; Bhriguvansh, P.; Asthana, B. P.; Verma, A. L. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *296*, 611.
170. Egelstaff, P. A. *An Introduction to Liquid State*; Academic Press: New York, 1967, Kap. 10.
171. Kessel, D. *Photochem. Photobiol.* **1994**, *39*, 851.
172. Liu, C.-Y.; Pan, H.-I.; Fox, M. A.; Bard A. J. *Science* **1993**, *261*, 897.

173. Spiro; T. G. *Adv. Protein Chem.* **1985**, *37*, 111.
174. Schick G. A.; Bocian D. F. *Biochim. Biophys. Acta* **1987**, *895*, 127.
175. Spiro T. G.; Czernuszcwicz R. S.; Li X.Y. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 541.
176. Spiro T. G.; Smulevich G.; Su C. *Biochemistry* **1990**, *29*, 4497.
177. Smulevich G. In *Adv. Spectrosc.*; Clark R. J. H., Hester R. E., Hrsg.; Biomolecular Spectroscopy, Part A; Wiley: Chichester, 1993, Vol. 20, S. 153.
178. Kitagawa T.; Mizutani Y. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *135/136*, 685.
179. Spiro T. G.; Czernuszcwicz R. S. *Methods Enzymol.* **1995**, *246*, 416.
180. Shelnut J. A.; Song X.-Z.; Ma J.-G.; Jia S.-L.; Jentzen W.; Medforth C. J.; Medforth C. J. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 31.
181. Li X.-Y.; Czernuszcwicz R. S.; Kincaid J. R.; Su Y. O.; Spiro T. G. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 31.
182. Li X.-Y.; Czernuszcwicz R. S.; Kincaid J. R.; Stein P.; Spiro T. G. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 47.
183. Li X.-Y.; Zgierski M. Z. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4268.
184. Choi, S.; Spiro, T. G.; Langry, K. C.; Smith, K. M.; Budd, D. L.; La Mar, G. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4345.
185. Apanasevich P. A.; Kvach V. V.; Orlovich V. A. *J. Raman Spectrosc.* **1989**, *20*, 125.
186. de Boeij W. P.; Lucassen G. W.; Otto C.; Greve J. *J. Raman Spectrosc.* **1993**, *24*, 383.
187. Toleutaev B. N.; Tahara T.; Hamaguchi H. *Appl. Phys. B* **1994**, *59*, 369.
188. Kruglik S. G.; Apanasevich P. A.; Chrivony V. S.; Kvach V. V.; Orlovich V. A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 2978.
189. Voroshilov A.; Otto C.; Greve J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 2589.
190. Schlücker, S.; Koster, J.; Nissum, M.; Popp, J.; Kiefer, W. *J. Phys. Chem. A.* **2001**, *105*, 9482.
191. Nissum, M.; Schlücker, S.; Funk, J.-M.; Popp, J.; Kiefer, W. *As. Chem. Lett.* **2000**, *4*, 91.



- 
192. Rush T. S. III; Kozłowski P. M.; Piffat C. A.; Kumble R.; Zgierski M. Z.; Spiro T. G. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5020.
193. Kozłowski P. M.; Zgierski M. Z.; Pulay P. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *247*, 379.
194. Kozłowski P. M.; Jarzęcki A. A.; Pulay P. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7007.
195. Spiro T. G.; Kozłowski P. M.; Zgierski M. Z. *J. Raman Spectrosc.* **1998**, *29*, 869.
196. Kozłowski P. M.; Rush T. S. III; Jarzęcki A. A.; Zgierski M. Z.; Chase B.; Piffat C.; Ye B.-H.; Li X.-Y.; Pulay P.; Spiro T. G. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 1357.
197. Lauher J. W.; Ibers J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5148.
198. Sato S.; Aoyagi K.; Haya T.; Kitagawa T. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7766.
199. Nissum M.; Funk J.-M.; Kiefer W. *J. Raman Spectrosc.* **1999**, *30*, 605.
200. Kitagawa T.; Abe, M.; Kyogoku, Y.; Ogoshi, H.; Sugimoto, H.; Yoshida Z. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *48*, 55.
201. Mortensen O. S.; Hasing S. In *Adv. Infrared and Raman Spectrosc.*; Clark R. J. H., Hester R. E., Hrsg.; Heyden: London, 1980, Vol. 6, S. 1.
202. Nuhn, P. *Naturstoffchemie*; Hirzel: Stuttgart, 1997; S. 513/550.
203. Lehninger, A. L.; Nelson, D. L.; Cox, M. M. *Prinzipien der Biochemie*; Spektrum: Heidelberg, 1998, S. 300.
204. Saito, S.; Tasumi, M. *J. Raman Spectrosc.* **1983**, *14*, 310.
205. Hoskins, L. C. *J. Chem. Educ.* **1984**, *61*, 460.
206. Mukai, Y.; Koyama, Y.; Ito, M.; Tsukida, K. *J. Raman Spectrosc.* **1986**, *17*, 387.
207. Koyama, Y.; Takatsuka, I.; Nakata, M.; Tasumi, M. *J. Raman Spectrosc.* **1988**, *19*, 37.
208. Merlin, J. C. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 785.
209. Robert, B. *Adv. Photosynth.* **1996**, *3*, 161.
210. Koyama, Y. Fujii, R. *Adv. Photosynth.* **1999**, *8*, 161.
211. Robert, B. *Adv. Photosynth.* **1999**, *8*, 189.

212. Weesie, R. J.; Merlin J. C.; Lugtenburg, J.; Briton, G.; Jansen, F. J. H. M.; Cornard, J. P. *Biospectrosc.* **1999**, *5*, 19.
213. Hamaguchi, H.; Tasumi, M. *Appl. Spectrosc.* **1986**, *40*, 137.
214. Parker, S. F.; Tavender, S. M.; Dixon, N. M.; Herman, H.; Williams, K. Maddams, W. F. *Appl. Spectrosc.* **1999**, *53*, 86.
215. Bernardi, F.; Marco, G.; Olivucci, M.; Robb, M. A. *Mol. Phys.* **1997**, *92*, 359.
216. Garavelli, M.; Bernardi, F.; Olivucci, M.; Robb, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10210.
217. Senge, M.O.; Hope, H.; Smith, K. M. *Z. Naturforsch.* **1992**, *47c*, 474.
218. Schlücker, S.; Siebert, T.; Szeghalmi, A.; Schmitt, M.; Popp, J.; Kiefer, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, in Vorbereitung.
219. Thibeau, R. J.; van Haverbeke, L.; Brown, C. W. *Appl. Spectrosc.* **1978**, *32*, 98.
220. Tanner, P. A.; Leung, K.-H. *Appl. Spectrosc.* **1996**, *50*, 565.
221. Alak, A. M.; Vo-Dinh, T. *Anal. Chim. Acta* **1988**, *206*, 333.
222. Kellner, R.; Mikzaikoff, B.; Jakusch, M.; Wanzenböck, H. D.; Weissenbacher, N. *Appl. Spectrosc.* **1997**, *51*, 495.
223. Eversole, J. D.; Lin, H.-B.; Huston, A. L.; Campillo, A. J. *J. Opt. Soc. Am. A* **1990**, *7*, 2159.
224. Ray, A. K.; Souryri, A.; Davis, E. J.; Allen, T. M. *Appl. Opt.* **1991**, *30*, 3974.
225. Hill, S. C.; Rushforth, C. K.; Benner, R. E.; Conwell, P. R. *Appl. Opt.* **1985**, *24*, 2380.
226. Trunk, M.; Lübben, J. F.; Popp, J.; Schrader, B.; Kiefer, W. *Appl. Opt.* **1997**, *36*, 3305.
227. Trunk, M.; Popp, J.; Lankers, M.; Kiefer, W. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *264*, 233.
228. Lin, H.-B.; Eversole, J. D.; Campillo, A. J. *J. Opt. Soc. Am. B* **1992**, *9*, 43.
229. Fung, K. H.; Imre, D. G.; Tang, I. N. *J. Aerosol Sci.* **1994**, *25*, 479.
230. Lin, H.-B.; Campillo, A. J. *Opt. Lett.* **1995**, *20*, 1589.

231. Popp, J.; Lankers, M.; Trunk, M.; Hartmann, I.; Urlaub, E.; Kiefer, W. *Appl. Spectrosc.* **1998**, *52*, 284.
232. Lin-Vien, D.; Colthup, N. B.; Fateley, W. G.; Grasselli, J. G. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*; Academic Press: Boston, 1991; S. 184/186/292.

## Danksagung

An erster Stelle bedanke ich mich bei Prof. Dr. Wolfgang Kiefer für die Möglichkeit, verschiedene Fragestellungen aus dem Bereich der Raman-Spektroskopie an biologisch relevanten Modellsystemen im Rahmen dieser Dissertation bearbeiten zu können. Die exzellente apparative Ausstattung an seinem Lehrstuhl und die Freiheiten bei der Durchführung der experimentellen und theoretischen Arbeiten haben es mir ermöglicht, eine Reihe verschiedener linearer und nichtlinearer Raman-spektroskopischer Techniken und Computer-chemischer Methoden zu erlernen. Die Kontakte zu Kollegen in Indien, dem Geburtsland des Entdeckers des Raman-Effektes, und die Finanzierung eines Aufenthaltes dort über ein DAAD-DST-Austausch-Programm haben mir faszinierende Einblicke in die indische Gesellschaft und Kultur vermittelt. Auch die Möglichkeit, eine Vielzahl nationaler, europäischer und internationaler Tagungen zu besuchen war, nicht nur unter fachlichen Aspekten, eine Bereicherung. Exemplarisch sei hier als *highlight* die weite Reise fast des gesamten Arbeitskreises nach China zur 17. Internationalen Tagung für Raman-Spektroskopie in Peking genannt, die auch einige andere Mitglieder der Gruppe für eine anschließende private Erkundung des Landes genutzt haben.

An zweiter Stelle ergeht ein besonderer Dank an PD Dr. Jürgen Popp. Wann immer Schwierigkeiten im Rahmen der alltäglichen Tätigkeiten entstanden, stand er mir mit Rat und Tat zur Seite. Auch bei ihm möchte ich mich nochmals explizit für die Freiheit bei der Durchführung der experimentellen und theoretischen Arbeiten und das damit ausgedrückte Vertrauen bedanken. Speziell die fachliche Unterstützung und Betreuung bei den nichtlinearen Raman-spektroskopischen Untersuchungen zum Nachweis von Minoritätskomponenten in Mikropartikeln, bei der Anfertigung von Beiträgen in Fachzeitschriften und der Vorbereitung bzw. Präsentation wissenschaftlicher Vorträge waren ausgesprochen hilfreich. Auch für die Finanzierung des Konferenzbesuches in China aus Mitteln der von ihm akquirierten Industrie- und Drittmittelprojekte möchte ich mich bedanken. Seine Beiträge zu einem durchweg angenehmen und produktiven Arbeitsklima in der gesamten Gruppe, in der Chemiker und Physiker verschiedene Fragestellungen bearbeiten, sollen nicht unerwähnt bleiben. Dies gilt gleichermaßen für die Treffen bei der Familie Popp, bei der man immer herzlich aufgenommen wurde.

Ein spezieller Dank ergeht an Joachim Koster, mit dem seit dem Beginn seiner Diplomarbeit in diesem Arbeitskreis eine fruchtbare fachliche Zusammenarbeit auf dem Gebiet der linearen und nichtlinearen Raman-Spektroskopie an Porphyrinen begonnen hat. Die gemeinsamen Unternehmungen auch außerhalb des Labor-Alltags sorgen für ein durchweg freundschaftliches Arbeitsklima in unserer Porphyrin-Minigruppe.

Den Doktoren Mikkel Nissum und Jörg-Michael Funk sei für die Einführung in die Raman-Spektroskopie an Porphyrinen bzw. die Einarbeitung in die CARS-Apparatur am Lehrstuhl gedankt. Mikkel sei speziell für den Vorschlag, eine Reihe von ausgesuchten metallfreien Porphyrinen zu untersuchen, gedankt; eine Idee, die nicht nur am Anfang der Dissertation aufgrund seiner Erfahrung sehr hilfreich war.

Bei Dr. Victor Roman möchte ich mich ebenfalls besonders bedanken. Seine Erfahrungen mit der von ihm aufgebauten Tröpfchenkette haben mir die Durchführung der Mikropartikel-Experimente enorm erleichtert. Durch sein großes experimentelles Geschick und seinen zielorientierten Pragmatismus hat er mir sehr wertvolle Tips auch für weitere experimentelle Arbeiten mit auf den Weg gegeben.

Zu den indischen Kollegen und AvH *fellows* Dr. Ranjan K. Singh und Dr. Birendra P. Asthana hat sich im Laufe ihres Aufenthaltes in Würzburg bzw. während des Gegenbesuches in Indien ein enger Kontakt hergestellt. Bei Ranjan möchte ich mich für die sehr angenehme und zugleich unterhaltsame Atmosphäre während der Zusammenarbeit, für die Einführung in die indischen Kochkünste als auch einige schöne gemeinsame Erlebnisse mit ihm und seiner Familie bedanken. Dr. B. P. Asthana danke ich für seine Initiative beim DAAD/DST-Projekt, ohne die diese Zusammenarbeit nicht ermöglicht worden wäre. Durch die sehr freundliche Aufnahme und Betreuung in Varanasi, inklusive anregender Diskussionen und Ausflügen in Benares und Umgebung, hat sich der dortige Aufenthalt insgesamt sehr angenehm gestaltet. An dieser Stelle sei auch seinen Studentinnen und Studenten, namentlich Prachi, Sunil und Animesh, gedankt.

Prof. Dr. Bernd Engels danke ich für die von ihm gehaltene einführende Vorlesung zur Computer-Chemie, durch die er das Interesse bei mir und einer beträchtlichen Zahl anderer Würzburger Chemie-Studenten an dieser Thematik geweckt und durch zusätzlich angebotene praktische Übungen gefördert hat. Ihm und seinen Mitarbeitern, namentlich Thomas Hupp und Patrick Musch, sei für ihre stets hilfsbereiten Auskünfte bei theoretischen Fragen bzw. praktischen Computer-chemischen Problemen hiermit gedankt.

Prof. Dr. Volker Engel sei ebenfalls für die von ihm gehaltenen und für die Mitarbeiter des AKK sehr informativen Vorlesungen über verschiedene Themengebiete im Laufe mehrerer Semester gedankt. Prof. Dr. Arnulf Materny danke ich für Rat bei verschiedenen Laser-spektroskopischen Fragen und der Hilfe bei Auswerte-Programmen. Dr. Michael Schmitt möchte ich für die vielen hilfreichen Diskussionen zum  $\beta$ -Carotin und zur Theorie der Resonanz-Raman-Spektroskopie danken. Torsten Siebert danke ich für die Idee, die DFT-Rechnungen an  $\beta$ -Carotin anzugehen, für seine Routine zur Auswertung von CARS-Transienten als auch auf persönlicher Ebene für eine freundschaftliche und konstruktive

Zusammenarbeit im Rahmen der diesjährigen GDCh-Tagung. Dr. Mario Heid sei für seine Einführung in die 2-dimensionale fs-CARS-Spektroskopie und die erfolgreiche Zusammenarbeit bei den untersuchten Pyridin-Wasser-Mischungen und verschiedenen Porphyrinen gedankt. Bei Fragen zu FFT- und PSD-Spektren stand Dr. Tao Chen mit Rat zur Seite. Dr. Oliver Sbanski war stets ein Ansprechpartner, wenn es um Fragen der Mie-Theorie bzw. der Theorie der nichtlinearen Spektroskopie an Mikropartikeln ging. Bei Dr. Robert Jan Lipski aus dem Arbeitskreis Prof. Dr. Reinhard Schweitzer-Stenner bedanke ich mich für lange und ergiebige Diskussionen zur Theorie der elektronischen Absorption von Porphyrinen und der Raman-Spektroskopie an dieser Substanzklasse.

Allen aktuellen und früheren Arbeitskreismitgliedern, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und die hier nicht explizit genannt sind, möchte ich an dieser Stelle danken. Dasselbe gilt für die Mitglieder der Elektronik- und Feinmechanik-Werkstatt. Gedankt wird auch unseren Assistentinnen Belinda, Melanie und Hiltrud sowie unserem Netzwerkbeauftragten Peter Popp. Unserer Sekretärin Frau Ursula Müller möchte ich für die tatkräftige Unterstützung bei der Bewältigung zahlreicher bürokratischer Hürden und der Abwicklung von Formalitäten danken. Für ihre Unterstützung beim Korrekturlesen dieser Arbeit wird Joachim Koster, Dr. Michael Schmitt und PD Dr. Jürgen Popp gedankt. Bei meinen Geldgebern, dem „Stipendienfonds im Fonds der Chemischen Industrie“ und dem „Bundesministerium für Bildung und Forschung“ möchte ich mich ebenfalls bedanken. Dank ergeht auch an das neu in Würzburg gegründete Graduiertenkolleg „Elektronendichte: Theorie und Experiment“ für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Der herzlichste Dank gilt nicht zuletzt meinen Eltern und Uta-Maria.

**Vielen Dank !**

Würzburg, im November 2001

Sebastian Schlücker.

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name: Sebastian Schlücker  
Geburtsdatum: 18. Februar 1973  
Geburtsort: Essen  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: ledig

### Ausbildungsdaten

Schulbildung	1979–1983	Theodor-Heuss-Grundschule in Essen
	1983–1992	Helmholtz-Gymnasium in Essen
Wehr-/Ersatzdienst	1992–1993	Zivildienst in einem anthroposophischen Altenwohn- und Pflegeheim in Essen
Studium	1993–1998	Chemie-Studium an der Universität Würzburg
	02/97-05/97	Physikalisch-Chemisches Praktikum an der University of Wales, Swansea
	02/98	Mündliche Diplomprüfungen
Diplomarbeit	02/98-09/98	Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Universität Würzburg bei Prof. Dr. W. Kiefer Thema: <i>Charakterisierung pharmazeutisch relevanter Mikrokapseln durch Raman-Spektroskopie und Mie-Streuung</i> Diplom-Gesamtnote: mit Auszeichnung
Promotion	seit 11/98	Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Universität Würzburg bei Prof. Dr. W. Kiefer Thema: <i>Lineare und nichtlineare Raman-Spektroskopie an biologisch relevanten Modellsystemen</i>
Anstellungen	01/99-04/99	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Sonderforschungsbereich 347
Stipendien	05/99-04/01	Doktoranden-Stipendium der „Stiftung Stipendienfonds im Verband der Chemischen Industrie“ und des „Bundesministerium für Bildung und Forschung“
	seit 05/01	Doktoranden-Stipendium des Graduierten- Kollegs „Elektronendichte: Theorie und Experiment“