

**Spektroskopische Untersuchungen
schwer flüchtiger Substanzen
mittels
REMPI-TOF-Massenspektrometrie**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

Dr. rer. nat. (rerum naturalium)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen-Fakultät

der Christian-Albrechts-Universität

zu Kiel

vorgelegt von

Dipl. Phys.

Zekeriya Altuğ

Kiel, März 2005

... meiner Familie und meinen Kindern

Es gibt keine Antworten, nur Querverweise !

*Anlamak yok çocuđum, anlar gibi olmak var...
Akıl için son çare, saçlarını yolmak var...*

(N.F.K)

Referent / in: Prof.Dr. J. Grotemeyer

Koreferent / in: Prof.Dr. H. Mäder

Tag der mündlichen Prüfung: 03. Mai 2005

Zum Druck genehmigt: Kiel, 03. Mai 2005.....

Der Dekan

Zusammenfassung

Die Resonanzverstärkte Multi Photonen Ionisation (REMPI) ist eine weiche Ionisationsmethode. Die Möglichkeit der gepulsten Ionisation macht die Kombination der REMPI mit Flugzeit-Massenspektrometern (TOF-MS) besonders günstig. Die REMPI-TOF-MS ist ein sehr gut geeignetes Instrument für spektroskopische Untersuchungen der Energien und Strukturen von Molekülen. Durch die zweidimensionale Nachweismöglichkeit (Masse und Anregungswellenlänge) ist es möglich, Moleküle gleicher Masse aber unterschiedlicher Struktur aus einem Gemisch heraus zu unterscheiden. Die Zwei-Farben-REMPI (2C2P-REMPI) erlaubt es zudem, Ionisationsenergien der untersuchten Moleküle, und deren Lebensdauern im angeregten Zustand zu bestimmen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Schwingungsspektren des S_1 Zustandes von Chlorbenzol und den drei Isomeren von Dichlorbenzol (*ortho*-DCB, *meta*-DCB und *para*-DCB) sowie die Konformeranordnungen der Aminosäuren Phenylalanin und Tryptophan untersucht. Dabei ist es gelungen, zum ersten mal Lebensdauern der elektronischen S_1^0 -Zustände der sechs bekannten Konformere von Tryptophan zu messen.

Die Isomere von Dichlorbenzol sind wichtige Umweltgifte, die sich in ihrer Giftigkeit (reizend für *p*-DCB bis stark giftig für *o*-DCB) unterscheiden. Eine schnelle Analyse der Isomere kann im Ernstfall wichtige Zeit sparen. Für die Messungen der schwerflüchtigen DCB war es nötig, das Gerät mit einer Heizvorrichtung um die Probenkammer und um den Probeneinlass zum Gerät zu erweitern, und den Kopf des Gaseinlassventils im Gerät durch einen neuen heizbaren Ventilkopf zu ersetzen. Mit dieser neuen Probenzufuhr können thermisch stabile Substanzen gemessen werden. Die mit der REMPI-TOF-MS aufgenommenen Schwingungsspektren des S_1 -Zustandes erhalten aufgrund der Anregung aus dem S_0 -Zustand und der daraus resultierenden Schwingungskopplung mehr Schwingungsbänder, als IR- oder RAMAN-Spektren. Sie sind charakteristisch für das jeweilige Isomer, und können als Finger-Print für ein schnelles on-line-monitoring-Verfahren benutzt werden.

Um die in fester Phase vorliegenden Aminosäuren in Gasphase zu bringen wurde die Laserdesorption mit einem IR-Laser (ND-YAG-Laser) und einem neu konzipierten rotierenden Probenträger aus Graphit eingesetzt. Es gelang damit sehr gut aufgelöste Spektren der 0-0-Übergänge der Konformere von Phenylalanin und Tryptophan aufzunehmen. Mit einem zweiten Ionisationslasers konnten mit der Pump- und Probe-Technik zum ersten mal Lebensdauermessungen an Tryptophan durchgeführt werden. Die wesentlich höhere Lebensdauer des elektronischen Zustandes S_1^0 von Tryptophan verglichen mit den Schwingungszuständen S_1^1 erlaubt eine eindeutige Aussage, ob eine Bande im Spektrum einem 0-0-Übergang eines Konformers oder einer heißen Bande entspricht. Es können mit dieser Methode neue Konformere identifiziert werden, die bisher noch nicht bekannt sind. Die signifikanten Unterschiede in den Lebensdauern der S_1^0 -Zustände wurden mit Hilfe von ab-initio-Rechnungen verglichen. Dabei zeigte sich, dass die Konformere mit einer langen Lebensdauer im S_1^0 -Zustand durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Aminogruppe und dem aromatischen Ring stabilisiert werden und somit in ihren Schwingungsamplituden eingeschränkt sind. Entsprechend zeigen die zugehörigen Schwingungsspektren bei den Deformationsschwingungen im Fingerprint-Bereich weniger intensive Schwingungsbänder, als die Konformere mit kürzerer Lebensdauer, was einen Zusammenhang zwischen der Lebensdauer des S_1^0 -Zustandes und dem Schwingungsverhalten des zugehörigen Konformers und seiner Stabilität zeigt.

Abstract

Resonanz Enhanced Multi Photon Ionization (REMPI) is a soft ionization method. The option of pulsed ionization makes the combination of REMPI with Time of Flight-Mass Spectrometers (TOF-MS) especially favorable. The REMPI-TOF-MS is a well-suited technique for spectroscopic studies of the energies and structures of molecules. The two-dimensional proof-possibility (mass and excitation wavelength) makes it possible, to differentiate molecules with the same mass but different structure from a mixture. Two-Color-Two Photon-REMPI (2C2P-REMPI) allows to measure ionization-energies of the investigated molecules, and, to determine their lifetimes in the excited states. In this work, vibration-spectra of the S_1 -state of chlorobenzene and the three isomers of dichlorbenzene, *ortho*-DCB, *meta*-DCB and *para*-DCB and the conformational configuration of the amino acids phenylalanine and tryptophane were observed. Lifetimes of the electronic S_1^0 -states of the known six conformers of tryptophane could be measured at first time.

The three isomers of dichlorbenzene are important environment poisons with different virulence (few for p-DCB until strongly venomously for o-DCB). A fast analysis of the isomers can save important time in the emergency. For the measurements of the heavy-fleeting DCB, it was necessary to widen the device with a heating appliance about the probe chamber and about the tube to the device, furthermore the head of the jet-valve were replaced with a new heatable valve-head. With this new appliance, thermal stable substances could be measured. Due to the excitation from the S_0 -ground state and the resulting coupling of vibrational and electronic excitation, contains the vibration-spectra of the S_1 -state observed with the REMPI-TOF-MS more vibration bands as IR- or Raman-spectra. They are characteristic for the isomer, and can be used as a finger-print for a "on line monitoring"-technique.

To vaporize the amino acids from the solid phase into the gaseous phase, the laser-desorption technique with an IR-Laser (ND-YAG-Laser) and a new designed rotating probe carrier of graphite were used. Spectra of the 0-0-transitions of the conformers of phenylalanine and tryptophane could be measured with high resolution. With a second ionization laser and the pump- and probe-technique, lifetimes of tryptophan could be measured the first time. The strikingly higher lifetime of the electronic state S_1^0 of tryptophane compared with the vibration-states of S_1^1 allows a statement, if a signal in the spectrum corresponds from a 0-0-transition of a conformer or from a hot band. With this method, new conformers, which are not yet known can be identified. The significant differences in the lifetimes of the S_1^0 -states were compared with "ab-initio-calculations". They indicate, that some conformers are stabilized by hydrogen-bonding between the amino-group and the aromatic ring and are restricted in their vibration-amplitudes. The affiliated vibration-spectra shows in the finger-print-area with the deformation-vibrations less intensive vibration-bands, as the conformers with shorter lifetimes, what a correlation between the lifetime of the S_1^0 -state and the vibration-performance of the affiliated conformers indicates.

Inhaltsverzeichnis

ABBILDUNGSVERZEICHNIS	V
TABELLENVERZEICHNIS.....	VII
KAPITEL 1 EINLEITUNG	1
KAPITEL 2 MOLEKÜLSPEKTROSKOPIE.....	5
2.1 Grundlagen der Molekülspektroskopie	6
2.1.1 Born-Oppenheimer- und adiabatische-Näherung	7
2.1.2 Zustände mehratomiger Moleküle	9
2.1.3 Quantenmechanische Auswahlregeln	12
2.1.4 Franck-Condon-Prinzip und Schwingungskopplung.....	13
2.1.5 Lebensdauern angeregter Zustände.....	16
2.2 Quantenmechanische Näherungs-Verfahren und ab-initio-Methoden.....	18
2.2.1 Die Hartree-Fock-Näherung	19
2.2.2 Die CIS-Methode für angeregte Zustände	21
2.2.3 Die Basissätze	22
KAPITEL 3 MASSENSPEKTROMETRIE	23
3.1 Ionisationsverfahren	24
3.2 Einsatz von Lasern bei der Ionisation	24
3.2.1 Photoionisation (PI)	26
3.2.2 Multi Photonen Ionisation (MPI)	26
3.2.3 Resonanz Verstärkte Multiphotonen Ionisation (REMPI).....	27
3.2.4 Lebensdauer-messungen mit REMPI.....	32
3.3 Laserdesorption	33
3.3.1 MALDI.....	34

3.4	Massenanalytoren.....	35
3.4.1	<i>Quadrupol-Massenspektrometer</i>	35
3.4.2	<i>Sektorfeld-Massenspektrometer</i>	36
3.5	Flugzeit-Massenspektrometer (TOF-MS).....	38
3.5.1	<i>Lineare TOF-MS</i>	38
3.5.2	<i>Überschallgasstrahl und Skimmer</i>	43
3.5.3	<i>Reflektor</i>	45
KAPITEL 4 VERSUCHSAUFBAU UND MESSGERÄTE.....		49
4.1	Aufbau des Bruker-ReTOF-MS.....	50
4.1.1	<i>Desorption von Proben aus fester Phase</i>	53
4.1.2	<i>Ionisationskammer mit Beschleunigungseinheit</i>	55
4.1.3	<i>Flugrohr mit Reflektor und Detektor</i>	56
4.1.4	<i>Die Signalverarbeitung</i>	58
4.2	Die eingesetzten Laser.....	60
4.2.1	<i>Grundlagen von Lasern</i>	60
4.2.2	<i>Die Desorptionslaser</i>	61
4.2.3	<i>Der Farbstofflaser</i>	62
4.2.4	<i>Der MOPO</i>	63
KAPITEL 5 ERSTE MESSUNGEN UND		
ERWEITERUNGEN AM GERÄT.....		69
5.1	Massenspektren.....	69
5.1.1	<i>Nicht resonantes Massenspektrum von Pyrazol</i>	70
5.1.2	<i>Fragmentierungs- und Clusteruntersuchungen mit REMPI</i>	72
5.2	Erste REMPI-Spektren von leicht flüchtigen Proben am Beispiel von Chlorbenzol.....	74
5.3	Zwei-Farben-Experimente an Benzol.....	78
5.3.1	<i>Zwei-Farben-REMPI-Spektrum von Benzol</i>	78
5.4	Messungen an Aminosäuren.....	80
5.4.1	<i>REMPI-Spektren der elektronischen Übergänge von Phenylalanin</i>	81
5.5	Erste Spektren der elektronischen Übergänge von Tryptophan....	85
5.5.1	<i>Einfluss der Leistung des Ionisationslasers</i>	87
5.6	Heizvorrichtung für thermische Desorption.....	92
5.6.1	<i>Massenspektren mit thermischer Desorption</i>	94
5.7	Rotierender Probenträger für die Laserdesorption.....	95
5.7.1	<i>Probenpräparation</i>	97
5.7.2	<i>Verwendung einer inneren Desorptionskammer</i>	98
5.7.3	<i>Externe Desorptionskammer für die Laserdesorption</i>	99
KAPITEL 6 ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....		101
6.1	Untersuchungen an Chlorbenzol.....	102
6.1.1	<i>Messungen von Chlorbenzol</i>	103
6.1.2	<i>Zuordnung der Schwingungen mit Hilfe von ab-initio-Rechnungen</i>	108

6.2	Untersuchungen der Dichlorbenzole	110
6.2.1	Untersuchung von <i>o</i> -Dichlorbenzol	112
6.2.2	Messungen von <i>m</i> -DCB und <i>p</i> -DCB	118
6.3	Experimente mit Tryptophan	122
6.3.1	Desorption mit einem CO ₂ -Laser	123
6.3.2	Desorption mit einem ND-Yag-Laser	125
6.4	Lebensdauerermessungen	128
6.4.1	Lebensdauerermessungen an Benzol	128
6.4.2	Lebensdauerermessung von DCB	130
6.5	Lebensdauerermessung von Tryptophan	132
6.5.1	Lebensdauerermessungen der 0-0-Übergänge von Tryptophan	135
6.5.2	Diskussion der Lebensdauern	138
6.5.3	Ermittlung weiterer Konformere mit Hilfe der Lebensdauern	142
KAPITEL 7 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....		145
LITERATURVERZEICHNIS		149
ANHANG 159		
I.	Schaltbild für den Versuchsaufbau	160
II.	Einstellungen für Ein-Farben-REMPI-Messungen	161
III.	Einstellungen für Zwei-Farben-REMPI-Messungen	162
IV.	Konstruktionszeichnung heizbares Ventilkopf	163
V.	Konstruktionszeichnung interne Desorptionskammer	164
VI.	Konstruktionszeichnung externe Desorptionskammer	165

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Morsepotential mit Schwingungs- und Rotationsniveaus.....	10
Abbildung 2.2:	Franck-Condon-Prinzip.....	15
Abbildung 2.3:	Darstellung elektronischer und strahlungsloser Prozesse in Molekülen.....	17
Abbildung 2.4:	Potentialflächen eines dreiatomigen Moleküls.....	18
Abbildung 3.1:	Die verschiedenen Möglichkeiten der Laserionisation.....	25
Abbildung 3.2:	Ladder-Switching-Modell.....	29
Abbildung 3.3:	Dopplerfreie Multiphotonenanregung.....	31
Abbildung 3.4:	Pump und Probe Technik zur Lebensdauermessung.....	32
Abbildung 3.5:	Grundprinzip eines linearen Flugzeit-Massenspektrometers.....	40
Abbildung 3.6:	Potentialverlauf in einer einstufigen Beschleunigungsstufe.....	41
Abbildung 3.7:	Darstellung der Energieunschärfe: (Turn-around time).....	42
Abbildung 3.8:	Überschallgasstrahl (Jet) und Skimmer.....	43
Abbildung 3.9:	Zwei Beispiele für einfache Bauweisen von Reflektoren.....	46
Abbildung 4.2	Die Desorptionsquelle.....	53
Abbildung 4.3.	Der im Bruker-Franzen-ReTOF.....	56
Abbildung 4.4:	Termschema eines Farbstofflasers.....	63
Abbildung 4.5:	Schematischer Aufbau des MOPO-Systems mit dem Nd-YAG-Laser.....	64
Abbildung 4.6:	Schematische Darstellung vom Strahlengang im MOPO.....	65
Abbildung 5.1:	Massenspektrum von Benzol.....	70
Abbildung 5.2:	UV-VIS-Spektrum von Pyrazol.....	71
Abbildung 5.3:	Massenspektrum von Pyrazol mit Vanillinsäure als Matrix gemessen.....	72
Abbildung 5.4:	Massenspektrum von (Ala) ₄ -Tyr bei der Wellenlänge 281,75 nm.....	73
Abbildung 5.5:	Massenspektrum von Chlorbenzol.....	75
Abbildung 5.6:	REMPI-Spektrum von Chlorbenzol.....	77
Abbildung 5.7:	2-Farben-REMPI-Spektrum von Benzol.....	78
Abbildung 5.8:	Struktur von Phenylalanin: (C ₉ H ₁₁ NO ₂).....	81
Abbildung 5.9:	Massenspektrum von Phenylalanin.....	81

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 5.10:	REMPI-Spektrum von Phenylalanin	82
Abbildung 5.11:	Mittelung über fünf Scans des Zwischenzustands von Phenylalanin.....	84
Abbildung 5.12:	Massenspektrum von Tryptophan ($C_{11}H_{12}NO_2$)	85
Abbildung 5.13:	REMPI-Spektrum von Tryptophan.....	86
Abbildung 5.14:	Einfluss der MOPO-Leistung auf das Massesignal von Chlorbenzol	89
Abbildung 5.15:	Einfluss der Laserleistung auf das REMPI-Spektrum von Tryptophan	90
Abbildung 5.16:	Einfluss der Laserleistung auf das REMPI-Spektrum von Phenylalanin.....	91
Abbildung 5.17:	Heizvorrichtung zur Desorption von schwerflüchtigen Proben.	93
Abbildung 5.18:	Massenspektrum von Tryptophan und <i>o</i> -DCB	94
Abbildung 5.19:	Rotationsstange für die Desorption von festen Proben	96
Abbildung 5.20:	Innere Desorptionskammer um den Rotationsprobenträger.....	98
Abbildung 5.21:	Externe Desorptionskammer für Laserdesorption.....	99
Abbildung 6.1:	Struktur von Chlorbenzol.....	103
Abbildung 6.2:	REMPI-Spektrum von Chlorbenzol	105
Abbildung 6.3:	REMPI-Spektrum von Chlorbenzol	106
Abbildung 6.4:	Schwingungs-Spektrum von Chlorbenzol	108
Abbildung 6.5:	Die drei Konstitutions-Isomere von Dichlorbenzol.....	110
Abbildung 6.6:	REMPI-Spektrum von <i>o</i> -Dichlorbenzol	112
Abbildung 6.7:	Zweifارbenverstärkung des Massesignals von <i>o</i> -DCB	114
Abbildung 6.8:	Zwei-Farben-REMPI-Spektrum von <i>o</i> -Dichlorbenzol.....	115
Abbildung 6.9:	REMPI-Spektrum von <i>o</i> -DCB mit Ein- und Zwei-Farben-REMPI	116
Abbildung 6.10:	Schwingungsspektrum des ersten angeregten Zustandes S_1 von <i>o</i> -DCB.	117
Abbildung 6.11:	Ein-Farben- und Zwei-Farben-REMPI-Spektrum von <i>m</i> -DCB.....	118
Abbildung 6.12:	Ein-Farben- und Zwei-Farben-REMPI-Spektrum von <i>p</i> -DCB.....	119
Abbildung 6.13:	REMPI-Spektren der Konstitutions-Isomere von Dichlorbenzol	121
Abbildung 6.14:	Konformere Anordnungen von Tryptophan.....	122
Abbildung 6.15:	REMPI-Spektrum der elektronischen 0-0-Übergänge von Tryptophan	124
Abbildung 6.16:	REMPI-Spektrum Tryptophan: mit CO_2 -Laser und Rotationsstange.	125
Abbildung 6.17:	REMPI-Spektrum Tryptophan: mit Nd-YAG-Laser und Rotationsstange... ..	126
Abbildung 6.18:	REMPI-Spektrum der elektronischen 0-0-Übergänge von Tryptophan	127
Abbildung 6.19:	Lebensdauermessung des ν_1' -Schwingungszustandes von Benzol.....	129
Abbildung 6.20:	Lebensdauermessung von <i>o</i> -DCB.....	130
Abbildung 6.21:	Zwei Farben Massesignale von Tryptophan	132
Abbildung 6.22:	Lebensdauermessungen des Konformers B von Tryptophan.....	134
Abbildung 6.23:	Die Lebensdauermessungen der Konformere von Tryptophan	136
Abbildung 6.24:	Vergleich der Konformere A und B.....	137
Abbildung 6.25:	Berechnete Schwingungsspektren der sechs Konformere von Tryptophan... ..	140
Abbildung 6.26:	Die Schwingungen der Banden.....	141
Abbildung 6.27:	Lebensdauermessung bei der Anregungswellenlänge 287 nm.....	143
Abbildung 0.1:	Skizze Versuchsaufbau und Schaltplan.....	160

Tabellenverzeichnis

Tabelle 5.1:	Die erwarteten Übergänge der Konformere von Phenylalanin.....	83
Tabelle 5.2:	Die erwarteten Übergänge der Konformere von Tryptophan	86
Tabelle 6.1:	Vergleich der experimentell ermittelten Anregungsenergie für den 0-0-Übergang von Chlorbenzol mit verschiedenen ab-initio-Rechnungen.....	107
Tabelle 6.2:	Zuordnung der gemessenen Schwingungen von Chlorbenzol.....	109
Tabelle 6.3:	Die Ionisationsenergien der Isomere von Dichlorbenzol.	112
Tabelle 6.4:	Zuordnung der gemessenen Schwingungen von <i>o</i>-DCB an die Normalmoden ...	118
Tabelle 6.5:	Die gemessenen Lebensdauern der Konformere von Tryptophan.	137

Kapitel 1 Einleitung

Die Molekülphysik ist heute die Grundlagenwissenschaft für Chemie und Biologie. Chemische Prozesse konnten erst durch die Kenntnis der Struktur und Dynamik der an dem Prozess beteiligten Moleküle wirklich verstanden werden. Die Molekülphysik versucht dabei die Frage nach der Stärke chemischer Bindungen, die auf die geometrische Struktur und die räumliche Elektronenverteilung des Moleküls zurückzuführen sind, zu beantworten.

Hierbei hat sich die Spektroskopie, seit der Entwicklung der methodischen Spektralanalyse durch Kirchhoff und Bunsen im Jahre 1859, als ein effektives Hilfsmittel der Molekülphysik bewährt, so dass die Molekülspektroskopie heute aus der Physik und der Chemie, inzwischen sogar aus der Biologie, wie z.B. der Gentechnik und auch der Medizin nicht mehr wegzudenken ist. Den größten Fortschritt in den letzten Jahren hat die Spektroskopie dem Einsatz von Lasern zu verdanken, die seit ihrer Einführung im Jahr 1960, immer mehr Anwendung in der Spektroskopie gefunden und klassische Lichtquellen weitgehend verdrängt haben. Ebenfalls hat die seit 1910 verwendete Massenspektrometrie mit dem Einsatz von Lasern viele neue Einsatzmöglichkeiten gefunden.

Die Kombination der REMPI-Methode (Resonanzverstärkte Multi Photonen Ionisation) mit Flugzeit-Massenspektrometern zur REMPI-TOF-MS hat sich dabei besonders bewährt. Flugzeit-Massenspektrometer (TOF), bei denen die Ermittlung der Masse der ionisierten Proben aufgrund der von der Masse abhängigen unterschiedlichen Flugzeiten in einer definierten Driftstrecke durchgeführt wird, benötigen gepulste Ionisationsquellen. Durch den Einsatz von Lasern, welche gepulst betrieben werden können, gewann

die TOF-MS ebenfalls an Bedeutung. Ein großer Vorteil der REMPI-TOF-MS ist, dass man mit einem Laserschuss einen großen Massenbereich aufnehmen kann, was sehr kurze Messzeiten im ms-Bereich erlaubt. Durch dem Einsatz von durchstimmbaren Lasern gelang es schließlich mit der REMPI-Methode, die Massenspektrometrie zur Massenaufgelösten Absorptionsspektroskopie auszuweiten. Hierbei wird der Laser nicht nur zur Ionisierung eingesetzt, sondern gibt durch unterschiedliche Anregungswellenlängen auch Energieinformationen über das Molekül.

Dieses ermöglicht einen zwei dimensional Nachweis von Proben. Dabei hat man zum einen die Massenselektion im Massenanalysator, und zum anderen die Energieinformationen, resultierend aus der REMPI-Anregung als Informationsparameter. So können Proben mit gleicher Masse, aber unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung unterschieden werden. Die REMPI-TOF-MS, die auch im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurde, stellt ein schnelles und leistungsfähiges Nachweisverfahren dar, welches vielseitige Einsatzmöglichkeiten sowohl in der Grundlagenforschung, als auch in der Anwendung findet.

Ein breites Anwendungsgebiet dabei stellt die Umwelt- und Spuranalytik dar. Durch die hohe Nachweisempfindlichkeit für kleinste Restmengen ist die Massenspektrometrie besonders gut geeignet für den Nachweis von Umweltgiften. Als Beispiel werden hier die drei Isomeren von Dichlorbenzol (o-DCB, m-DCB und p-DCB) genannt. Ihre Unterscheidung mit der reinen Massenspektrometrie ist nicht möglich, weil die drei Isomere unterschiedliche Struktur bei gleicher Masse besitzen. Die Unterscheidung ist sehr wichtig, weil die verschiedenen Isomere unterschiedlich stark giftig sind. Bisher waren dazu allerdings aufwendige Trennverfahren nötig. Durch die REMPI-Methode ist jedoch die Unterscheidung der Isomere aus einem Gemisch heraus möglich, wodurch Zeit und aufwendige Trennverfahren gespart werden können.

Für die Untersuchung von schwer flüchtigen Substanzen, wie Dichlorbenzol, musste eine Heizvorrichtung an das Messgerät eingebaut werden, mit dem die Probe in die Gasphase gebracht werden konnte. Damit war die Messung von Dichlorbenzol, das bei atmosphärischen Verhältnissen nicht in Gasphase gelangt, möglich.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden spektroskopische Untersuchungen der drei Isomere von Dichlorbenzol durchgeführt und ein Schwingungsspektrum der Zwischenzustände aufgenommen. Dabei wurde sowohl die Ein-Farben-REMPI-Methode, als auch die Zwei-Farben-REMPI-Methode angewendet, um das Schwingungsspektrum zu komplet-

tieren und den 0-0-Übergang, welches die Grenze der Bande aus dem vibronischen Grundzustand im S_0 zu hin zu größeren Wellenlängen bildet, zu detektieren. Für Anregungen oberhalb der halben Ionisationswellenlänge muss die Zwei-Farben-REMPI-Methode angewendet werden, um die Ionisationsgrenze überwinden zu können. Die erhaltenen Spektren können als finger-print für ein on-line-monitoring-Verfahren dienen, wodurch man mit der REMPI-Methode ein sehr effektives Nachweisverfahren für Dichlorbenzol erhält. Diese Methode kann auch auf andere Substanzen ausgedehnt werden. Es wurde ebenfalls das Chlorbenzol untersucht, welches als ein Indikator bei Verbrennungsvorgängen, z.B. für den Nachweis von starken Umweltgiften wie Dioxin, verwendet werden kann.

Die REMPI-TOF-MS ist nicht nur für die Umweltanalytik geeignet, besonders vorteilhaft ist das REMPI-Verfahren in der Grundlagenforschung, weil es wertvolle Informationen der energetischen Zustände von Molekülen liefert. Man kann damit Zwischenzustände von Molekülen, sowie Lebensdauern und Ionisationsenergien messen. Diese zweidimensionale Nachweismöglichkeit der REMPI-TOF-MS erlaubt zusätzlich zu der Unterscheidung von Molekülen mit gleicher Masse und unterschiedlicher chemischer Struktur, auch die Unterscheidung von verschiedenen konformerer Anordnungen eines Moleküls. Die unterschiedlichen Konformere besitzen dabei die gleiche chemische Formel und Struktur, unterscheiden sich lediglich in ihren geometrischen Anordnungen.

Aminosäuren sind Moleküle, die mehrere Konformere besitzen. Als Grundbausteine von Peptidketten und Proteinen sind Aminosäuren sehr wichtig in der Grundlagenforschung. Sie bilden die Basis für unsere DNA. Proteine wiederum beeinflussen unseren Organismus und unser tägliches Wohlbefinden.

Nur besitzen die verschiedenen Konformere der Aminosäuren eine unterschiedliche Energie und Dynamik, die auch ihr Verhalten in den aus ihnen aufgebauten Peptidketten und Proteinen beeinflusst. Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass die verschiedenen Konformere unterschiedliche Ionisationsenergien besitzen können [54], die von ihrer konformerer Anordnung abhängen. Weiterhin wurde gezeigt, dass in Di- und Tripeptiden die Anzahl der detektierbaren Konformere abnimmt ([43] und [44]).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Aminosäuren Phenylalanin und Tryptophan untersucht, welche zu den essentiellen Aminosäuren gehören. Für beide untersuchten Aminosäuren waren laut Literatur ([70], [71], [79] und [80]) sechs Konformere bekannt, die

mit Hilfe von ab-initio-Rechnungen identifiziert werden können. Es können aber weitere, noch nicht identifizierte Konformere existieren.

Die Desorption durch thermisches Heizen, wie es bei Dichlorbenzol eingesetzt wurde, war bei den Aminosäuren nicht möglich. Abhilfe schaffte hierbei die Desorption mit einem IR-Laser. Die Laserdesorption ist eine Technik, mit der feste Proben effizient und unzerstört in Gasphase gebracht werden können.

Aminosäuren sind über einen großen UV-Bereich resonant. Somit ist keine aufgelöste REMPI-Spektroskopie der Schwingungen möglich. Der experimentelle Nachweis der Konformere gelingt hier durch die Anregung des 0-0-Übergangs, der für die einzelnen Konformere ebenfalls unterschiedlich ist. Ziel dieser Arbeit war es, eine Aussage über die Stabilitätseigenschaften und dem Ionisationsverhalten der unterschiedlichen Konformere zu machen. Dazu konnten zum ersten Mal erfolgreiche Zwei-Farben-REMPI-Messungen von Tryptophan mit der Pump- und Probe-Methode durchgeführt werden, mit denen die Lebensdauern der angeregten elektronischen Zustände von Tryptophan gemessen wurden. Die erhaltenen Ergebnisse wurden mit durchgeführten ab-initio-Rechnungen für die Geometrie und den Schwingungen des Zwischenzustandes S_1 der Konformere verglichen.

Kapitel 2 Molekülspektroskopie

Die Molekülspektroskopie findet heute breite Anwendung, sowohl in den naturwissenschaftlichen Fächern wie der Physik, Chemie und Biochemie, bis hin zu anwendungsorientierten Fachbereichen, wie der Biologie oder Medizin. Besonders die spektroskopische Untersuchung organischer Moleküle ist heute aus der medizinischen Forschung und Diagnostik nicht mehr wegzudenken. Die Genforschung verdankt ihre rasante Entwicklung in den letzten Jahren weitestgehend den Entwicklungen in der Molekülspektroskopie und der Massenspektrometrie, welche besonders durch den Einsatz von Lasern zu einem wichtigen Werkzeug der Molekülspektroskopie avancierte.

Verglichen mit der Atomspektroskopie stellt die Molekülspektroskopie allerdings mehr Anforderungen an die theoretische Aufarbeitung der experimentellen Ergebnisse, weil Moleküle viel mehr elektronische Zustände als Atome besitzen. In Molekülen können die Atomkerne des Moleküls gegeneinander schwingen und das Molekül kann längs seiner Molekülachsen um einen Schwerpunkt rotieren. Deswegen gibt es in Molekülspektren außer den für Atome bekannten elektronischen Energiezuständen, welche durch die Quantenzahlen n (Hauptquantenzahl), l (Nebenquantenzahl), und s (Spinquantenzahl) bezeichnet sind, zusätzliche Schwingungs- und Rotationsniveaus, welche als zusätzliche Linien im Spektrum auftauchen.

Die quantenmechanische Lösung der Schrödinger-Gleichung für Systeme mit zwei oder mehr Atomen ist bereits bei rein elektronischer Anregung nicht exakt möglich. Kommen noch Schwingungs- und Rotationsniveaus dazu, wird das System ungleich komplizierter. Es müssen daher für die Berechnung der Molekülzustände Näherungen und standardisierte Basisfunktionen benutzt werden. Quantenmechanische Rechenmethoden

heißen „ab-initio-Rechnungen“ (von Anfang an), und werden mit vorgegebenen Basisfunktionen streng numerisch durchgeführt. Die Grundlagen für die quantenmechanische Abhandlung der Molekülspektroskopie am Beispiel einfacher Moleküle soll in diesem Kapitel vorgestellt werden. Danach werden einige moderne ab-initio-Verfahren kurz vorgestellt und erläutert werden, mit denen auch für größere Moleküle mit mehreren Atomen gute Ergebnisse erzielt werden können. Für detaillierte Informationen über die Molekülspektroskopie sei auf die Literatur [22] verwiesen. In [8] werden die Näherungs-Methoden detailliert beschrieben.

Moderne experimentelle Methoden der Molekülspektroskopie insbesondere der Einsatz von Lasern ist in [21] behandelt. Einen guten Überblick über Molekülsymmetrien und Punktgruppen findet man in [25].

2.1 Grundlagen der Molekülspektroskopie

Analog zu Atomen lassen sich Moleküle mit der Schrödinger-Gleichung beschreiben:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (2.1)$$

Für ein Molekül mit K Kernen und N Elektronen mit der Gesamtenergie E wird der zugehörige Hamiltonoperator, welcher sich aus der kinetischen Energie T und der potentiellen Energie V zusammensetzt:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^K \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + V(r, R). \quad (2.2)$$

ungleich komplizierter als bei Atome. Dabei beschreibt der erste Term die Elektronen (Masse m , Ladung $-e$) und der zweite Term die Kerne (Massen M_k , Ladungen $Z_k e$). Die potentielle Energie setzt sich aus einer Summe der Terme der Coulomb-Abstoßung zwischen den Kernen (V_{KK}) und der Elektronen (V_{ee}) sowie der Coulomb-Anziehung der Elektronen durch die Kerne (V_{Ke}) zusammen:

$$V(r, R) = V_{KK} + V_{Ke} + V_{ee}. \quad (2.3)$$

Dabei werden auch bei der Potentiellen Energie die Energien der einzelnen Atome aufsummiert, so dass gilt:

$$V(r, R) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\sum_{k>k'} \sum_{k=1}^K \frac{Z_k \cdot Z_{k'}}{R_{k,k'}} - \sum_{k=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_k}{r_{i,k}} + \sum_{i>i'} \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{i,i'}} \right], \quad (2.4)$$

mit:

$$R_{k,k} = |\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_{k'}|, \quad r_{i,k} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{k'}|, \quad r_{i,i'} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|. \quad (2.5)$$

Die Schrödinger-Gleichung wird bereits bei geringer Anzahl von Atomen sehr umfangreich. Um die Gleichungen übersichtlicher zu machen, werden in der theoretischen Molekülphysik atomare Einheiten verwendet, um einige konstante Vorfaktoren bei den Rechnungen zu sparen. Man setzt:

$$m_e = 1, \quad \hbar = 1, \quad e = 1, \quad c = 1. \quad (2.6)$$

Dabei werden die Dimensionen dieser Größen nicht beachtet, so dass die Gleichungen mit atomaren Einheiten nicht mehr streng dimensionsrichtig sind. Als atomare Längeneinheit Bohr wird der tiefste Bohr'sche Radius a_0 für das H-Atom gewählt:

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \approx 0,05nm. \quad (2.7)$$

Die atomare Energieeinheit wird als Hartree bezeichnet und als die doppelte Ionisationsenergie ($-E_{\text{pot}}$) des H-Atoms definiert. Dabei gilt:

$$E_{\text{pot}} = \frac{me^2}{(4\pi\epsilon_0)\hbar^2 n^2} \approx 27eV \quad \text{für } n = 1. \quad (2.8)$$

Für weitere Vereinfachungen werden die Wellenfunktionen für Elektronen und Kerne separiert und im Rahmen einer Näherung getrennt betrachtet. Zwei Näherungs-Verfahren sollen im Folgenden erläutert werden.

2.1.1 Born-Oppenheimer- und adiabatische-Näherung

Für die Separation der Elektronen und Wellenfunktion kann man davon ausgehen, dass sich die Kerne eines schwingenden Moleküls wesentlich langsamer bewegen, als die Elektronen. Die Elektronen hingegen stellen sich schnell auf eine neue Kernkonfiguration ein. Zu jeder Kernkonfiguration gehört also eine Elektronenverteilung mit $\phi_n^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ im elektronischen Zustand, die von der Lage der Kerne abhängt. Die Elektronenhülle folgt adiabatisch der Schwingungsbewegung der Kerne. Solange die kinetische Energie der Kerne klein gegenüber der elektronischen Energie ist, kann sie als kleine Störung aufgefasst werden und man kann das Molekül als ein System mit starrem Kerngerüst $\mathbf{R}=0$ ansehen. Mit dem Störungsansatz:

$$H = H_0 + H' \quad \text{mit } H_0 = T_e + V \quad \text{und } H' = T_K \quad (2.9)$$

kann das Molekülmodell äquivalent zur Schrödinger-Gleichung wie folgt beschrieben werden:

$$\begin{aligned} H_0 \cdot \phi^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= E^{(0)}(\mathbf{R}) \cdot \phi^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \\ H' \chi_n(\mathbf{R}) + \sum_m (c_{nm} \chi_m(\mathbf{R})) &= (E - E_n^0(\mathbf{R})) \chi_n, \end{aligned} \quad (2.10)$$

wobei die erste Gleichung mit elektronischen Wellenfunktion ϕ das Elektron und die zweite Gleichung mit der Kernwellenfunktion χ , welche nicht mehr von \mathbf{r} abhängt, die Kernbewegung beschreibt. Die Kopplung der beiden Terme wird durch die Kopplungsmatrixelemente $c_{nm}(\phi)$ ausgedrückt, die beschreiben, wie durch die Kernbewegung verschiedene elektronische Zustände ϕ_n und ϕ_m gekoppelt werden.

Die Born-Oppenheimer-Näherung geht davon aus, dass die Anregung des Elektrons in einen höheren Zustand so schnell geschieht, dass der Kern dieser neuen Elektronenkonfiguration erst zeitlich verzögert folgt. Das bedeutet, dass man in der Born-Oppenheimer-Näherung die Kopplung zwischen Kernbewegung und Elektronenhülle vernachlässigt, so dass die Kopplungskoeffizienten $c_{nm}(\phi)$ null gesetzt werden.

Damit erhalten wir in der Born-Oppenheimer-Näherung für die Schrödinger-Gleichung die entkoppelten Gleichungen für Elektronen und den Kern:

$$\begin{aligned} H_0 \cdot \phi^{el}(\mathbf{r}) &= E_n^{(0)} \phi^{el}(\mathbf{r}), \\ (T_K + E_n^{(0)}) \chi_n(\mathbf{R}) &= E_{n,i} \chi_{n,i}(\mathbf{R}). \end{aligned} \quad (2.11)$$

Eine Erweiterung der Born-Oppenheimer-Näherung stellt die adiabatische-Näherung dar. Dabei werden die in der Born-Oppenheimer-Näherung vernachlässigten Matrixelemente $c_{nm}(\phi)$ (mit $n \neq m$) in Diagonalglieder c_{nn} und nicht diagonale Glieder c_{mm} aufgeteilt.

Setzt man in die Gleichung (2.10) die Diagonalglieder c_{nn} ein, erhält man anstelle der zweiten Gleichung von (2.11) die sogenannte adiabatische-Näherung

$$(H' + U'_n(\mathbf{R})) \chi_n = E \chi_n. \quad (2.12)$$

Dabei enthält das Potential

$$U'_n(\mathbf{R}) = E_n^{(0)}(\mathbf{R}) + \sum_K \frac{\hbar^2}{2M_K} \int \left(\frac{\partial \phi_n^{el}}{\partial \mathbf{R}_K} \right)^2 d\mathbf{r} \quad (2.13)$$

gegenüber dem Born-Oppenheimer-Potential $E_n^0(\mathbf{R})$ einen Korrekturterm, der von der Masse der Kerne abhängt. Dies führt zu einer geringfügigen Verschiebung der elektronischen Energie E_n für einzelne Molekül-Isotopomere.

Anschaulich kann man sagen, dass bei der adiabatischen Näherung die Tatsache berücksichtigt wird, dass sich die Elektronenhülle doch nicht sofort auf die jeweilige Kernkonfiguration einstellt, sondern eine kleine Verzögerung, einen so genannten Schlupf zeigt, der von der kinetischen Energie der Kerne abhängt. Die Kerne spüren also das Potential der Elektronenkonfiguration etwas verzögert. Die Kernbewegung ändert jedoch nicht den elektronischen Zustand, so dass das Molekül immer auf der gleichen Potentialfläche bleibt.

Die adiabatische-Näherung geht also etwas weiter als die Born-Oppenheimer-Näherung und betrachtet den Einfluss der Kernmasse. Die Korrekturen sind jedoch wegen der großen Kernmasse, die in Gleichung (2.13) im Nenner steht, sehr klein und können vernachlässigt werden. Die Born-Oppenheimer-Näherung dient als Grundlage für weitere Betrachtungen in der Molekülspektroskopie. Dabei bildet die erste Gleichung in (2.11) die Grundlage für die Quantenchemie, die zweite Gleichung in (2.11) dient zur Betrachtung von Schwingungen und Rotationen des Kerngerüsts für mehratomige Moleküle.

2.1.2 Zustände mehratomiger Moleküle

Moleküle besitzen mehrere quantenmechanische Zustände, welche Energie absorbieren und emittieren können. Die elektronische Anregung findet im UV-Bereich statt und entspricht Energien von ca. 10 eV, wobei für die Anregung der Schwingungsniveaus Anregungen im IR-Bereich von ca. 0,1 eV nötig sind. Die Rotationsniveaus liegen noch dichter zusammen mit Energieunterschieden von ca. 10^{-3} eV. Ihre Anregungswellenlänge liegt im fernen IR bis hin zum Bereich von Mikrowellen. Einen Überblick gibt die Abbildung 2.1.

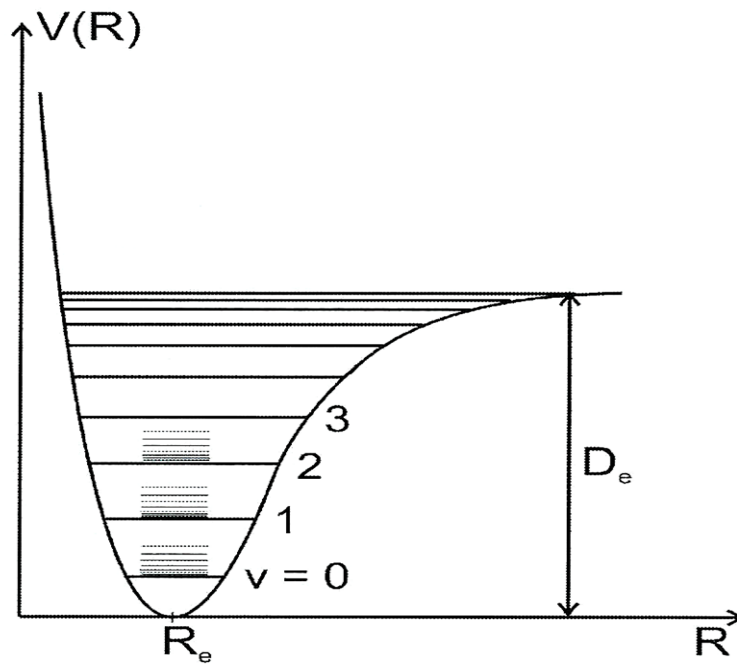


Abbildung 2.1: Morsepotential mit Schwingungs- und Rotationsniveaus.

Bei dem Übergang zwischen zwei Niveaus E_1 und E_2 gilt für die Energie:

$$\Delta E = h\nu. \quad (2.14)$$

Dabei ist ν die Frequenz der elektromagnetischen Strahlung die absorbiert oder emittiert wird und h das Planck'sche Wirkungsquantum. Dabei kann es in dem Molekül zusätzlich zu der elektronischen Anregung, welche bei Atomen möglich ist, auch zu Übergängen von Schwingungs- und Rotationsniveaus kommen.

$$E_{rot} \approx 10^{-3} \cdot E_{vib} \approx 10^{-6} \cdot E_{el}. \quad (2.15)$$

Das mehratomige Molekül besitzt eine Nullpunktsenergie, weil es seine Schwingungsenergie nie ganz abgeben kann:

$$E_0 = \sum_i \hbar\omega_i. \quad (2.16)$$

Für die Energie der Schwingungsanregung gilt:

$$E_{vib} = \hbar\omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar^2 \omega_0^2}{4E_D} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad \text{mit } \omega_0 = \sqrt{k_r / \mu}. \quad (2.17)$$

Dabei ist E_D die Dissoziationsenergie des Moleküls.

Für die Energie des zweiatomigen starren Rotators gilt:

$$E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2\mu}{2\mu \cdot R_e^2} \quad \text{mit } R_e = \text{konst. und } \mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}. \quad (2.18)$$

Dabei ist μ die reduzierte Kernmasse und R_e der Gleichgewichtsabstand der Kerne. Für mehratomige Moleküle wird die Rotationsenergie schnell unübersichtlich. Eine nähere Abhandlung würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Es sei hier lediglich auf die Literatur [22],[25] und [8] verwiesen.

Bei der elektronischen Anregung werden in der Regel die π -Elektronen des Moleküls in ein antibindendes π^* -Molekülorbital gehoben. Für organische Moleküle sind dazu in der Regel Energien in der Größenordnung von 4 bis 5 eV nötig, was dem UV-Bereich entspricht. Für größere Moleküle kann die Anregungsenergie höher liegen und bis hin zum roten Bereich sichtbaren Lichtes liegen. Es sind allerdings auch Anregungen von Elektronen aus σ -Molekülorbitalen in ein antibindendes σ^* -Molekülorbital möglich. Weil dieser Übergang sehr hohe Anregungsenergien im Vakuum-UV-Bereich benötigen würde, eignet er sich nicht gut für die Molekülspektroskopie.

Die elektronische Anregung findet zwischen zwei Potentialen statt. Dabei ändert sich die Elektronenkonfiguration des Moleküls und es kommt zu einer Änderung der Kräfteverhältnisse für die Coulomb-Wechselwirkung. Der Kern passt sich diesem neuen Gleichgewicht an, wodurch der Abstand der Kerne sich ändern kann. In der Regel führt eine elektronische Anregung zur Schwächung der Bindungen im Molekül und zu einer Vergrößerung der Kernabstände. Es sind aber auch Anregungen möglich, bei denen die Kernabstände gleich bleiben oder kleiner werden können. Außer der rein elektronischen Anregung zwischen zwei Potentialen, welche als 0-0-Übergang bezeichnet wird, ist auch eine Anregung von bzw. in Schwingungs- oder Rotationsniveaus des anderen Potentials möglich. Dabei nimmt die Anregungsenergie um den Betrag der Schwingungs- und Rotationsenergie zu bzw. ab.

$$\Delta E = \Delta E_{el} \pm \Delta E_{vib} \pm \Delta E_{rot}. \quad (2.19)$$

Befindet sich das Molekül vor der Anregung im Potential S_0 im Schwingungsgrundzustand ν_0 , so ist sowohl die rein elektronische 0-0-Anregung in ν_0' als auch eine elektronische und vibronische 0-1-Anregung, 0-2-Anregung,... in die Zustände ν_1' , ν_2' ,... des S_1 -Zustandes möglich. Die daraus resultierende Bande wird als die ν_0' -Bande bezeichnet, wobei der 0-0-Übergang die Bandengrenze darstellt. Befindet sich das Molekül

allerdings bereits in einem angeregten Schwingungsniveau bei S_0 , so erhält man eine ν_I "Bande, welche die Bandengrenze bei dem 1-0-Übergang hat. Diese Banden aus angeregten Schwingungsniveaus im S_0 -Zustand werden auch heiße Banden genannt.

2.1.3 Quantenmechanische Auswahlregeln

Elektronische Übergänge werden zum einen von Auswahlregeln der Spin-Multiplizität und zum zweiten von denen der Orbitalsymmetrie wesentlich bestimmt. Die Intensität eines rein elektronischen 0-0-Überganges wird von einem Übergangintegral der Form:

$$M_{e's'es} \propto \int \Psi_{e's'}^* \hat{\mu} \Psi_{es}'' d\tau, \quad (2.20)$$

wobei $\Psi_{e's'}^*$ und Ψ_{es}'' die Elektronenwellenfunktionen niedrigster Ordnung für den angeregten bzw. den Grundzustand sind. Der Operator $\hat{\mu}$ beschreibt die Kopplung zwischen dem Molekül und der am Übergang beteiligten elektromagnetischen Strahlung und wird Dipolmomentoperator genannt. Geht man davon aus, dass die Spin-Bahn-Kopplung vernachlässigt werden kann, so lässt sich das Übergangintegral faktorisieren:

$$M_{e's'es} \propto \int \Psi_{s'}^* \hat{\mu} \Psi_s'' d\tau_s \int \Psi_{e'}^* \hat{\mu} \Psi_e'' d\tau_e. \quad (2.21)$$

Der Dipoloperator $\hat{\mu}$ operiert dabei nicht auf die Spinwellenfunktion Ψ_s .

Spinauswahlregel

Die Bedingung für die Spinauswahlregel lautet:

$$\int \Psi_{e'}^* \Psi_s'' d\tau_s = \delta_{s's} \quad \begin{cases} = 1 & \text{wenn } s' = s \\ = 0 & \text{wenn } s' \neq s \end{cases} \quad (2.22)$$

Das bedeutet, damit ein Übergang Spinerlaubt ist müssen die beiden beteiligten Niveaus gleichen Spin haben, weil sonst das Integral in (2.22) null wird. Vereinfacht kann man die Spinauswahlregel auch wie folgt abkürzen:

$$\Delta M = 0. \quad (2.23)$$

Die Spinauswahlregel ist eine strikte Auswahlregel, so dass die Spinverbotenen Übergänge entweder keine, oder wenn nur ganz geringe Intensität besitzen. Bei schwereren Atomen, bei denen ein großer Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung existiert, kann aller-

dings die Faktorisierung in Gleichung (2.21) nicht vorgenommen werden, so dass die Spinauswahlregel gelockert wird.

Bahnauswahlregel

Die Bahnauswahlregel lautet analog zur Spinauswahlregel ebenfalls aus dem Integral in Gleichung (2.21). Sie besagt:

„Ein elektronischer Übergang ist bezüglich des Bahndrehimpulses verboten, wenn das Integral $\int \Psi_e^ \hat{\mu} \Psi_e d\tau$ nicht die totalsymmetrische Darstellung der jeweiligen Molekülpunktgruppe enthält.“* (aus [22]).

Das bedeutet, dass die Intensitäten der Übergänge von den Symmetrien der beteiligten Molekülorbitale abhängt.

Es existiert noch das La-Porte-Verbot, welches besagt, dass sich bei einem Übergang die Parität der Wellenfunktion ändern muss, welche mit g für symmetrisch oder u für antisymmetrisch bezeichnet wird. Es sind also Übergänge von g nach g oder u nach u verboten. Erlaubt sind nur die Übergänge von g nach u bzw. von u nach g .

Die Bahnauswahlregel und das La-Porte-Verbot stellen keine strikten Auswahlregeln dar. Die Intensitäten der Übergänge, die spinerlaubt, aber bahnverboten sind, bewegen sich zwischen den Intensitäten der spinverbotenen Übergänge bis hin zu denen der vollständig erlaubten Übergänge.

Diese Auflockerung der Bahnauswahlregel resultiert aus der Schwingungskopplung die aus der Born-Oppenheimer-Näherung und dem Franck-Condon-Prinzip abgeleitet wird.

2.1.4 Franck-Condon-Prinzip und Schwingungskopplung

Das Franck-Condon-Prinzip geht von der Born-Oppenheimer-Näherung aus, welche besagt, dass sich die Abstände und die Geschwindigkeiten der Kerne bei einem elektronischen Übergang nicht verändern. Deshalb muss auch die kinetische Energie $T(R)$ der Kerne während des Übergangs konstant bleiben. Somit besagt das Franck-Condon-Prinzip, dass ein elektronischer Übergang zwischen den Morsepotentialen nur vertikal (bei gleichem R) verlaufen kann. Dabei sind außer den reinen elektronischen Übergängen auch gekoppelte Übergänge in angeregte Schwingungsniveaus der Potentialfläche möglich. Der elektronische Übergang (0-0-Übergang) bildet dabei den Bandenursprung.

Die Intensitäten der Banden hängen dabei von drei Faktoren ab. Von dem mit den Schwingungswellenfunktionen $\Psi(R)$ gemittelten Absolutquadrat des elektronischen Dipolübergangsmomentes: 1

$$\left|D_{v'',v'}(R)\right|^2 = \left|D_{v'',v'}^{el}(R_{v'',v'})M_{v'',v'}S_{J'',J'}\right|^2. \quad (2.24)$$

$D_{v'',v'}^{el}(R_{v'',v'})$ ist die Übergangswahrscheinlichkeit für den elektronischen Übergang, bei dem der Dipol Operator μ auf die Wellenfunktion Ψ operiert. Dadurch sind, je nach Symmetrie des Ausgangszustandes und des Dipol Operators μ , Anregungen in andere Symmetrien im angeregten Zustand möglich.

$M_{v'',v'}$ beschreibt den Schwingungsübergang, und wird als Franck-Condon-Faktor bezeichnet:

$$M_{v'',v'} = \left| \int \Psi_{vib}(v'')\Psi_{vib}(v')dR \right|^2. \quad (2.25)$$

Hierbei wirkt der Dipol Operator μ nicht auf die Wellenfunktion, so dass nur Übergänge gleicher Symmetrie erlaubt sind.

Den Anteil der Rotation am Übergang wird durch den Hönl-London-Faktor beschrieben:

$$S_{J'',J'} = \left| \sum_{M''M'} Y_{J''}^{M''} Y_{J'}^{M'} \sin \theta d\theta d\phi \right|^2. \quad (2.26)$$

Der Hönl-London-Faktor hängt von den Quantenzahlen J und M ab. J ist die Rotationsquantenzahl und M seine Projektion auf die raumfeste Z-Achse. Für die Auswahlregeln gilt:

$$\Delta M = \pm 1 \quad \text{und} \quad \Delta J = \pm 1. \quad (2.27)$$

Die Gesamtheit aller Rotationslinien eines Schwingungsüberganges heißt Schwingungsbande, wobei die Linien mit $\Delta J = +1$ den Q-Zweig, und die Linien mit $\Delta J = -1$ den P-Zweig bilden. Damit beeinflusst die Rotation die Linienstärke der Schwingungsbande, weshalb der Hönl-London-Faktor manchmal auch Linienstärke heißt.

Bei einer Anregung aus dem Grundzustand S_0 in die Schwingungsniveaus des angeregten Zustands S_1 des Moleküls können aufgrund der Schwingungskopplung zusätzliche Übergänge die bei einer Schwingungsanregung im angeregten S_1 -Zustand laut dem Franck-Condon-Faktor Symmetrieverboten wären, stattfinden.

Weil der Übergang bei einem festen Kernabstand geschieht ($R''=R'$) ist die Bande umso intensiver, je besser das Überlappintegral für elektronische und Schwingungsanregung überlappen. Für den 0-0-Übergang ist das bei wenig zueinander verschobenen Potentialflächen gegeben. Hierbei wird der Franck-Condon-Faktor maximal. Bei gegeneinander verschobenen Potentialflächen ist der Bandenursprung nach dem Franck-Condon-Prinzip verboten. Hierbei sind die Übergänge von- und zu höheren Schwingungen intensiver. Einen anschaulichen Überblick über diesen Sachverhalt gibt die Abbildung 2.2.

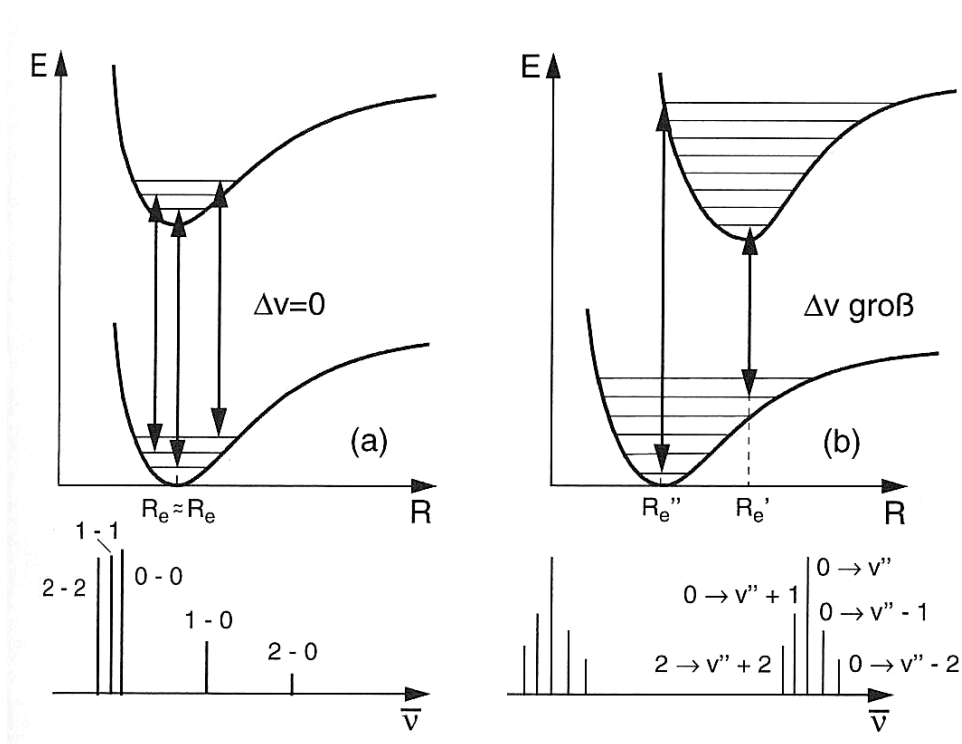


Abbildung 2.2: Franck-Condon-Prinzip:(a): guter Überlapp der Potentialflächen, die Intensitäten für 0-0, 1-1 und 2-2-Übergänge sind maximal, (b): bei den verschobenen Potentialen ist der 0-0-Übergang nicht mehr existent, Übergänge aus heißen Banden sind intensiv (aus [22]).

Das Franck-Condon-Prinzip ist eine klassische Betrachtung, die mit der Born-Oppenheimer-Näherung argumentiert. Möchte man das Franck-Condon-Prinzip mit Hilfe quantenmechanischen Formulierung betrachten, so führt man die R-Zentroid-Näherung ein, die eine Verknüpfung zwischen der klassischen und der quantenmechanischen Formulierung des Franck-Condon-Prinzips verknüpft. Dabei gibt die R-Zentroid-Näherung eine Gewichtung für die Wahrscheinlichkeit dafür an, dass der Übergang $v'' \leftrightarrow v'$ bei einem Kernabstandsintervall R bis $R+dR$ stattfindet. Die R-Zentroid-Näherung gilt

besonders gut bei Molekülen mit schweren Kernen und für Übergänge zwischen hohen Schwingungsniveaus, bei denen die Potentialflächen stark gegeneinander verschoben sind.

2.1.5 Lebensdauern angeregter Zustände

Sobald ein Molekül durch die Absorption einer Strahlung in einen höheren Zustand angeregt wurde, kann der angeregte Zustand durch spontane oder stimulierte Emission wieder zerfallen. Für die am Zerfall beteiligten Übergänge gelten dabei die gleichen Bedingungen wie für Absorption, die wir weiter oben beschrieben haben. Es soll im Folgenden die spontane Emission näher betrachtet werden. Das Molekül hat mehrere Möglichkeiten, seine Energie abzugeben und den angeregten Zustand zu entvölkern. Eine Möglichkeit ist der Übergang in den Grundzustand, aus dem die Anregung erfolgte. Es können aber auch Übergänge in andere Schwingungs- und Rotationszustände des Grundzustandes erfolgen, solange diese Übergänge quantenmechanisch nicht verboten sind. Dabei wird die Energie in Form einer Strahlung freigesetzt. Weitere Möglichkeiten für den Zerfall des angeregten Zustandes in Verbindung mit Strahlung sind die Fluoreszenz und die Phosphoreszenz. Bei der Fluoreszenz strahlt das Molekül aus dem elektronischen S_1 -Zustand in höhere Schwingungsniveaus des S_0 -Zustandes. Fluoreszenz aus angeregten Schwingungsniveaus tritt nicht ein, weil in der Regel die Schwingungsrelaxation im S_1 -Zustand zehn bis tausend mal schneller ist, als der Strahlungszerfall. Die Phosphoreszenz hingegen ist ein Übergang aus dem niedrigsten Schwingungsniveau des Triplett-Zustandes zu den verschiedenen Schwingungsniveaus des Singulett-Grundzustandes S_0 , die bahnerlaubt sind. Solche Übergänge sind in der Regel Spinverboten, so dass die Phosphoreszenz geringe Intensität zeigt.

Der strahlungslose Zerfall des angeregten S_1 -Zustandes des Moleküls ist noch wenig verstanden. Dabei können mehrere Reaktionskanäle, die auch Zerfallskanäle genannt werden können, eine Rolle spielen. Hierbei können die Moleküle in kleinere Fragmente dissoziieren, sich zu größeren Molekülen wie Polymere und Cluster zusammenfinden, sich zu anderen Isomeren (Strukturen) umverteilen, zu einem fluoreszierenden oder phosphoreszierenden Zustand relaxieren oder auch zum Grundzustand relaxieren.

Eine Übersicht über zwei strahlungslose Übergänge, der inneren Konversion (IC=internal conversion) und die der Kreuzung zwischen unterschiedlichen Systemen (ISC=intersystem crossing) sind in Abbildung 2.3 dargestellt.

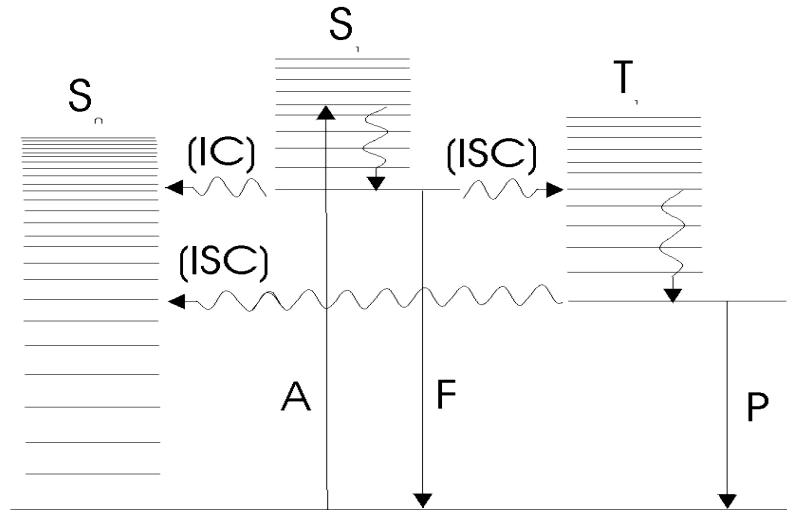


Abbildung 2.3: Darstellung elektronischer und strahlungsloser Prozesse in Molekülen: A ist Anregung, F Fluoreszenz und P Phosphoreszenz. IC steht für „internal conversion“, ISC bedeutet „intersystem crossing“.

Die Lebensdauer ist aufgrund der Unschärferelation von Heisenberg eng mit der natürlichen Linienbreite verknüpft. Das bedeutet, auch wenn man alle möglichen Linienverbreiterungen wie Stoßverbreiterung, Dopplerverbreiterung und Sättigungsverbreiterung eliminieren kann, so hat der Zustand eine Energieunschärfe, und die Spektrallinie hat eine Verbreiterung in Form eines Lorentzprofils. Die Heisenbergsche Unschärferelation für die Energie und Zeitunschärfe lautet:

$$\Delta t \Delta E \approx h. \quad (2.28)$$

Aus dieser Bedingung leitet sich auch der Zusammenhang der Lebensdauer mit der Linienbreite ab. Die obere Beziehung kann man auch wie folgt darstellen:

$$\Delta \nu \tau_{21} = \frac{1}{2\pi}. \quad (2.29)$$

Dabei ist $\Delta \nu$ die Frequenzunschärfe und τ_{21} die Lebensdauer des angeregten Zustandes. Für die Halbwertsbreite $\Delta \nu_{1/2}$ ergibt sich:

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{\tau_{21}}{2\pi}. \quad (2.30)$$

Über die natürliche Linienbreite erhält man also mit Hilfe der Heisenbergschen Unschärferelation und der Fourier-Transformation direkt die Lebensdauer des Zustandes. Je schärfer die Spektrallinie, umso langlebiger ist der angeregte Zustand. Umgekehrt ermöglichen Lebensdauerinformationen Aussagen über die Energieunschärfe des untersuchten Zustandes und somit über seine Hyperfeinstruktur.

2.2 Quantenmechanische Näherungs-Verfahren und ab-initio-Methoden

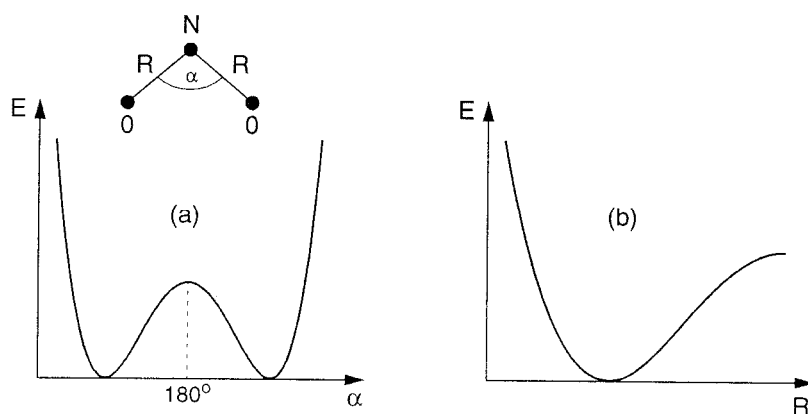


Abbildung 2.4: Potentialflächen eines dreiatomigen Moleküls am Beispiel eines NO₂-Grundzustandes. (a = horizontal geschnitten, b = vertikal geschnitten) (aus [22]).

Baut sich ein Molekül aus mehr als zwei Atomen auf, so hat es ein komplizierteres Morsepotential. In Abbildung 2.4 sind als Beispiel die Potentialflächen des NO₂-Moleküls im Grundzustand dargestellt. In vertikaler Ansicht besitzt es zwei Potentialtöpfe. Für noch mehr Atome werden die Potentialflächen schnell unübersichtlich. Ebenso ist die Lösung der Schrödinger-Gleichung für mehratomige Moleküle nicht möglich. Man muss daher Näherungsverfahren anwenden, bei denen man sich die Wellenfunktionen aus Basissätzen beschafft, in denen die Basisfunktionen in der Regel als Gauß-Funktionen oder in Form von Slaterdeterminanten bereitgestellt werden. Basisfunktionen hängen von optimierbaren Parametern ab, die während der Rechnung so variiert

werden, dass die mit diesen Funktionen berechnete Energie der Molekülzustände $E_n(\mathbf{R})$ möglichst genau mit der wahren Energie übereinstimmt. In der Regel kennt man die wahre Energie des Moleküls allerdings nicht. Ein gutes Kriterium für die Übereinstimmung zwischen exakter Rechnung und Näherung und damit für die richtige Handhabung der mit der Näherung erhaltenen Ergebnisse liefert das Ritz'sche Prinzip, welche besagt:

„Die mit exakten Lösungsfunktionen berechneten Energiewerte liegen immer unterhalb der mit Näherungs-Methoden berechneten.“ (aus [22]).

Mit den quantenmechanischen Verfahren möchte man die Molekülenergien und Eigenschaften wie Dipolmoment, Struktur und Geometrien der Moleküle, sowie ihrer Schwingungen durchführen. Weil dabei (anders als bei den semi-empirischen-Verfahren) die Lösung der Schrödinger-Gleichung nur mit Hilfe von quantenmechanischen Prinzipien und Näherungsverfahren ohne experimentelle Parameter gerechnet wird, nennt man diese Methoden ab-initio-Rechnungen.

Um auch für größere Moleküle ab-initio-Rechnungen durchführen zu können werden die Wellenfunktionen als Linienkombinationen von geeigneten Basisfunktionen angesetzt. Dabei wählt man die Basisfunktionen, z.B. Gauß-Funktionen, für deren Überlapp- und Austauschintegrale alle Werte bereits in Unterprogrammen als Funktionen weniger Parameter gespeichert sind.

Im Hamiltonoperator machen die Elektronenwechselwirkungen die größten Schwierigkeiten, weil sie zwischen allen Elektronen des Moleküls wirken. Somit beeinflusst die Änderung der Koordinaten eines Elektrons die aller anderen mit. Diese Wechselwirkungen können entweder vernachlässigt werden, oder wie bei dem Hartree-Fock-Verfahren summarisch gemittelt und berücksichtigt werden.

Mittlerweile gibt es auch eine steigende Zahl an Methoden, die mit Hartree-Fock-Slater-determinanten die Dirac-Gleichung numerisch lösen.

2.2.1 Die Hartree-Fock-Näherung

Die Vernachlässigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung bei der Wahl der Elektronen-Wellenfunktionen (Orbitale) führt zu relativ großen Fehlern bei der Berechnung der Energiezustände. Für ein Molekül mit N Elektronen führt die Verwendung von $3N$ -dimensionalen N -Elektronen-Funktionen dazu, dass die Rechnung praktisch nicht mehr

durchführbar ist. Bei der Hartree-Fock-Näherung verwendet man zwar weiterhin Eielektronenfunktionen aber man versucht, die Wechselwirkung der Elektronen untereinander zumindest durch eine Näherung zu berücksichtigen, indem man den Einfluss der Elektronen-Wechselwirkung als ein Mittelwert der Ladungsverteilung in dem Potential berücksichtigt. V_{eff} in Gleichung (2.31) setzt sich dabei für ein beliebiges Elektron i mit $1 \leq i \leq N$ aus dem Coulomb-Potential der Kerne und dem Potential zusammen, welches sich aus der gemittelten Ladungsverteilung aller anderen $N-1$ Elektronen ergibt.

$$H\psi_i = E\psi_i \quad \text{mit} \quad H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V_{eff}(r_i). \quad (2.31)$$

Man sucht optimale Eielektronenfunktion als Lösungen der Schrödinger-Gleichung: Da man zur Berechnung der Ladungsverteilung die Wellenfunktionen der $N-1$ Elektronen braucht, ist ein iteratives Verfahren nötig. Dabei fängt man mit einem Satz von Einteilchenfunktionen $\psi_i^0(i)$ mit $i = 1 \dots N$, die man z.B. durch Linearkombination atomarer Orbitale erhält. Damit berechnet man die Ladungsverteilung der restlichen $N-1$ Elektronen und somit das effektive Potential, der auf das N -te Elektron wirkt. Damit erhält man für dieses N -te Elektron eine verbesserte Einteilchenfunktion $\psi_N^{(1)}(N)$. Diesen Vorgang führt man für alle N Elektronen durch, so dass man für alle Elektronen die verbesserten Einteilchenfunktionen erhält. Mit diesen verbesserten Einteilchenfunktionen berechnet man wiederum für alle N -Elektronen die Ladungsverteilung der restlichen Elektronen und erhält somit für dieses N -te Elektron wiederum eine noch weiter verbesserte Einteilchenfunktion $\psi_N^{(2)}(N)$. Dieses Verfahren setzt man so lange fort, bis sich nach einer Anzahl von k Zyklen die Einteilchenfunktionen sich nicht mehr von denen des vorangegangenen Zyklus ($k-1$) unterscheiden.

$$\psi_N^{(k)}(N) = \psi_N^{(k-1)}(N). \quad (2.32)$$

Weil sich das System nach k Zyklen von selbst auf ein konsistentes Feld einstellt, nennt man die auf diese Weise optimierten Eielektronenfunktionen SCF-Funktionen (self-consistent field). Diese SCF-Methode wird Hartree-Methode genannt, wenn man als Gesamtwellenfunktionen das nichtsymmetrische Produkt der Eielektronen-Funktionen (Molekülorbitale) verwendet.

$$\phi(1\dots N) = \prod_{i=1}^N \phi_i(i). \quad (2.33)$$

Bei dem bisher beschriebenen Hartree-Verfahren ist der Spin nicht berücksichtigt worden. Um den Spin zu berücksichtigen, nimmt statt der zuvor beschriebenen Einelektronenfunktionen solche, die Spinorbitale als Produkte aus Ortsfunktion und Spinfunktion verwenden und ersetzt die Gesamtwellenfunktionen durch eine Slaterdeterminante:

$$\Phi(1\dots N) = \begin{vmatrix} \phi_1(1)\chi_1(1) & \phi_1(2)\chi_1(2) \cdots & \phi_1(N)\chi_1(N) \\ \vdots & & \\ \phi_N(1)\chi_N(1) & \cdots & \phi_N(1)\chi_N(1) \end{vmatrix}. \quad (2.34)$$

Solche antisymmetrischen Gesamtfunktionen $\Phi(1\dots N)$ heißen SCF-HF-Funktionen (self-consistent field-Hartree-Fock). Hierbei steigt der Rechenaufwand, aber die Ergebnisse werden wesentlich besser, so dass man heutzutage den höheren Rechenaufwand in Kauf nimmt. Trotz dieser verbesserten Näherung kann die momentane Wechselwirkung der Elektronen nicht richtig erfasst werden. Für die Energien kann es daher immer noch zu großen Abweichungen zwischen dem errechneten Wert und der wahren Energie kommen.

2.2.2 Die CIS-Methode für angeregte Zustände

Für die Berechnung der angeregten Zustände eignet sich die CIS-Methode (configuration interaction single). Die CIS-Methode erlaubt es, außer der Energieberechnung auch Geometrieoptimierungen und Rechnungen z.B. der Schwingungen durchzuführen. Sie baut auf dem CI-Verfahren (configuration interaction) auf, bei dem die Konfigurationswechselwirkung berücksichtigt wird. Das CI-Verfahren wird hierbei mit dem Hartree-Fock-Verfahren kombiniert. Man nimmt für die verwendeten Orbitale Linearkombinationen von Slaterfunktionen aus dem Hartree-Fock-Verfahren und summiert diese für die Gesamtwellenfunktion auf, nimmt aber zusätzliche nicht besetzte Orbitale (virtuelle Orbitale) hinzu. Bei geeigneter Wahl der Basisfunktionen erreicht man so eine bessere Konvergenz der berechneten Energien gegen die wahren Energien. Für die Wahl der Basis gibt es allerdings keine Richtlinien, so dass das Finden der richtigen Basis rein intuitiv ablaufen muss. Die einzelnen Slaterfunktionen werden Konfigurationen genannt, weil sie die Besetzung der Orbitale mit Elektronen angeben. In der Gesamtwellenfunktion werden dabei nur Funktionen gleicher Symmetrie und gleichen Spins

aufgeführt, weil sonst das Energieintegral null wird. Ein Nachteil ist bei dieser Methode, dass die verwendeten Spinorbitale nach einem Prinzip für den Grundzustand optimiert werden, und somit die Besetzung der hinzugenommenen virtuellen Orbitale für das System eher einer Ionisation als einer Anregung entspricht. Mit dieser Methode erhält man in der Regel zu große Anregungsenergien.

2.2.3 Die Basissätze

Nach der Wahl der richtigen Methode, sind die Basissätze sind das wichtigste Kriterium, für die Genauigkeit einer ab-initio-Rechnung. Wählt man einen zu kleinen Basissatz, weicht das Ergebnis wahrscheinlich zu stark von dem wahren Wert ab. Wählt man den Basissatz zu groß, kann die Anzahl der Rechenschritte schnell ins Unermessliche steigen.

Die Basissätze bestehen aus einem Satz von Funktionen, die eine mathematische genäherte Darstellung der Atomorbitale beschreiben. Die für die quantenmechanischen Rechnungen benötigten Molekülorbitale erhält man dann aus Linearkombinationen der Atomorbitale. Man kann dabei Slater-Type-Orbitals (STO) verwenden, die der exakten Lösung des Wasserstoffatoms sehr nahe kommen. Da diese sehr aufwendig zu handhaben sind, geht man häufig dazu über, diese STO's durch Gauß-Funktionen zu ersetzen, weil diese viel effizienter verarbeitet werden können. Dabei werden für ein STO drei Gauß-Funktionen (GTO) verwendet. Fügt man der Beschreibung der Atomorbitale weitere Funktionen wie z.B. Polarisationsfunktionen hinzu, so erhält man erweiterte Basissätze, die eine bessere Anpassung an die Bindungssituation erlauben.

Die Pople'schen Basissätze erlauben noch bessere Ergebnisse. Man erhält bei den Pople'schen Basissätzen die zur Beschreibung anisotroper Elektronenverteilungen nötige Flexibilität, indem man den Valenzbereich der Atomorbitale von dem Bereich der restlichen Elektronen trennt. Die Bezeichnung 6-31G bedeutet z.B. einen sogenannten split-valence-Basissatz, bei dem jedes der inneren Atomorbitale durch sechs Gauß-Funktionen (GTO) beschrieben wird, wobei für den Valenzbereich zwei unterschiedliche Basisfunktionsarten von jeweils drei GTO's (insgesamt sechs GTO) benutzt werden.

Kapitel 3 Massenspektrometrie

Die Entwicklung der ersten Massenspektrometer reicht über 90 Jahre zurück. Sektorfeld-Massenspektrometer werden bereits seit 1913 gebaut. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Flugzeit-Massenspektrometer (TOF-MS), wurde allerdings erst im Jahre 1948 von Cameron und Eggers [1] entwickelt.

Einen großen Durchbruch für den Einsatz der Flugzeit-Massenspektrometer brachte die Erfindung des Reflektors durch Mamyrin im Jahre 1966. Schließlich sorgten die Entwicklungen sanfter Ionisationsmethoden, wie Felddesorption, Plasmadesorption, ESI (Elektro Spray Ionisation) und der Einsatz von Lasern wie bei der MALDI (Matrix-Assisted-Laser-Desorption-Ionisation) oder REMPI (Resonance-Enhanced-Multi-Photon-Ionisation) für den Durchbruch der TOF-MS. Besonders REMPI hat als eine selektive Methode im Bereich der Grundlagenforschung große Vorteile. Durch den Einsatz der REMPI-Methode war es möglich, die Massenspektrometrie zur Massenspektroskopie zu erweitern. Bei der Massenspektrometrie nimmt man ein Spektrum über einen definierten Massenbereich auf. Dabei bleibt die Ionisationsenergie unverändert. Nimmt man anstatt eines gesamten Massenspektrums das Signal einer Masse zu Ladungs-Verhältnisses (m/z) bei variiertener Anregungs- bzw. Ionisationsenergie auf, so kann man Informationen über Energien und Struktur der Moleküle erhalten. Hierbei spricht man von der Massenaufgelösten Absorptionsspektroskopie.

Massenspektrometer bestehen aus drei Komponenten: der Ionisationsstufe, dem Massenanalysator und dem Detektor. Im Folgenden soll nun kurz auf einige Ionisationsverfahren mit Lasern und etablierte Massenanalysatoren eingegangen werden, bevor die Funktionsweise von Flugzeit-Massenspektrometern näher erläutert wird.

3.1 Ionisationsverfahren

Bei den Ionisationsverfahren unterscheidet man zwischen kontinuierlichen und gepulsten Methoden. Zu den gepulsten Verfahren zählen die REMPI und die MALDI. Gepulste Ionisationsquellen können in allen gängigen Analysatortypen eingesetzt werden. Die kontinuierlichen Ionisationsverfahren wie die Elektronen Ionisation (EI) und die Chemische Ionisation (CI) können nicht mit allen Analysatoren gekoppelt werden. Diese Methoden eignen sich sehr gut für Quadrupol- oder Sektorfeldanalysatoren. Hierbei ist von Vorteil, dass das Signal über eine längere Zeit aufsummiert werden kann, und somit hohe Nachweisempfindlichkeiten erreicht werden. Einige Massenanalysatoren, wie die TOF bzw. die ICR (Ion-Cyclotron-Resonanz) Methode, bei denen die Massen der Ionen nach der Zeit aufgelöst analysiert werden, benötigen jedoch einzelne Ionenpakete aus der Ionisationsquelle. Dabei kann mit einem einzigen Ionenpaket ein komplettes Massenspektrum aufgenommen werden. Das verkürzt die Aufnahmezeit eines Massenspektrums auf wenige ms. Im Folgenden soll lediglich auf die Techniken zur Ionisation und Desorption mit Lasern vorgestellt werden.

3.2 Einsatz von Lasern bei der Ionisation

Laser zeichnen sich durch Schmalbandigkeit, Kohärenz und hohe Leistungsdichte aus. Werden gepulste Laser mit kurzer Pulsdauer (ns-Bereich und kürzer) eingesetzt, kann die effektive Leistung des Lasers weiter gesteigert werden. Diese Vorzüge machen den Laser heute zu einem der wichtigsten Instrumente zur Desorption und Ionisation in der Massenspektrometrie. Die Ionisation mit Hilfe von Licht wird als Photoionisation bezeichnet. Diese erfolgt durch Absorption eines Photons der Energie $E = h\nu$, wodurch ein Elektron aus dem Valenzband ins Kontinuum, oder wie bei der REMPI zuerst auf ein höheres Niveau und von diesem mit einem zweiten Photon ins Kontinuum angeregt wird. Das Elektron verliert im Kontinuum die Zugehörigkeit zum Molekül. Man erhält ein positiv geladenes Molekülion.

Die meisten organischen Moleküle haben Ionisationsenergien zwischen 6 und 14 eV. Dieses entspricht Wellenlängen von ca. 70 bis 200 nm, was dem Bereich der VUV-Strahlung (Vakuum Ultraviolett) bis hin zur Grenze der Röntgenstrahlung entspricht.

Um diese Energien mit Lasern erreichen zu können, gibt es verschiedene Techniken, die im Folgenden näher erläutert werden sollen.

Bei der Laserionisation wird grob zwischen der Photoionisation (PI) und der Multiphotonenionisation (MPI) unterschieden werden. Eine Erweiterung der Multiphotonenionisation stellt die REMPI dar. Einen graphischen Überblick über die verschiedenen Laserionisationstechniken gibt die Abbildung 3.1.

Im Folgenden sollen diese Techniken näher beschrieben werden.

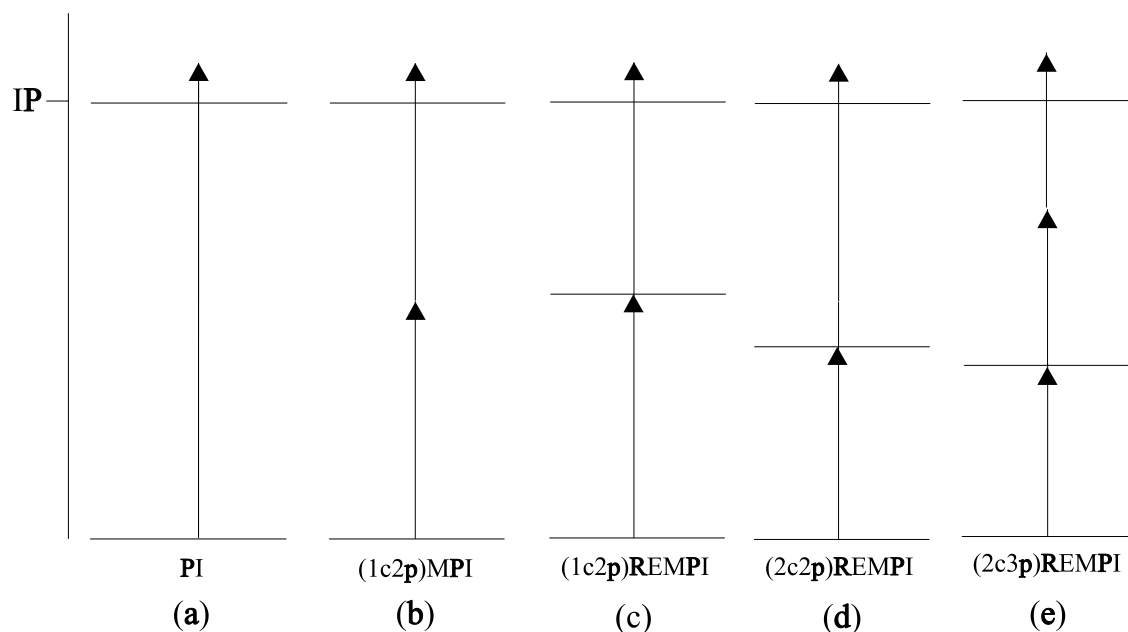


Abbildung 3.1: Die verschiedenen Möglichkeiten der Laserionisation.

Bei der REMPI entstehen durch Elektronenverlust Radikalkationen des Analytmoleküls, wenn der eingestrahlte Laser resonant mit dem Molekül ist. Bei Analyten, die nicht resonant sind, ist es möglich, der Probe eine mit der eingestrahlten Wellenlänge resonante Matrix beizumengen, um sie durch Protonentransfer aus der Matrix zu ionisieren. Dabei entstehen bei der REMPI protonierte Ionen des Analytmoleküls, wie es sonst bei der MALDI üblich ist (Kapitel 3.3.1).

3.2.1 Photoionisation (PI)

Bei der Photoionisation wird der Analyt durch die Absorption eines einzigen Photons ionisiert. Um die hohen Ionisationsenergien organischer Moleküle von über 6 eV überbrücken zu können, muss man mit sehr hohen Frequenzen einstrahlen.

Das verwendete Laserlicht muss also mit weniger als 200 nm sehr kurzwellig sein.

Allerdings werden diese Wellenlängen bereits von Luft absorbiert, weswegen der Laserstrahl sich nur im Vakuum ausbreiten darf. Daher nennt man diesen Bereich der Strahlung Vakuum Ultraviolett (VUV). Setzt man durchstimmbare VUV-Laser ein und variiert die Wellenlänge des Lasers, so ist dieses eine einfache Methode, um die Ionisationsgrenze eines Moleküls zu bestimmen.

Das Experiment, sowie die kurzwelligen Laser, wie sie für VUV-Anregung benötigt werden, sind allerdings sehr aufwändig zu realisieren. Eine gebräuchliche Methode zu ihrer Realisierung ist, die fundamentale Wellenlänge eines Nd-YAG-Lasers, welche 1064 nm beträgt, mit Hilfe optisch aktiver Kristalle durch Verdopplung auf 532 nm und anschließender Mischung der verdoppelten Frequenz von 532 nm mit der Fundamentalen von 1064 nm zu verdreifachen. Damit erhält man eine Wellenlänge von 355 nm, welche häufig auch als Pumpwellenlänge für Farbstofflaser und Festkörperlaser eingesetzt wird. Verdreifacht man diese 355 nm noch mal, so kommt man auf die Wellenlänge von 118 nm, welches einer Energie von 10,5 eV entspricht. Diese Energie ist für die Ionisation vieler Substanzen ausreichend. Es werden sehr hohe Anforderungen an den Laser, den Versuchsaufbau und das Vakuum gestellt, so dass Experimente mit VUV sehr aufwendig und teuer sind. Noch höhere Energien kann man heute mit Synchrotronstrahlung erreichen, wodurch das Experiment noch aufwendiger wird.

3.2.2 Multi Photonen Ionisation (MPI)

Eine Vereinfachung für den experimentellen Aufbau bringt die Multi Photonen Ionisation. Hierbei wird die Ionisation mit Hilfe von zwei oder mehr Photonen erreicht, die von dem Analytmolekül nacheinander absorbiert werden. Dabei wird bei der Zwei-Photonen-Anregung das Valenzelektron des Moleküls in einen höheren Zustand angeregt, von wo aus es mit einem zweiten Photon in das Kontinuum angeregt wird (Abbildung 3.1). Bei der MPI muss der angeregte Zustand nicht real existent sein, es

kann auch auf einen virtuellen Zustand angeregt werden. Die eingestrahlte Wellenlänge braucht dabei nicht mit der Probe resonant zu sein. Diese apparative Anordnung besitzt den Vorteil, dass Laser im UV- und sogar im sichtbaren Bereich eingesetzt werden können. Solche längerwelligen Laser sind einfacher zu realisieren und sind leistungsfähiger, weil man die Stufe der Frequenzverdopplung spart. Außerdem muss der Laserstrahl nicht im Vakuum zur Ionenquelle geleitet werden. Mit durchstimmbaren Lasern kann man auch bei dieser Methode Ionisationsenergien messen. Allerdings liefert nichtresonante Multi-Photonen-Anregung, genauso wie die Photoionisation, keinerlei Informationen über die energetischen Zwischenzustände der untersuchten Moleküle.

Da virtuelle Zustände lediglich vom Strahlungsfeld des Lasers induziert werden, und sonst nicht real existent sind, haben sie ultrakurze Lebensdauern. Deswegen müssen bei dieser Ionisationsform das erste und das zweite Photon nahezu gleichzeitig auftreffen, um eine Absorption des zweiten Photons gewährleisten zu können. Dazu sind hohe Leistungsdichten der eingestrahlenen Laser nötig, um die Photonendichte und somit die Ionisationswahrscheinlichkeit zu erhöhen. Dies kann mit leistungsstarken Nanosekunden Lasern oder auch mit Femtosekunden Lasern erreicht werden. Bei Femtosekunden Lasern wird die effektive Photonendichte durch die ultrakurze Pulsdauer des Strahls weiter gesteigert. Femtosekunden Laser haben auch den Vorteil, dass durch die kurze Zeit keine Fragmentierung während der Ionisation entsteht, was ihren Einsatz besonders bei Untersuchungen von Clustern sinnvoll macht.

3.2.3 Resonanz Verstärkte Multiphotonen Ionisation (REMPI)

Es wurde bereits erwähnt, dass die nichtresonante Multiphotonen Ionisation wegen der ultrakurzen Lebensdauer virtueller Zustände sehr hohe Photonendichten erfordert. Wenn man den Anregungslaser allerdings auf eine mit einem Zwischenzustand des untersuchten Analytmoleküls resonante Frequenz einstellt, kann die Signalintensität erheblich verstärkt werden, weil die angeregten reellen Zwischenzustände, verglichen mit virtuellen Zwischenzuständen, sehr lange Lebensdauern haben. Somit hat das zweite Photon länger Zeit, das angeregte Molekül aus dem Zwischenzustand heraus zu ionisieren. Diese REMPI-Methode verstärkt die Ionisation, dass man wegen der effektiveren Ionisation weniger leistungsstarke Laser benötigt. Zudem kann man bei der REMPI-Massenspektrometrie den Analyten selektiv anregen, wodurch Verunreini-

gungen der Probe weitaus weniger stören, als bei nicht selektiver Anregung. Die nicht resonanten Moleküle werden nicht ionisiert, wodurch das Massenspektrum wesentlich übersichtlicher wird. Dadurch ist es mit der REMPI-MS Methode möglich, ein Substanzgemisch, welches Moleküle gleicher Masse aber unterschiedlicher Struktur hat, durch Variieren der Laserwellenlänge zu analysieren. Ein weiterer Vorteil der REMPI-Spektroskopie ist, dass man mit ihr Auswahlregeln, die bei der Photoionisation gelten, umgehen kann. Es ist zum Beispiel für zentrosymmetrische Moleküle möglich, bei Zwei-Photonen-Anregung aus einem Grundzustand mit gerader Parität in einen ionischen Zustand mit gerader Parität anzuregen. Bei der PI wäre diese Anregung La-Porte verboten.

Fragmentierungsverhalten von Molekülen bei der REMPI

Will man Fragmentierungsmuster von Molekülen untersuchen, oder möglichst geringe, oder gar keine Fragmentierung haben, so kann man dieses über die Photonendichte der eingestrahlten Laserstrahlung beeinflussen. So ist es z.B. möglich, bei geringen Photonendichten Moleküle und sogar Cluster zu ionisieren, ohne sie dabei zu zerstören. Dabei verringert man die eingestrahlte Laserleistung soweit, dass nach den für die Ionisation benötigten Photonen die Absorptionswahrscheinlichkeit für weitere Photonen sehr klein wird. Diese Methode bezeichnet man als weiche Ionisation. Fragmentierungen treten dabei praktisch nicht mehr auf. Erhöht man aber die Photonendichte, so kann das ionisierte Molekül nach der Ionisation noch weitere Photonen absorbieren. Die zusätzlichen Photonen sorgen dabei für die Fragmentierung des Ions. Die so gebildeten Fragmente können ihrerseits wiederum neue Photonen absorbieren und erneut fragmentieren. Auf diese Weise erhält man im Massenspektrum zu dem Signal des Molekülions zusätzlich Fragmentsignale. Damit kann man zusätzliche Informationen über die Zusammensetzung und die Stabilität des Moleküls erhalten. Das so erhaltene Fragmentmuster kann auch benutzt werden um die untersuchte Substanz eindeutig zu identifizieren. Diese Form der Ionisation wird als harte Ionisation bezeichnet. Den dargestellten Zusammenhang zwischen Fragmentierungsgrad und Laserleistung beschreibt das Ladder-Switching-Modell (Abbildung 3.2). Dieses Modell basiert auf der Annahme, dass die Dissoziation eines Moleküls schneller von statten geht als die Absorption eines weiteren Photons.

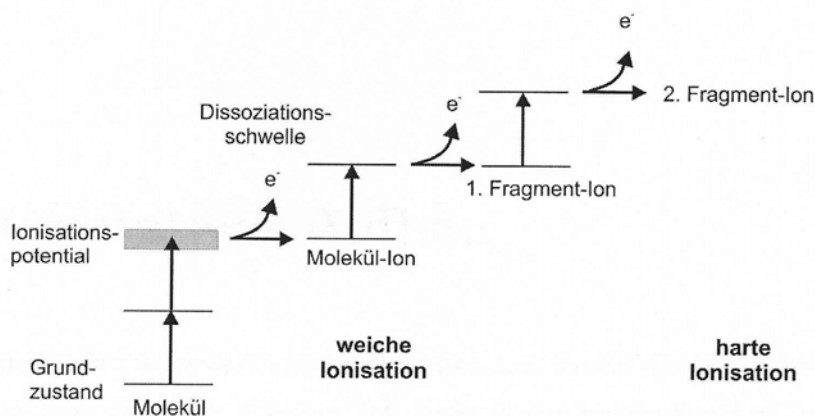


Abbildung 3.2: Ladder-Switching-Modell zur Beschreibung des Fragmentierungsverhaltens von Molekülen bei der REMPI.

Ein-Farben-REMPI (1C2P)

Um spektroskopische Untersuchungen mit der 1-Farben-REMPI durchzuführen, wird am Detektor ein festes m/z -Verhältnis eingestellt, und die Änderung des Massesignals beim Durchstimmen des Ionisationslasers untersucht. Ist die Frequenz des Lasers resonant mit der Probe, wird ein Valenzelektron vom Grundzustand in einen Zwischenzustand gehoben. Von diesem angeregten Zustand aus wird mit einem zweiten Photon die Probe ionisiert. Man erhält somit ein Frequenzspektrum des Zwischenzustandes, was eine Berechnung der zugehörigen Energien ermöglicht. Mit dieser Methode erhält man Informationen über elektronische Zustände, Schwingungen und Rotationen des Moleküls. Diese Informationen ermöglichen es, die Substanzen besser zu identifizieren. Man erhält darüber hinaus zusätzliche Informationen über Struktur und Energieeigenschaften der untersuchten Substanz. Das zweite Photon zum Ionisieren kann von dem gleichen Laser stammen, wie das erste Photon, welches die Anregung in den Zwischenzustand realisiert (Abbildung 3.1, Fall c, Seite 25). Diesen Fall bezeichnet man als (1+1)-REMPI bzw. als one color two photon (1C2C)-REMPI.

Zwei-Farben-REMPI (2C2P)

Setzt man einen zweiten Laser ein, um vom Zwischenzustand aus zu ionisieren, so spricht man von two color two photon (2C2P)-REMPI, welche auch als (1+1')-REMPI bezeichnet wird. Diese Anordnung kann sinnvoll sein, wenn der Zwischenzustand energetisch unter der halben Ionisationsenergie liegt, so dass man mit zwei Photonen der

gleichen Wellenlänge vom Zwischenzustand nicht ionisieren kann. Hier kann ein zweiter Laser mit kürzerer Wellenlänge zum Ionisieren eingesetzt werden (Abbildung 2.4, Fall d, Seite 25).

Diese Anordnung der Zwei-Farben-REMPI kann sowohl zur spektroskopischen Untersuchung des Zwischenzustandes, als auch zur Ermittlung der Ionisationsenergie benutzt werden. Für Messungen der Ionisationsenergie wird der Laser für die Anregung in den Zwischenzustand fest auf einer resonanten Wellenlänge eingestrahlt. Dieser Anregungslaser muss soweit abgeschwächt werden, dass kein Massesignal am Detektor mehr zu sehen ist, wenn der angeregte Zustand über der halben Ionisationsenergie liegt. Dann wird der zweite Laser, der Ionisationslaser, mit einer nicht resonanten Wellenlänge so eingekoppelt, dass er örtlich und zeitlich mit dem ersten Laser überlappt, wodurch ein intensives Zwei-Farben-Signal entsteht. Stimmt man den Ionisationslaser hin zu längeren Wellenlängen durch, wird das Massesignal schwächer, wenn die Ionisationsgrenze erreicht ist, bis es schließlich ganz verschwindet. Bei der Untersuchung des Zwischenzustandes wird der zweite Laser, der die Ionisation vom angeregten Zustand aus realisiert, festfrequent eingestrahlt, während der erste Laser wie bei der Ein-Farben-REMPI variiert wird. Auch hier müssen beide Laser örtlich und zeitlich überlappen.

3-Photonen-REMPI (1C3P oder 2C3P)

Liegt der Zwischenzustand allerdings energetisch so tief, dass ein zweites Photon auch mit kürzerer Wellenlänge nicht genügt, um die Probe über die Ionisationsgrenze anzuregen, so kann die REMPI mit der MPI zur 3-Photonen-Ionisation kombiniert werden. Hierbei werden vom Zwischenzustand aus zwei zusätzliche Photonen absorbiert, um das Molekül zu ionisieren (Abbildung 3.1, Fall e). Diesen Fall nennt man je nachdem ob alle drei Photonen aus dem gleichen Laser stammen entweder (1c3p)-REMPI oder man einen zweiten Laser einsetzt (2c3p)-REMPI. Es ist auch möglich, 4-Photonen-Anregung zu realisieren. Seit sich aber leistungsstarke durchstimmbare Laser im UV-Bereich durchgesetzt haben, wird die 4-Photonen-Anregung kaum mehr angewandt.

Dopplerfreie Multiphotonen Ionisation

Die Dopplerfreie Multiphotonen Ionisation ist eine bewährte Methode der hochauflösenden Laserspektroskopie. Da das Elektron nicht in Ruhe ist, sondern sich entweder zum Laserstrahl hin oder von ihm wegbewegt, entsteht bei der Anregung eine Doppler-

verbreiterung des gemessenen Signals. Bei spektroskopischen Untersuchungen kann dieses dazu führen, dass Schwingungs- oder Rotationszustände nicht mehr aufgelöst werden können, weil ihr Abstand kleiner ist, als die Dopplerverbreiterung.

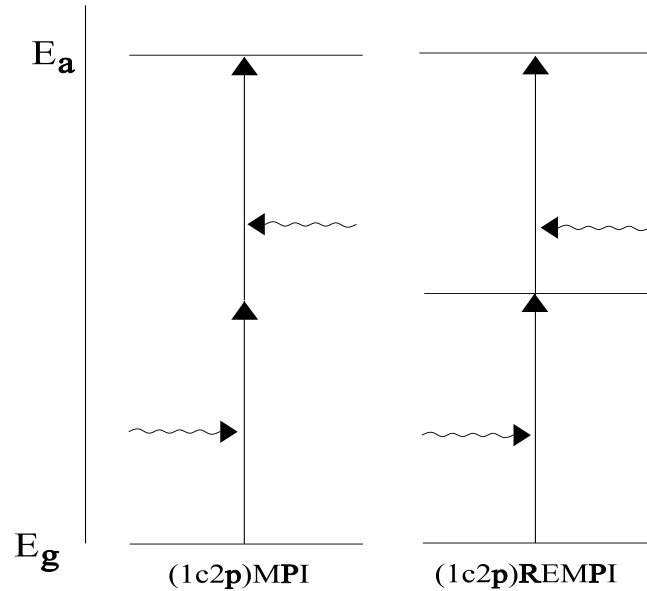


Abbildung 3.3: Dopplerfreie Multiphotonenanregung: Die beiden Laserstrahlen werden aus entgegengesetzten Richtungen eingestrahlt.

Teilt man nun den Laserstrahl und lässt die beiden Teilstrahlen aus entgegengesetzten Richtungen auf die Probe treffen, wie in Abbildung 3.3 dargestellt, so lässt sich die Dopplerverbreiterung aufheben. Dabei gilt die Resonanzbedingung für die Summe der Energien der beiden eingestrahnten Laserstrahlen

$$E_a - E_g = \hbar(\omega_1 + \omega_2) - \hbar v(k_1 + k_2) \quad (3.1)$$

E_a und E_g entsprechen den Energien des Grundzustandes bzw. des angeregten Zustandes, $\hbar\omega_1$ und $\hbar\omega_2$ entsprechen den Frequenzen der beiden Laserstrahlen. Im zweiten Term der Gleichung sind die Geschwindigkeit v und der Wellenvektor k des angeregten Teilchens berücksichtigt, mit

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (3.2)$$

Wenn die beiden Laserstrahlen genau antikollinear verlaufen, gilt: $k_1 = -k_2$. Dadurch wird die Klammer in Gleichung (3.1) Null und die Eigenbewegung des untersuchten Teilchens hat keinen Einfluss auf die Energiedifferenz und die Signalbreite. Mit dieser Anordnung können sogar rotationsaufgelöste Spektren aufgenommen werden. In der

Atomaren Spektroskopie erlaubt die Dopplerfreie Multi Photonen Ionisation die Auflösung der Hyperfeinstruktur des Kerns.

3.2.4 Lebensdauermessungen mit REMPI

Mit der 2-Farben-REMPI-Methode ist es möglich, die Lebensdauern der angeregten Zwischenzustände zu bestimmen. Dabei wird die Pump und Probe Technik angewandt.

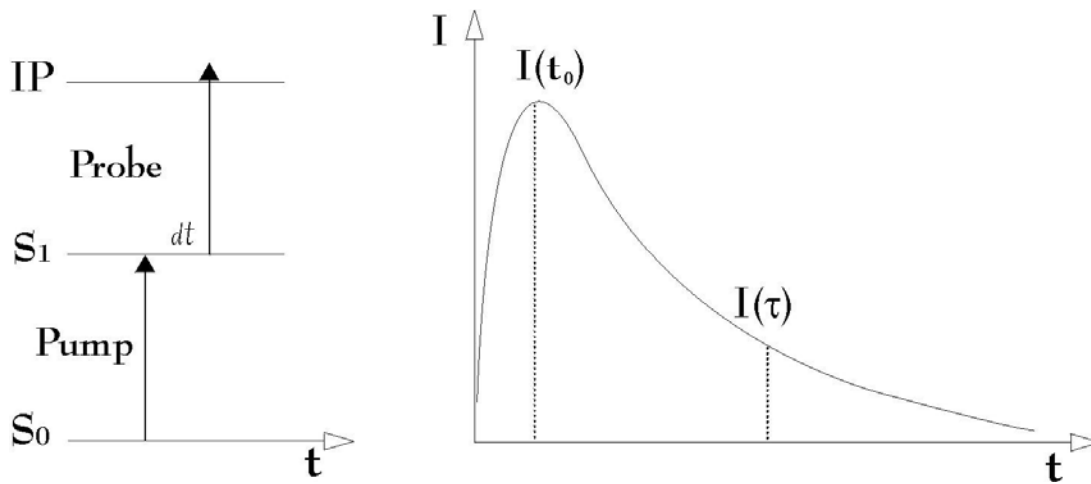


Abbildung 3.4: Pump und Probe Technik zur Lebensdauermessung bei REMPI. Der zweite Laser wird zeitlich verzögert eingestrahlt.

Bei dieser Technik wird mit einem resonanten Laser festfrequent in den zu untersuchenden Zwischenzustand angeregt. Der Laser wird wieder so weit abgeschwächt, bis kein Massesignal mehr zu sehen ist. Danach wird mit dem zweiten, ebenfalls festfrequenten, aber nicht resonanten Laser, welcher örtlich und zeitlich mit dem ersten Laser überlappt, ionisiert und das Massesignal aufgenommen. Verzögert man nun den zweiten Laser zeitlich zum ersten, so nimmt die Signalintensität des Massesignals ab. Die zeitliche Abnahme des Massesignals wird aufgenommen, bis kein 2-Farben-Signal mehr detektierbar ist. Der zeitliche Verlauf der Population des angeregten Zustands ist gegeben durch:

$$N = N_0 e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (3.3)$$

Dabei ist die Lebensdauer τ definiert als die Zeit, nach der die Population der Teilchen im angeregten Zustand auf $1/e$ ihres ursprünglichen Wertes N_0 abgesunken ist. Für die

Intensität der aufgenommenen 2-Farben-Signale gilt nach der Lebensdauer τ die Gleichung (3.4)

$$I(\tau) = \frac{1}{e} I(t_0). \quad (3.4)$$

Die Lebensdauern erlaubter Übergänge liegen im ns-Bereich für angeregte elektronische Zustände, bis hin zum fs-Bereich für hoch angeregte Schwingungszustände. Durch den Einsatz von Femtosekunden Lasern lassen sich heute die Lebensdauern solcher hoch angeregter Schwingungszustände im fs-Bereich messen.

3.3 Laserdesorption

Außer zur Ionisation eignen sich Laser auch zur Desorption, besonders von festen Proben. Hierbei werden gepulste Laser im IR-Bereich eingesetzt. Von Bedeutung sind sowohl Kohlendioxid-Laser mit einer Laserwellenlänge von 10,6 μm oder die Fundamente eines Nd-YAG-Lasers mit einer Wellenlänge von 1,064 μm .

Dabei wird die Strahlung des Desorptionslasers auf die zu untersuchende Substanz fokussiert. Aufgrund der hohen Wellenlänge ist die Energie der eingestrahnten Photonen so gering, dass keine elektronische Anregung oder Ionisation erfolgen kann. Es werden aber Schwingungs- und Rotationszustände im Grundzustand angeregt und so der Probe thermische Energie zugeführt. Durch die Fokussierung und die kurze Pulsdauer werden hierbei Energiedichten von einigen GW/cm^2 erreicht. Ist die Probe resonant mit der eingestrahnten Wellenlänge, so heizt sie sich sehr schnell auf. Dabei können im angeregten Volumen Heizraten von einigen Millionen Kelvin pro Sekunde erreicht werden. Unter diesen extremen Bedingungen dominiert der Phasenübergang die thermische Fragmentierung. Die zu untersuchenden Analytmoleküle werden in die Gasphase überführt, ohne dabei zerstört zu werden.

Mit der Laserdesorption ist es somit möglich thermisch instabile Analyten, die mit klassischen Methoden zu stark fragmentieren und somit nicht mehr detektierbar wären, stabil in die Gasphase zu überführen. Die im Rahmen dieser Dissertation untersuchte Aminosäure Tryptophan ist ein thermisch besonders instabiler Analyt, welcher beim thermischen Heizen zu stark fragmentiert und nicht stabil in die Gasphase überführt werden kann. Die Laserdesorption schafft hier Abhilfe.

Hat man einen Analyten, der nicht resonant mit der Laserwellenlänge ist, d.h. durchsichtig für das eingestrahlte Laserlicht, kann der Probe etwas Graphit beigemischt werden, welche mit dem IR-Laser resonant ist. Alternativ kann die Probe auch auf eine Graphitoberfläche aufgebracht werden. In Kapitel 5.6 und 5.7 wird näher auf die experimentelle Umsetzung eingegangen.

3.3.1 MALDI

Mit der Idee, dem Analytmolekül außer der Kohle noch eine bei der eingestrahnten Laserwellenlänge absorbierende Hilfssubstanz, eine Matrix, beizumischen, um so den Analyten unzerstört in die Gasphase zu bringen und mit Hilfe der Matrix gleichzeitig zu ionisieren wurde 1985 von Tanaka [82] (Nobelpreis für Chemie, 2002) sowie von Hillenkamp [47], [42] die Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation (MALDI) entwickelt. Diese Methode erlaubt es, Moleküle mit Massen von mehreren Millionen Da unzerstört zu ionisieren.

Im Gegensatz zur Multiphotonen Ionisation, bei der durch Elektronenverlust hauptsächlich Radikalkationen erzeugt werden, entstehen bei der MALDI zumeist protonierte Analytionen $[A+H]^+$ als Folge einer Protonenübertragung von der Matrix auf den Analyten, oder es entstehen Alkalimetalladdukt-Ionen wie z.B. $[A+Na]^+$ durch Adduktbildung mit Alkali-, Erdalkali- oder Schwermetallionen.

Die MALDI wird zusammen mit der TOF-MS eingesetzt und ist heute die wichtigste analytische Methode bei der Untersuchung von Makromolekülen und Polymeren. In der Arbeitsgruppe Grotemeyer werden Untersuchungen zum Desorptions- und Ionisations-Mechanismus bei der MALDI durchgeführt, welche noch immer nicht eindeutig geklärt ist. Für weitere Informationen dazu sei auf die entsprechende Literatur [42], [95] und [63] verwiesen.

3.4 Massenanalysatoren

Die Massenanalysatoren bilden das Herzstück eines Massenspektrometers. Es existieren verschiedene Massenanalysatoren, die alle je nach Aufgabenstellung Vorteile oder Nachteile haben. Welcher Massenanalysator gekoppelt mit welchem Ionisationsverfahren eingesetzt werden soll, ist somit eine Frage der Aufgabenstellung. Im Rahmen dieser Dissertation wurde die REMPI-TOF-Methode gewählt, weil diese die Anforderungen, die bei der spektroskopischen Untersuchung von Molekülen an ein Massenspektrometer gestellt werden, sehr gut erfüllt.

3.4.1 Quadrupol-Massenspektrometer

Quadrupol-Massenspektrometer gehören zu den Bahnstabilitätsspektrometern. Die Massentrennung erfolgt in einem Quadrupolsystem. Dieses besteht aus vier parallel angeordneten Elektrodenstäben mit hyperbolischem, elliptischem oder kreisförmigen Durchmesser. Im Rahmen der Miniaturisierung werden heutzutage auch Quadrupolsysteme mit rechteckigen Elektrodenstäben gebaut, wenn auf eine hohe Massenauflösung verzichtet werden kann. Die Trennung der Massen erfolgt durch eine an die Elektrodenstäbe angelegte Gleichspannung und eine diese überlagernde Wechselspannung im MHz-Bereich. Das an den Elektroden angelegte Potential hat somit die Form

$$\phi_0 = U + V \cos \omega t \quad (3.5)$$

Dabei bezeichnet U die angelegte Gleichspannung und $V \cos \omega$ die Wechselspannung. Durch geeignete Wahl der Spannungen ist die Trajektorie der Ionen nur für einen bestimmtes Masse- zu Ladungs-Verhältnis (m/z) stabil und lenkt diese zum Detektor. Diese Anordnung wird auch als Quadrupol-Massenfilter bezeichnet, weil alle anderen Ionen im Quadrupolsystem so abgelenkt werden, dass sie den Detektor nicht erreichen. Verändert man die angelegte Gleichspannung und die überlagerte Wechselspannung bei gleichem Verhältnis der Spannungen zueinander, so wird die Trajektorie für andere m/z -Verhältnisse stabil. Auf diese Weise ist es möglich, durch Variieren der Spannungen ein komplettes Massenspektrum aufzunehmen.

Quadrupol-Massenspektrometer werden nicht zuletzt wegen ihrer kompakten Bauweise und der hohen Nachweisempfindlichkeit bevorzugt. Auch im Bereich der Miniaturisierung sind Quadrupol-Massenspektrometer besonders gut. Dass diese Geräte keine

hohen Ansprüche auf das Vakuum stellen, und das nötige Vakuum mit nur einer Pumpstufe erreicht werden kann, macht diese Geräte vielseitig einsetzbar. In der industriellen Nutzung haben sich Quadrupol-Geräte ebenfalls durchsetzen können.

Ein Nachteil dieser Geräte ist der hohe Elektronikaufwand, sowie die Sensitivität, die besonders bei kleineren Geräten stark abnimmt. Zudem können mit diesen Massenanalysatoren keine großen Moleküle (Makromoleküle) analysiert werden, wie es z.B. bei der TOF-MS möglich ist. Nachteilig kann sich ebenfalls auswirken, dass man für ein Massenspektrum einen Scan über Spannungen durchführen muss, was eine längere Zeitspanne für ein einziges Massenspektrum bedeutet. Dabei können Schwankungen in der Probenkonzentration Auswirkungen auf die Signalintensitäten haben. Für spektroskopische Untersuchungen sind diese Geräte einsetzbar, da die Möglichkeit besteht, das Gerät auf ein festes Masse- zu Ladungs-Verhältnis einzustellen. Durch Variieren der Ionisationsenergie kann somit das Aufttrittspotential untersucht werden.

3.4.2 Sektorfeld-Massenspektrometer

Die ersten Sektorfeld-Massenspektrometer wurden 1913 von Thomson [84] und 1919 von Aston [7] vorgestellt. Noch heute werden diese Geräte gerne eingesetzt, nicht zuletzt wegen ihrer hohen Auflösung und Präzision.

Die beschleunigten Ionen werden durch einen engen Spalt in einen Feldbereich gebracht, wo sie mit Hilfe von elektrischen oder magnetischen Feldern auf eine Kreisbahn gelenkt und analysiert werden. Es gibt allerdings auch Geräte, die sowohl ein magnetisches, als auch ein elektrisches Feld zur Massentrennung nutzen, welche dann hintereinander angeordnet sind. Solche Geräte bezeichnet man als doppelt fokussierende Massenspektrometer. Dabei werden im magnetischen Feld (B) die Ionen entsprechend der Formel:

$$\frac{m \cdot v}{ze} = B \cdot r_B \quad (3.6)$$

nach ihrem Impuls- zu Ladungs-Verhältnis aufgetrennt. Dabei bezeichnet m die Masse der Ionen, v ihre Geschwindigkeit, und ze die Ladung und e ist die Elektronenladung. B entspricht der angelegten magnetischen Feldstärke und r_B bezeichnet den Radius der Kreisbahn, die die Ionen im Feld durchfliegen.

Wird hinter dem magnetischen Feld ein elektrisches Feld zur Energiefokussierung verwendet, so erfährt das Ion hierbei eine Zentripetalkraft in Abhängigkeit seiner kinetischen Energie entsprechend der Formel:

$$\frac{m \cdot v^2}{ze} = E \cdot r_E . \quad (3.7)$$

Hierbei bezeichnet E die angelegte elektrische Feldstärke und r_E den Radius der Kreisbahn der Ionen. Dabei ist das angelegte elektrische Feld Massenunabhängig, so dass die Ionen in dem elektrischen Feld abhängig von ihrer Geschwindigkeit abgelenkt werden. Erfahren die Ionen gleicher Ladung nach einer vorgeschalteten Beschleunigungsstrecke die gleiche kinetische Energie, so werden sie im magnetischen Feld nach der Masse und in dem elektrischen Feld nach ihrer Geschwindigkeit getrennt, in dem sie je nach Masse und Geschwindigkeit auf Kreisbahnen mit verschiedenen Radien gelenkt werden. Hinter dem Massenanalysator gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten, die Ionen zu detektieren. Benutzt man als Detektor einen Film oder einen großen Detektor in Array-Anordnung, mit dem man die Ionen orts aufgelöst aufnehmen kann, so ist es möglich, quasi simultan ein komplettes Massenspektrum aufzunehmen. Diese Anordnung von doppelt fokussierenden Sektorfeldgeräten wird auch Mattauch-Herzog Geometrie genannt. Bei diesen Geräten wird die Auflösung zusätzlich durch die Auflösung des Detektors eingeschränkt. Häufig werden allerdings die Ionen durch einen engen Austrittsspalt auf einen fest angebrachten Detektor fokussiert, so dass nur ein festes m/z -Verhältnis am Detektor ankommt. Durch verändern der Magnetfeldstärke bzw. der elektrischen Feldstärke können verschiedene m/z -Verhältnisse auf den Detektor gelenkt werden, um so ein komplettes Massenspektrum aufzunehmen. Diese Anordnung wird Nier-Johnson Geometrie genannt. Alternativ ist es auch möglich, wenn auch selten angewandt, die Beschleunigungsspannung zu variieren um einen Massenscan durchzuführen.

Sektorfeldgeräte sind besonders gut geeignet für Tandem-MS-Messungen. Verwendet man statt dem im Laboraufbau häufig benutzten Elektromagneten einen starken Permanentmagneten verwendet, so kann man den Strombedarf erheblich reduzieren. Dieses kann von Vorteil sein, wenn man kleinere Geräte bauen möchte. Einen Massenscan kann man bei diesen Geräten durch Variieren der Beschleunigungsspannung erreichen. Ein von Kogan et al. [48] vorgestelltes Gerät hat die Maße 17 x 37 x 57 cm, bei einem Gewicht von 20 kg. Da bei Sektorfeldgeräten die Länge der Flugstrecke für das Auflösungsvermögen wichtig ist, sind der Miniatisierung dieser Geräte Grenzen gesetzt.

Nachteilig kann sich bei diesen Geräten auswirken, dass man in der Mattauch-Herzog Geometrie im Massenbereich eingeschränkt ist (einige 100 Da). In der Nier-Johnson Geometrie hingegen muss man für ein Massenspektrum ein Scan über einen längeren Zeitraum durchführen.

3.5 Flugzeit-Massenspektrometer (TOF-MS)

Das erste Flugzeit-Massenspektrometer (TOF-MS = Time-Of-Flight-Massen-Spektrometer) wurde 1948 von Cameron und Eggers entwickelt [1], das erste mit einem höheren Auflösungsvermögen als 50 wurde 1953 von Mamyrin [55] vorgestellt. Allerdings konnten sich die TOF-MS gegen die klassischen MS-Methoden erst nach der Einführung sanfter Ionisationsmethoden wie Feldionisation, Plasmaionisation oder der Laserionisationsmethoden richtig durchsetzen, weil es gepulste Ionisationsquellen benötigt. Der größte Vorteil von TOF Geräten, der quasi unbegrenzte Massenbereich, kann erst mit diesen sanften Ionisationsmethoden ausgenutzt werden. Mit der MALDI-TOF-MS kann man sogar Makromoleküle mit Massen bis hin zu einigen Millionen Dalton detektieren. Ein weiterer großer Fortschritt für die Flugzeit-Massenspektrometrie war 1966 die Erfindung des Reflektors durch Mamyrin [56]. Der Reflektor, welcher als ein Ionen Spiegel funktioniert, erlaubt nicht nur die Auflösung der Geräte auf bis zu 10000 zu erhöhen (siehe Gleichung (3.12), Seite 39), gleichzeitig macht es der Reflektor auch möglich, kleinere TOF-Geräte zu bauen, da man die Flugstrecke zweimal durchläuft, somit die Geräteabmessungen fast halbieren kann. Zudem benötigen Reflektor-TOF-MS-Geräte für gleiche Auflösung wie lineare-TOF-MS-Geräte wesentlich kürzere Flugstrecken.

3.5.1 Lineare TOF-MS

Im Flugzeit-Massenspektrometer werden die in der Ionenquelle erzeugten Ionen in einem elektrischen Beschleunigungsfeld U in Richtung Flugrohr und Detektor beschleunigt. Dabei bekommen alle Ionen vom Beschleunigungsfeld die gleiche kinetische Energie:

$$E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2 = zeU . \quad (3.8)$$

Unterschiedliche Massen haben nach Verlassen der Beschleunigungsstufe unterschiedliche Geschwindigkeiten, die der Masse umgekehrt proportional ist.

$$v = \sqrt{\frac{2zeU}{m}} . \quad (3.9)$$

Geht man davon aus, dass alle Ionen einfach geladen sind, so sind die leichteren Moleküle schneller, als die schweren. Im feldfreien Flugrohr wirken auf die Ionen keine neuen Kräfte, so dass sich die Ionen auf dieser Driftstrecke D auf Grund ihrer unterschiedlichen Geschwindigkeiten langsam trennen. Je leichter das Ion bei gleicher Ladung, desto schneller ist es und erreicht den Detektor am Ende der Flugstrecke umso früher, als die schwereren und somit langsameren Ionen. Die folgende Gleichung stellt diese Beziehung dar:

$$t = \sqrt{\frac{m}{2zeU}} D . \quad (3.10)$$

Aus der Gleichung wird deutlich, dass ein längeres Flugrohr die Auflösung erhöht, weil die Flugzeit proportional zur Länge der Driftstrecke D ist. Der Abstand zwischen den Ionenpaketen nimmt mit der Zeit zu. Allerdings wird in dieser Gleichung die Flugzeit in der Beschleunigungsstrecke nicht mit berücksichtigt. Umfassendere Informationen zur Berechnung der gesamten TOF-Formel und der Driftzeiten findet man in [88]. In der Praxis kalibriert man ein Massenspektrometer über die Messung von zwei bekannten Massen mit anschließender Berechnung der numerischen Koeffizienten a und b laut der Gleichung:

$$\frac{m}{z} = at^2 + b \quad (3.11)$$

Die Auflösung eines Massenspektrometers ist gegeben durch

$$R = \frac{m}{\Delta m} . \quad (3.12)$$

Dabei ist Δm die Massendifferenz, bei der man zwei Massen als getrennt definiert. Je nach Signalgüte und Definition, sind zwei Signale als getrennt zu betrachten, wenn sie auf der Hälfte der gesamten Signalthöhe noch getrennt sind. Häufig wird es jedoch als ausreichend angesehen, wenn die Signale auf $2/3$ der Höhe getrennt sind.

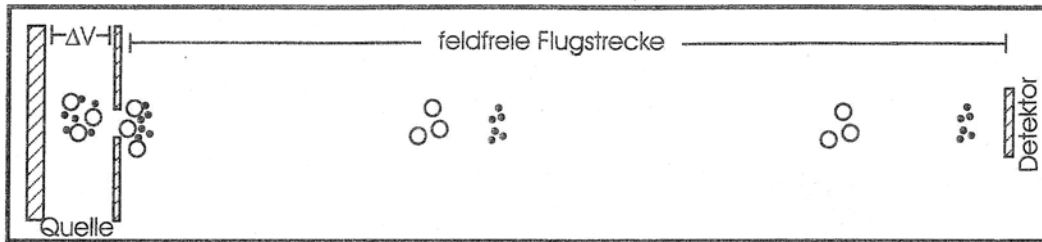


Abbildung 3.5: Grundprinzip eines linearen Flugzeit-Massenspektrometers.

Ein lineares TOF-MS mit nur einer Beschleunigungsstufe, wie in Abbildung 3.5 dargestellt, hat ein sehr geringes Auflösungsvermögen, weil in dieser Anordnung die örtliche Unschärfe in der Ionisationsquelle zu einer starken Signalverbreiterung am Detektor führt. Ionen, welche weiter hinten in der Ionenquelle erzeugt werden, erhalten mehr kinetische Energie, weil sie eine längere Strecke im Beschleunigungsfeld durchlaufen, als die Ionen, welche weiter vorne in der Quelle erzeugt werden und dadurch kürzer beschleunigt werden. Somit haben Ionen mit gleichem m/z -Verhältnis, die länger beschleunigt werden, eine höhere Geschwindigkeit und überholen in der Driftstrecke die langsameren Ionen mit gleichem m/z -Verhältnis und entfernen sich mit zunehmender Driftstrecke weiter von diesen. Dies führt zu einem Auseinanderdriften der Ionenpakete. Folge ist eine Signalverbreiterung am Detektor.

Eine Möglichkeit dieses Problem zu lösen besteht darin, den Detektor in den sogenannten space-focus zu legen. Der space-focus stellt in der Driftstrecke den Punkt dar, in dem die schnelleren Ionen die langsameren gerade eingeholt, aber noch nicht überholt haben. Es ist also der Punkt, an dem die Ionenwolke die geringstmögliche Ausdehnung besitzt. Bei einer einstufigen Beschleunigung entspricht dieser Punkt genau der doppelten Beschleunigungsstrecke. Damit wäre die Länge des Flugrohres stark eingeschränkt, da die Beschleunigungsstrecke nur wenige cm beträgt. Diese Methode allein bringt also keine wesentliche Verbesserung der Auflösung.

Mehrstufige Beschleunigung zur Korrektur der Ortsunschärfe

Man kann aber den space-focus mit zusätzlichen Beschleunigungsstufen weiter nach hinten verlagern. Dabei werden mehrere Beschleunigungsplatten hintereinander geschaltet, wobei man das angelegte Potential stufenweise reduziert.

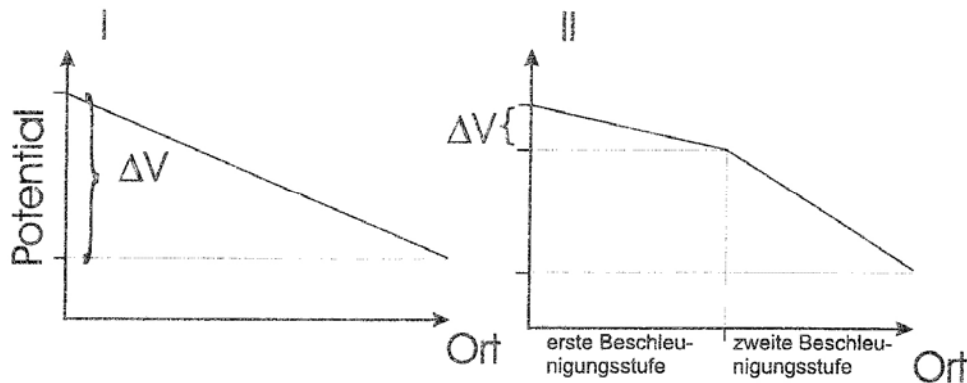


Abbildung 3.6: Potentialverlauf in einer einstufigen Beschleunigungsstufe (I) und rechts der Potentialverlauf einer zweistufigen (II) Ionenquelle.

Die Ionen erfahren in der ersten Stufe eine geringe Potentialdifferenz und verglichen mit der Gesamtbeschleunigung eine geringe Beschleunigung. Dabei nähern sich die an unterschiedlichen Orten ionisierten Teilchen etwas an. In der zweiten Stufe erfahren sie eine weitere Beschleunigung, die um einiges größer als die erste ist. Da die Ionen in der zweiten Stufe alle die gleiche Strecke durchfliegen, erhalten sie hier alle die gleiche kinetische Energie. Die Ortsunschärfe ist also nur durch die erste Beschleunigungsstufe vorgegeben. Da die Potentialdifferenz dieser Stufe nur ein kleiner Teil der gesamten Potentialdifferenz ist, ist auch der Unterschied der gesamten kinetischen Energie und somit die Geschwindigkeitsänderung der Ionen mit gleichem m/z -Verhältnis aufgrund der Ortsunschärfe gering. Somit dauert es länger, bis die weiter hinten erzeugten Ionen die vorderen überholen können. Man kann den Detektor viel weiter hinten positionieren und erhält zum einen wegen der längeren Flugstrecke und zum zweiten wegen dem space-focus ein höheres Auflösungsvermögen. Man kann diesen Effekt steigern, indem man mehrere Beschleunigungsstufen hintereinander schaltet. Damit können heute Auflösungen von fast 6000 erreicht werden [26].

Gepulste Abzugsquelle zur Korrektur der Zeitunschärfe

Eine weitere Signalverbreiterung kann entstehen, wenn man lange Ionisationszeiten hat. Dabei werden die später erzeugten Ionen auch später beschleunigt und verringern somit das Auflösungsvermögen. Um dieses zu verhindern, versucht man, die Dauer der Ionen-erzeugung so kurz wie möglich zu halten. Mit Lasern erreicht man Ionisationszeiten für

die einzelnen Ionenpakete von einigen ns und weniger. Hat man allerdings längere Ionisationszeiten, so kann man dieses über eine gepulste Extraktion umgehen. Dabei wird der Abzugspuls für die Ionenpakete (die Beschleunigungsspannung) erst geschaltet, wenn die Ionisation abgeschlossen ist.

Turn-around-time

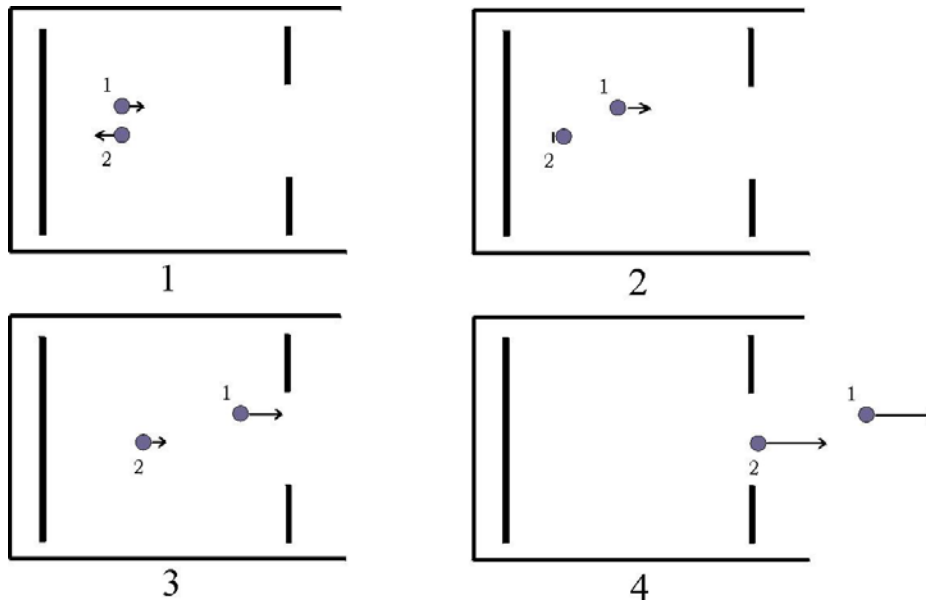


Abbildung 3.7: Darstellung der Energieunschärfe: (Turn-around time).

Die ionisierten Moleküle sind kurz vor der Ionisation nicht in Ruhe, sondern haben eigene kinetische Energie und bewegen sich in alle drei möglichen Raumrichtungen. Zur Veranschaulichung der turn-around-time sollen im Folgenden zwei Ionen, I_1 und I_2 betrachtet werden, wobei I_1 eine Eigengeschwindigkeit v_1 in Richtung des Flugrohres besitzt, und I_2 sich mit einer Geschwindigkeit v_2 entgegengesetzt dazu vom Flugrohr weg bewegt. Es soll für die weitere Betrachtung angenommen werden, dass die Anfangsgeschwindigkeit v_1 und v_2 den gleichen Betrag besitzen. Erfahren die erzeugten Ionen jetzt einen Abzugspuls in Richtung des Flugrohres, so wird das Ion I_1 zusätzlich in diese Richtung beschleunigt. Das andere Ion, I_2 , muss allerdings erst von dem angelegten Feld gebremst werden und dann von einer Anfangsgeschwindigkeit Null heraus neu in Richtung Flugrohr beschleunigt werden. Somit verlässt das Ion I_2 die Beschleunigungsstrecke zwar mit der gleichen Endgeschwindigkeit, aber erst später als

I_1 . Diese Zeit, die I_2 zusätzlich benötigt, nennt man Umkehrzeit (turn-around-time). Dadurch erhält man ebenfalls eine Signalverbreiterung, als ob die Ionen erst Zeitverzögert erzeugt wurden. Abbildung 3.7 verdeutlicht das Prinzip der turn-around-time.

3.5.2 Überschallgasstrahl und Skimmer

Die durch die turn-around-time verursachte Energieunschärfe lässt sich nicht über die Beschleunigungsstufen oder die Variierung der Flugstrecke beheben. Man kann versuchen, die Anfangsenergien der erzeugten Ionen einheitlich zu halten, um diesen Effekt zu minimieren. Das kann durch die Expansion der Probe mit einem Trägergas in einem Überschallgasstrahl, dem Jet erreicht werden. Die adiabatische Expansion von einem Überdruckreservoir ins Vakuum durch ein gepulstes Ventil geschieht dabei so schnell, dass kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet. Dabei wandelt sich die innere Energie der Moleküle in Translationsenergie mit einer Vorzugsrichtung um und die Moleküle werden in ihren anderen Freiheitsgraden, wie denen der Schwingung oder Rotation, stark eingeschränkt.

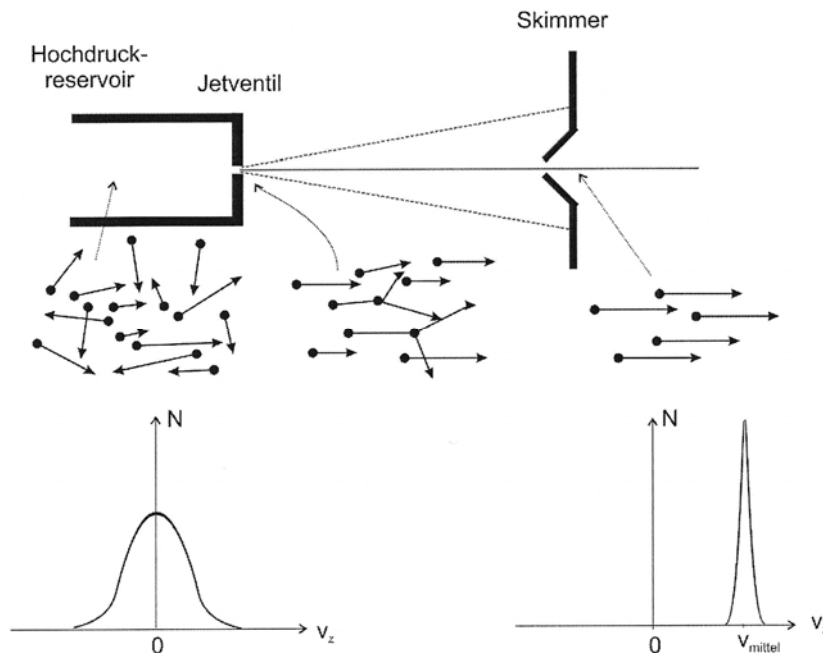


Abbildung 3.8: Überschallgasstrahl (Jet) und Skimmer: Die adiabatisch ins Vakuum expandierenden Moleküle erhalten aufgrund der hohen Geschwindigkeit eine Vorzugsrichtung in Ausbreitungsrichtung, und verlieren ihre Schwingungs- und Rotationsenergien. Der Skimmer schält die äußeren weniger gekühlten Bereiche des Jetstrahls aus.

Schält man aus dem so entstandenen Jetstrahl die äußeren Bereiche, in denen weniger Stöße stattfinden und die deswegen keine einheitliche Richtung besitzen, mit Hilfe eines Skimmers heraus und lässt nur den mittleren, optimal gekühlten Bereich zur Ionisationsquelle, so hat man in der Ionisationsquelle nur noch einen Molekularstrahl mit einer kleinen Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Ausbreitungsrichtung. Durch einen orthogonalen Abzugspuls zur Ausbreitungsrichtung in der Ionisationsquelle kann man diese Energiefokussierung in einer Achse senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Jetstrahls ausnutzen.

Ein Ziel dieser Doktorarbeit war es, schwerflüchtige Moleküle stabil zu desorbieren und spektroskopisch zu untersuchen. Dazu sollten sie auf den elektronischen Grundzustand im S_0 -Zustand abgekühlt werden. Die unterschiedlichen Freiheitsgrade der Rotations-, Schwingungs- und Translationsenergien haben nach erfolgter Jet-Expansion unterschiedliche Temperaturen. Dabei liegt die Temperatur der reinen Translationsbewegung (T_{trans}) in der Größenordnung einiger Kelvin (K), die Schwingungstemperatur (T_{vib}) beträgt einige 10 K. Die Rotationstemperaturen (T_{rot}) betragen ungefähr 1 K.

Will man den Molekülen alle Schwingungs- und Rotationszustände im Grundzustand S_0 entziehen, muss ein besonders gut gekühlter Jetstrahl erzeugt werden. Die Kühlung bei der adiabatischen Expansion lässt sich nach folgender Gleichung berechnen:

$$T = T_0 \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (3.13)$$

Dabei sind T die Temperatur und p der Druck der Moleküle nach der Expansion, T_0 ist die Temperatur und p_0 der Druck im Reservoir. Der Adiabatenkoeffizient $\gamma = c_p/c_v$ gibt das Verhältnis der spezifischen Wärmekapazitäten bei konstantem Druck und konstantem Volumen wieder und ist immer größer als eins.

Eine Bedingung für die Ausbildung eines Überschallgasstrahls und eine gute Kühlung ist, dass der Druckunterschied zwischen Reservoir und Vakuum möglichst groß ist. Wegen der Aufrechterhaltung des Druckunterschiedes erzielt man mit kleinerem Düsendurchmesser eine bessere Kühlung, da man das Vakuum nicht unnötig durch zuviel Gas durch den Jetstrahl verschlechtert.

Durch die kleinen Relativgeschwindigkeiten im Jetstrahl wird allerdings die Wahrscheinlichkeit für chemische Prozesse durch Stöße der Teilchen mit dritten Stoßpartnern erhöht. Dadurch können durch Rekombination Cluster entstehen, die dabei freiwerden-

de Bindungsenergie und die anschließend einsetzende Fragmentierung metastabiler Cluster führt zu einer Erwärmung des Jets. Um das Aufheizen des Jetstrahls zu verhindern, wird der Probe ein Trägergas, in der Regel ein nicht reaktives Edelgas wie Helium oder Argon beigemischt. Dadurch wird die Stoßwahrscheinlichkeit der Probenmoleküle untereinander und somit eine mögliche Clusterbildung oder Fragmentierung seltener, wodurch der Kühleffekt im Jetstrahl gesteigert wird.

Bei geeigneten Druckunterschieden und einem optimalen Abstand des Jetventils zum Skimmer lassen sich die Probenmoleküle so weit abkühlen, dass sie sich hinter dem Skimmer hauptsächlich in ihrem elektronischen Grundzustand befinden. Friert man die Moleküle im Grundzustand S_0 ein, so dass sie sich im Schwingungs- und Rotationsgrundzustand befinden, werden die zugehörigen Schwingungsspektren des angeregten Zustandes S_1 der Probe viel übersichtlicher, weil man nur eine Schwingungsbande hat. Zusätzliche Banden von Schwingungen aus dem Grundzustand würden sich mit der ersten Bande überlagern und somit die Zuordnung der Schwingungen im Zwischenzustand erheblich erschweren.

3.5.3 Reflektor

Allerdings kann durch den Einsatz des Jetstrahls die Energieunschärfe nicht ganz eliminiert werden. Mit Hilfe eines Reflektors, welcher als ein Ionenspiegel funktioniert, lässt sich diese Energieunschärfe weiter minimieren. Zudem wird mit einem Reflektor die Flugstrecke des Gerätes erhöht, ohne dass die Gesamtausmaße wesentlich verändert werden. Das ermöglicht den Bau von miniaturisierten TOF-MS-Geräten. Allerdings sind viele Reflektoren selbst aufwendig gebaut und haben große Ausmaße, so dass für den Einbau in miniaturisierte TOF-MS-Systeme vereinfachte Reflektoren entwickelt wurden. Zwei Beispiele für solche vereinfachten Reflektoren, sind in Abbildung 3.9 dargestellt.

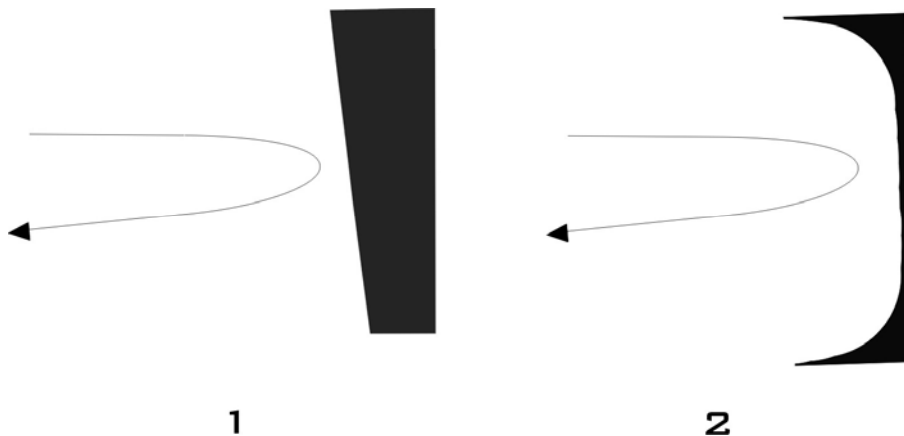


Abbildung 3.9: Zwei Beispiele für einfache Bauweisen von Reflektoren: Der von Cotter [19] vorgestellte Reflektor (1) und der in der Arbeitsgruppe Grottemeyer [88] entwickelte Reflektor (2).

Der Reflektor 1 wurde von J. Cotter [19] vorgestellt und wird in einem miniaturisierten TOF-MS eingesetzt. Es besteht aus einer einzigen, leicht verkippten Platte, an der eine Spannung anliegt. Es ist der einfachste Aufbau, der für einen Reflektor möglich ist. Die Verkipfung sorgt dafür, dass die reflektierten Ionen nicht in den ursprünglichen Strahl reflektiert werden, sondern an dem Detektor ankommen können. Das Handicap dieser Anordnung liegt aber in der Inhomogenität der erzeugten Felder, die für die Reflektion sorgen. Das führt dazu, dass die Ionen nach dem Reflektor in etwas unterschiedlichen Winkeln weiterfliegen können. Darunter leidet die Auflösung und die Signalintensität des MS, weil die Ionen evtl. auf einer größeren Fläche am Detektor ankommen.

Ein neues Konzept für einen einfachen und kostengünstigen Reflektor wurde von A. Uphoff [88], [89] in der Arbeitsgruppe Grottemeyer entwickelt. Der in Abbildung 3.9 dargestellte Reflektor 2 besteht ebenfalls aus einer einzigen Reflektorplatte, an der eine Spannung angelegt wird. Allerdings ist die Platte vorne nicht planar, sondern hat am Rand die Form einer e-Funktion. Damit wird das Feld im Reflektor homogen, wodurch eine Erhöhung der Energiefokussierung erreicht wird, ohne dass die Bahn der Ionen verbreitert wird. Damit die Ionen den Detektor erreichen, muss auch hier in einem kleinen Winkel reflektiert werden. Dieses kann man erreichen, in dem man den Reflektor leicht kippt. Eine zweite Möglichkeit liefert die seitliche Ablenkung der Ionen durch ein zusätzlich angelegtes elektrisches Feld. Nähere Informationen dazu findet man in [88] und [63].

Eine bessere Auflösung liefern allerdings die konventionellen zwei oder mehrstufigen Reflektoren, welche aus einer Vielzahl von Beschleunigerplatten bestehen. Dabei sorgt die hohe Anzahl von Platten für ein homogeneres elektrisches Feld. Dadurch werden die Ionen gleichmäßiger abgebremst und beschleunigt, wodurch eine bessere Bündelung der Ionen erreicht wird. Einen Überblick über einen solchen Mehrstufigen Reflektor gibt die Abbildung 4.3 in Kapitel 5.

Kapitel 4 Versuchsaufbau und Messgeräte

Im Rahmen dieser Arbeit sollten spektroskopische Untersuchungen an schwerflüchtigen Molekülen durchgeführt werden. Dazu stand das Bruker-Franzen-ReTOF 1, ein Flugzeit-Massenspektrometer mit einem Reflektoraufbau und einem MSP-Detektor, zur Verfügung. Dieses wurde zum Teil modifiziert und weiterentwickelt. Der Aufbau des Gerätes und die im Rahmen dieser Arbeit daran vorgenommenen Veränderungen sollen in diesem Kapitel vorgestellt werden. Dabei wird besonders auf die verschiedenen Anordnungen zur Desorption und die zugehörige Probenpräparation eingegangen.

Es wurde ein Heizsystem zur Verdampfung von thermisch stabilen Molekülen aufgebaut. Außerdem wurde die Möglichkeit der Laserdesorption fester Proben durch den Einsatz einer Rotationsstange verbessert. Damit konnten längere Aufnahmezeiten für spektroskopische Untersuchungen erreicht werden. Mit diesem modifizierten Versuchsaufbau konnten sowohl Ein-Farben Spektren der Zwischenzustände der untersuchten Moleküle aufgenommen werden, als auch Zwei-Farben-Experimente an Proben in flüssiger Phase bzw. in fester Phase durchgeführt werden. Hierzu wurden verschiedene Lasersysteme zur Ionisation und zur Desorption der Probe eingesetzt,

Die verwendeten Laser, sowie der Detektor und die Elektronik zur Steuerung des Experiments und die Datenanalyse sollen in diesem Kapitel ebenfalls vorgestellt werden.

4.1 Aufbau des Bruker-ReTOF-MS

Für die experimentellen Untersuchungen im Rahmen der Arbeit wurde das Bruker-Franzen-ReTOF-Massenspektrometer (Bruker-ReTOF-MS) eingesetzt. Bei diesem Massenspektrometer handelt es sich um einen Prototypen, welcher mit der Firma Bruker Daltonics gemeinsam entwickelt wurde und in der Arbeitsgruppe Grottemeyer weiter ausgebaut und erweitert wurde. Dabei wurden je nach Bedarf verschiedene Änderungen und Erweiterungen am Gerät durchgeführt. Auch im Rahmen dieser Arbeit wurden einige Veränderungen vorgenommen.

In diesem Abschnitt soll zunächst das Gerät vorgestellt werden, wie es zur Verfügung stand. Anschließend sollen die anderen im Rahmen der Messungen eingesetzten Geräte wie Laser und Elektronik vorgestellt und anhand einiger Beispielspektren erläutert werden. Schließlich sollen in den Abschnitten 5.6 und 5.7 dieses Kapitels die durchgeführten Änderungen am BRUKER-ReTOF-MS erläutert werden.

Das ReTOF-MS besitzt ein Gaseinlasssystem mit einem General Valve Ventil, welches in der Desorptionskammer liegt. Die Desorptionskammer wird von einem Skimmer von der Ionisationsquelle getrennt, in der auch die Platten für die mehrstufige Beschleunigungseinheit angebracht sind. Über das erste Flugrohr, einem in dritter Stufe auskorrigiertem Reflektor und einem zweiten Flugrohr gelangen die ionisierten Moleküle zu einem MSP-Detektor der Firma Leybold Heraeus. Das Signal des Detektors wird über einen Vorverstärker in ein Oszilloskop vom Modell LSA 1000 Series der Firma Le Croy gespeist, welches über eine 10/100-Base-T-Ethernet-Schnittstelle an einem PC angeschlossen ist. Mit Hilfe des von F. Gunzer im Rahmen seiner Promotionsarbeit entwickelten Programms Callisto werden die Signale des Detektors und die weitere Daten wie Laserwellenlänge und Laserleistung verarbeitet. Das nötige Hochvakuum im Druckbereich von 10^{-7} mbar wird mit Hilfe von 3 Turbopumpen der Firma Pfeiffer Vacuum erreicht. Zwei Pumpen vom Modell TPH 170 sind an der Ionisationskammer und am Flugrohr angeschlossen. Die Turbopumpe vom Modell TPU 330 sorgt für das Hochvakuum in der Desorptionskammer.

Das ReTOF-Gaseinlasssystem besteht aus einem Zuführungsrohr und einem gepulsten Ventil der Firma General Valve Corporation. Über das Ventil können gasförmige Proben und leicht flüchtige Substanzen, welche in dem Probenbehälter in Gasphase diffundieren, mit dem Trägergas in das Gerät transportiert werden. Durch die Ventil-

düse expandiert das Trägergas mit der Probe aufgrund des Druckunterschiedes zwischen dem Ventil (1,5 bis 2,5 bar) und der Desorptionskammer (10^{-6} mbar) als ein kalter Überschallgasstrahl mit einer hohen Ausbreitungsgeschwindigkeit in Richtung Skimmer. Zur Desorption fester Proben wird ein CO₂-Laser im IR-Bereich mit einer Wellenlänge von 10,6 μm eingesetzt. Die Probe wird so in der Desorptionskammer in die Gasphase gebracht und anschließend vom Trägergas in Richtung Skimmer mitgerissen und in die Ionisationsquelle transportiert. Im Jetstrahl werden die Probenmoleküle durch Stöße mit den Atomen des Trägergases in ihren Freiheitsgraden abgekühlt. Der CO₂-Laser für die Desorption wurde später durch einen Nd-YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 1,064 μm ersetzt, wodurch die Kühlung der Probe durch den Jet verbessert wurde, da die Energieabstände bei 1064 μm größer sind und somit weniger Schwingungsniveaus im Grundzustand angeregt werden. Die Ionisation der Probe in der Ionisationskammer erfolgt durch ein Festkörperlaser-System, einem von einem Nd-YAG-Laser gepulsten MOPO-System (Master Oszillator Power Oszillator), welches Laserlicht vom sichtbaren bis in den UV-Bereich liefert. Der MOPO wird in Kapitel 4.2.3 näher vorgestellt. Für die durchgeführten Zwei-Farben-Experimente wurde zunächst ein weiteres MOPO-System eingesetzt, welches später wegen der besseren Ortsfestigkeit und Leistungsstabilität durch einen Farbstofflaser ersetzt wurde. Zur Datenaufnahme am Detektor, sowie zur Steuerung der Laser dient das Programm Callisto, welches in der Arbeitsgruppe Grotemeyer von F. Gunzer [40] entwickelt wurde. Im Folgenden sollen einige wichtige Komponenten des Versuchsaufbaus näher vorgestellt werden. Einen schematischen Überblick über den ursprünglichen Aufbau gibt die Abbildung 4.1.

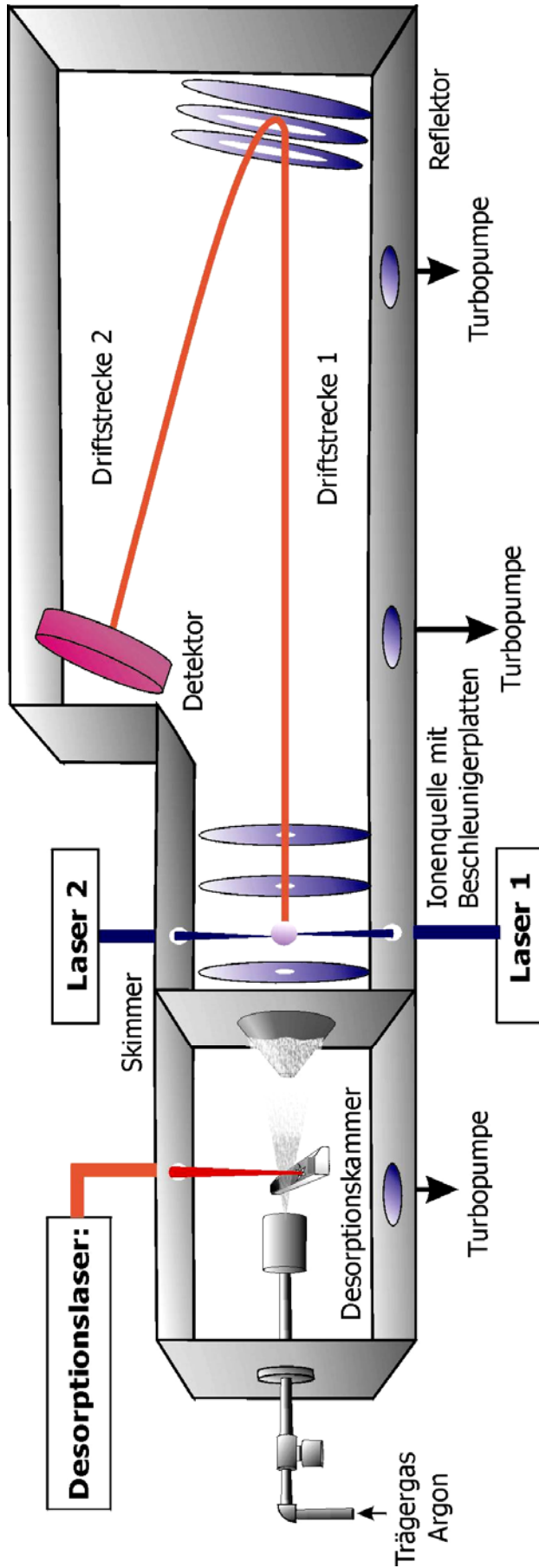


Abbildung 4.1: Aufbau des Bruker-Franzen-ReTOF-1 Massenspektrometers.

Die in der Desorptionskammer durch einen IR-Laser desorbierte Probe wird durch den Ultraschallstrahl abgekühlt und gelangt durch einen Skimmer in die Ionisationsquelle. Die positiv geladene Repellerplatte hinter dem Skimmer verhindert, dass bereits ionisierte Moleküle die Ionenquelle erreichen. Die neutralen Moleküle werden in der Ionenquelle mittels UV-REMPI ionisiert. Der an den Platten angelegte Abzugspuls beschleunigt die erzeugten Ionen über die Driftstrecke 1 in Richtung Reflektor. Der Reflektor ist leicht gekippt angeordnet und spiegelt die Ionen über die Driftstrecke 2 zum Detektor. Die Verkippung des Reflektors bewirkt eine veränderte Flugbahn der reflektierten Ionen, so dass sie den Detektor erreichen können. Der Reflektor sorgt für eine Energiefokussierung der Ionen. Am Detektor werden die Signale aufgrund ihrer unterschiedlichen Flugzeiten nach ihrem m/z -Verhältnis aufgetrennt.

4.1.1 Desorption von Proben aus fester Phase

Feste Proben werden mit Polyethylen, welches als Kleber fungiert, etwas Graphit und bei Bedarf mit einer Matrix vermengt, fein gemahlen und mit einer Presse bei 10 bar Druck in Form einer dünnen Pille gepresst. Diese wird in dünne Streifen geschnitten und auf den länglichen Probenträger aus Metall geklebt. Auf dem Probenträger an der Spitze einer Schubstange wird die Probe über eine Schleuse in die Desorptionskammer eingeführt und kurz vor der Ventildüse positioniert. Der schematische Aufbau der Desorptionskammer ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

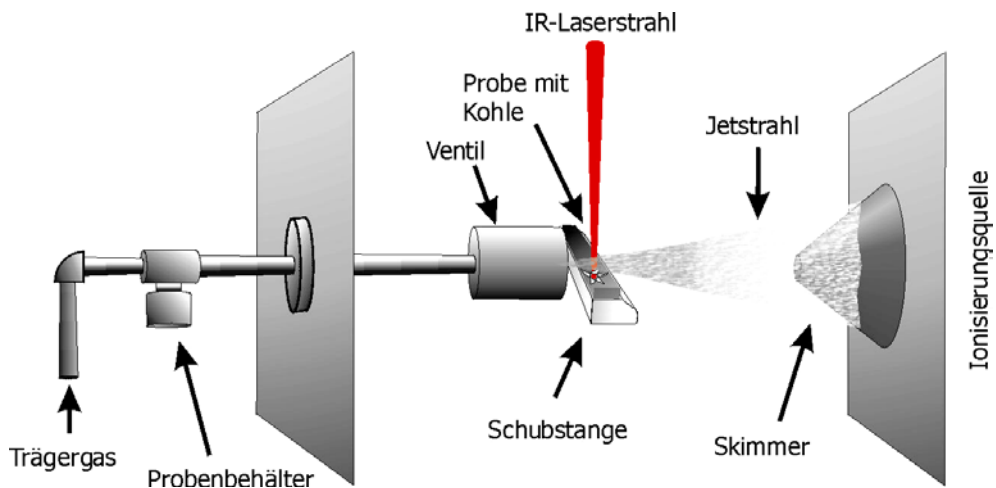


Abbildung 4.2 Die Desorptionsquelle: Die Probe wird mit Kohle vermischt auf den Probenträger aufgetragen.

Die Probe, die sich ca. 2 mm unterhalb und 2 mm vor der Ventildüse befindet, wird mit einem CO₂-Laser beschossen. Die mit Graphit vermengte Probenmischung ist resonant für die IR-Strahlung des CO₂-Lasers, durch welche sie schlagartig auf Temperaturen von einigen Millionen Kelvin aufgeheizt wird. Bei diesen hohen Heizraten wird die Probe so schnell in die Gasphase überführt, dass sie nicht fragmentiert. Um sicherzustellen, dass der Desorptionslaser während der Messung immer eine unverbrauchte Stelle der Probe trifft, wird die Probe auf der Schubstange mit Hilfe eines Schrittmotors langsam weitergefahren. Dies ermöglicht Messzeiten von ca. 15 Minuten mit einem Probenstreifen. Die so unzerstört in die Gasphase gebrachten Moleküle, expandieren nach oben weg vom Probenträger in das Gerät hinein. Sie werden von dem aus der Ventildüse austretenden Jetstrahl (Ultraschallgasstrahl) in Richtung Skimmer umge-

lenkt. Bei dem Jetventil handelt es sich um ein Produkt der Firma General Valve. Es wird gepulst angesteuert. Dabei wird der Trigger für das Ventil so geschaltet, dass das Ventil kurz vor dem CO₂-Laserpuls geöffnet wird. Die Öffnungszeiten des Ventils können dabei variiert werden. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden Ventilöffnungszeiten zwischen 120 μ s bis 220 μ s eingestellt. Kleinere Ventilöffnungszeiten bewirken einen besseren Kühleffekt, wohingegen bei längeren Ventilöffnungen mehr Trägergas in das Gerät strömt, wodurch der Druck um bis zu zwei Größenordnungen ansteigt. Damit wird der Druckunterschied zwischen Ventil und Desorptionskammer geringer. Es sind mehr Stoßpartner vorhanden, so dass sich die Atome und Moleküle durch ungerichtete Stöße untereinander in ihren Schwingungs- und Rotationszuständen anregen können. Bei kleineren Ventilöffnungszeiten sind weniger Stoßpartner im Jetstrahl vorhanden, so dass die Kühlung effektiver wird. Die Argonatome des kalten Jetstrahls kühlen die Probenmoleküle durch ständige Stöße in Ausbreitungsrichtung in ihren Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgraden ab, indem sie die ungerichtete Bewegung der Probenmoleküle in reine Translationsbewegung in Richtung Skimmer umwandeln. Der mittlere Bereich des Jetstrahls wird so optimal gekühlt. Um die Expansion des Gasstrahls nicht durch auftretende Wirbel hinter dem Probenträger zu stören und so die Kühlung zu verschlechtern, ist der Probenträger an der hinteren oberen Kante schräg abgesägt. Die weniger gut gekühlten Bereiche des Jetstrahls werden durch den Skimmer, welcher die Desorptionskammer von der Ionisationsquelle trennt, abgeschält. Lediglich der optimal gekühlte mittlere Bereich des Jetstrahls gelangt durch die 0,5 mm große Öffnung des Skimmers in die Ionisationsquelle. Der Abstand zwischen Ventildüse und Skimmer ist wichtig für eine optimale Kühlung. Im Rahmen der Messungen betrug der Skimmerabstand zum Ventil ca. 8 cm. An dem Skimmer ist eine positive Ladung angelegt, um eventuell im Jetstrahl vorhandene positiv geladene Ionen durch Coulombabstoßung herauszufiltern. Diese Ionen können während der Desorption durch zu hohe Leistung des IR-Lasers oder später durch Reaktionen der Moleküle untereinander (besonders beim Einsatz von Matrizes) entstehen. Erreichen bereits ionisierte Moleküle die Ionisationskammer, so können sie die Messung verfälschen. Deswegen ist es wichtig, mit Hilfe einer Repellerplatte dafür zu sorgen, dass nur neutrale Moleküle von der Desorptionskammer in die Ionisationsquelle gelangen. Die in die Ionisationsquelle getragenen gekühlten, neutralen und unzerstörten Probenmoleküle können hier ionisiert und anschließend untersucht werden.

4.1.2 Ionisationskammer mit Beschleunigungseinheit

In der Ionisationskammer werden die desorbierten neutralen Moleküle mit Hilfe eines Lasers im UV-Bereich (Kapitel 4.2) ionisiert. Anschließend werden die erzeugten Ionen mit Hilfe einer zweistufigen Beschleunigungseinheit in Richtung der ersten Driftstrecke im Flugrohr beschleunigt. Hierfür wird mit Hilfe von Metallplatten, an denen eine Potentialdifferenz angelegt wird, ein elektrisches Feld aufgebaut. Das elektrische Feld übt aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung eine Kraft auf die positiv geladenen Ionen aus, wodurch diese in Richtung der Feldlinien zu den negativ geladenen Platten hin beschleunigt werden. Diese negativ geladenen Platten verfügen in der Mitte über eine Bohrung, so dass die Moleküle durch diese in den nächsten Beschleunigungsbereich bzw. in die Driftstrecke gelangen können. An der sogenannten Repellerplatte, welche sich zwischen der ersten Beschleunigungsplatte und dem Skimmer befindet, ist eine positive Ladung von ca. 600 V angelegt. Das verhindert, dass die Ionen in Richtung Skimmer fliegen. Die Spannungen an den Beschleunigungsplatten können variiert werden, um die auftretende Unschärfe aufgrund der örtlichen Ausdehnung der Moleküle während der Ionisation zu kompensieren. Im Rahmen der Experimente wurde eine optimale Auflösung der Massensignale erreicht, wenn an der ersten Beschleunigungsplatte eine Spannung von 400 V und an der zweiten Platte eine Spannung von -830 V anliegt. Größere Moleküle haben bei höheren Spannungen eine bessere Auflösung, bei kleineren Molekülen hingegen kann mit kleineren Spannungsdifferenzen eine bessere Auflösung erreicht werden. Auf die zweite Beschleunigungsstufe folgt eine elektronische Linse. Diese verhindert eine Divergenz des Ionenstrahls im Flugrohr und sorgt somit für eine Bündelung des Strahls, damit möglichst viele Ionen den Detektor erreichen. Das garantiert eine hohe Nachweisempfindlichkeit der ionisierten Moleküle. Für die elektronische Linse liefert eine Spannung von -600 V eine optimale Signalintensität, unabhängig von der Größe der untersuchten Moleküle und unabhängig von den Spannungen der Beschleunigungsplatten und des Reflektors.

4.1.3 Flugrohr mit Reflektor und Detektor

Die beschleunigten Ionen gelangen über die 125 cm lange erste Driftstrecke im Flugrohr, zum Reflektor, welcher leicht gekippt zum Flugrohr angebracht ist. Von diesem werden sie in Richtung Detektor reflektiert und durchlaufen dabei eine zweite Driftstrecke mit einer Länge von 85 cm. Es ergeben sich Gesamtflugzeiten im Flugrohr und Reflektor zwischen 20 μs für kleine Massen von ca. 25 Da bis hin zu 300 μs für größere Moleküle von ca. 2000 Da.

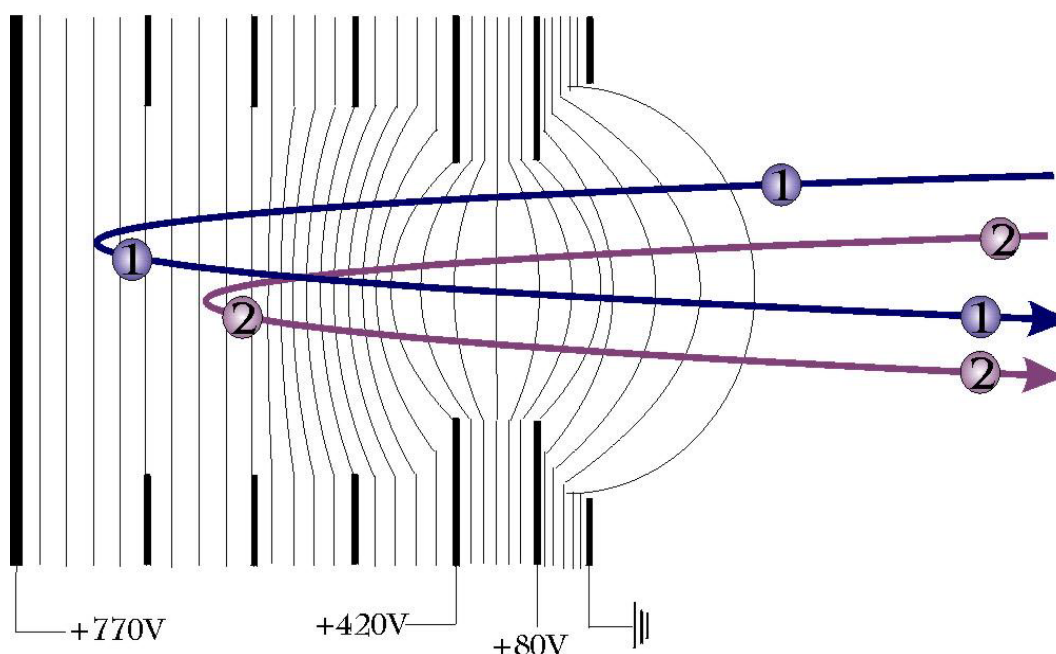


Abbildung 4.3. Der im Bruker-Franzen-ReTOF-1 eingesetzte Reflektor. Die intensiveren Linien symbolisieren die Reflektorplatten, die dünnen Linien den Verlauf der Feldlinien. Blau dargestellte Ionen (1) besitzen höhere kinetische Energie als die violett dargestellten Ionen (2) mit gleichem m/z -Verhältnis. Nach dem Reflektor haben die Ionen (2) die schnellen Ionen (1) eingeholt.

Der in dem Bruker-ReTOF-MS eingesetzte Reflektor ist in dritter Ordnung auskorrigiert. Sein schematischer Aufbau ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Dabei sind der besseren Übersicht wegen lediglich 7 von insgesamt 32 Reflektorplatten dargestellt. Die hohe Anzahl von Platten sorgt für ein homogenes elektrisches Feld und somit eine gute

Bündelung und gleichmäßige Reflektion der Ionen. Dadurch wird die Auflösung des Reflektors erhöht.

Die erste Stufe mit einer Spannung von +80 Volt und die zweite Stufe mit +420 Volt wirken als Bremsfelder, um die Ionen stufenweise zu verlangsamen. Die dritte Stufe mit einer Spannung von bis zu +770 Volt bremst die Ionen schließlich bis zum Stillstand, bevor sie dann in entgegengesetzte Richtung beschleunigt werden. Ionen gleicher Masse, aber unterschiedlicher Anfangsgeschwindigkeit und der Energieunschärfe aus der turn-around-time fliegen aufgrund ihrer unterschiedlichen kinetischen Energien verschieden tief in den Reflektor hinein. Ionen mit höherer kinetischer Energie (1) durchfliegen somit eine längere Strecke im Reflektor als langsamere Ionen (2). Die erste und zweite Stufe wirken für das reflektierte Ion nun als Nachbeschleunigungsstufen. Nach dem Reflektor existiert ein Punkt, an dem beide Ionen gleichzeitig ankommen. Positioniert man den Detektor in diesen Fokuspunkt, so erreicht man die höchste Auflösung.

Im ReTOF-MS wird zur Ionendetektion ein MSP-Detektor (Multi Sphere Plate) eingesetzt. MSP- und MCP- (Multi Channel Plate) Detektoren funktionieren analog zu PM (Photomultipliern) und SEV (Sekundär-Elektronen-Vervielfacher), haben allerdings aufgrund der größeren Flächenabdeckung eine viel höhere Nachweisempfindlichkeit als diese. Sie sind jedoch ungleich schwerer zu realisieren und deswegen teurer in der Anschaffung. Bei dem MCP-Detektor sind statt der einzelnen Dynoden, wie sie in SEV eingesetzt werden, mehrere Vielkanalschichten hintereinander geschaltet, welche wie viele nebeneinander angeordnete Dynoden wirken und somit eine größere Fläche abdecken.

Ein MSP-Detektor funktioniert analog zu einem MCP-Detektor, wobei hier statt der Vielkanalplatten mehrere sphärische Glasschichten hintereinander angebracht sind. Auf diese Glasschichten ist auf einer Seite eine Kathodenschicht aufgebracht. Auf der ersten Schicht werden durch den Stoß eines Ions Elektronen ausgeschlagen. Die Verstärkung des detektierten Ionensignals erfolgt durch eine Potentialdifferenz zwischen den einzelnen Schichten, die für eine Beschleunigung der aus der Kathodenschicht austretenden Elektronen sorgt. Die Elektronen gewinnen zusätzliche kinetische Energie und können aus der nächsten Schicht wiederum mehrere Sekundärelektronen herauslösen. Die sphärische Form der Glasschichten erhöht die Fläche der einzelnen Kathodenschichten. Auf diese Weise wird eine Lawine von Elektronen ausgelöst. Die auf der letzten Elektrode auftreffenden Elektronen sind als Strom messbar und liefern somit ein verstärktes

Signal für jedes auf den Detektor auftreffende Ion. Der in diesem Versuchsaufbau eingesetzte MSP-Detektor der Firma Leybold Heraeus wird mit einer Gesamtspannung von -2,9 kV betrieben.

4.1.4 Die Signalverarbeitung

Die Signale des Detektors werden über einen Vorverstärker in das Oszilloskop vom Typ LSA 1000 der Firma Le Croy Signal Systems eingespeist. Das Oszilloskop wird auf dem Laserpuls des Ionisationslasers getriggert. Das Oszilloskop ist über eine 10/100-Base-T-Ethernet-Schnittstelle mit einem PC verbunden. Mit Hilfe der Software Callisto, welche von F. Gunzer im Rahmen seiner Promotion [40] in der Arbeitsgruppe Grottemeyer entwickelt wurde, können die Daten des Oszilloskops ausgelesen und weiterverarbeitet werden. Dabei bietet diese Software auch die Möglichkeit, während der Messung verschiedene mathematische Funktionen auf die Daten anzuwenden. Es ist z.B. möglich, während der Messung über mehrere Massenspektren zu mitteln, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern. Zudem erlaubt es die Software, mehrere Massenbereiche zu definieren und die Signalintensität dieser Bereiche abhängig von der Wellenlänge des Ionisationslasers aufzuzeichnen. Hierzu wird der Ionisationslaser von der Software Callisto über eine GPIB-Schnittstelle angesteuert und in seiner Wellenlänge variiert. Dabei wird zusätzlich zu der Signalintensität der vordefinierten Massenbereiche und der Wellenlänge des Lasers auch die Laserintensität aufgezeichnet. Damit können etwaige Schwankungen während eines Scans in der Laserleistung, die erheblichen Einfluss auf die Signalintensität haben können, im Nachhinein ermittelt werden. Damit kann nachträglich eine genauere Auswertung der aufgenommenen Spektren durchgeführt werden.

Die zeitliche Abstimmung der einzelnen Laser und des Jetventils erfolgt über eine Delayeinheit mit mehreren einzelnen Delayboxen, welche in einem Bereich von 0 μs bis 199,9 μs eingestellt werden können. Die eingestellten Verzögerungszeiten werden intern mit Faktor zwei multipliziert, so dass die Anzeige lediglich bis 999 μs anzeigt. Im Folgenden werden häufig nur die angezeigten Verzögerungswerte notiert. Jede Delaybox besitzt einen Triggereingang, welcher auf die fallende Flanke eines TTL-Signals triggert und zwei Ausgänge, von denen einer ein TTL-Signal mit +5 V und der andere ein TTL-Signal mit +15 V liefert. Als Triggerquelle wird das Ausgangssignal der

Pockelszelle des Ionisationslasers verwendet. Das im Rahmen der Messungen eingesetzte MOPO-System (Kapitel 4.2.3) wird mit 20 Hz betrieben. Das Triggersignal des MOPO's wird über einen Frequenzhalbierer auf 10 Hz getaktet, bevor es in die erste Delaybox eingespeist wird. Das Triggersignal wird unverzögert über den ersten Ausgang der Delaybox zum Oszilloskop und über den zweiten Ausgang zur zweiten Delaybox weitergeleitet. In der zweiten Delaybox kann zusätzlich zu der Verzögerung im μs -Bereich eine Verzögerung im ms-Bereich addiert werden. Hier wird eine Verzögerung von 49 ms plus 650 μs eingestellt, was einer tatsächlichen Verzögerung von 99,3 ms entspricht. Nach dieser Verzögerung wird das Jetventil getriggert. Da das Signal der Triggerquelle mit 10 Hz getaktet ist, vergehen zwischen zwei Triggertakten genau 100 ms. Das Jetventil öffnet also kurz vor dem nächsten Laserschuss. Mit der dritten Delaybox kann, wenn eingesetzt, der Desorptionslaser getriggert werden. Dieser wird ca. 300 μs relativ auf das Jetventil verzögert und schießt somit ca. 99,6 ms nach dem Triggerschuss des Laser und nur 0,4 ms vor dem nächsten Schuss des Ionisationslasers. Somit kann die gasförmige Probe, welche durch den Jetstrahl in die Ionisationskammer getragen wird, hier von dem folgenden Schuss des Ionisationslasers getroffen und ionisiert werden. Möchte man ein Zwei-Farben-Experiment durchführen, so ist es nötig, einen zweiten Laser für den Ionisationsprozess einzusetzen. Dabei muss der zweite Laser zeitgleich mit dem ersten Laser getriggert werden. Für die Triggerung des zweiten Lasers bei Zwei-Farben-Experimenten wurde eine Delayeinheit vom Typ Four Channel Digital Delay Generator; Modell: DG535 der Firma Stanford Scientific Instruments GmbH eingesetzt, mit der sowohl die Blitzlampen als auch die Pockelzelle des Lasers getriggert werden können. Der Stanford ermöglicht es, Verzögerungen bis in den ns-Bereich einzustellen. Die Schwankungen der beiden Laserpulse zueinander liegen im Bereich von etwa 10 ns.

Einen Überblick über die Triggerungszeiten bei den verschiedenen experimentellen Anordnungen mit den exakten Einstellungen finden sich im Anhang I bis III.

4.2 Die eingesetzten Laser

Der Einsatz von Lasern hat in den letzten Jahren große Fortschritte in der Spektroskopie ermöglicht. Besonders die MALDI- und die REMPI-Methode wären ohne den Einsatz von Lasern nicht möglich. Bei der REMPI-Methode erlaubt der Einsatz von frequenzvariablen Lasern, die Massenspektrometrie zu der Massenspektrometrie zu erweitern, die zusätzlich energetische Informationen über das zu untersuchende Molekül liefert. Auch für die Desorption von Proben haben sich die Laser als vorteilhaft erwiesen. Hierbei kommen Laser im IR-Bereich zum Einsatz.

Im Rahmen der Experimente zu dieser Arbeit wurden verschiedene Laser unterschiedlicher Typen, wie Gaslaser, Farbstofflaser und Festkörperlaser sowohl für die Desorption der untersuchten Moleküle, als auch für ihre anschließende Ionisation eingesetzt. In diesem Abschnitt soll die Funktionsweise der verschiedenen Laserarten und die Spezifikationen der eingesetzten Laser vorgestellt werden.

4.2.1 Grundlagen von Lasern

Die erste Lichtverstärkung gelang erst 1940, 23 Jahre nach den ersten Überlegungen Einsteins zu diesem Thema. Der erste Laser, ein Rubinlaser (Festkörperlaser) wurde erst viel später, im Jahre 1960 von T. H. Maiman vorgestellt.

Die Funktionsweise von Lasern beruht auf dem Prinzip der induzierten Absorption und der darauf folgenden induzierten Emission aus einem langlebigen angeregten Zustand für das Lasermedium. Bei der induzierten Absorption wird das Lasermedium mit einer Pumpquelle auf ein angeregtes Niveau gehoben, dessen Lebensdauer durch die Bedingung:

$$N_i = N_{i0} e^{-tA_i} \quad (4.1)$$

gegeben ist. A_i ist dabei die Übergangswahrscheinlichkeit in den tieferen energetischen Zustand und entspricht der Summe der Einsteinkoeffizienten für spontane Emission bei mehreren Übergangsniveaus.

Lasere bestehen im wesentlichen aus drei Komponenten: einem verstärkenden Medium, einer Pumpquelle für die Anregung und einem Resonator, der die elektromagnetische Welle in Form von Resonatormoden speichert und die Verstärkung ermöglicht.

Um eine ausreichende Besetzungsinversion im angeregten Zustand zu erreichen, benutzt man heute 3-Niveau- oder 4-Niveau-Laser, wobei man bei dem 4-Niveau-Laser erst in ein Pumpniveau anregt, von wo ein schneller, in der Regel strahlungsloser Übergang in ein oberes Laserniveau stattfindet. Aus diesem Laserniveau, geht das Elektron unter Aussendung elektromagnetischer Strahlung (Laserlicht) in das untere Laserniveau über, von dem aus es durch einen weiteren schnellen Übergang auf den Grundzustand abfallen kann. Da man über mehrere Zustände geht, dauert es länger, bis sich der Zyklus schließt und die Elektronen wieder im Grundzustand ankommen. Das obere Laserniveau besitzt hierbei eine längere Lebensdauer, als das untere, so dass man zwischen den beiden Laserniveaus eine stabile Besetzungsinversion hat, wodurch der Laser stabiler wird.

Die wichtigsten Vorteile von Lasern, für die Spektroskopie sind: Hohe Leistungsdichte, hohe spektrale Auflösung, kurze Pulsdauern, geringe Strahldivergenz und die Durchstimbarkeit (Lasertypabhängig).

4.2.2 Die Desorptionslaser

CO₂-Laser

Der CO₂-Laser gehört zu der Gruppe der Gaslaser und verwendet in der Regel ein Gasmisch aus CO₂, CO, N₂ und He. Die Stickstoffmoleküle werden durch Elektronenstöße angeregt und übertragen diese Anregung auf die Schwingungsniveaus des CO₂-Moleküls. Das Spektrum eines CO₂-Lasers ist immer diskret und liegt im oberen Infrarot-Bereich. CO₂-Laser zeichnen sich durch ihren optimalen Wirkungsgrad aus ($\eta \leq 30\%$).

Der verwendete CO₂-Laser der Firma alltec; Modell AL854 besitzt eine Wellenlänge von 10600 nm und verwendet ein Gasmisch aus: CO₂^{4,5} mit 4 Vol.%, CO^{1,8} mit 8 Vol.% und He^{4,6} als Rest. Bei diesem Laser wird kein Stickstoff eingesetzt, um kürzere Laserpulse zu erreichen.

Nd-YAG-Laser

Nd-YAG-Laser gehören zur Gruppe der Festkörperlaser. Festkörperlaser sind 4-Niveau-Laser, bei denen das Absorptionsverhalten kristalliner- und glasförmiger Festkörper

durch geeignete Dotierung mit atomaren oder molekularen Ionen variiert wird. Festkörperlaser haben in der Regel ein breites Absorptionsprofil, wodurch sie auch als durchstimmbare Laser eingesetzt werden können. Der Laserübergang bei Nd-YAG-Lasern geschieht zwischen zwei elektronischen Zuständen des Nd-Ions, welches in einer Matrix aus Yttrium-Aluminium-Granat (YAG) eingebettet ist. Die atomaren Übergänge sind hierbei sehr schmal, so dass Nd-YAG-Laser zumeist als festfrequente Laser eingesetzt werden.

Für die Desorption fester Proben wurde ein Nd-YAG-Laser der Firma Spectra Physics Lasers, Modell 150-10 verwendet. Die Blitzlampenspannung wurde bei der Desorption zwischen 6,5 und 7,5 kV variiert. Die Spannung durfte nicht zu hoch eingestellt werden, weil sonst aufgrund der zu hohen Photonendichte eine Multi-Photonen-Ionisierung der desorbierten Probe selbst bei der Wellenlänge von 1064 nm möglich ist.

Die Nd-YAG-Laser wurden auch als Pump Laser für die Ionisationslaser eingesetzt. Hierbei kann die Wellenlänge der 1. Fundamentalen des Nd-Yag-Lasers bei 1064 nm mit Hilfe eines Frequenzverdopplerkristalls (FDO) auf 532 nm halbiert werden. Mischt man diese Wellenlänge mit der 1. Fundamentalen mit Hilfe eines Frequenzmischkristalls, so erhält Laserlicht der Wellenlänge 355 nm, welche als Pumpwellenlänge für andere Laser eingesetzt werden kann. Die maximale Ausgangsleistung der Nd-YAG-Laser bei der Wellenlänge 355 nm liegt ungefähr bei 120 mJ. Farbstofflaser können auch, abhängig von dem eingesetzten Farbstoff und dem verwendeten Lösungsmittel, bei der Wellenlänge 532 nm gepumpt werden. Hierzu lässt man dann die letzte Stufe der Frequenzmischung weg.

4.2.3 Der Farbstofflaser

Im sichtbaren und nahen UV-Bereich sind Farbstofflaser noch immer die bisher dominierenden Vertreter durchstimmbarer Laser. Dabei nutzt man sowohl elektronische als auch vibratorische Zustände in dem Medium aus, um 4-Niveau-Laser zu erreichen. Einen Überblick über die Vorgänge bei der Anregung gibt die Abbildung 4.4

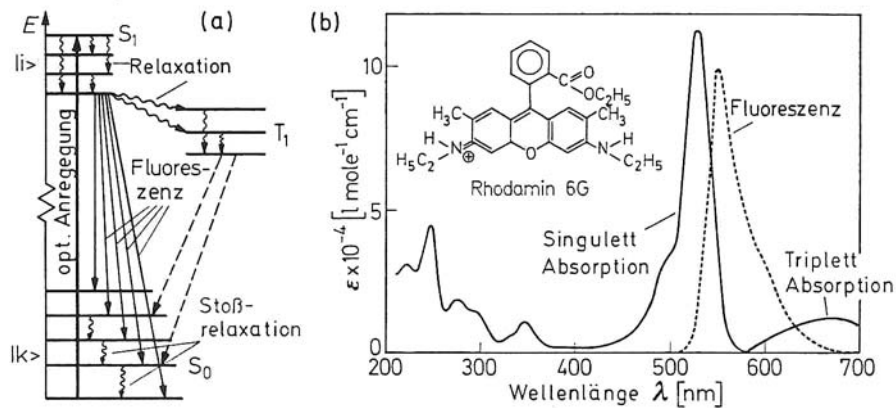


Abbildung 4.4: (a): Termschema eines Farbstofflasers und (b): Struktur, Absorptions- und Emissionsspektrum von Rhodamin 6G in Ethanol gelöst (aus [21]).

Unter Verwendung verschiedener Farbstoffe und Frequenzverdopplung kann ein sehr großer Bereich vom IR bis hin zum UV-Bereich abgedeckt werden. Farbstofflaser zeichnen sich zudem durch ihr sehr gutes Strahlprofil und eine konstante Leistung während des Durchstimmens aus.

Der bei Zwei-Farben-Experimenten als zweiter Ionisationslaser verwendete Farbstofflaser der Firma Lambda Physik, Modell: Scanmate 2C wurde mit dem Nd-YAG-Laser Surlite II, Modell SLII-10 der Firma Continuum bei den Wellenlängen 532 und 355 nm gepumpt. Als Farbstoffe wurde in der Regel das in Abbildung 4.4 gezeigte Rhodamin 6G verwendet, welches bei Frequenzverdopplung durch einen FDO-Kristall den Wellenlängenbereich von 275 bis auf über 290 nm abdeckt. Bei Bedarf wurden Coumarine für kürzere Wellenlängenbereiche verwendet. Der mit 10 Hz gepulste Laser besitzt Pulslängen von ca. 5 bis 10 ns und eine vom verwendeten Farbstoff abhängige Leistung im Bereich von 0,2 bis 1,5 mJ.

4.2.4 Der MOPO

Bei dem als Ionisationslaser eingesetzten MOPO-System (Master Oszillator Power Oszillator) handelt es sich um ein Festkörperlasersystem der Firma Spectra Physics, Modell, MOPO-730, welches einen Bereich von Infrarot bis hin zum UV abdeckt. Es arbeitet nach dem Prinzip eines OPO-Systems (Optisch Parametrischer Oszillator).

Im OPO entsteht die Strahlung durch die nichtlineare Wechselwirkung von drei elektromagnetischen Wellen in einem optisch nichtlinearen Kristall der eingestrahnten Pump-

welle, und der im Kristall erzeugten Idler- und Signalwelle. In dem Kristall werden die Pumpphotonen $\hbar\omega_p$ inelastisch an den Molekülen des Kristalls gestreut, wodurch zwei neue Photonen $\hbar\omega_i$ und $\hbar\omega_s$ entstehen. Wegen der Impuls- und Energieerhaltung gilt:

$$\omega_p = \omega_i + \omega_s . \quad (4.2)$$

$$\mathbf{k}_p = \mathbf{k}_i + \mathbf{k}_s . \quad (4.3)$$

Dabei bezeichnet man ω_i als Signalphoton und ω_s als Idlerphoton, \mathbf{k} ist der zugehörige Richtungsvektor. Das Signalphoton liefert die gewünschten Frequenzen im sichtbaren Bereich. Die Idlerphotonen, deren Frequenz im infraroten Bereich liegt, entstehen aufgrund der Energie- und Impulserhaltung. Es sind für ω_i und ω_s unendlich viele Kombinationen möglich, die die Gleichung (4.2) erfüllen. Legt man bei vorgegebenen optischen Konstanten des Kristalls eine Richtung für \mathbf{k}_p der eingestrahlt Photonen mit Hilfe des Einfallswinkels fest, so sind nur noch jeweils eine Kombination für (ω_i, \mathbf{k}_i) und (ω_s, \mathbf{k}_s) , für die die Phasenanpassungsbedingung (4.3) erfüllt ist. Für dieses Photonenpaar ω_i und ω_s kann im Resonator eine Verstärkung stattfinden, so dass sich die erzeugten Signal- und Idlerwellen durch Summen- und Differenzfrequenz-Erzeugung zu makroskopischen Wellen aufsummieren können. Für alle anderen Kombinationen ist die Bedingung (4.3) nicht erfüllt, so dass die mikroskopischen Anteile der Frequenzen keine Aufsummierung erfahren und lediglich als Untergrundfluoreszenz auftauchen. Der größte Wirkungsgrad wird bei der kollinearen Phasenanpassung erreicht, weil dann alle Wellenvektoren \mathbf{k}_p , \mathbf{k}_i und \mathbf{k}_s parallel verlaufen und somit das Überlappungsgebiet maximal wird. Kollineare Anpassung kann erreicht werden, indem die Pumpwelle als außerordentliche Welle unter einem geeigneten Winkel α gegen die optische Achse des Kristalls eingestrahlt wird.

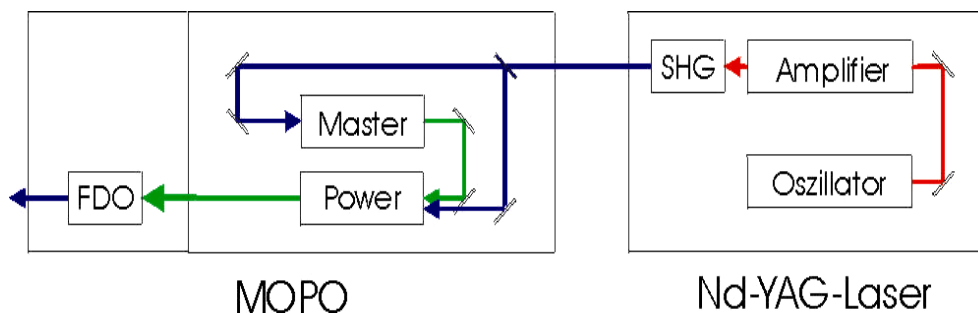


Abbildung 4.5: Schematischer Aufbau des MOPO-Systems mit dem Nd-YAG-Laser als Pumplaser.

Das im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte MOPO-System besteht aus drei Stufen. Einem Master Oszillator für die Selektion der schmalbandigen Laserwellenlänge im sichtbaren Bereich, dem Power Oszillator, der das schmalbandige Signal des Master Oszillators verstärkt. Aus dem verstärkten Lasersignal im sichtbaren Bereich kann schließlich in der dritten Stufe, mit einem Frequenzverdoppler Kristall (FDO) ein Laserstrahl im UV-Bereich erzeugt werden. Das MOPO-System wird mit einem Nd-YAG-Laser (Modell Quanta Ray PRO-230-30) bei der Wellenlänge 355 nm mit einer Pumpleistung von ca. 125 mJ gepumpt.

Der Resonator für den Master Oszillator besteht aus einem High-Reflektor, der für alle Wellenlängenbereiche reflektierend ist, und einem hochauflösenden Gitter mit gegenüberliegendem Spiegel in Littman-Anordnung [21], welches die Interferenzstrahlung der 0-ten Ordnung aus dem Master Oszillator lenkt, wobei die anderen Interferenzordnungen zurück in den Kristall reflektiert werden und die Verstärkung im Resonator aufrechterhalten. Durch das Gitter erreicht der Master Oszillator kurze Pulsdauer und geringe spektrale Linienbreite (Pulsdauer: $dt_s = 3$ bis 4 ns, Linienbreite: $dv_s = 0,2$ cm^{-1}). In Abbildung 4.6 ist der Strahlengang im MOPO in vereinfachter Darstellung gezeigt.

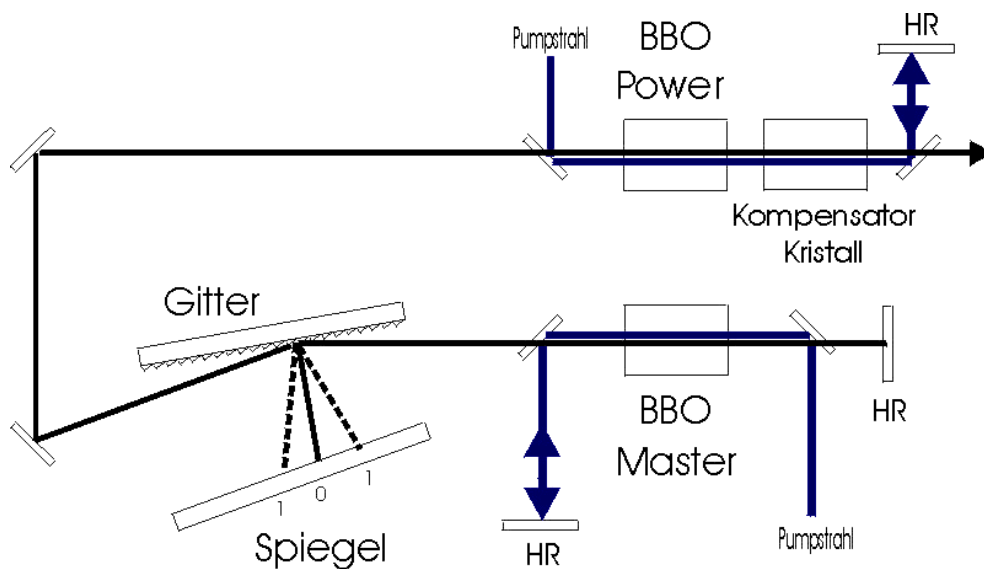


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung vom Strahlengang im MOPO: Der Pumpstrahl ist blau dargestellt.

Das schmalbandige Signal des Masteroszillators wird über mehrere Spiegel als Seed-signal in den Power Oszillator eingekoppelt, welcher ebenfalls aus einem nichtlinearen BBO Kristall besteht. Hier sorgt das Master Signal für eine Anregung der gewünschten Photonenpaare ω_i und ω_s in dem Power Kristall, bevor der Power Kristall ebenfalls mit dem Laserstrahl des Pumpasers gepumpt wird. Weil für die vorab durch das Master-Signal angeregten Photonen ω_i und ω_s der Schwellwert schneller erreicht wird, oszillieren diese Frequenzen bevorzugt und werden durch den Pumpstrahl verstärkt. Der Pumpstrahl wird zuvor über eine optische Delaystrecke verzögert und erreicht den Power Kristall später, als das Master Signal. Bei dieser Verstärkung muss der Power Kristall den gleichen Eintrittswinkel α haben, wie der Master Kristall, damit auch im Power Oszillator die Phasenanpassungsbedingung erfüllt und eine kollineare Phasenanpassung erreicht wird. Den Resonator des Power Oszillators bilden zwei breitbandige Spiegel. Wegen des Seedpulses des Master Oszillators besitzt auch der Power Oszillator ein schmalbandiges Ausgangssignal. Ein zweiter Kristall im Resonator des Power Oszillators sorgt für die Korrektur des Strahlversatzes, welcher durch die Drehung des Power Kristalls auftreten kann.

Das Signal des Power Oszillators wird schließlich in einen Frequenzverdopplerkristall (FDO) eingekoppelt so dass man hinter dem FDO-Kristall Laserlicht im UV-Bereich erhält. Hierbei fällt die Leistung des Power-Strahls von etwa 50 bis 70 mJ auf Werte zwischen 0,5 bis 3 mJ hinter dem FDO-Kristall. Unter 0,5 mJ lässt sich das MOPO-System nicht betreiben, da dann der Laserstrahl ständig einbricht.

Das MOPO-System ist für festfrequente Messungen sehr gut geeignet, weil es fast den gesamten gewünschten Spektralbereich bei der REMPI-Spektroskopie abdeckt. Man spart das Wechseln von Farbstoffen, wenn man einen anderen Wellenlängenbereich braucht. Das spart wertvolle Zeit. Allerdings ist das Durchstimmen des MOPO's über größere Wellenlängenbereiche nicht möglich, weil man bei größeren Änderungen der Wellenlänge mehrere optische Parameter nachregeln muss. Für kleinere Wellenlängenbereiche von 3 bis 4 nm ließ sich der MOPO allerdings durchstimmen. Damit beim Durchstimmen auch die Ortsfestigkeit des Lasersignals erhalten bleibt, hat es sich bewährt, die Parameter für den FDO-Kristall und das Auskoppelprisma hinter dem FDO Kristall unter Betrachtung des Laserstrahls im Fernfeld vorzunehmen. Dazu wurde das Lasersignal mit Hilfe mehrerer Spiegel über eine Strecke von etwas mehr als zehn Meter im Labor auf einen festen Punkt gelenkt und die Parameter für das Auskoppel-

prisma so eingestellt, dass das Signal auf diesem Punkt bleibt. Ein weiteres Problem, welches beim MOPO auftreten kann, ist die Frequenzverschiebung beim Nachjustieren der optischen Parameter, welche durch kleine Änderungen in den Eintrittswinkeln α hervorgerufen werden kann. Diese Verschiebung kann im ungünstigen Fall 0,05 nm betragen, was bei einer spektralen Auflösung des MOPO's von 0.0055 nm fast dem Zehnfachen des Auflösungsvermögens entspricht. Diese Verschiebung muss bei hochaufgelösten Messungen berücksichtigt werden. Sie kann mit Hilfe einer Referenzmessung, wie z.B. dem 6_0^1 -Übergang des Benzols schnell ermittelt werden.

Kapitel 5 Erste Messungen und Erweiterungen am Gerät

Mit dem in Kapitel 4.1 beschriebenen Versuchsaufbau wurden massenspektrometrische Untersuchungen einiger Proben durchgeführt. Dabei wurden bekannte Substanzen gemessen, um das Gerät einzustellen, bevor versucht wurde, mit diesem Aufbau Dichlorbenzol und Aminosäuren zu messen, die im Rahmen dieser Arbeit interessierten. Für weitergehende Untersuchungen von schwer desorbierbaren Proben mussten allerdings einige Erweiterungen am Gerät vorgenommen werden, die in den folgenden Abschnitten 5.6 und 5.7 vorgestellt werden, bevor in Kapitel 6 die durchgeführten Messungen erläutert und kritisch diskutiert werden. Zuvor sollen hier einige Messungen vorgestellt werden, die verdeutlichen sollen, warum diese Erweiterungen nötig waren.

5.1 Massenspektren

Es wurden für die Justage, die Optimierung und die Kalibrierung des Gerätes Massenspektren von Benzol aufgenommen. Benzol hat einen hohen Dampfdruck und gelangt bei atmosphärischen Bedingungen in Gasphase.

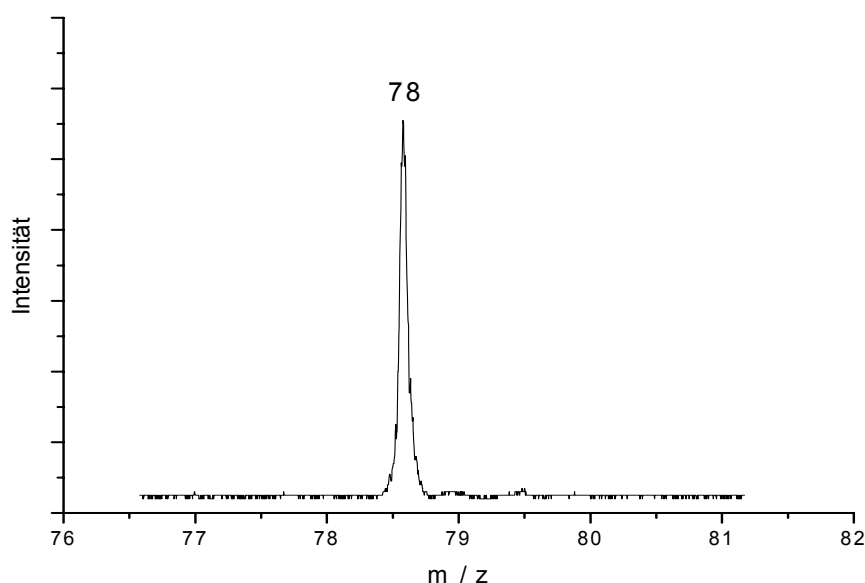


Abbildung 5.1: Massenspektrum von Benzol.

Für die Messungen wurde das Benzol in den externen Probenbehälter gegeben (Siehe Abbildung 4.1) und gelangte mit dem Trägergas in das Gerät. Das Massenspektrum von Benzol, welches bei der resonanten Wellenlänge von 259 nm aufgenommen wurde, ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Benzol hat eine Masse von 78 Da. Weil das Molekül einfach ionisiert wird, sieht man das Massesignal dementsprechend bei dem m/z -Verhältnis von 78.

Anhand des intensiven Benzolsignals konnten am Gerät die Feineinstellungen für Ventilzeiten, Spannungen der Beschleunigerplatten und Linsen, die Reflektorspannungen sowie die einzustellenden Verzögerungen der Triggersignale für die Laser optimiert werden. Die detaillierten Einstellungen der Messparameter können dem Anhang II und III entnommen werden. Das ermöglichte im nächsten Schritt die Messungen weiterer Substanzen.

5.1.1 Nicht resonantes Massenspektrum von Pyrazol

Mit Hilfe der Schubstange und der Laserdesorption (Kapitel 3.3) wurden Proben aus fester Phase untersucht. Dabei können durch das Beimengen einer geeigneten, resonanten Matrix auch Proben untersucht werden, welche nicht mit der Wellenlänge des Ionisationslasers resonant sind. Dabei wird dann mit der REMPI-Methode nicht das Proben-

molekül direkt ionisiert, sondern die Matrix. Durch anschließenden Protonentransfer von der ionisierten Matrix auf das Probenmolekül wird dieses positiv geladen und kann detektiert werden. Weil dabei das Probenmolekül ein zusätzliches Proton erhält, verschiebt sich das Massesignal bei dem m/z -Verhältnis um eine Einheit nach oben. Ein Beispiel hierfür stellt das Pyrazol dar. Von Pyrazol wurde ein UV-VIS-Spektrum mit einem Gittermonochromator in Tcherny-Tuner-Konfiguration aufgenommen, um einen groben Überblick über sein Absorptionsverhalten zu erhalten. Das Spektrometer hat als Lichtquelle eine Deuteriumlampe für den UV-Bereich und eine Xenonlampe für den sichtbaren Bereich. Als Detektor wird ein Photomultiplier eingesetzt, dessen Ausgangssignal über einen PC aufgenommen wird. Es wurde eine Transmissionsmessung von in Methanol gelöstem Pyrazol im Bereich von 190 bis 300 nm aufgenommen. Wie das in Abbildung 5.2 dargestellte Spektrum zeigt, absorbiert Pyrazol das eingestrahelte Licht sehr gut bei Wellenlängen von 205 bis 225 nm. Oberhalb von 230 nm zeigt Pyrazol keine Absorption.

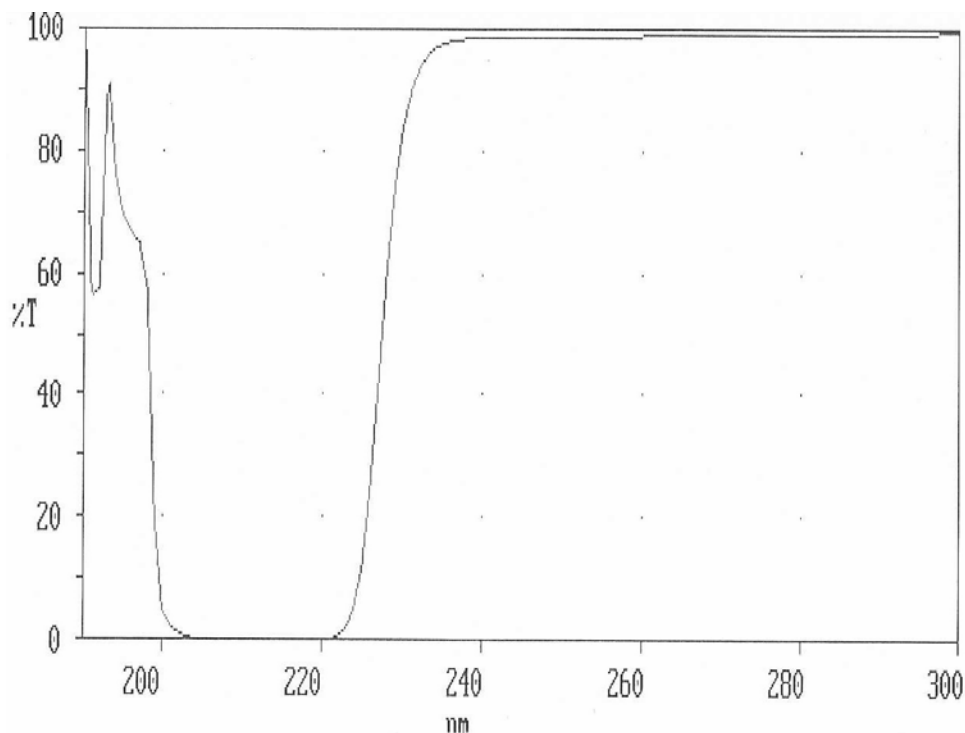


Abbildung 5.2: UV-VIS-Spektrum von Pyrazol. Die Transmission von Pyrazol wurde in Methanol gemessen.

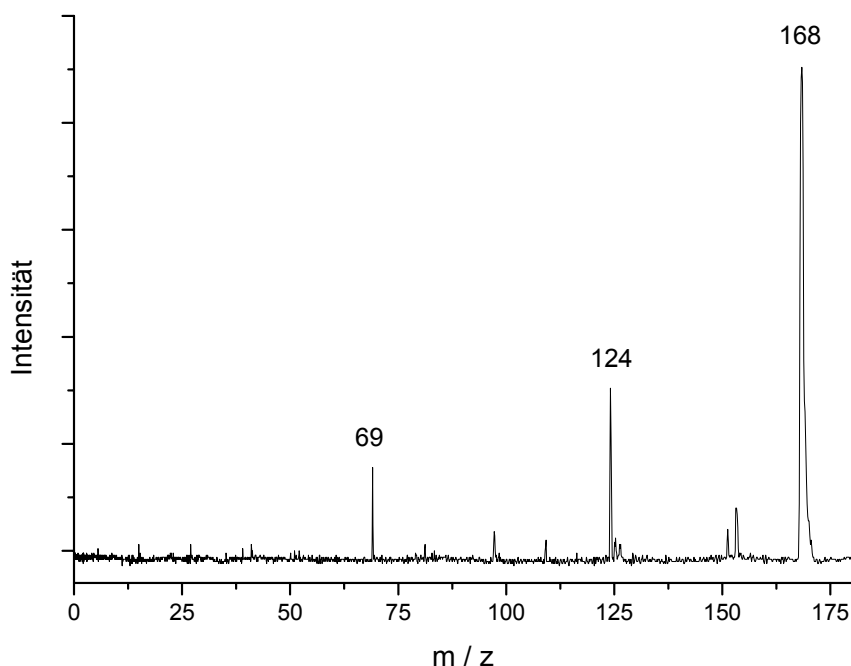


Abbildung 5.3: Massenspektrum von Pyrazol mit Vanillinsäure als Matrix gemessen: Das Signal von Pyrazol ist um eine Masseinheit auf $m/z=69$ verschoben.

Weil der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Laser diese kurzen Wellenlängen nicht erreicht, konnte mit direkter REMPI kein Massenspektrum von Pyrazol aufgenommen werden. Um Pyrazol nachweisen zu können, wurden deswegen mehrere Matrizes bei verschiedenen Ionisationswellenlängen ausprobiert. Das intensivste Massesignal von Pyrazol wurde mit der Matrix Vanillinsäure bei einer Wellenlänge von 257 nm aufgenommen (Abbildung 5.3). Die weiteren Massesignale im Spektrum zeigen das Molekül der Vanillinsäure bei dem m/z -Verhältnis 168 und dessen Fragmente bei kleineren m/z -Verhältnissen.

5.1.2 Fragmentierungs- und Clusteruntersuchungen mit REMPI

Es ist möglich, mit der REMPI-MS sowohl Fragmentierungen von Probenmolekülen, als auch Clusterbildung in der Gasphase zu untersuchen. Das ist bei der Untersuchung von organischen Substanzen von großer Bedeutung. Ein gutes Beispiel für die gleichzeitige Untersuchung der Fragmentierung und der Clusterbildung liefert das in Abbildung 5.4 dargestellte Massenspektrum von $(Ala)_4$ -Tyrosin, welches bei einer von

Tyrosin resonanten Wellenlänge von 281,75 nm aufgenommen wurde. Das Molekül (Ala)₄-Tyrosin hat die Masse 465 Da. Alanin besitzt eine Masse von 89 Da. Nach Abspaltung eines H₂O-Moleküls besitzt das zugehörige Fragment die Masse 71 Da. Tyrosin hat die Masse von 181 Da. Bei der Peptidbindung wird dem Alanin bzw. dem Tyrosin ein H₂O abgespalten, so dass man das zu untersuchende Molekülion von (Ala)₄-Tyrosin bei dem m/z-Verhältnis 465 als intensivstes Signal sieht. Die Masse resultiert aus der Abspaltung von vier H₂O bei der Peptidherstellung aus der Masse 535, die der Summe der Massen der Aminosäuren entspricht. Bei dem m/z-Verhältnis 534 beobachtet man ein intensitätsschwaches Signal, welches dem deprotoniertem (Ala)₄-Tyrosin ohne Wasserabspaltung entspricht. Es ist anzunehmen, dass es sich bei diesem Signal um ein Fragment eines sich bildenden Clusters handelt, weil es nur sporadisch detektiert wird.

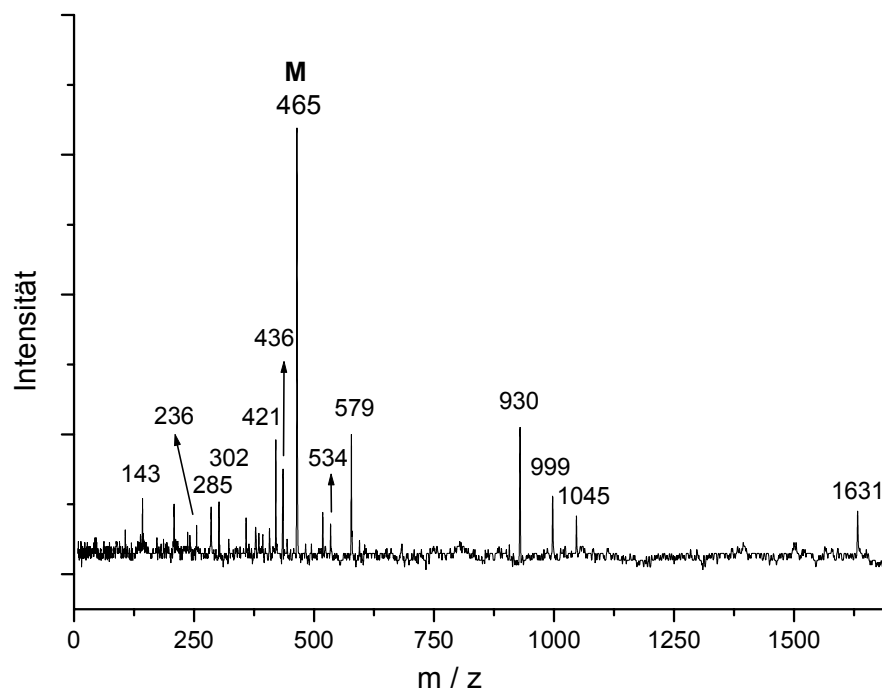


Abbildung 5.4: Massenspektrum von (Ala)₄-Tyr bei der Wellenlänge 281,75 nm: Das Molekülion liegt bei einem m/z = 465. Es sind mehrere Fragmente und Cluster zu sehen. Bei m/z=930 ist das Dimer des untersuchten Moleküls. Das Signal bei m/z = 1631 ist ein Cluster, aus einem Trimer und dem Fragmentmolekül bei m/z = 236.

Das Spektrum zeigt, dass das Molekül in der Gasphase zuerst fragmentieren und anschließend wieder clustern kann. Umgekehrt kann das Molekül auch erst clustern und danach wieder fragmentieren. Somit enthält das Spektrum sowohl Fragmentsignale, als auch Signale von Clustern des Moleküls und der aus den Clustern entstehenden Fragmente.

Zu kleineren m/z -Verhältnissen sieht man mehrere Fragmentsignale von $(\text{Ala})_4$ -Tyrosin. Bei $m/z = 143$ beobachtet man das Fragment von zwei Alanin, denen H_2O fehlt. Bei $m/z = 285$ sind es vier Alanin ohne H_2O . Das Fragment bei $m/z = 236$ setzt sich aus zwei Alanin und einem Tyrosin zusammen, denen jeweils ein H_2O abgespalten wurde. Bei $m/z = 302$ wurde dem Molekül ein dehydratisiertes Tyrosin mit Masse 163 Da abgespalten.

Bei größeren m/z -Verhältnissen beobachtet man bei $m/z = 930$ das Dimer von $(\text{Ala})_4$ -Tyrosin. Bei $m/z = 1631$ sieht man ein Cluster, welches sich aus dem Trimer von $(\text{Ala})_4$ -Tyrosin und dem Fragment bei $m/z = 236$ zusammensetzt. Ebenso setzt sich das Signal bei $m/z = 1045$ aus dem $(\text{Ala})_4$ -Tyrosin mit 465 und dem Signal bei $m/z = 579$ zusammen. Das Clustersignal bei $m/z = 999$ setzt sich aus dem Molekülsignal bei $m/z = 465$ und dem Signal bei $m/z = 534$ zusammen.

Weitere Messungen zum Clusterverhalten von organischen Substanzen wie konkaven Pyridinen wurden in Zusammenarbeit mit T. Liebig durchgeführt. Hier soll im Weiteren nicht näher darauf eingegangen werden. Detailliertes dazu findet sich in [53].

5.2 Erste REMPI-Spektren von leicht flüchtigen Proben am Beispiel von Chlorbenzol

Für leicht desorbierbare Substanzen aus flüssiger Phase waren Messzeiten von mehreren Stunden möglich. Da die in den Probenbehälter gegebene Substanz nur langsam in das Gerät hineingetragen wurde, war der einzige zeitlich begrenzende Faktor der Messungen die Betriebsdauer des Ionisationslasers. Dies ermöglichte es, ein REMPI-Spektrum über den Zwischenzustand S_1 der Probe aufzunehmen.

Chlorbenzol ist eine solche leicht desorbierbare Substanz, die mit dem vorliegenden Aufbau des ReTOF-MS untersucht werden konnte. Zunächst wurde das in Abbildung 5.5 dargestellte Massenspektrum von Chlorbenzol aufgenommen. Das Massesignal von Chlorbenzol ist bei dem m/z -Verhältnis von 112 deutlich zu sehen. Das Signal des

Moleküls mit dem Chlorisotop der Masse 37 ist bei $m/z = 114$ zu erkennen. Die hohe Anzahl der Massesignale zu kleineren m/z hin resultiert daher, dass hier wegen der nicht resonanten Wellenlänge der Laserstrahl des MOPO's mit Hilfe einer Linse der Brennweite von 200 mm auf den Ionisationspunkt fokussiert wurde. Damit wurde die Leistung des MOPO's optimal verstärkt und eine hohe Ionisationseffizienz erreicht.

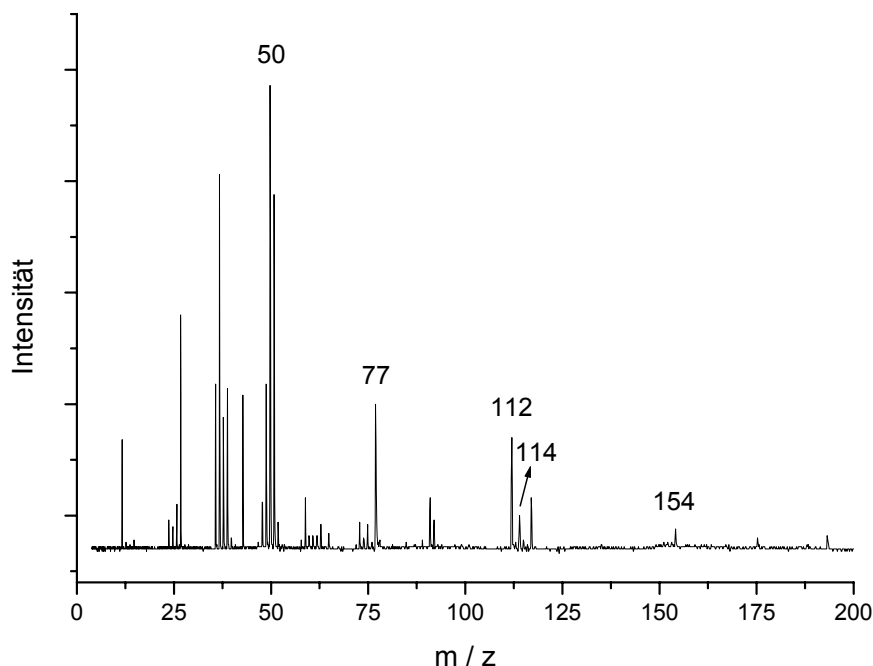


Abbildung 5.5: Massenspektrum von Chlorbenzol: Aufgenommen bei der nicht resonanten Wellenlänge von 266 nm.

Bei solchen höheren Leistungen des Ionisationslasers kommt es allerdings zu Photofragmentierungen, wodurch das Signal des Molekülions kleiner wird, dafür tauchen intensive Fragmentensignale im Spektrum auf. Zu höheren m/z -Verhältnissen sind einige schwache Signale von Clustern zu sehen, welche sich aus den entstehenden Fragmenten bilden. Das Signal bei $m/z = 154$ ist ein Cluster des Fragments bei $m/z = 77$.

Im nächsten Schritt wurde das Zwischenzustandsspektrum von Chlorbenzol aufgenommen, indem das Massesignal bei $m/z = 112$ in einem Bereich von 258 bis 271 nm des MOPO's wellenlängenabhängig aufgenommen wurde. Dazu wurde bei einer Ventilöffnungszeit von 185 μs ein Gasdruck von 2,5 bar für das Trägergas Argon eingestellt. Das in Abbildung 5.6 dargestellte REMPI-Spektrum wurde mit einer Mittelungsrate von 20 Signalen je Wellenlänge aufgenommen, wobei die Wellenlänge des MOPO's jeweils in

0,01 nm Schritten erhöht wurde. Für diesen Scan war eine Scandauer von über drei Stunden nötig. Möchte man über einen solch großen Wellenlängenbereich mit einer noch höheren Mittelungsrate messen, wären noch längere Scanzeiten nötig, leider bleibt der MOPO jedoch nicht über mehrere Stunden stabil. Zudem ist es aufgrund der großen Anzahl optischer Parameter nicht möglich, den MOPO über einen so großen Wellenlängenbereich von über 10 nm auf konstante Leistung zu justieren. Die Leistung schwankt zwischen Werten von weniger als 0,5 mJ bis hin zu 2 mJ pro Laserpuls. Da bei dieser Messung besonderer Wert auf den 0-0-Übergang von Chlorbenzol gelegt wurde, wurde der MOPO in dem Bereich um 270 nm auf optimale Leistung justiert. Das erklärt die hohe Intensität des 0-0-Übergangs verglichen mit den Schwingungsübergängen hin zu kleineren Wellenlängen. Es ist anzunehmen, dass die Schwingungsbanden eigentlich intensiver sind, als sie hier gemessen wurden. Um bei gleichbleibender Laserintensität zu messen, und so den Einfluss der Laserleistung auf das Signal zu minimieren, müssen mehrere Scans über kürzere Wellenlängenbereiche mit höheren Mittelungsraten aufgenommen werden, welche im Anschluss zu einem Gesamtspektrum zusammengefügt werden können. Die Ergebnisse dieser Messungen werden in Kapitel 6.1.1 und 6.1.2 vorgestellt und diskutiert. Zunächst sollen in den nächsten Abschnitten die Messungen von schwer desorbierbaren Proben wie von Dichlorbenzol und einiger Aminosäuren diskutiert und erste REMPI-Spektren der Aminosäuren Phenylalanin und Tryptophan vorgestellt werden.

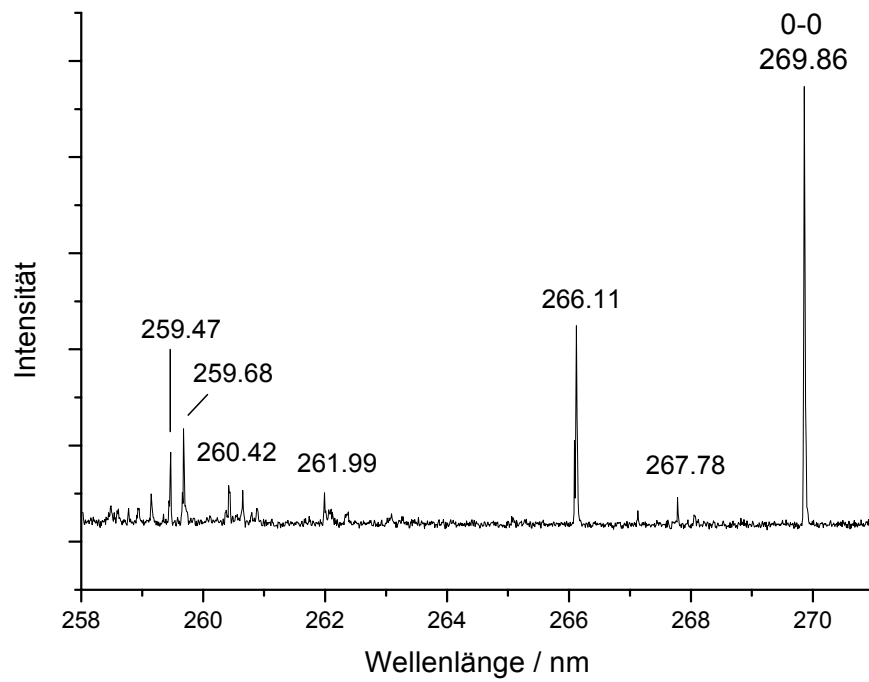


Abbildung 5.6: REMPI-Spektrum von Chlorbenzol: Aufgenommen in dem Bereich von 258 nm bis 271 nm mit einer Mittelungsrate von 20 und einem Wellenlängenvorschub von 0,01 nm. Die Laserleistung betrug im Mittel ca. 1 mJ pro Laserschuss.

5.3 Zwei-Farben-Experimente an Benzol

Mit den in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellten Methoden können befriedigende 1-Farben-REMPI-Experimente durchgeführt werden. Im Rahmen dieser Arbeit interessierten uns allerdings auch 2-Farben-Experimente, um zum einen Übergänge oberhalb der halben Ionisationswellenlänge detektieren zu können, und zum anderen um spektroskopische Erkenntnisse wie die Ionisationsenergie der untersuchten Substanz und die Lebensdauern der angeregten Zustände zu erhalten.

5.3.1 Zwei-Farben-REMPI-Spektrum von Benzol

Zuerst wurden 2-Farben-Experimente an Benzol durchgeführt, um die Einstellungen und die Justage der Optiken zu überprüfen und zu optimieren, da Benzol ein sehr gutes Signal-Rausch-Verhältnis hat. Zudem sind für Benzol genügend Daten aus der Literatur vorhanden, um die eigenen Messungen zu kontrollieren.

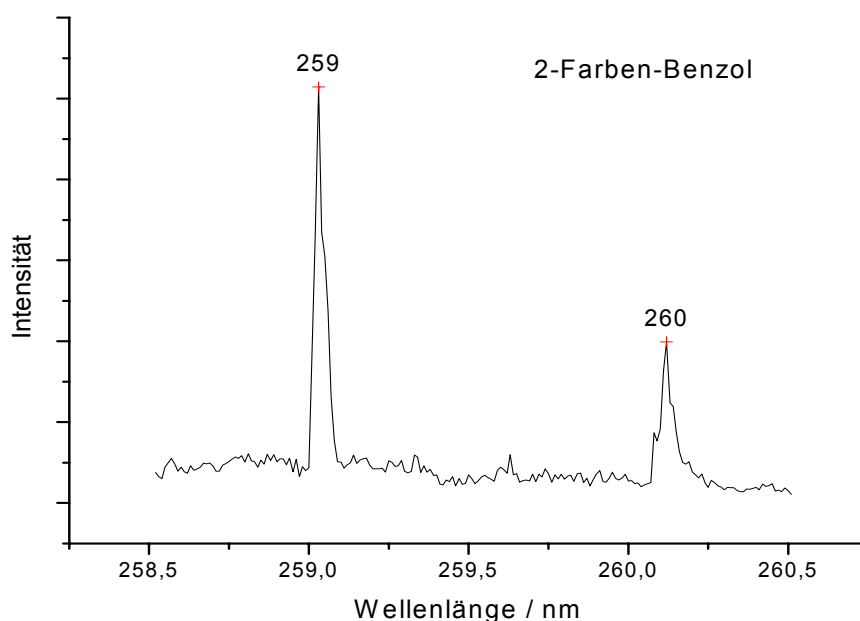


Abbildung 5.7: 2-Farben-REMPI-Spektrum von Benzol: Der Ionisationslaser bleibt fest auf 255 nm.

Zunächst wurde das in Abbildung 5.7 dargestellte Zwischenzustandsspektrum von Benzol aufgenommen. Dazu wurde der Ionisationslaser bei einer genügend kurzen Wellenlänge (255 nm) festfrequent eingestrahlt und der Anregungslaser in seiner Wellenlänge variiert. Beide Laserstrahlen müssen zeitlich und örtlich überlappen. Der zeitliche Überlapp wurde mit Hilfe zweier Photodioden durchgehend kontrolliert. Bei diesen Zwei-Farben-Experimenten an Benzol wurden zwei MOPO's eingesetzt. Die Laserleistung des Anregungslasers wurde so weit reduziert, dass das Ein-Farben-Signal nur noch sporadisch aufblitzt. Der Ionisationslaser konnte bei einer nicht resonanten Wellenlänge mit höherer Leistung eingestrahlt werden. Die zeitliche Verzögerung der beiden MOPO's wurde dabei mit Hilfe einer Delayeinheit vom Typ Four Channel Digital Delay Generator; Modell: DG535 der Firma Stanford Scientific Instruments GmbH gesteuert. Bei den weiteren 2-Farben-Experimenten, sowie der Lebensdauer-messungen wurde der zweite MOPO wegen der großen zeitlichen Schwankung des Laserpulses von ca. 20 bis 30 ns durch den Farbstofflaser vom Typ Scanmate 2C der Firma Lambda Physics ersetzt, da dieser eine viel kleinere zeitliche Schwankung von 5 bis 10 ns hat.

Der Übergang bei 259 nm ist der 6_0^1 -Übergang von Benzol. Der zweite Übergang bei 260 nm resultiert wahrscheinlich aus einer heißen Bande, weil der 0-0-Übergang bei Benzol verboten ist.

5.4 Messungen an Aminosäuren

Aminosäuren sind als Grundbausteine von Peptidketten und Proteinen sehr wichtig für die Eigenschaften von Peptidketten und Proteinen. Zudem sind sie sehr wichtig für die Genforschung, da sie in DNA-Basen enthalten sind. Es besteht also ein großes Interesse an Erkenntnissen über ihr Bindungsverhalten, ihre Stabilität, Dynamik, Struktur und Energie.

Über das Fragmentierungsverhalten, sowie über die Eigenschaften der Clusterbildung von Aminosäuren existieren bereits weitergehende Untersuchungen. Auch in der Arbeitsgruppe Grottemeyer [36] wurden zu diesem Thema Untersuchungen von O. Abdelrahman [3] und A. Meffert ([57] und [58]) zum Protonentransfermechanismus durchgeführt. Viel weniger Erkenntnisse gibt es allerdings über strukturelle und konformere Anordnungen der Aminosäuren. In der Arbeitsgruppe Grottemeyer wurden erste Versuche zu diesem Thema von M. König durchgeführt [49]. Weitergehende spektroskopische Untersuchungen von Aminosäuren wurden in den letzten Jahren besonders von Giardini et al. ([31], [32] und [33]), Lee et al. [54], Simons et al. [79] und [80], Levy et al. ([70] und [71]) und Kleinermanns et al. ([43] und [44]) durchgeführt. Giardini und Levy haben Aminosäuren wie Tyrosin und Guanin untersucht. Dabei hat Giardini ([31], [32] und [33]) Untersuchungen über das chirale Verhalten von Tyrosin durchgeführt. Levy hat ebenfalls REMPI-Spektroskopie an Tyrosin durchgeführt ([43] und [44]). Simons und Lee haben die konformeren Anordnungen von Phenylalanin untersucht, wobei es Lee gelungen ist, die Ionisationsenergien der Konformere von Phenylalanin mit Hilfe der Zwei-Farben-REMPI-Methode zu ermitteln [54]. Simons hat bereits gut aufgelöste Zwischenzustandsspektren von Phenylalanin und Tryptophan vorgestellt ([70], [79] und [80]). Kleinermanns ist es gelungen, die Konformere von Tryptophan in Di- und Tri-Peptiden zu untersuchen ([43] und [44]). Im Rahmen dieser Arbeit bestand ebenfalls ein Interesse an den konformeren Anordnungen von Aminosäuren, wobei Untersuchungen an Phenylalanin und Tryptophan vorgenommen wurden. Dazu mussten REMPI-Spektren der 0-0-Übergänge der Aminosäuren aufgenommen werden, bevor dann mit der Zwei-Farben-REMPI-Methode und der Pump- und Probe-Technik die Lebensdauern der angeregten elektronischen Zustände S_1 gemessen werden konnten.

5.4.1 REMPI-Spektren der elektronischen Übergänge von Phenylalanin

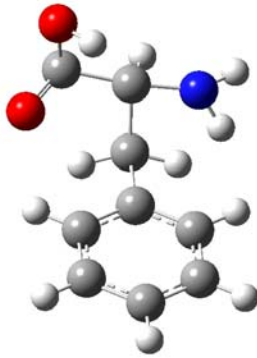


Abbildung 5.8: Struktur von Phenylalanin: (C₉H₁₁NO₂).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die verschiedenen Konformere der Aminosäuren Phenylalanin und Tryptophan mit der REMPI-MS spektroskopisch untersucht. Dazu war es nötig, Massenspektren der zu untersuchenden Aminosäuren aufzunehmen und das Signal-Rausch-Verhältnis zu optimieren.

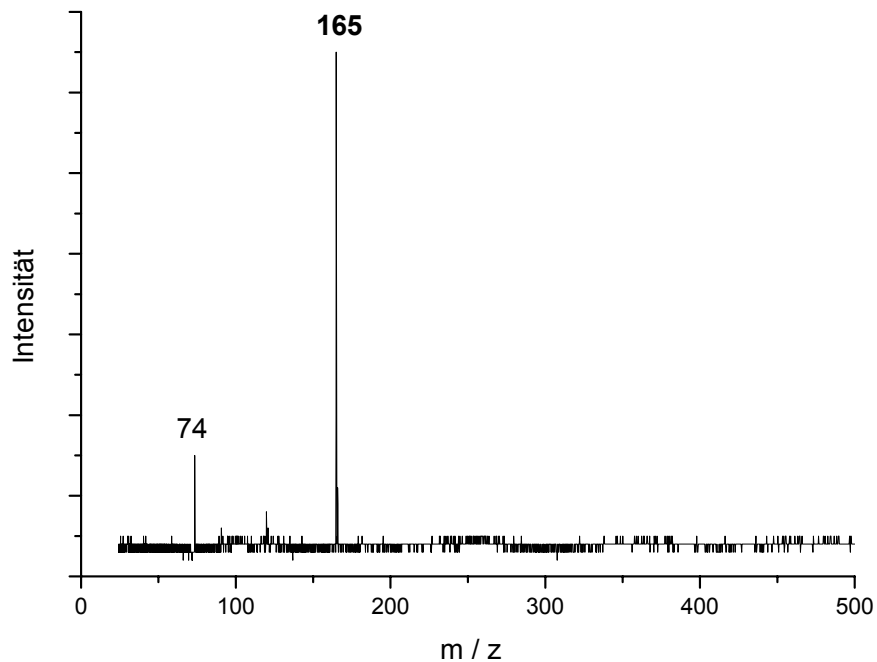


Abbildung 5.9: Massenspektrum von Phenylalanin: Ionisationswellenlänge = 260 nm. Bei $m/z = 165$ ist das Massesignal von Phenylalanin zu sehen. Bei $m/z = 74$ sieht man den aromatischen Ring als Fragment.

Abbildung 5.9 zeigt ein Massenspektrum von Phenylalanin bei einer nicht resonanten Wellenlänge von 260 nm. Unter den Amino-säuren ist Phenylalanin der schlechteste Absorber im UV-Bereich. Deswegen wurde dem in fester Phase vorliegenden Phenylalanin bei der Probenvorbereitung etwas Saccharose als Matrix beigemischt. Damit erhält man ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis. Der Gasdruck für das Trägergas Argon wurde auf 2,5 bar eingestellt, und die Messung bei einer Ventilöffnungszeit von 185 μ s durchgeführt.

Im nächsten Schritt wurde dann mit Hilfe der Software Callisto ein enger Bereich um das zu untersuchende Massesignal bei $m/z = 165$ ausgewählt und die Signalintensität in diesem Bereich in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Ionisationslasers aufgenommen. Auf diese Weise wurde ein Zwischenzustandsspektrum von Phenylalanin im Bereich der 0-0-Übergänge der verschiedenen Konformere von Phenylalanin aufgenommen (Abbildung 5.10).

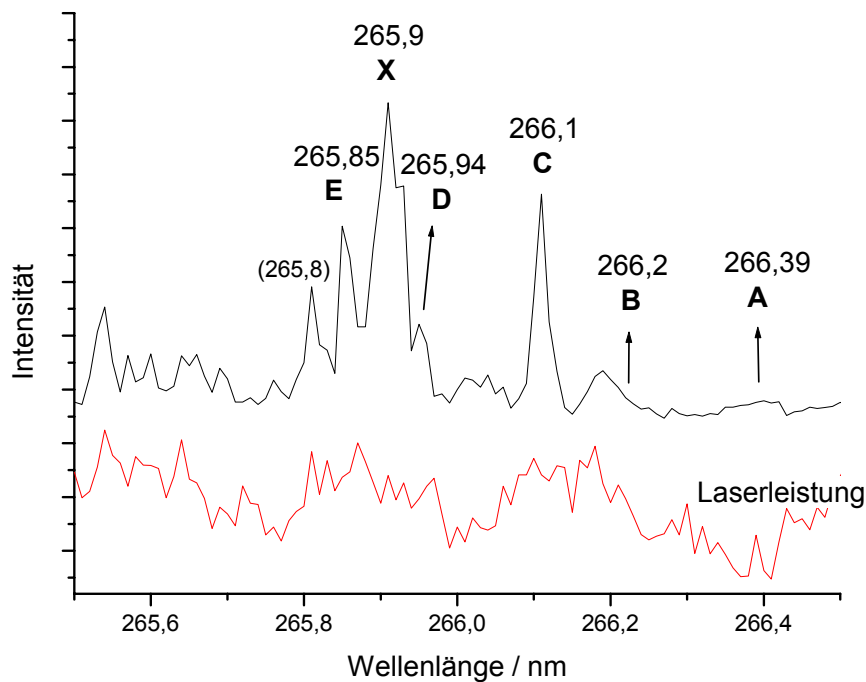


Abbildung 5.10: REMPI-Spektrum von Phenylalanin: Vier der erwarteten sechs 0-0-Übergänge sind zu sehen, die fehlenden beiden Übergänge sind mit Pfeilen markiert. Die untere rote Kurve gibt die Laserleistung des MOPO's wieder.

Je enger der Bereich um das Massesignal gewählt wird, desto besser ist das Signal-Rausch-Verhältnis des aufgenommenen Spektrums. Dabei ermöglicht es die Software, zusätzlich über einen ähnlich großen Bereich das reine Rausch-Signal aufzunehmen, wodurch bei der Auswertung eine Korrektur der Schwankung der Basislinie in dem Spektrum vorgenommen werden kann. Das Mitteln über mehrere Einzelsignale pro Wellenlänge verbessert zusätzlich die Signalkontinuität und das Signal-Rausch-Verhältnis des Spektrums. Die Probe wird dabei mit Hilfe eines Schrittmotors langsam weitergefahren, um frische Probenstellen desorbieren zu können. Dabei ist die Probe nach ca. 15 bis 20 Minuten verbraucht. Die Gesamtmesszeit von ca. 15 Minuten für einen Scan ermöglicht leider nur kleine Mittelungsraten.

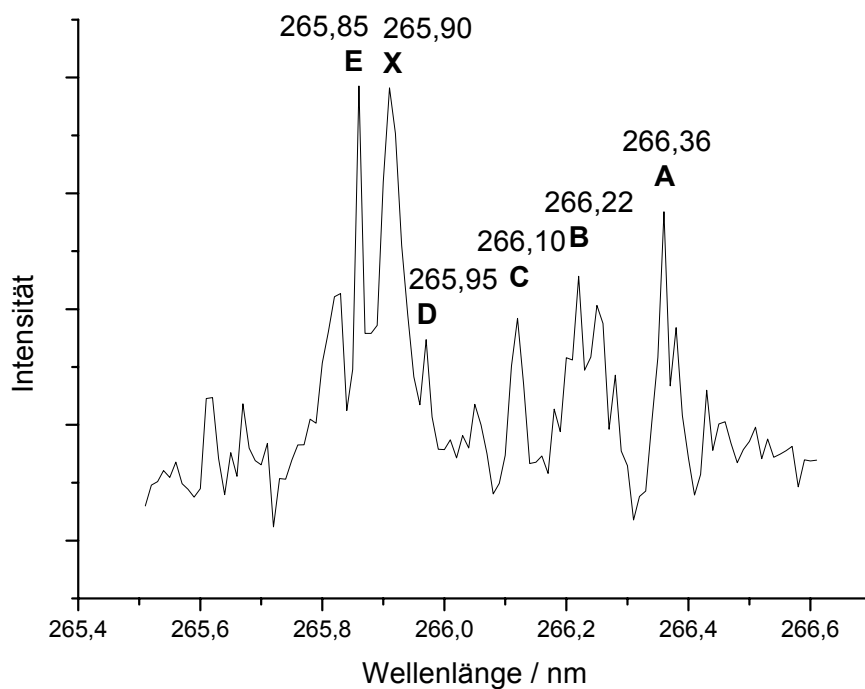
Für Phenylalanin existieren laut Literatur ([54], [75] und [80]) sechs Konformere, welche durch ab-initio-Rechnungen vorhergesagt werden. Die untere Tabelle 5.1 gibt die Wellenzahlen und die zugehörigen Wellenlängen der 0-0-Übergänge der erwarteten Konformere wieder.

Bezeichnung Konformer	A	B	C	D	E	X
Wellenzahl / cm^{-1}	37537	37558	37570	37600	37613	37608
Wellenlänge / nm (Literatur: [75])	266,40	266,20	266,10	265,94	265,90	265,85
Wellenlänge / nm (Experiment)	266,36	266,22	266,10	265,95	265,9	265,85

Tabelle 5.1: Die erwarteten Übergänge der Konformere von Phenylalanin (aus [75]). Unten die experimentell ermittelten Werte zeigen gute Übereinstimmung mit der Literatur.

Die Abbildung 5.10, welche in dem Bereich von 265,5 bis 266,5 nm mit einer Mittelungsrate von 20 Einzelmessungen und einem Vorschub der Wellenlänge in 0,01 nm Schritten aufgenommen wurde, zeigt, dass die 0-0-Übergänge von vier der sechs erwarteten Konformere nachgewiesen werden konnten. Die Wellenlängen der fehlenden beiden Konformere A und B sind mit den Pfeilen markiert. In Abbildung 5.10 ist unter dem REMPI-Spektrum zusätzlich die Leistung des MOPO's mit aufgetragen. Es fällt

auf, dass die Leistung des MOPO's schwankt. Besonders in dem Wellenlängenbereich, in dem die fehlenden Konformere A und B erwartet werden, ist die MOPO-Leistung besonders schwach, bricht zum Teil sogar ganz weg. Das könnte eine mögliche Erklärung für das Fehlen der Konformere sein. Deswegen wurde der MOPO ständig neu optimiert und der Bereich mehrfach durchgescannt. Eine Mittelung über mehrere Zwischenzustandsspektren ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Es sind hier alle sechs erwarteten Konformere deutlich zu erkennen. Mit einer genügend hohen Mittelungsrate erzielen wir also eine viel bessere Nachweisgenauigkeit und können eventuell auftretende Schwankungen des Signals während der Messung besser kompensieren.



**Abbildung 5.11: Mittelung über fünf Scans des Zwischenzustands von Phenylalanin:
Es können alle sechs Konformere eindeutig zugeordnet werden.**

5.5 Erste Spektren der elektronischen Übergänge von Tryptophan

Als nächstes wurden die 0-0-Übergänge von Tryptophan untersucht. Auch hier wurde zuerst ein Massenspektrum bei einer nicht resonanten Wellenlänge von 260 nm aufgenommen (Abbildung 5.12). Bei Tryptophan war das Beimengen einer zusätzlichen Matrix nicht nötig, da Tryptophan aufgrund der großen Zahl der Atome und der damit verbundenen hohen Zahl an Schwingungs- und Rotationszuständen der beste Absorber im UV-Bereich unter den Aminosäuren ist. Der Gasdruck für das Trägergas Argon wurde auf 2,5 bar eingestellt. Die Ventilzeit wurde auf 185 μ s eingestellt.

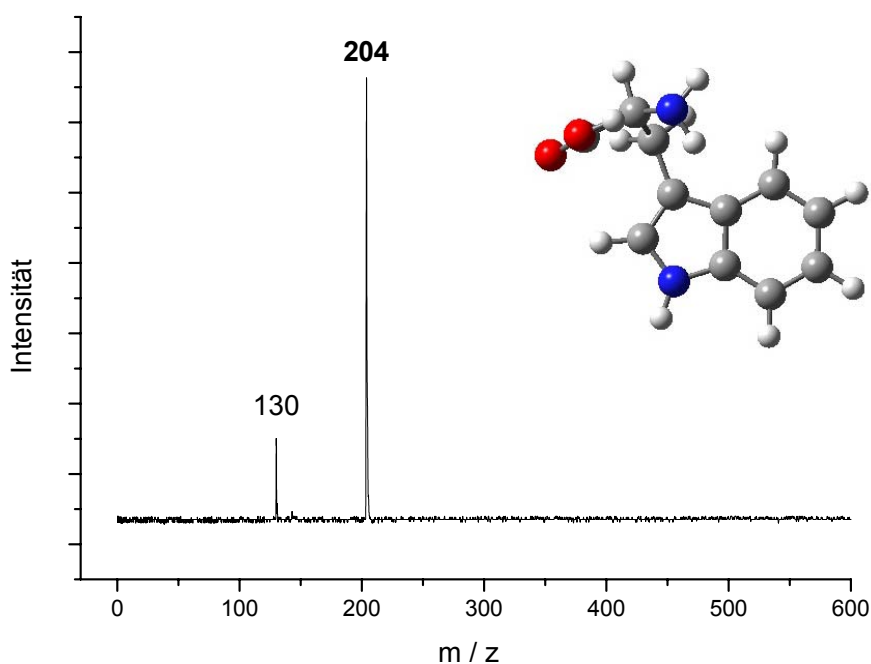


Abbildung 5.12: Massenspektrum von Tryptophan ($C_{11}H_{12}NO_2$): Ionisationswellenlänge = 260 nm. Bei $m/z = 204$ ist das Massesignal von Tryptophan zu sehen. Bei $m/z = 130$ sieht man den aromatischen Ring als Fragment.

Für Tryptophan liefern ab-initio-Rechnungen laut Simmons et al. ([79] und [80]), sowie weitere Literatur ebenfalls sechs Konformere, welche in Fluoreszenz- und REMPI-Messungen nachgewiesen werden konnten ([64], [70] und [71]). Die Tabelle 5.2 gibt die 0-0-Übergänge der verschiedenen Konformere in Wellenzahlen und Wellenlängen an. Sie liegen in dem Bereich von 285,5 bis 287 nm.

Bezeichnung Konformer	A	B	C	D	E	F
Wellenzahl / cm^{-1}	34877	34910	34934	34965	34977	34987
Wellenlänge / nm	286,72	286,45	286,25	286,00	285,90	285,82

Tabelle 5.2: Die erwarteten Übergänge der Konformere von Tryptophan (Werte aus [75]).

Das zugehörige REMPI-Spektrum der 0-0-Übergänge der verschiedenen Konformere von Tryptophan ist in Abbildung 5.13 dargestellt. Um eine größere Nachweisempfindlichkeit zu erreichen, wurden auch hier über fünf einzelnen Messungen gemittelt, welche jeweils mit einer Mittelungsrate von 20 Massesignalen pro Wellenlänge aufgenommen wurden.

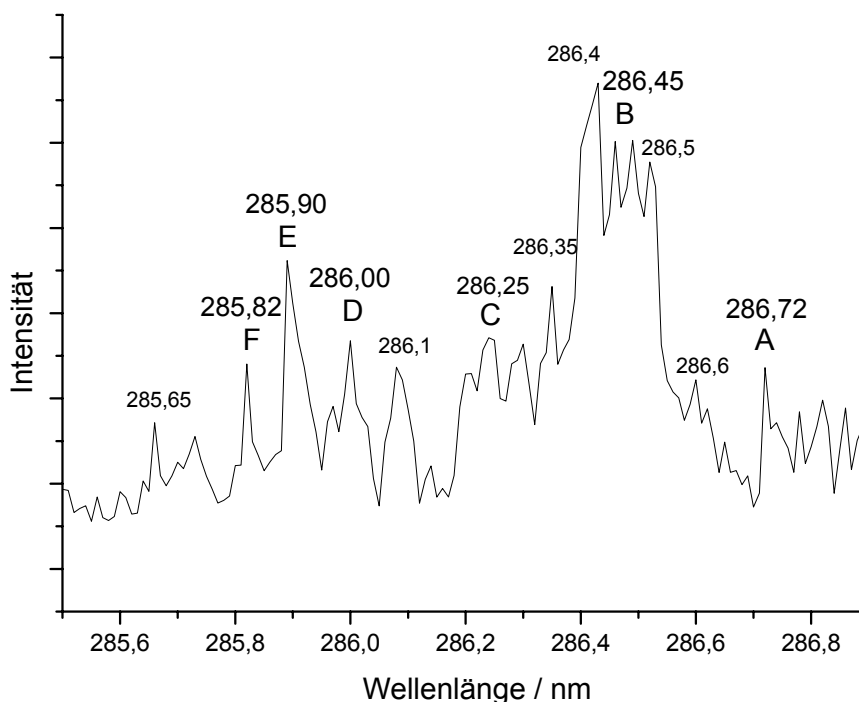


Abbildung 5.13: REMPI-Spektrum von Tryptophan: Mittelung aus fünf einzelnen Scans. Die erwarteten sechs Konformere sind alle enthalten. Konformere B und D werden von weiteren Signalen überlagert.

Das Spektrum enthält die vermuteten Übergänge, allerdings ist bei einigen Konformeren eine eindeutige Zuordnung nicht möglich, da die Linien zu breit sind. Besonders das Konformer B bei der Wellenlänge 286,45 nm kann nicht eindeutig bestimmt werden, da es scheinbar von vielen weiteren Linien überlagert wird. Ähnlich ist es bei dem Konformer C bei der Wellenlänge von 286,25 nm. Die Auflösung der anderen Linien ist ebenfalls nicht besonders hoch, auch wenn diese noch eindeutig zugeordnet werden können. Zudem fällt auf, dass die Intensität der Signale um das Konformer B herum viel größer ist, als z. B. im Bereich der Konformere C bis F. Das zur Ionisation eingesetzte MOPO-System lieferte Leistungen von ca. 1 bis 1,5 mJ. Allerdings verringerte sich die Leistung des MOPO's unterhalb der Wellenlänge von 286 nm bis hin zu 280 nm aufgrund optischer Parameter auf Werte von ca. 0,5 mJ. Bei den Messungen von Phenylalanin hatten wir bereits einen Einfluss der Laserleistung auf die Signalintensität beobachtet. Es ist zu vermuten, dass der Intensitätsanstieg der Signale ab 286,3 nm von der höheren Laserleistung resultiert. Der Einfluss der Laserleistung soll in Abschnitt 5.5.1 näher erläutert werden.

Die hohe Anzahl der zusätzlichen Signale in diesem Bereich, welche die Signale der 0-0-Übergänge überlagern, kann mit der Laserleistung allein nicht erklärt werden. Geht man davon aus, dass die Zuordnung der 0-0-Übergänge stimmt, so können diese Signale aus heißen Banden herrühren. Wird das Molekül im Jetstrahl in seinen Freiheitsgraden nicht ausreichend gekühlt, so sind Übergänge von angeregten Schwingungsniveaus des Grundzustandes S_0 in den S_1 -Zustand möglich (Kapitel 2.1.4). Diese heißen Banden können auch bei höheren Wellenlängen als die der 0-0-Übergänge liegen.

5.5.1 Einfluss der Leistung des Ionisationslasers

Bei den Messungen mit dem BRUKER-TOF-MS war stets zu beobachten, dass die Laserleistung des Ionisationslasers immer eine große Rolle für das gemessene Spektrum spielt. Bei den Massenspektren kann über die Leistung des Ionisationslasers das Verhalten der Fragmentierung und der Clusterbildung beeinflusst werden. Bei höheren Laserintensitäten (harte Ionisation) beobachtet man eine größere Fragmentierung und ein kleiner werden des Molekülsignals. Cluster sind bei solch hohen Leistungen seltener zu beobachten. Verringert man allerdings die Leistung des Ionisationsstrahls, in dem man z. B. mit Hilfe der Fokussierlinse vor der Ionisationskammer den Fokus am Ionisations-

ort verringert, so kann man die Fragmentierung reduzieren. Bei dieser weichen Ionisation können Cluster häufiger beobachtet werden, als bei der harten Ionisation. Diese Unterschiede werden bei Laserintensitäten von 1 bis 3 mJ beobachtet. Allerdings darf die Laserleistung auch nicht zu schwach sein, da dann die Signalintensität wieder abnimmt. Diese Abhängigkeit der Signalintensität von der Laserleistung wurde mit Chlorbenzol untersucht, weil Chlorbenzol mit der Masse von 112 Da nicht so stark fragmentiert wie z. B. das Tryptophan mit der Masse 204 Da. Zudem ist Chlorbenzol in flüssiger Phase und leicht flüchtig. Es ist leicht zu messen, und hat eine sehr gute Signalstabilität. Somit können wir davon ausgehen, dass die Intensität des Chlorbenzolsignals nur noch von der Leistung des Ionisationslasers abhängt, und nicht zusätzlich von weiteren Faktoren, wie der Probenkonsistenz und der Desorptionsrate, wie es z. B. bei den Proben aus fester Phase der Fall ist. Das Benzol, welches noch intensivere Signale als Chlorbenzol liefert, war für diese Messungen nicht gut geeignet, da es bereits bei sehr geringer Laserleistung sehr intensive Massensignale liefert. Chlorbenzol hingegen hat ähnliche Signalgüte wie das Tryptophan und stellt somit einen guten Vergleich für das Tryptophan-Signal dar. Die Abhängigkeit der Intensität des Massensignals von Chlorbenzol von der Laserleistung ist in Abbildung 5.14 dargestellt.

Die Messungen wurden bei einer resonanten Wellenlänge von 263 nm bei einer Ventilöffnungszeit von 195 μ s aufgenommen. Der Gasdruck war auf 2,5 bar eingestellt. Es wurde eine Mittelungsrate von 70 Einzelmessungen für jeden Messpunkt eingestellt.

Es ist zu sehen, dass ab einer Ausgangsleistung von über 1 mJ des MOPO's das Signal von Chlorbenzol eine Sättigung erreicht und nur noch gering von der Leistung des Lasers beeinflusst wird. Bei kleineren Leistungen des MOPO's zwischen 0,25 bis 1 mJ ist die Signalintensität allerdings sehr stark von der Laserleistung abhängig. Unter 0,5 mJ kommt bei dem eingesetzten MOPO-System zusätzlich der Effekt hinzu, dass der MOPO bei solch geringen Leistungen häufig so stark schwankt, dass er kein stabiles Laserlicht mehr liefert, sondern nur noch sporadisch aufblitzt. Das verfälscht das aufgenommene Spektrum erheblich.

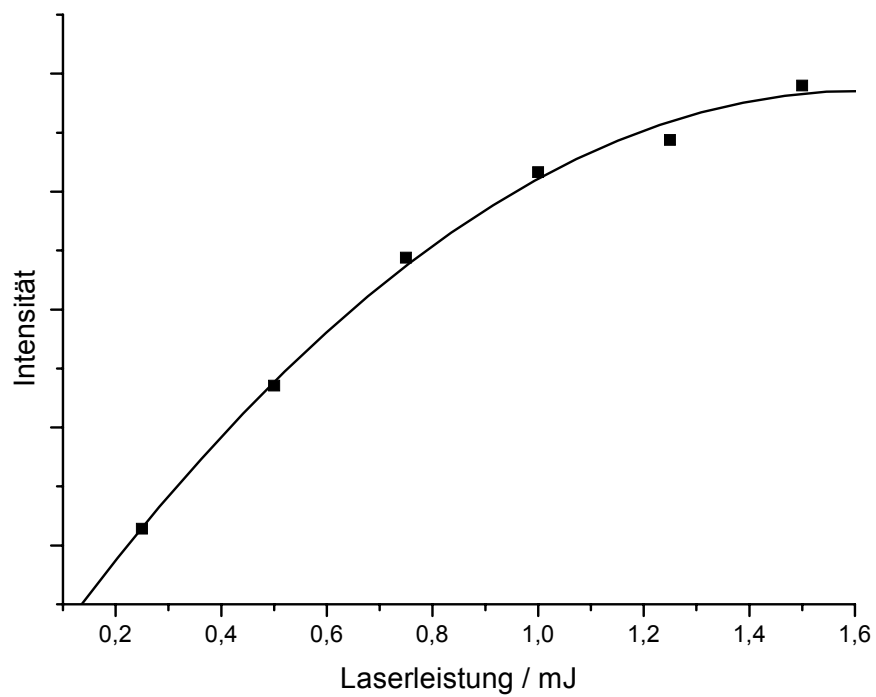


Abbildung 5.14: Einfluss der MOPO-Leistung auf das Massesignal von Chlorbenzol. Die durchgezogene Linie zeigt die an die Messwerte angepasste quadratische Funktion.

Der Einfluss der Laserleistung auf die REMPI-Spektren von einigen Aminosäuren wurde bereits von Rizzo et al. [71] für Tryptophan und Martinez et al. [75] für Phenylalanin und Tyrosin untersucht. In Abbildung 5.15 ist die Abhängigkeit des REMPI-Spektrums von Tryptophan von der Laserleistung dargestellt. Die Messung (b) wurde bei einer 10 fachen Laserleistung als die Messung (a) durchgeführt und zeigt einen sehr starken Einfluss der Laserleistung.

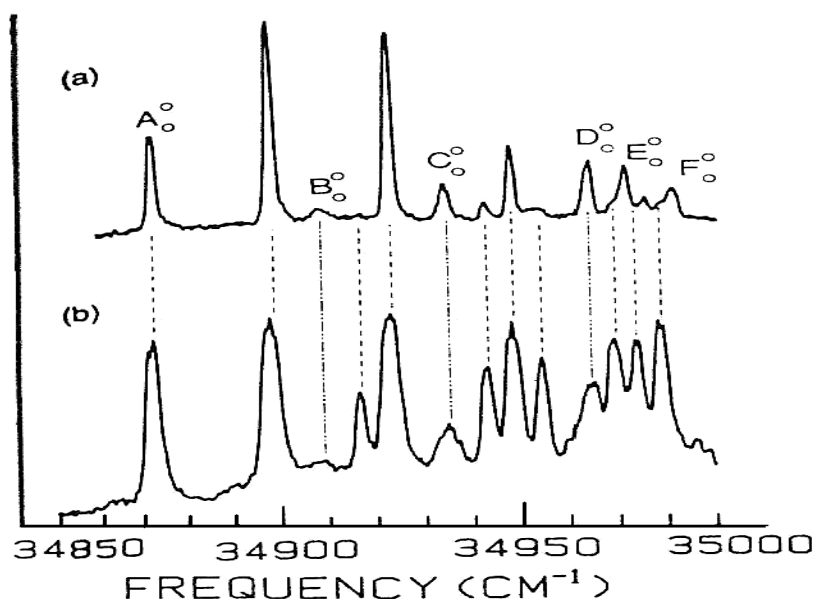


Abbildung 5.15: Einfluss der Laserleistung auf das REMPI-Spektrum von Tryptophan (aus [71]).

Messung (a) zeigt eine gute Auflösung der detektierten Linien. Allerdings sind die 0-0-Übergänge der Konformere deutlich schwächer, als die beiden intensivsten Linien des Spektrums, welche neben dem Konformer B detektiert werden. Bei der Messung (b) führt die hohe Laserleistung dazu, dass die detektierten Linien breiter werden. Außerdem tauchen nun zusätzliche intensive Linien im Spektrum auf, welche in der Messung (a) entweder gar nicht vorhanden waren, oder nur mit geringer Intensität aus dem Rauschsignal hervorrugten. Die zuvor bereits schwachen Signale der Konformere B und F werden allerdings nicht intensiver, so dass die Signale der 0-0-Übergänge der Konformere nun von den zusätzlichen Schwingungs- und Rotationssignalen überlagert werden.

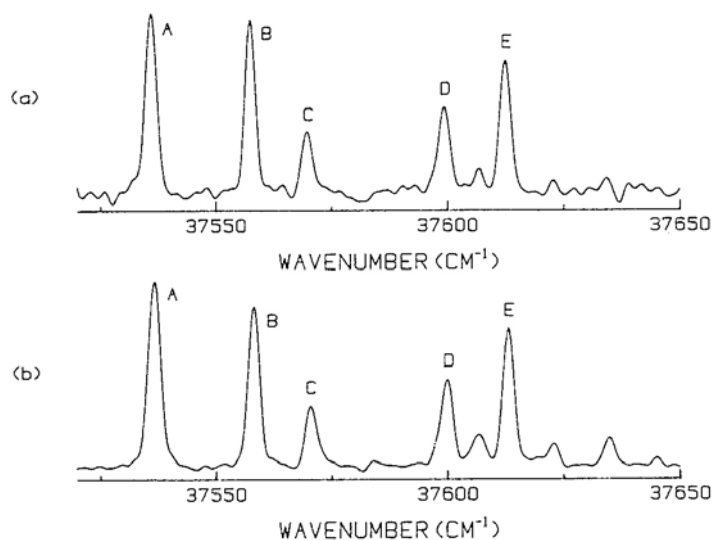


Abbildung 5.16: Einfluss der Laserleistung auf das REMPI-Spektrum von Phenylalanin (aus [75])

Die Untersuchungen von Phenylalanin und Tyrosin [75] hingegen zeigen einen viel geringeren Einfluss der Laserleistung auf das REMPI-Spektrum. Die Messung (b) von Phenylalanin in Abbildung 5.16 wurde mit hundertfacher Laserleistung als die Messung (a) durchgeführt. Die Messungen von Phenylalanin und Tryptophan im Rahmen dieser Arbeit zeigen eine ähnliche Tendenz. Es ist anzunehmen, dass der große Einfluss der Laserleistung bei Tryptophan aus der großen Atomanzahl und somit der hohen Anzahl der Schwingungs- und Rotationszustände resultiert. Die Moleküle können in ihren Freiheitsgraden nicht so stark durch den Jetstrahl gekühlt werden, dass alle Schwingungs- und Rotationsniveaus entvölkert werden. Die hohe Laserleistung verstärkt die ansonsten schwachen Restsignale so stark, dass sie detektiert werden können. Da während der Messungen (Abbildung 5.13) erhebliche Leistungsschwankungen des Ionisationslasers (MOPO) sowohl nach oben als auch nach unten hatten, muss davon ausgegangen werden, dass in den Bereichen, in denen der MOPO besonders gute Leistung liefert, zusätzliche Signale von Schwingungen und Rotationen aus heißen Banden verstärkt detektiert werden. Somit verhindern diese überlagerten Signale eine gut aufgelöste Messung über die elektronischen Übergänge der verschiedenen Konformere.

Um zu überprüfen, ob der elektronische Übergang von Tryptophan wirklich in dem Bereich von 285,5 bis 287 nm liegt und diese Signale tatsächlich aus heißeren Banden kommen, oder ob der eigentliche elektronische Übergang eventuell bei höheren Wellenlängen liegt, muss das Spektrum mit bei höheren Mittelungsraten und konstanterer

Laserintensität über einen größeren Bereich aufgenommen werden. Zudem muss eine bessere Kühlung der Moleküle im Jetstrahl erreicht werden. Es bleibt festzustellen, dass mit diesem Aufbau zwar erste Spektren von Proben aus fester Probe durchgeführt werden können, aber die Auflösung und der Scanbereich noch zu verbessern sind. Auch ermöglicht dieser ursprüngliche Aufbau keine Messung von schwer zu desorbierenden Substanzen aus flüssiger Phase wie zum Beispiel der Dichlorbenzole. Erste Versuche, die Dichlorbenzole mit Graphit und Matrix zu vermischen und mit dem CO₂-Laser zu desorbieren, scheiterten. Die verschiedenen Ansätze, um diese Probleme zu lösen und um mit dem Gerät die nötigen langen Scanzeiten zu erreichen, werden in Kapitel 5.6 und 5.7 vorgestellt.

5.6 Heizvorrichtung für thermische Desorption

Das Gaseinlasssystem des BRUKER-ReTOF-MS wurde um eine Heizvorrichtung erweitert, mit der schwer desorbierbare Proben, wie die flüssigen ortho- und meta-Dichlorbenzol und das in fester Phase vorliegende para-Dichlorbenzol, sowie die in fester Phase vorliegenden Aminosäuren desorbiert werden sollten. Dazu wurde um den externen Probenträger und um das Gaszuführungsrohr außen am Gerät, sowie in der Desorptionskammer bis zum Ventilkopf ein hochohmiger Widerstandsdraht gewickelt, welcher als Heizdraht dient. Über ein Gleichspannungsnetzgerät konnte an den Draht eine variable Spannung von einigen Volt angelegt und der Draht geheizt werden. Dabei heizt sich der Draht auf Temperaturen von über 200 °C auf. Der Heizdraht wurde außerhalb des Gerätes mit einer Wärmeisolierung umwickelt, um hohe Temperaturverluste durch den Wärmeaustausch an der Luft zu verhindern.

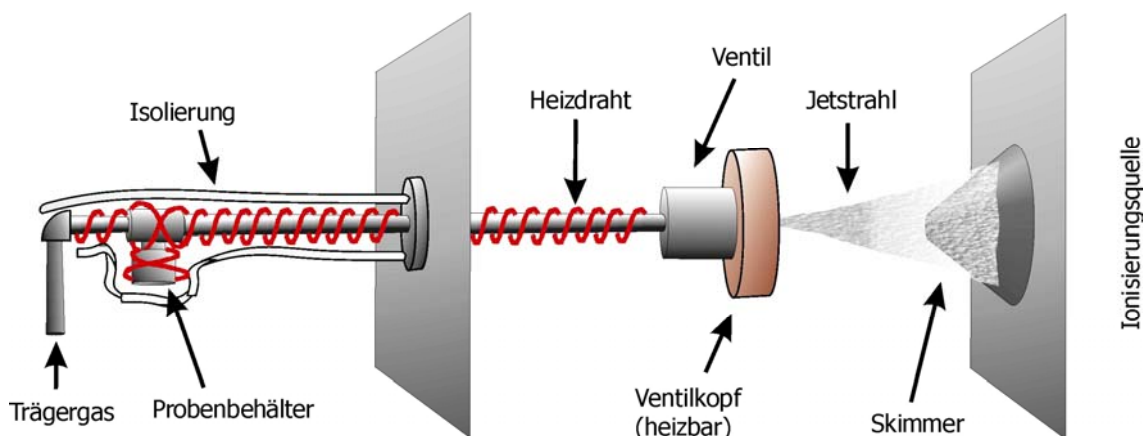


Abbildung 5.17: Heizvorrichtung zur Desorption von schwerflüchtigen Proben.

Mit dieser in Abbildung 5.17 dargestellten Anordnung konnten Proben, die in flüssiger oder fester Phase in den Probenträger gegeben wurden, bis auf ca. 170 bis 180 °C geheizt werden. Diese Temperaturen sollten reichen, um sogar Phenylalanin, welches thermisch sehr stabil ist und einen sehr hohen Verdampfungspunkt von etwa 180 °C hat, in die Gasphase zu bringen. Bei resonanten Wellenlängen konnten zwar erste Signale von Phenylalanin detektiert werden, aber es konnte kein REMPI-Spektrum aufgenommen werden, weil nach kurzer Zeit der Ventilkopf verstopfte. Die Öffnung und der Teflonstößel des Ventils verklebten durch das am kälteren Ventil kondensierende Phenylalanin. Um dies zu verhindern, musste auch das Ventil geheizt werden. Dazu wurde die Heizvorrichtung um einen heizbaren Ventilkopf erweitert. Zu diesem Zweck wurden in einem eigens dafür konstruierten Ventilkopf Heizpatronen eingebaut, welche über das gleiche Netzteil wie der Heizdraht mit der Heizspannung versorgt werden konnten. Außerdem wurde am Ventil ein Thermofühler eingebaut, um die Temperatur des Ventilkopfs zu kontrollieren. Mit diesem Aufbau konnte der Bereich vom Probenträger bis hin zur Ventilöffnung auf gleiche Temperatur geheizt werden. Allerdings waren so lediglich Temperaturen von maximal 150 bis 160 °C möglich, da bei höheren Temperaturen der Teflonstößel des Ventils zu stark verformt wurde und nicht mehr abdichtete. Versuche, den Teflonstößel durch einen Kupferstößel auszutauschen und so höhere Temperaturen zu erreichen, scheiterten, weil die Dichtungseigenschaften von Kupferstößeln nicht ausreichten, um die nötigen Drücke von ca. 10^{-7} mbar in der Desorptionskammer zu erreichen. Diese Temperaturen reichten allerdings nicht aus, um Phenylalanin zu desorbieren.

5.6.1 Massenspektren mit thermischer Desorption

Es wurde versucht, Tryptophan mit diesem Aufbau bei Temperaturen von etwa 120 °C zu messen. Hierbei sollten genügend Probenmoleküle in Gasphase gelangen. Es konnten lediglich einige Fragmentensignale von Tryptophan detektiert werden. Tryptophan ist thermisch sehr instabil und fragmentiert beim Heizen sehr stark. Das Tryptophan-Signal bei $m/z = 204$ war recht schwach und nur sporadisch detektierbar, so dass es für eine spektroskopische Untersuchung nicht ausreichte. In Abbildung 5.18 wurde Das Massenspektrum eines Gemisches von Tryptophan und o-DCB bei einer nicht resonanten Wellenlänge von 260 nm aufgenommen. Die Heizung wurde dabei mit einer Gleichspannung von 2,5 V betrieben, wodurch Temperaturen von ca. 80 °C erreicht wurden. Bei kleineren Temperaturen waren keine Signale zu detektieren. Heizte man allerdings etwas stärker, so verschwand das Tryptophansignal wieder und es tauchten mehr Fragmentensignale auf.

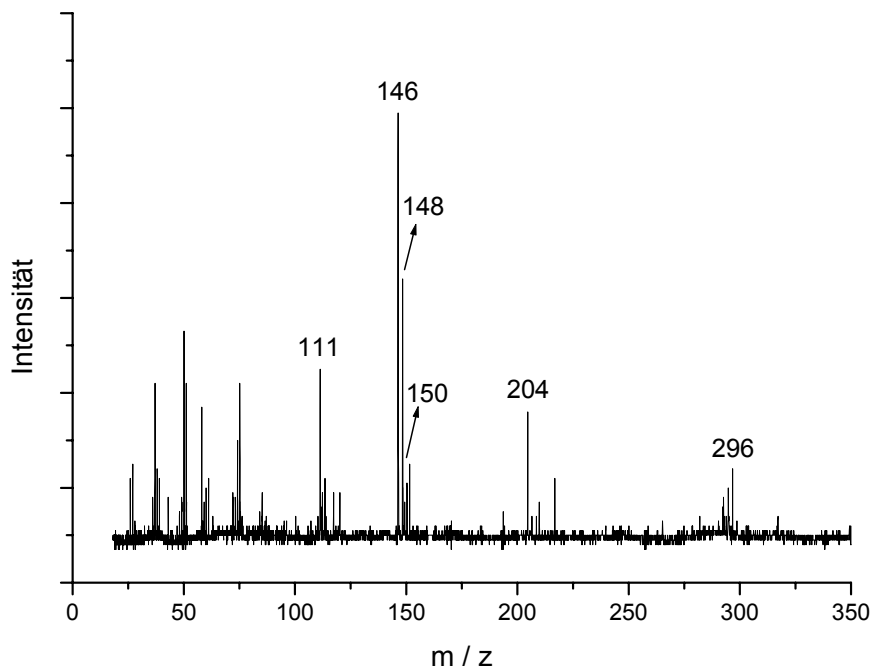


Abbildung 5.18: Massenspektrum von Tryptophan und o-DCB: Desorption durch thermisches Heizen auf ca. 120 °C.

Anders verhält es sich allerdings bei thermisch stabilen Proben, welche bei Temperaturen bis 150 °C desorbiert werden können. Für diese Proben hat man nach dem Heizen identische Bedingungen für Scandauer und Signalgüte wie für die leicht flüchtigen Substanzen wie Chlorbenzol. Lediglich die Delayzeiten für die Ventilöffnungszeit verschieben sich hin zu kleineren Werten um ca. 50 bis 100 μ s.

Dichlorbenzole sind thermisch stabil und können bei Temperaturen von ca. 80 bis 100 °C desorbiert werden. Die Probe kann über mehrere Stunden gemessen werden. In dem Massenspektrum in Abbildung 5.18 ist ein relativ intensives Massesignal von o-DCB bei $m/z = 146$ zu sehen. Anders als bei Tryptophan, wurde das Massesignal von o-DCB bei höheren Temperaturen intensiver. Man beobachtet bei $m/z = 148$ das o-DCB Signal mit einem Chlorisotop der Masse 37 Da und bei $m/z = 150$ ein schwaches Signal von o-DCB, welches zwei Chlorisotope der Masse 37 Da enthält. Die REMPI-Messungen der Dichlorbenzole werden in Kapitel 6 vorgestellt.

5.7 Rotierender Proben­träger für die Laserdesorption

Im vorherigen Abschnitt wurde bereits erwähnt, dass sich die thermische Heizung nicht für Messungen von thermisch instabilen Proben eignet. Genauso sind Messungen von Proben, die Temperaturen von mehr als 170 °C zur Desorption benötigen nicht durchführbar gewesen. Es musste also bei den Messungen der Aminosäuren wieder auf die Laserdesorption übergegangen werden. Allerdings sollte ein Aufbau verwendet werden, welcher längere Scanzeiten und bessere Signalstabilitäten ermöglicht.

Zu diesem Zweck wurde der in Kapitel 4.1.1 vorgestellte Proben­träger aus Metall durch einen runden Proben­träger aus Graphit ersetzt, auf dem die Probe aufgetragen werden kann. Die zu untersuchende Probe wird in einem Lösungsmittel wie Methanol oder THF (Tetra Hydro Furan) gelöst und als dünne Schicht gleichmäßig auf dem Graphitstab verteilt.

Der in Abbildung 5.19 dargestellte Graphitstab, welcher einen Durchmesser von 6 mm und eine Länge von 30 mm hat, wird auf beiden Seiten mit Probenhaltern aus Metall befestigt und mit Hilfe einer Schubstange in die Desorptionskammer eingeführt. In der Desorptionskammer wurde der Graphitstab mit dem Proben­träger an einer Schraube montiert, welche mit einem kleinen Motor verbunden ist. Dabei befindet sich die Probe wieder ca. 2 mm vor und ebenfalls 2 mm unterhalb der Ventilöffnung. Der Desorptions-

laser schießt von oben auf die Probe. Der Motor dreht dabei den Probenträger ähnlich einer Schraube in den Laserstrahl hinein, damit immer frische Probenstellen desorbiert werden können. Die maximale Länge, die für einen Scan zur Verfügung steht, ist durch den maximalen Vorschub des Motors auf 20 mm begrenzt.

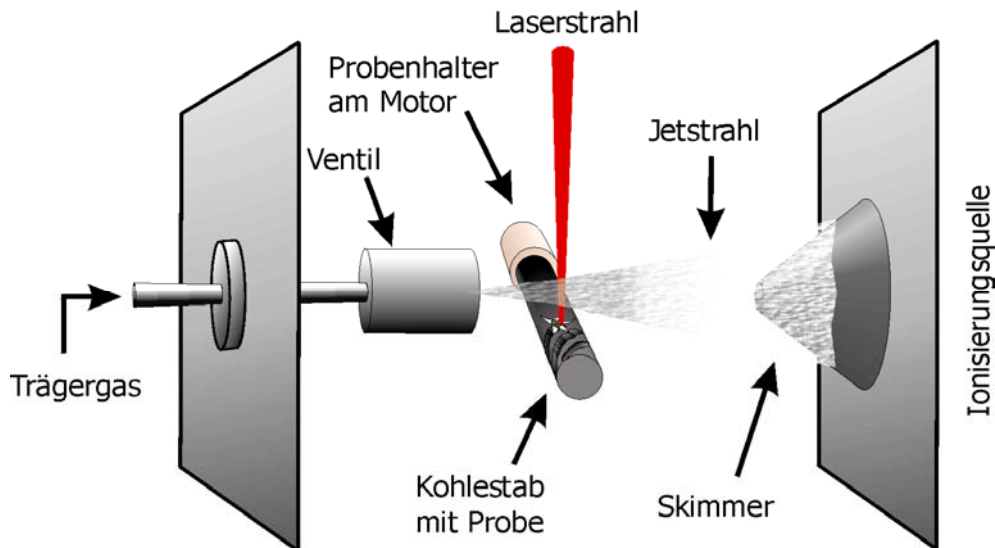


Abbildung 5.19: Rotationsstange für die Desorption von festen Proben.

Da die Probe spiralförmig an der Oberfläche des Probenträgers abgeschossen wird, und nicht in Form einer geraden Linie wie bei der Schubstange (Kapitel 4.1.1), ist die desorbierbare Fläche und somit die mögliche Messzeit sehr viel größer. Der Motor wird über eine eigene Steuereinheit gesteuert, welcher verschiedene Geschwindigkeiten für den Vorschub der Probe erlaubt. Dabei kann die Zeit für einen Gesamtvorschub des Probenträgers zwischen 5 und 200 Minuten variiert werden. Mit dieser Anordnung sind somit Gesamtmesszeiten von ca. drei Stunden möglich, was für die nötigen hohen Mittelungsraten während der REMPI-Messungen, sowie der Lebensdauermessungen ausreichen sollte.

5.7.1 Probenpräparation

Für die Messungen mit der Rotationsstange wurde die Probe in einem Lösungsmittel gelöst, bevor sie auf dem Graphitstab gleichmäßig aufgetragen wurde. Als Lösungsmittel wurde im Rahmen dieser Arbeit überwiegend THF (Tetrahydrofuran) benutzt. Einige Versuche mit Methanol wurden ebenfalls durchgeführt. Wenn sich die zu untersuchende Substanz in dem Lösungsmittel nicht vollständig auflöst, können einige Tropfen Trifluoressigsäure (TFA) zugegeben werden. Bei den Messungen von Tryptophan und Phenylalanin wurde die Probe im Verhältnis 1 zu 5 dem Lösungsmittel zugegeben. Weiterhin wurde zu einer ml Lösung aus Probe und THF zwei bis drei Tropfen TFA zugegeben. Die genaue Menge hängt dabei von der Löslichkeit der Probe ab. Die Zugabe von etwas PVC (ca. fünf Tropfen pro ml) kann bei leicht flüchtigen Proben die Probenmoleküle binden und als Kleber fungieren. Zudem wurde festgestellt, dass die Zugabe von einigen Tropfen PVC den Kühleffekt der Messung verbessert, weil durch das PVC der Strahl des Desorptionslasers etwas abgeschwächt wird und die Probe sich weniger aufheizt. Allerdings wird durch das PVC die Signalstabilität nachteilig beeinflusst. Das PVC bildet eine feste Schicht um den Graphitstab, wodurch der Desorptionslaser ganze PVC-Stücke abschießt. Wird so eine Stelle großflächig abgeschossen, kann kein Signal detektiert werden, bis der Laser wieder eine frische Stelle mit Probe trifft. Bei zu großer Menge an PVC dringt der Desorptionslaser nicht bis zum Graphitstab durch, und es kann wieder keine Desorption eintreten. Wegen der genannten Probleme wurde bei den Messungen mit Tryptophan auf die Zugabe von PVC verzichtet. Tryptophan ist schwer flüchtig und verbleibt auch ohne Kleber auf dem Probenträger. Bei leicht flüchtigen Proben, welche mit der Laserdesorption gemessen werden, kann auf das PVC allerdings nicht verzichtet werden.

5.7.2 Verwendung einer inneren Desorptionskammer

Für die Stabilisierung der Signale und einen besseren Kühleffekt wurde eine zusätzliche Desorptionskammer um den Probenträger in der Desorptionskammer des ReTOF-MS angebracht. Die innere Desorptionskammer wurde als Verlängerung an den Ventilkopf aufgesteckt. Abbildung 5.20 zeigt die experimentelle Umsetzung.

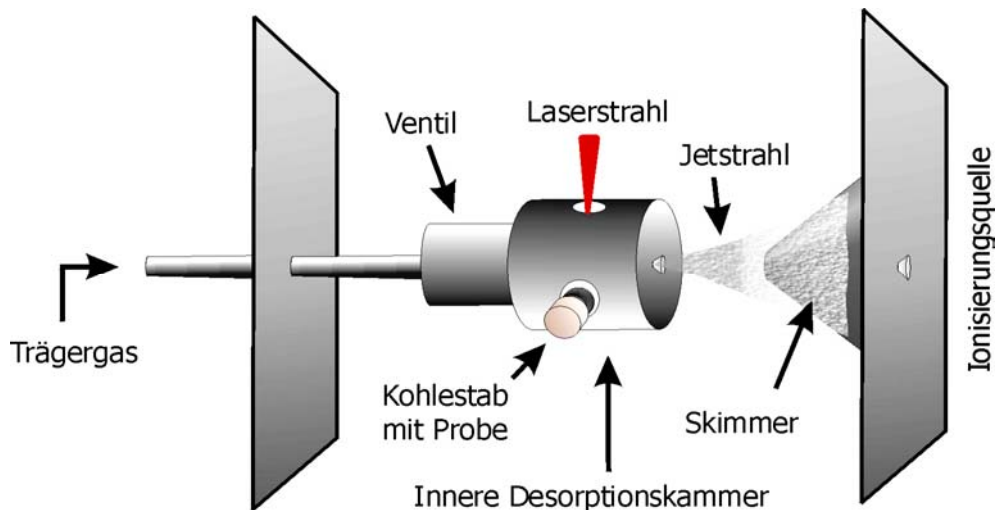


Abbildung 5.20: Innere Desorptionskammer um den Rotationsprobenträger.

Es wurde gehofft, dass die Schwankung der Signalinstabilität durch diese innere Desorptionskammer geringer wird, weil verhindert wird, dass die Probe nach oben aus dem Einflussbereich des Jetstrahls wegdiffundiert. Durch die engere Desorptionskammer reichert sich die Probe im Ausbreitungsbereich des Jetstrahls an. Anschließend bildet sich mit Hilfe des Jetstrahls aus dem Ventil ein zweiter Jetstrahl hinter der inneren Desorptionskammer, wodurch eine effektivere Kühlung der Probenmoleküle erreicht werden sollte. Allerdings wurde damit keine merkliche Verbesserung der Signalgüte erreicht. Es konnte sich hinter der Kammer kein richtiger Expansionseffekt in Richtung Skimmer einstellen. Damit bleiben für große Moleküle die gleichen Probleme beim Kühleffekt bestehen, wie ohne die innere Desorptionskammer. Die Umlenkung der Probenmoleküle in Richtung des Skimmers und der Weitertransport der desorbierten Moleküle erfolgte im Jetstrahl des Trägergases Argon. Außerdem verhinderten die seitlichen Öffnungen für den Probenträger eine ausreichende Anreicherung der gasförmigen Probe in der Kammer.

5.7.3 Externe Desorptionskammer für die Laserdesorption

In der in Abschnitt 5.7.2 vorgestellten inneren Desorptionskammer mussten die Probenmoleküle durch Stöße der Trägergasatome erst in Richtung Skimmer umgelenkt werden. Weil der dabei übertragene Impuls vom Argonatome (Masse = 40 Da) wegen der Masseabhängigkeit ($p = mV$) bei größeren Molekülen wie Tryptophan (204 Da) die Geschwindigkeitskomponente in Richtung Skimmer geringer beeinflusst, können größere Moleküle nicht optimal gekühlt werden. Die innere Desorptionskammer brachte nicht den gewünschten Kühleffekt, weil sich hinter der Desorptionskammer kein neuer Jetstrahl ausbilden konnte. Um einen Überdruck in der Desorptionskammer zu erreichen, muss die Desorptionskammer vor dem Ventil positioniert werden. Dazu bietet es sich an, die Desorptionskammer außerhalb des Gerätes an die Stelle der Probenkammer für flüssige Proben zu positionieren, welches auch die Probenzufuhr vereinfachen und somit eine bessere Handhabung der Probe erlauben würde.

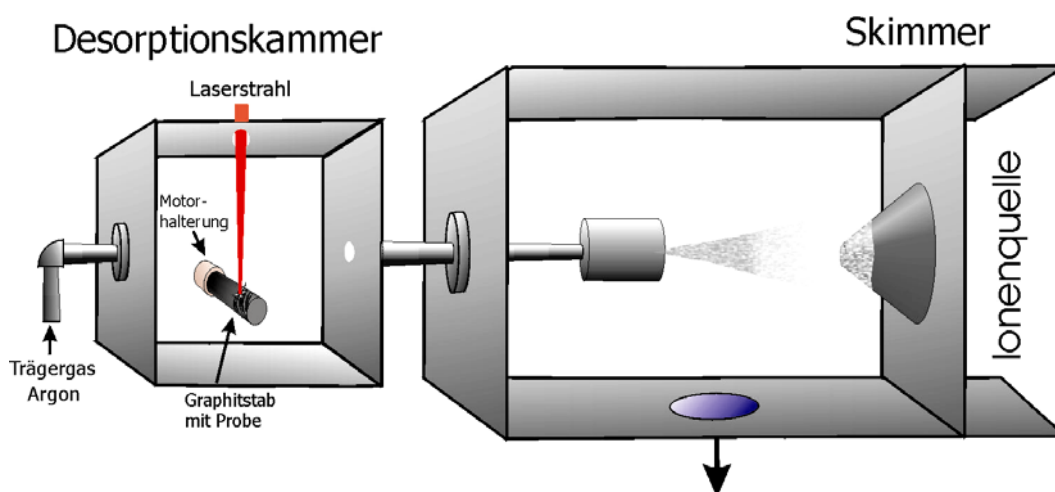


Abbildung 5.21: Externe Desorptionskammer für Laserdesorption.

Dazu wurde eine externe Desorptionskammer konstruiert und gebaut, welche demnächst eingesetzt und getestet werden soll. Der Aufbau der externen Desorptionskammer ist in Abbildung 5.21 dargestellt. Bei diesem Aufbau wird die in Kapitel 5.7 vorgestellte Rotationsstange aus Graphit eingesetzt. Der Motor schraubt den Proben-träger dabei in den Laserstrahl des Desorptionslasers, damit der Laser stets frische Probenstellen desorbieren kann. Die in Gasphase überführte Probe sollte sich dabei in der Desorptionskammer und im Gaszuführungsrohr zum Ventil anreichern. In der

Desorptionskammer herrscht dabei der gleiche Druck wie am Ventil, welcher zwischen 1,5 bis 3,5 bar variiert werden kann. Analog zur thermischen Desorption (Kapitel 5.6) wird die gasförmige Probe mit Hilfe des Trägergases zum Ventil transportiert, von wo es in den Jetstrahl expandiert.

Das Umlenken der Probe durch das Trägergas entfällt bei der sich hier einstellenden Expansion, so dass das Kühlen in den Freiheitsgraden auch für große Moleküle besser gelingen sollte. Die Probleme der Fragmentierung thermisch instabiler Moleküle beim Heizen (Kapitel 5.6) sollten bei der Laserdesorption nicht auftreten. Um eine Rückkondensation der desorbierten Probenmoleküle zu verhindern, kann das zum Ventil führende Gasrohr weiterhin geheizt werden. Es werden hierbei allerdings geringere Temperaturen nötig sein, so dass keine Fragmentierung auftreten sollte.

Kapitel 6 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel sollen die, mit den in Kapitel 5 vorgestellten Methoden, durchgeführten experimentellen Untersuchungen vorgestellt und die Ergebnisse kritisch diskutiert werden. Dabei werden die Messungen sowohl mit der Literatur, als auch mit durchgeführten ab-initio-Rechnungen verglichen und die gewonnenen Erkenntnisse vorgestellt werden. Es wurden spektroskopische Untersuchungen der Zwischenzustände durchgeführt und die Lebensdauern der angeregten S_1 -Zustände der zu untersuchenden Proben gemessen.

Von Chlorbenzolen und den drei Konstitutions-Isomeren der Dichlorbenzole wurden mit Hilfe der REMPI-Spektroskopie Schwingungsspektren des ersten angeregten Zustandes (S_1) aufgenommen. Einige Übergänge vom Grundzustand (S_0)- in den angeregten Zustand (S_1) der Dichlorbenzole liegen oberhalb der halben Ionisationswellenlänge. Bei diesen Wellenlängen ist die Probe mit den zwei Photonen der Ein-Farben-REMPI-Methode (1C2P-REMPI) nicht ionisierbar. Deswegen mussten hier zusätzlich Zwei-Farben-REMPI-Spektren (2C2P-REMPI) aufgenommen werden (siehe Kapitel 3.2.3).

Für die untersuchten Aminosäuren Phenylalanin und Tryptophan ist es nicht möglich, ein aufgelöstes Spektrum der Schwingungsanregungen aufzunehmen, weil die Aminosäuren in verschiedenen Konformeren auftreten, deren Schwingungsspektren sich überlagern. Dadurch wird das resultierende Schwingungsspektrum zu unübersichtlich, da fast über den gesamten Bereich Übergänge existieren. Deswegen wurden die beiden Aminosäuren im Bereich der 0-0-Übergänge untersucht, da bei ausreichend guter Kühlung der Probe im Jetstrahl in diesem Bereich keine Schwingungs- und Rotations-

übergänge das Spektrum überlagern. Damit konnten die 0-0-Übergänge der einzelnen Konformere nachgewiesen und mit Hilfe von ab-initio-Rechnungen den Konformeren zugeordnet werden.

Im letzten Abschnitt sollen noch die Ergebnisse der durchgeführten Lebensdauermessungen vorgestellt und erläutert werden. Für diese Messungen wurde die Pump- und Probe-Technik mit der Zwei-Farben-REMPI-Methode kombiniert. Die Lebensdauern des elektronischen Grundzustands des angeregten S_1 -Zustandes der verschiedenen Konformere der Aminosäuren können Erkenntnisse über die Struktur, die Stabilität und das Bindungsverhalten des Konformers geben. Wie die Lebensdauer mit dem Schwingungsverhalten und der Struktur des Konformers zusammenhängt, wurde mit Hilfe von durchgeführten ab-initio-Rechnungen untersucht.

6.1 Untersuchungen an Chlorbenzol

Die spektroskopische Untersuchung von Chlorbenzol diente in erster Linie dem Optimierungsprozess der Messapparatur und der Überprüfung der erhaltenen Spektren. Über Chlorbenzol existiert bereits zahlreiche Literatur. Das erste UV-Spektrum von Chlorbenzol wurde bereits 1905 von Grebe et al. vorgestellt [34]. Seitdem sind viele weitere Messungen an Chlorbenzol durchgeführt worden. Die ersten REMPI-Spektren im Molekularstrahl wurden 1980 von Murakami et al. vorgestellt [62]. Im weiteren Verlauf wurden verschiedene Untersuchungen von Chlorbenzol mit der Zwei-Photonen-Anregung im UV-Bereich veröffentlicht ([6], [45] und [91]). Kleinermanns et al. führte ab-initio-Rechnungen der Anregungsenergie in den ersten angeregten Zustand S_1 und der Schwingungen des S_1 -Zustandes durch, welche gute Übereinstimmung mit den Experimenten zeigten. Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen REMPI-Spektren wurden mit der Literatur verglichen und zeigten gute Übereinstimmung. Zudem wurden von A. Gaber [29] im Arbeitskreis Grottemeyer ab-initio-Rechnungen für Chlorbenzol durchgeführt, mit denen die experimentell ermittelten Schwingungen zugeordnet wurden. Die bei der Untersuchung von Chlorbenzol erzielten Erkenntnisse ermöglichten im weiteren Verlauf Messungen der Zwischenzustände der Isomere von Dichlorbenzol und die Zuordnung der ermittelten Schwingungs-Frequenzen zu den entsprechenden Schwingungen mit Hilfe der von A. Gaber durchgeführten ab-initio-Rechnungen für Dichlorbenzol.

6.1.1 Messungen von Chlorbenzol

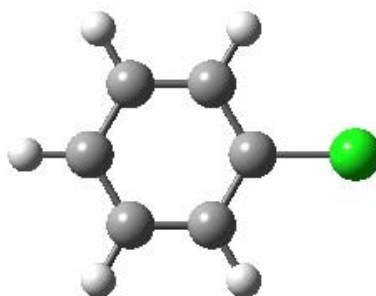


Abbildung 6.1: Struktur von Chlorbenzol.

Beim Chlorbenzol ist ein Wasserstoff-Atom des Benzolrings durch ein Chlor-Atom substituiert worden. Damit besitzt Chlorbenzol zwei Drehachsen(C_2) und zwei Spiegelebenen, eine horizontale (σ_h) und eine vertikale (σ_v) Spiegelebene. Somit wird Chlorbenzol der Symmetriegruppe C_{2v} zugeordnet, anders als das Benzol, welches der höheren Symmetriegruppe D_{6h} angehört. Die Struktur von Chlorbenzol ist in Abbildung 6.1 dargestellt.

Im Grundzustand sind die bindenden Molekülorbitale von Chlorbenzol stets doppelt besetzt, während die antibindenden Molekülorbitale unbesetzt sind. Für die Elektronenkonfiguration ergibt sich folgende Anordnung:

$$(b_2)^2 \quad (a_2)^2 \quad (b_1)^2 \quad (a_2)^0 \quad (b_1)^0 \quad (a_1)^0 \quad (6.1)$$

Dabei gibt die Bezeichnung in der Klammer die Symmetrie der Molekülorbitale an, während der Exponent die Anzahl der Elektronen in dem jeweiligen Orbital wiedergibt. Weil doppelt besetzte Orbitale als totalsymmetrisch bezeichnet werden, kann man den Grundzustand von Chlorbenzol der totalsymmetrischen Symmetrie 1A_1 zuordnen. Regt man das Chlorbenzol in einen elektronisch angeregten Zustand, so erhält man die Elektronenkonfiguration:

$$(b_2)^2 \quad (a_2)^2 \quad (b_1)^1 \quad (a_2)^1 \quad (b_1)^0 \quad (a_1)^0 \quad (6.2)$$

Diese Anregung entspricht entweder einer Anregung in den Singulett-Zustand 1B_2 oder in den Triplett-Zustand 3B_2 . Aufgrund der Spinauswahlregel ist nur die Anregung in den Singulett-Zustand 1B_2 möglich.

Nach dem Franck-Condon-Prinzip wirkt der Dipolmoment-Operator nicht auf die Schwingungswellenfunktion, so dass aus dem totalsymmetrischen (a_1) Schwingungsgrundzustand in S_0 nur Anregungen in totalsymmetrische (a_1) Schwingungszustände in S_1 möglich sind. Allerdings sind aufgrund der Schwingungskopplung mit einem elektronischen Übergang (siehe Kapitel 2.1.4), Anregungen in andere Symmetrien möglich, weil bei der elektronischen Anregung der Dipolmoment-Operator auf die Wellenfunktion wirkt, und somit die für die Symmetriepunktgruppe C_{2v} möglichen Anregungen a_1 , b_1 und b_2 erlaubt sind. Der Dipolmoment-Operator bestimmt dabei die Symmetrie im angeregten Zustand. Somit können also weitere Einfachschwingungen, als nur die totalsymmetrischen nachgewiesen werden. Zusätzlich kann die Symmetrie der Kombination zweier verbotener Schwingungen wiederum totalsymmetrisch und somit erlaubt sein. Bei der REMPI-Spektroskopie können also mehr Schwingungen detektiert werden, als bei der IR- oder RAMAN-Spektroskopie. Die bei der REMPI-Anregung detektierbaren Übergänge in die Schwingungszustände der Symmetrien a_1 , b_1 und b_2 werden als Normalschwingungen bezeichnet.

Ein REMPI-Spektrum von Chlorbenzol wurde bereits in Abbildung 5.6 in Kapitel 5.2 gezeigt. Allerdings ergab sich das Problem, dass das Spektrum nicht alle möglichen Schwingungsanregungen zeigt, weil das MOPO-System keine konstante Leistung über einen Bereich von 10 nm liefert. Zudem konnte bei einem Scan über einen so großen Messbereich nur eine kleine Mittelungsrate von 20 eingestellt werden. Das REMPI-Spektrum von Chlorbenzol müsste viel mehr Schwingungen enthalten, als in Abbildung 5.6 nachgewiesen wurden.

Um eine hohe Nachweisempfindlichkeit zu erhalten, wurde im Folgenden über mehrere kleine Wellenlängenbereiche mit hoher Mittelungsrate gescannt. Dabei wurde Wert darauf gelegt, dass die Leistung des MOPO's jeweils konstant auf 1 mJ gehalten werden konnte. Es wurde dabei über Bereiche von zwei bis drei nm gescannt. Die Mittelungsrate konnte bei einem Wellenlängenvorschub von 0,01 nm auf 100 Schuss erhöht werden. Die verschiedenen Messbereiche wurden anschließend in der Signalintensität normiert und zu einem Gesamtspektrum zusammengefügt. Die Messungen für Chlorbenzol wurden bei einem Gasdruck von 2,5 bar für das Trägergas Argon durchgeführt, welches die Probe in das Gerät transportiert. Chlorbenzol musste dabei nicht geheizt werden. Der Druck im Gerät steigt nach dem Einlass der Probe von ca. $7 \cdot 10^{-7}$ mbar auf Drücke zwischen $2 \cdot 10^{-6}$ bis $2 \cdot 10^{-5}$ mbar. Dabei ist der sich einstellende Druck abhängig

von der eingestellten Ventilöffnungszeit, die zwischen 150 und 220 μs lag. Es ließ sich so ein guter Kühleffekt der Probe einstellen, was sich auch in der Auflösung der detektierten Linien bemerkbar machte. Die Halbwertsbreite der Linien lag zwischen 0,03 und 0,05 nm. Bei schlechter Kühlung durch zu große Ventilöffnungszeiten können die Linienbreiten auf Werte von weit über 0,05 nm steigen.

Bei den Messungen wurde zusätzlich zum Signal des Chlorbenzolmoleküls bei $m/z = 112$ auch das Signal bei $m/z = 114$ aufgenommen, welches vom Chlorbenzol mit dem Chlor-Isotop ^{37}Cl stammt. Die Intensität des Signals mit dem ^{37}Cl -Isotop entspricht seiner Häufigkeit und beträgt etwa ein Drittel des Chlorbenzolsignals. Ein Spektrum über beide Signale in einem kleinen Wellenlängenbereich von 262 nm bis 263,5 nm ist in Abbildung 6.2 dargestellt.

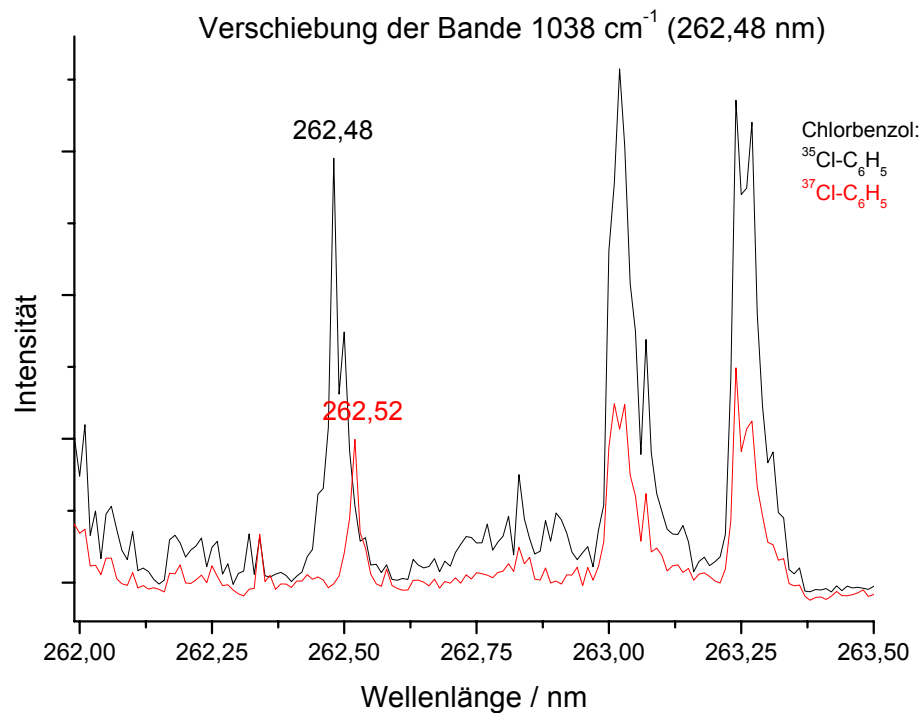


Abbildung 6.2: REMPI-Spektrum von Chlorbenzol: Die schwarze Kurve zeigt Chlorbenzol mit einem ^{35}Cl -Isotop. Die rote Kurve zeigt das Chlorbenzol mit dem Isotop ^{37}Cl . Es stellt sich für ^{37}Cl eine Rotverschiebung des Übergangs bei 262,48 nm auf 262,52 ein.

Es ist zu beobachten, dass die Bande bei 262,48 nm der Messung mit dem $C_6H_5^{35}Cl$ bei der in rot dargestellten Messung mit dem ^{37}Cl -Isotop eine Rotverschiebung um ca. 0,04 nm auf 262,52 nm aufweist, während die anderen beiden Banden in dem Spektrum keine Verschiebung zeigen. Die Verschiebung der Bande bei 262,48 nm ist auf die Abhängigkeit der Übergangsfrequenz von der Masse M der an der Schwingung beteiligten Atome zurückzuführen, entsprechend der Formel:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}} \quad (6.3)$$

In Gleichung (6.3) ist k die Kraftkonstante. Die Rotverschiebung der Schwingung resultiert also aus der größeren Masse eines der beteiligten Atome. Bei diesem Übergang ist das Chlor Isotop also an der Schwingung beteiligt, während es bei den Banden bei 263 und 263,25 nm nicht beteiligt ist. Diese Abhängigkeit kann bei der Zuordnung der Schwingungen eine große Hilfe sein. Die Zuordnung der Schwingungen zu den Normalschwingungen kann damit genauer bestimmt werden.

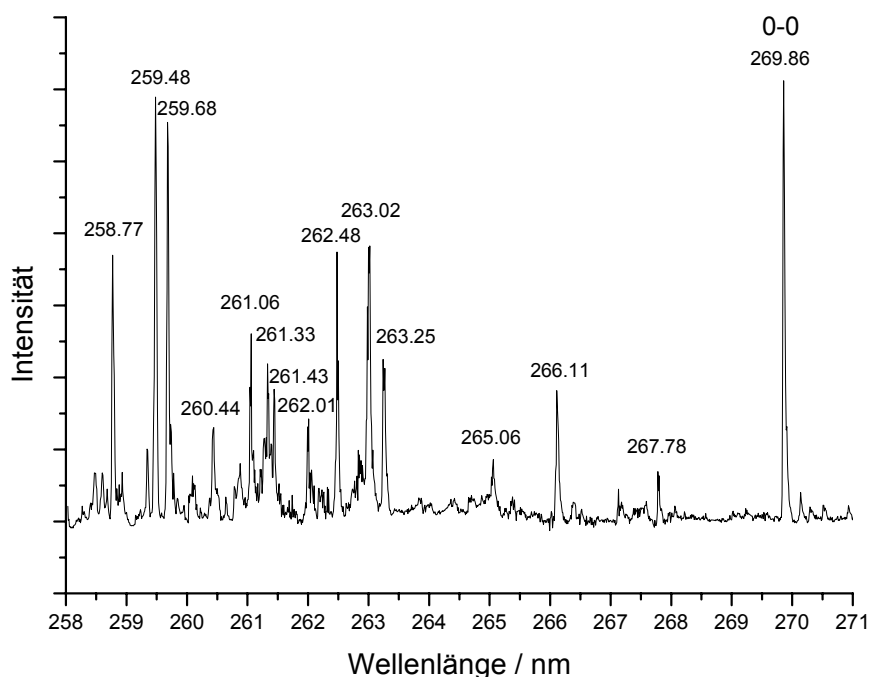


Abbildung 6.3: REMPI-Spektrum von Chlorbenzol.

In Abbildung 6.3 ist ein aus mehreren Scans über kleinere Wellenlängenbereiche zusammengesetztes REMPI-Spektrum von Chlorbenzol im Bereich von 258 bis 271 nm dargestellt. Verglichen mit dem in Abbildung 5.6 gezeigten einzelнем Scan über den gleichen Wellenlängenbereich ist zu sehen, dass mit dieser höheren Mittelungsrate und besseren Laserintensität die Schwingungsbanden bei 259,48 und 259,68 nm viel intensiver aufgenommen wurden. Zudem konnten viele weitere Schwingungen detektiert werden, die in Abbildung 5.6 nicht zu sehen waren.

Bei Benzol ist der 0-0-Übergang verboten. Der erste detektierbare Übergang von Benzol ist der 6_0^1 -Übergang, welcher bei 259 nm liegt. Für Chlorbenzol hingegen ist der 0-0-Übergang erlaubt und stellt sogar den intensivsten Übergang dar. Er wurde bei 269,86 nm detektiert. Dies entspricht in Wellenzahlen einem Wert von 37056 cm^{-1} , was eine gute Übereinstimmung mit Werten aus der Literatur darstellt. Allerdings ergeben sich beim Vergleich der experimentellen Werte mit ab-initio-Rechnungen, welche in Tabelle 6.1 dargestellt sind, große Diskrepanzen.

	Anregungsenergie in:	
	Wellenlänge / nm	Wellenzahl / cm^{-1}
Experimentell	269,86	37056
TD-SCF BS: 6-311+G(dp)	239,32	41804
CIS BS: 6-311+G(dp)	206,30	48471
CAS BS: 6-311++G(dp)	268,39	37259

Tabelle 6.1: Vergleich der experimentell ermittelten Anregungsenergie für den 0-0-Übergang von Chlorbenzol mit verschiedenen ab-initio-Rechnungen (aus [29]).

Die Rechnungen wurden in der Arbeitsgruppe Grottemeyer von Frau A. Gaber im Rahmen ihrer Diplomarbeit durchgeführt. Die große Abweichung der Werte untereinander und von dem experimentell ermittelten Wert resultiert aus der Ungenauigkeit der ab-initio-Rechnungen für Anregungsenergien. Selbst die Rechnung mit der CAS-Methode, welche dem experimentellen Wert am nächsten ist, zeigt eine Abweichung von etwa 1,5 nm. Die anderen Methoden weichen viel stärker ab. Somit muss der 0-0-Übergang

experimentell ermittelt werden. Dazu wird nach dem letzten detektierten Übergang noch einige nm weiter zu größeren Wellenlängen hin gescannt, bis sichergestellt ist, dass kein Übergang mehr auftauchen wird. Kennt man den 0-0-Übergang, so kann man diesen als Ursprung für das Schwingungsspektrum des S_1 -Zustandes betrachten und die detektierten Banden den zugehörigen Schwingungen des Moleküls zuordnen.

6.1.2 Zuordnung der Schwingungen mit Hilfe von ab-initio-Rechnungen

Die Zuordnung der experimentell ermittelten Übergänge zu den zugehörigen Normal- und Kombinationsschwingungen geschieht ebenfalls mit Hilfe von ab-initio-Rechnungen. Die Berechnungen für die Schwingungsfrequenzen sind jedoch anders als die der Anregungsenergie viel genauer und erlauben eine recht gute Zuordnung. Dazu wurde das erhaltene REMPI-Spektrum in Abbildung 6.3 in das Schwingungsspektrum in Abbildung 6.4 umgewandelt.

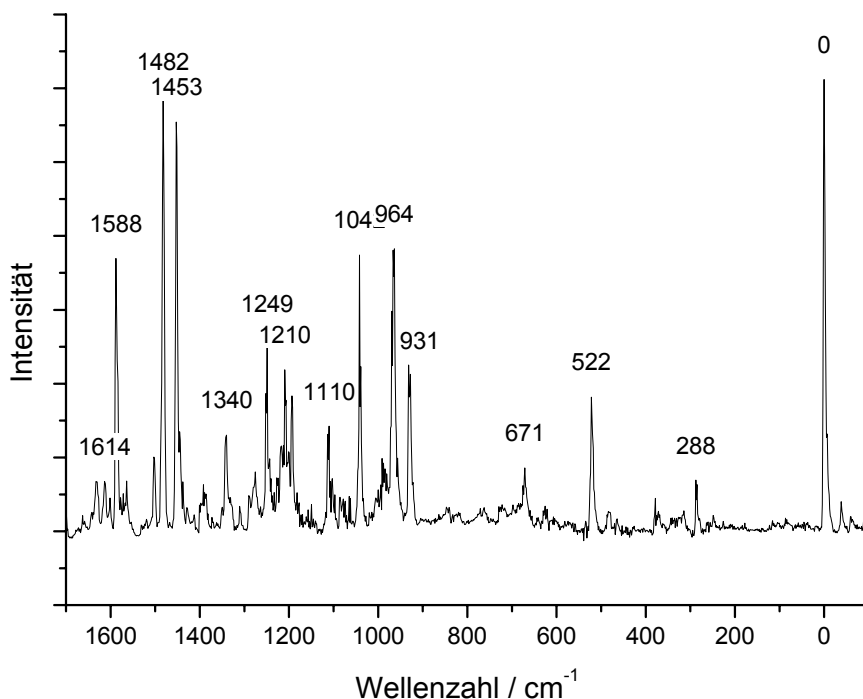


Abbildung 6.4: Schwingungs-Spektrum von Chlorbenzol. Der 0-0-Übergang bei 272,68 nm wurde als Ursprung definiert.

Die Signale werden bei dem Schwingungsspektrum in Abhängigkeit von der Wellenzahl anstatt der Wellenlänge dargestellt, wobei der bei 269,86 nm ermittelte 0-0-Übergang als Ursprung der Achse gewählt wurde. Somit können die Schwingungsenergien direkt in Wellenzahlen abgelesen und zugeordnet werden. Das resultierende Schwingungsspektrum ist in Abbildung 6.4 dargestellt.

In der Tabelle 6.2 finden sich die Zuordnungen der gemessenen Frequenzen zu den Normalmoden der zugehörigen Schwingungen. Dabei ist jeweils die zugehörige Symmetrie der Schwingung mit angegeben. Es wurde hier die Zuordnung mit der CIS-Methode aufgetragen, weil diese Methode die beste Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment zeigt. Eine detaillierte Diskussion und Beschreibung der Zuordnungen, sowie den Vergleich mit weiteren Rechenmethoden wie CIS und CAS findet man in [29] und [30].

Normalmode	ν_{30}	ν_{11}	ν_{29}	ν_{10}	ν_9	ν_8	ν_{28}	ν_7	ν_{27}	ν_6	ν_{26}	ν_{24}	ν_5	ν_{23}
Sym.	b ₂	a ₁	b ₂	a ₁	a ₁	a ₁	b ₂	a ₁	b ₂	a ₁	b ₂	b ₂	a ₁	b ₂
CIS (cm) ⁻¹	287	373	522	664	948	975	1010	1064	1142	1146	1282	1169	1431	1476
Exp. (cm) ⁻¹	287	379	523	671	930	964	991	1066	1110	1210	1249	1484	1503	1589

Tabelle 6.2: Zuordnung der gemessenen Schwingungen von Chlorbenzol: Die Normalmoden wurden von A. Gaber mit Hilfe von CIS-Rechnungen mit dem Basissatz 6-311++G(d,p) errechnet. In der zweiten Zeile ist die Symmetrie der Schwingung angegeben.

6.2 Untersuchungen der Dichlorbenzole

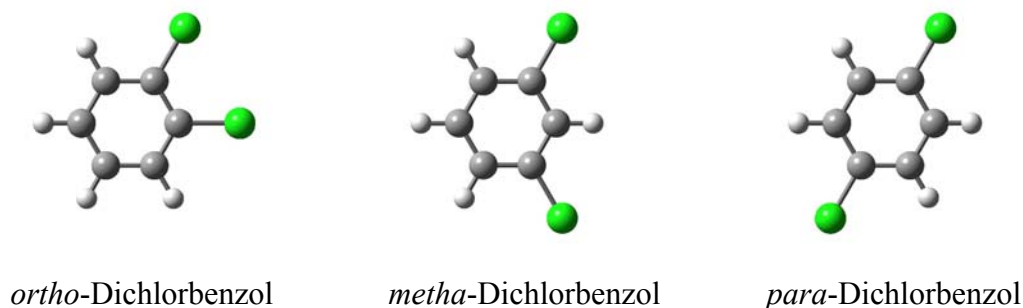


Abbildung 6.5: Die drei Konstitutions-Isomere von Dichlorbenzol.

Die Isomere von Dichlorbenzol, welche gefährliche Umweltgifte darstellen, sind weitaus weniger untersucht als Chlorbenzol. Die REMPI-Spektren von Dichlorbenzol waren bisher noch nicht bekannt. Es existiert allerdings ein großes spektroskopisches Interesse an der Kenntnis ihres Schwingungsverhaltens. Bei den in Abbildung 6.5 gezeigten Konstitutions-Isomeren handelt es sich um drei Moleküle, welche die gleiche Summenformel und somit die gleiche Masse besitzen, aber sich in ihrer Struktur unterscheiden. Die Anordnung der beiden Chlor-Atome ist bei jedem Isomer verschieden. Dadurch besitzen die Isomere von Dichlorbenzol unterschiedliche Symmetrien. Während *o*-DCB und *m*-DCB gleiche Symmetrie wie Chlorbenzol besitzen und der Punktgruppe C_{2v} zugeordnet werden, besitzt das *p*-DCB höhere Symmetrieeigenschaften und gehört der Punktgruppe D_{2h} an. Für *p*-DCB gelten somit andere Auswahlregeln als für Chlorbenzol oder die anderen beiden Isomere von Dichlorbenzol. Aufgrund der unterschiedlichen Struktur, haben die Isomere von Dichlorbenzol sowohl unterschiedliche chemische, als auch spektroskopische Eigenschaften. Während *o*-DCB und *m*-DCB bei atmosphärischen Bedingungen in flüssiger Phase vorliegen, hat das *p*-DCB eine feste kristalline Struktur. Auch unterscheiden sich die verschiedenen Isomere in ihrer Giftigkeit. Während das *p*-DCB lediglich als „reizend“ eingestuft wird, gilt z. B. das *o*-DCB als stark giftig. Deswegen besteht ein großes Interesse an ihrer spektroskopischen Untersuchung, sowie an Methoden für ihre Unterscheidung. Die bei den Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen REMPI-Spektren können als Referenzquelle für ein leistungsfähiges finger-print-Verfahren für den Nachweis und die Unterscheidung der verschiedenen Isomere von Dichlorbenzol eingesetzt werden. Aufgrund der

zweidimensionalen-Nachweismöglichkeit über Masse und Anregungsfrequenz, ist es möglich, die verschiedenen Isomere von Dichlorbenzol trotz ihrer gleichen Masse zu unterscheiden. Zudem können die Erkenntnisse für Experimente und Rechnungen Aufschlüsse über das Verhalten anderer komplizierter Substanzen geben.

Die Isomere von Dichlorbenzol haben einen geringeren Dampfdruck als Chlorbenzol und gelangen bei Raumtemperaturen nicht in Gasphase. Sie müssen in dem Probenträger durch thermisches Heizen in Gasphase gebracht werden, bevor sie mit dem Trägergas in das Gerät transportiert und untersucht werden können. Dazu wurde der in Kapitel 5.6 vorgestellte Aufbau verwendet, wobei Dichlorbenzol je nach Isomer auf Temperaturen von 70 bis 90 °C geheizt wurde. Einige Versuche, Dichlorbenzol auf einen Probenträger aus Graphit aufzutragen und mit Hilfe der Laserdesorption (Kapitel 5.7) zu untersuchen, lieferten keine zufriedenstellenden Ergebnisse, so dass dieses Verfahren bei Dichlorbenzol nicht weiter angewendet wurde.

Da die drei Isomere von Dichlorbenzol gleiche Massen haben, aber das erhaltene REMPI-Spektrum finger-print-Charakter für das jeweilige Isomer besitzen soll, musste sichergestellt werden, dass sich in der Messapparatur nur das zu untersuchende Derivat befindet. Dazu mussten mehrere Tage zwischen den Messungen unterschiedlicher Isomere von Dichlorbenzol vergehen, nachdem das Gerät mit Aceton gespült wurde. Damit auch Restbestände aus dem Gerät entfernt wurden, konnten während dieser Wartezeit Messungen an anderen Proben durchgeführt werden, die andere m/z -Verhältnisse besitzen. Während dieser Messungen spülte das Trägergas auch die letzten Restbestände von dem zuvor gemessenen Isomer im Gaszuführungsrohr und im Ventil aus. Um sicherzugehen, dass das Gerät nicht mehr vorbelastet war, wurde mit dem Ionisationslaser resonant mit der vorherigen Probe eingestrahlt. Wurde kein Signal mehr detektiert, war das Gerät sauber und das nächste Dichlorbenzol-Isomer konnte untersucht werden.

Die Ionisationsenergien der Isomere von Dichlorbenzol, die in Tabelle 6.3 angegeben sind, entsprechen niedrigeren Wellenlängen als ihre erwarteten 0-0-Übergänge. Dadurch ist das Ermitteln des 0-0-Überganges mit der Ein-Farben-REMPI-Methode nicht möglich, und der Messbereich musste mit Hilfe der Zwei-Farben-REMPI-Methode auf den Wellenlängenbereich oberhalb der halben Ionisationswellenlänge erweitert werden.

Bezeichnung	Ionisationsenergie / eV	Halbe Ionisationswellenlänge / nm
o-DCB	9,06	273,2
m-DCB	9,14	271,5
p-DCB	8,95	278,2

Tabelle 6.3: Die Ionisationsenergien der Isomere von Dichlorbenzol.

6.2.1 Untersuchung von *o*-Dichlorbenzol

Zunächst wurde das *o*-DCB untersucht und es wurde ein Ein-Farben-REMPI-Spektrum aufgenommen. Es wurden auch hier 3 nm große Bereiche separat durchgescannt und die erhaltenen Spektren in ihrer Intensität normiert und zu einem Gesamtspektrum zusammengefügt, welches in Abbildung 6.6 dargestellt ist.

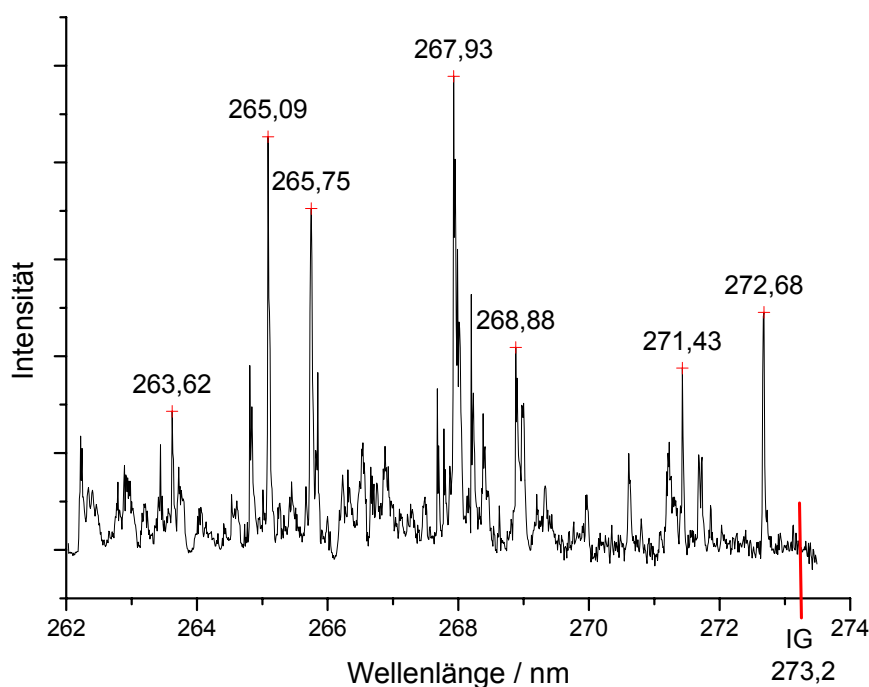


Abbildung 6.6: REMPI-Spektrum von *o*-Dichlorbenzol: Der letzte detektierbare Übergang liegt bei 272,68 nm. Die Ionisationsgrenze (IG) liegt bei 273,3 nm.

Die kürzeren Messbereiche über-lappten sich dabei immer in einem Bereich von 0,5 bis 1 nm, damit die Normierung der Signale durch Vergleichssignale bei gleichen Wellenlängen durchgeführt werden konnte. Die Messungen wurden bei Ventilöffnungszeiten von 125 bis 155 μs durchgeführt, was ähnliche Druckverhältnisse in der Desorptionskammer wie bei den Messungen von Chlorbenzol ergab. Dabei stieg der Druck von einem 10^{-7} -mbar-Bereich auf Werte zwischen $3 \cdot 10^{-6}$ bis $2 \cdot 10^{-5}$ mbar. Um *o*-DCB in Gasphase zu überführen, waren Temperaturen von 70 bis 80 °C nötig, welche bei dem eingesetzten Heizdraht mit einer angelegten Spannung von 2,7 bis 3 V erreicht werden konnten.

Das in Abbildung 6.6 dargestellte REMPI-Spektrum zeigt einen letzten Übergang bei 272,68 nm. Oberhalb dieser Wellenlänge konnte mit der Ein-Farben-REMPI-Methode kein weiterer Übergang detektiert werden. Allerdings liegt dieser Übergang nur wenig unter der halben Ionisationswellenlänge von 273,2 nm (In Abbildung 6.6 mit roter Linie markiert), was einer Ionisationsenergie von 9,06 eV entspricht. Es ist anzunehmen, dass weitere Übergänge, welche oberhalb der Wellenlänge von 273,2 nm liegen, nicht mehr aufgezeichnet werden können (Kapitel 3.2.3). Deswegen muss dieser Bereich mit der Zwei-Farben-REMPI-Methode untersucht werden, um den 0-0-Übergang eindeutig bestimmen zu können.

Zwei-Farben-REMPI-Spektrum von *o*-Dichlorbenzol

Für die Zwei-Farben-REMPI-Methode war die Einkopplung eines zweiten Ionisationslasers nötig, welcher mit einer genügend kürzeren Wellenlänge zum Überwinden der Ionisationsgrenze eingestrahlt wird. Der erste Laser, welcher in seiner Wellenlänge über den Messbereich durchgestimmt wird, dient hierbei als Anregungslaser in den S_1 -Zustand, von welchem aus, der zweite, festfrequent eingestrahlte Ionisationslaser mit seiner wesentlich kürzeren Wellenlänge das angeregte Elektron in das Kontinuum anregt und. Dabei wurde die Wellenlänge des zweiten Ionisationslasers entsprechend folgender Bedingung

$$\frac{1}{\lambda_a} + \frac{1}{\lambda_i} < \frac{1}{\lambda_{IG}} \quad (6.4)$$

so gewählt, dass die Summe der Kehrwerte der Wellenlängen beider Laser kleiner als die halbe Ionisationswellenlänge bleibt. Dabei ist λ_a die Wellenlänge des Anregungs-

lasers, λ_i die des Ionisationslasers und λ_{IG} stellt die halbe Ionisationswellenlänge dar. Damit gewährleistet ist, dass die Summe der Energie der zwei Photonen Ionisationsgrenze über den gesamten Messbereich überwinden kann, muss für die variierte Wellenlänge λ_a des Anregungslaser die obere Grenze des Messbereichs eingesetzt und so der passende Wert für λ_i bestimmt werden. Um das Spektrum nicht durch Ein-Farben-Signale des Ionisationslasers zu verfälschen, sollte λ_i in einem nicht resonanten Wellenlängenbereich gewählt werden. Als festfrequenter Ionisationslaser wurde im Rahmen der Messungen der Farbstofflaser Scanmate 2 (Kapitel 4.2.3) mit einer Ausgangsleistung von 0,5 mJ eingesetzt. Bei den Messungen von Dichlorbenzol wurden die Farbstoffe Rhodamin 6G und Coumarin 307 eingesetzt.

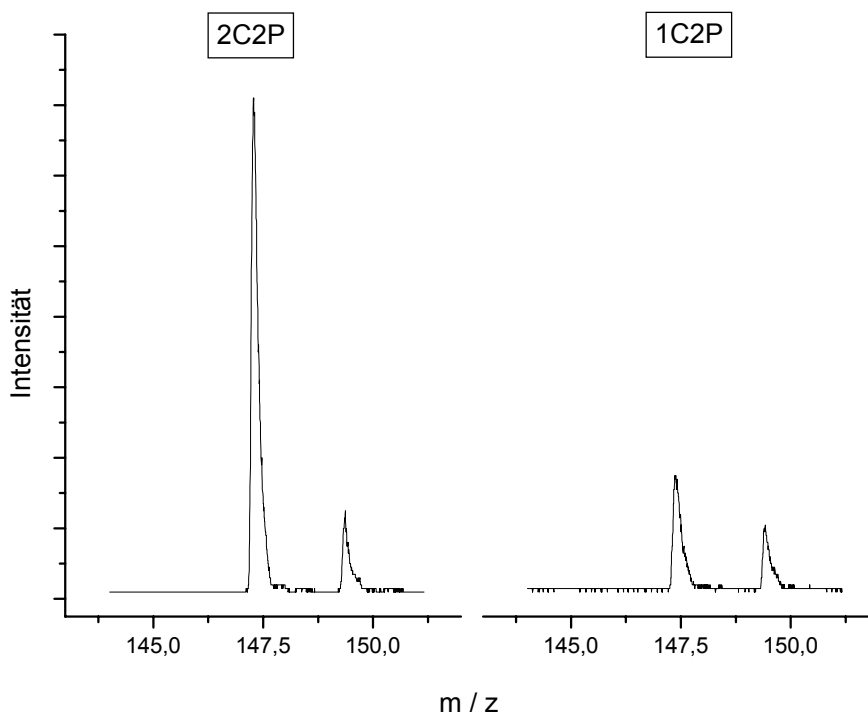


Abbildung 6.7: Zweifarbenverstärkung des Massesignals von *o*-DCB: $\lambda_a=272,68$ nm ist resonant, $\lambda_i=262$ nm ist nicht resonant. Links ist die Zwei-Farben-Verstärkung (2C2P) zu sehen, rechts ist das Ein-Farben-Signal (1C2P) des Anregungslasers dargestellt.

Für die Optimierung der Laserstrahlen im zeitlichen und örtlichen Überlapp und die Einstellungen der Delayzeiten der beiden Laser war es nötig, das Zwei-Farben-Signal bei einem bekannten resonanten Übergang im Ein-Farben-Bereich zu optimieren. Dazu wurde der MOPO als Anregungslaser bei der Wellenlänge 272,68 nm resonant ein-

gestrahlt. Durch Reduzierung der Laserintensität mittels einer Iris-Blende vor dem Einkoppeln in das Gerät wurde das Massensignal von *o*-DCB in seiner Intensität reduziert, so dass sich beim Einkoppeln des zweiten Lasers (Scanmate 2) bei der nicht resonanten Wellenlänge von 262 nm eine Zwei-Farben-Verstärkung einstellen konnte, welche in Abbildung 6.7 dargestellt ist. Mit Hilfe des so optimierten Zwei-Farben-Signals kann der Wellenlängenbereich oberhalb der Ionisationsgrenze durch variieren der Wellenlänge des Anregungslasers spektroskopisch untersucht werden. Somit erweitert die Zwei-Farben-REMPI-Spektroskopie den möglichen Messbereich in diesen mit der Ein-Farben-REMPI-Methode nicht zugänglichen Bereich oberhalb der halben Ionisationswellenlänge. Es wurde mit dieser Methode der Bereich bis 280 nm untersucht, wobei der Ionisationslaser bei der Wellenlänge von 262 nm gehalten wurde. Das aufgenommene Zwei-Farben-REMPI-Spektrum von 272,5 bis 277 nm ist in Abbildung 6.8 dargestellt.

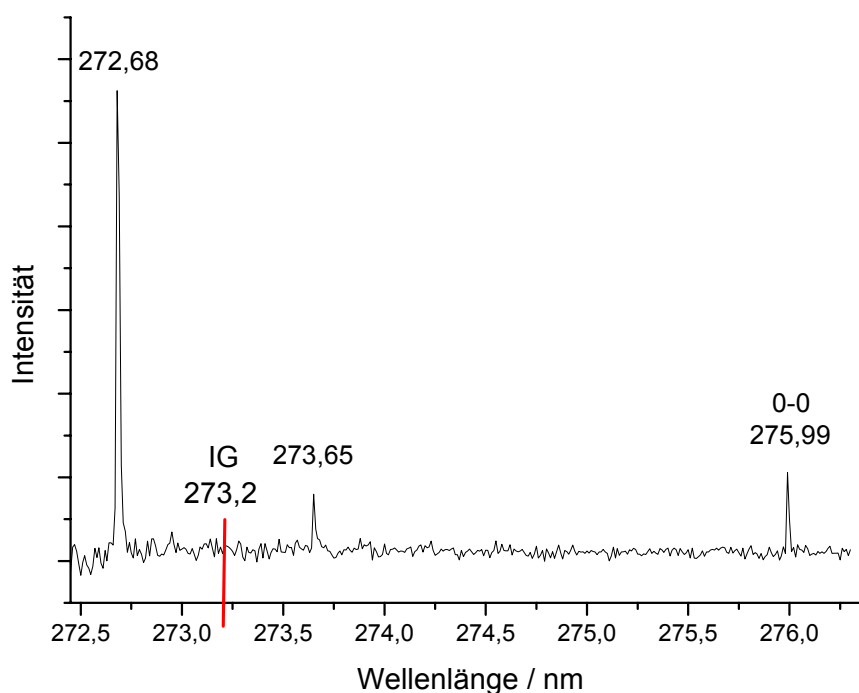


Abbildung 6.8: Zwei-Farben-REMPI-Spektrum von *o*-Dichlorbenzol.

Die Messung lieferte einen letzten detektierbaren Übergang bei der Wellenlänge 275,99 nm, den wir als 0-0-Übergang von *o*-DCB definieren können. Es ist nicht anzunehmen, dass oberhalb dieses Übergangs keine weiteren Übergänge mehr existieren, weil mehr als 4 nm über diesen letzten Übergang hinaus gemessen und kein Signal gefunden wurde.

Das REMPI-Spektrum, welches zu den Ein-Farben-Messungen zusätzlich das Zwei-Farben-REMPI-Spektrum oberhalb der halben Ionisationswellenlänge enthält und somit das REMPI-Spektrum der Anregung von S_0 in den S_1 -Zustand mit dem 0-0-Übergang enthält, ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Die halbe Ionisationsgrenze ist in der Abbildung markiert.

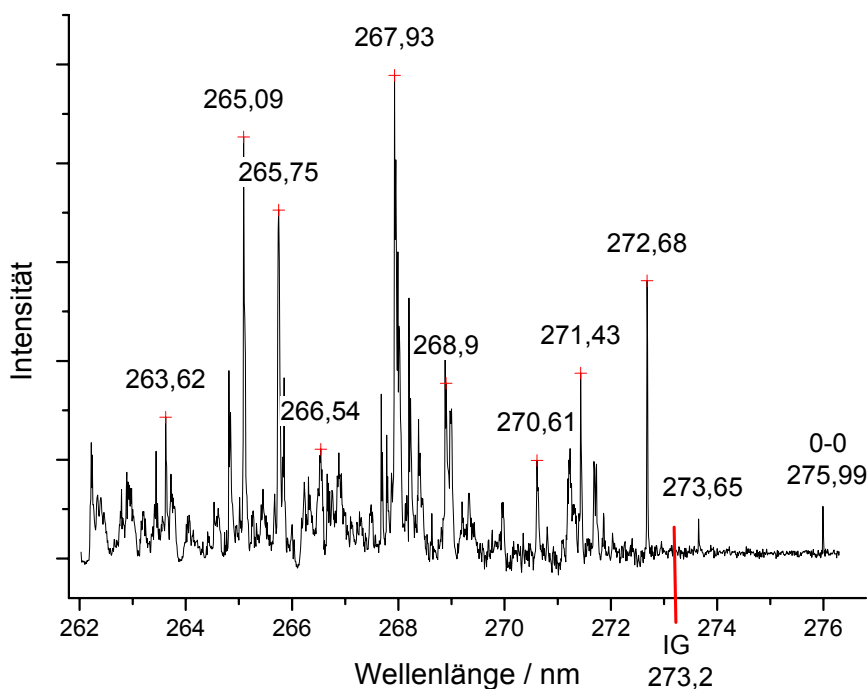


Abbildung 6.9: REMPI-Spektrum von *o*-DCB mit Ein- und Zwei-Farben-REMPI-Methode aufgenommen. Der 0-0-Übergang von *o*-DCB liegt bei 275,99 nm. Die Ionisationsgrenze bei 273,65 nm ist markiert.

Zuordnung der Schwingungen von *o*-DCB

Ist der 0-0-Übergang vom S_0 -Zustand in den S_1 -Zustand eindeutig bestimmt, so kann das erhaltene REMPI-Spektrum aus Abbildung 6.9 in Wellenzahlen als Schwingungs-

Spektrum des S_1 -Zustandes dargestellt werden. Dabei wurde der 0-0-Übergang als Ursprung des Spektrums definiert und auf die Wellenzahl 0 gesetzt. Der Abstand der Schwingungsübergänge wurde laut Gleichung (6.5) in Wellenzahlen als Abweichung vom 0-0-Übergang angegeben.

$$WZ = \frac{1}{\lambda_{\text{ÜS}}} - \frac{1}{\lambda_{0-0}} \quad (6.5)$$

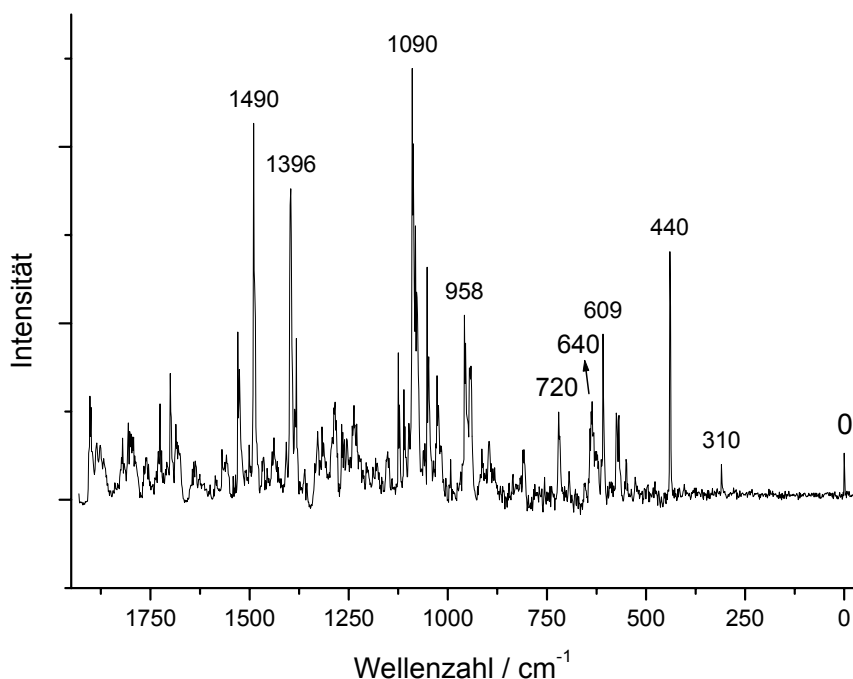


Abbildung 6.10: Schwingungsspektrum des ersten angeregten Zustandes S_1 von *o*-DCB.

Die detektierten Schwingungsübergänge können mit Hilfe von ab-initio-Rechnungen, welche in unserem Arbeitskreis von A. Gaber durchgeführt wurden, den zugehörigen Schwingungen zugeordnet werden. Die Rechnungen wurden analog zum Chlorbenzol in Kapitel 6.1.2 mit Hilfe der Software Gaussian durchgeführt. Es wurden mehrere Methoden für die Rechnungen probiert, wobei die CIS-Methode mit einem Basissatz B3Lyp-631-G++ wie bereits bei Chlorbenzol die beste Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung für das *o*-DCB lieferte. Die Zuordnung der Übergänge zu den Schwingungen mit Angabe der Symmetrie des Übergangorbitals ist in Tabelle 6.4 dargestellt.

Normalmode	ν_{30}	ν_{10}	ν_9	ν_{17}	ν_{28}	ν_8	ν_7	ν_3
Sym.	b ₂	a ₁	a ₁	b ₁	b ₂	a ₁	a ₁	a ₁
CIS (cm) ⁻¹	310	439	610	733	715	980	1108	1544
Exp. (cm) ⁻¹	310	440	609	640	720	955	1090	1490

Tabelle 6.4: Zuordnung der gemessenen Schwingungen von *o*-DCB an die Normalmoden mit Hilfe von A. Gaber durchgeführten CIS-Rechnungen mit dem Basissatz 6-311++G(d,p). In der zweiten Zeile ist die Symmetrie der Schwingung angegeben.

6.2.2 Messungen von *m*-DCB und *p*-DCB

Analog zum *o*-DCB wurden die anderen beiden Konstitutions-Isomere von Dichlorbenzol, das *m*-DCB und das *p*-DCB mit der Ein- und der Zwei-Farben-REMPI-Methode spektroskopisch untersucht. Dabei wurden der gleiche Aufbau und die gleichen Parameter wie bei *o*-DCB benutzt. Bei *m*-DCB wurde die Probe wieder auf Temperaturen von ca. 80 °C geheizt.

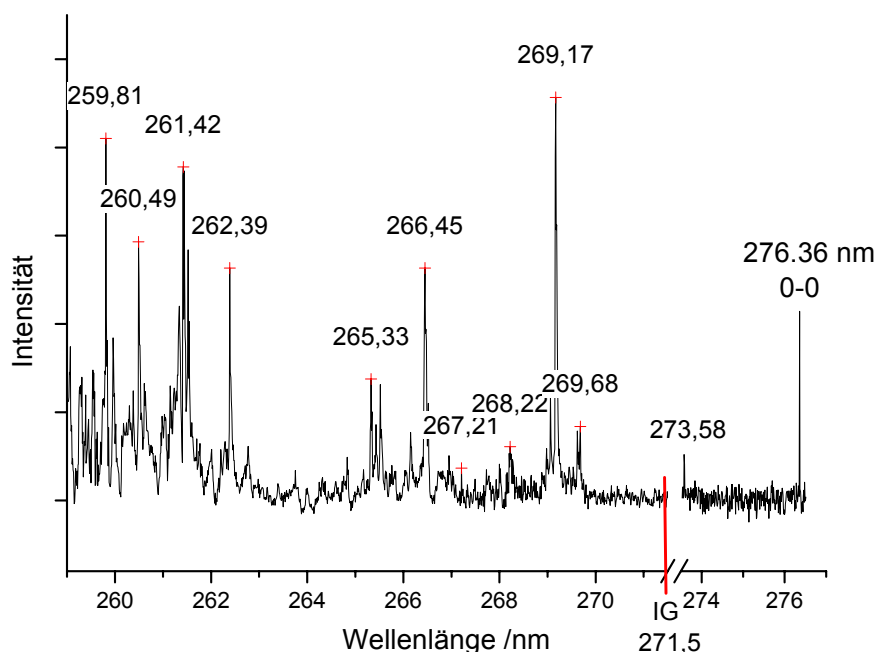


Abbildung 6.11: Ein-Farben- und Zwei-Farben-REMPI-Spektrum von *m*-DCB: Der 0-0-Übergang liegt bei 276,36 nm. Die Ionisationsgrenze bei 271,5 nm ist markiert.

Abbildung 6.11 zeigt das zusammengefügte REMPI-Spektrum von *m*-DCB, welches mit der Ein-Farben-REMPI-Methode und oberhalb der halben Ionisationswellenlänge von 271,5 nm (Markierung) mit der Zwei-Farben-REMPI-Methode aufgenommen wurde. Der 0-0-Übergang liegt bei der Wellenlänge 276,36 nm.

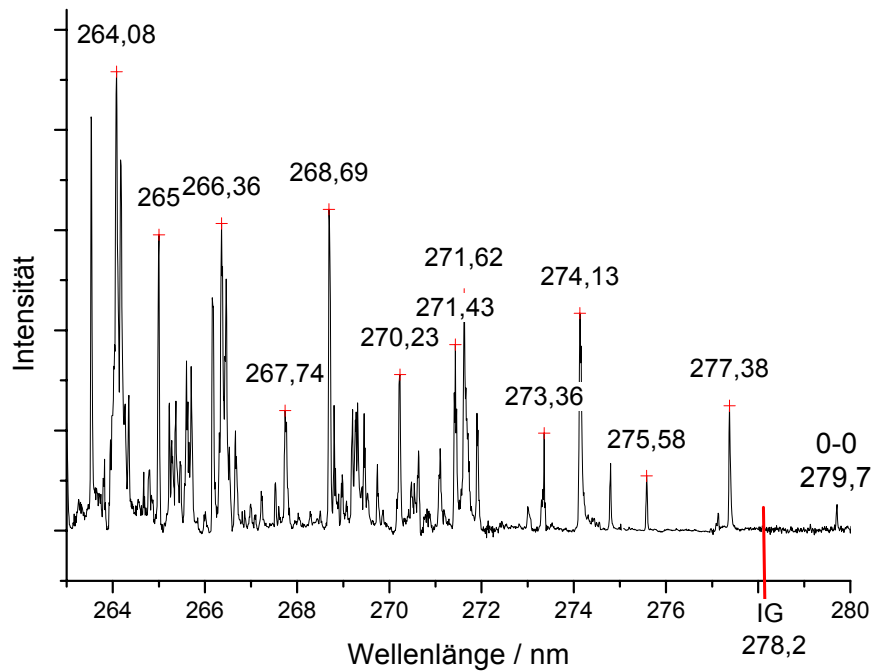


Abbildung 6.12: Ein-Farben- und Zwei-Farben-REMPI-Spektrum von *p*-DCB: Der 0-0-Übergang liegt bei 279,7 nm. Die Ionisationsgrenze bei 278,2 nm ist markiert.

p-DCB (Abbildung 6.12) musste aufgrund seines höheren Siedepunktes etwas stärker geheizt werden, als *o*-DCB und *m*-DCB. Es waren Temperaturen von etwa 90 °C nötig, um *p*-DCB zu desorbieren. Dazu wurde die angelegte Heizspannung für auf 3,5 V erhöht. Der Bereich oberhalb der halben Ionisationswellenlänge von 278,2 nm (Markierung) wurde wieder mit der Zwei-Farben-REMPI-Methode aufgenommen. Der 0-0-Übergang liegt bei der Wellenlänge von 279,7 nm.

Es fällt auf, dass der 0-0-Übergang von *p*-DCB, welcher bei der Wellenlänge von 279,7 nm gemessen wurde, ca. 3,34 nm oberhalb der Wellenlänge des 0-0-Übergangs von *m*-DCB (276,36 nm) liegt. Eine geringe Rotverschiebung von ca. 0,37 nm war auch beim 0-0-Übergang von *m*-DCB im Vergleich zum *o*-DCB (275,99 nm) zu beobachten.

Allerdings ist die Rotverschiebung von *p*-DCB viel ausgeprägter. Dementsprechend sind auch die Schwingungen von *p*-DCB alle rotverschoben. Man erhält ein unterschiedliches REMPI-Spektrum für *p*-DCB, welche viel mehr Schwingungsübergänge zeigt, als die beiden Isomere *o*-DCB und *m*-DCB.

Die Abweichung der 0-0-Übergänge von *o*-DCB und *m*-DCB ist zwar viel kleiner, trotzdem sind die Schwingungsübergänge ebenfalls unterschiedlich, und beide Isomere haben ebenfalls ein charakteristische Zwischenzustandsspektren, welche sich voneinander unterscheiden. Die größere Rotverschiebung bei *p*-DCB resultiert wahrscheinlich aus seiner unterschiedlichen Symmetrieeigenschaft. *p*-DCB gehört zu der höherwertigen Symmetriegruppe D_{2h} , anders als *o*-DCB und *m*-DCB welche wie Chlorbenzol der Symmetriegruppe C_{2v} zugeordnet werden.

Abbildung 6.13 zeigt einen Überblick über die gemessenen Spektren der drei Isomere von Dichlorbenzol. Dabei ist der finger-print-Charakter der Spektren und die Rotverschiebung der 0-0-Übergänge von *o*-DCB hin zum *p*-DCB deutlich zu erkennen.

Diese REMPI-Spektren können als Datenbank für ein leistungsfähiges on-line-monitoring-Verfahren mit der REMPI-Methode benutzt werden, welches durch seine zweidimensionale Nachweismöglichkeit über Masse und Anregungswellenlänge das Unterscheiden der verschiedenen Isomere aus einem Substanzgemisch heraus ermöglicht. Dadurch werden zeitlich sehr aufwendige Reinigungs- und Auftrennungsverfahren für den Nachweis von verschiedenen Isomeren von Dichlorbenzol überflüssig.

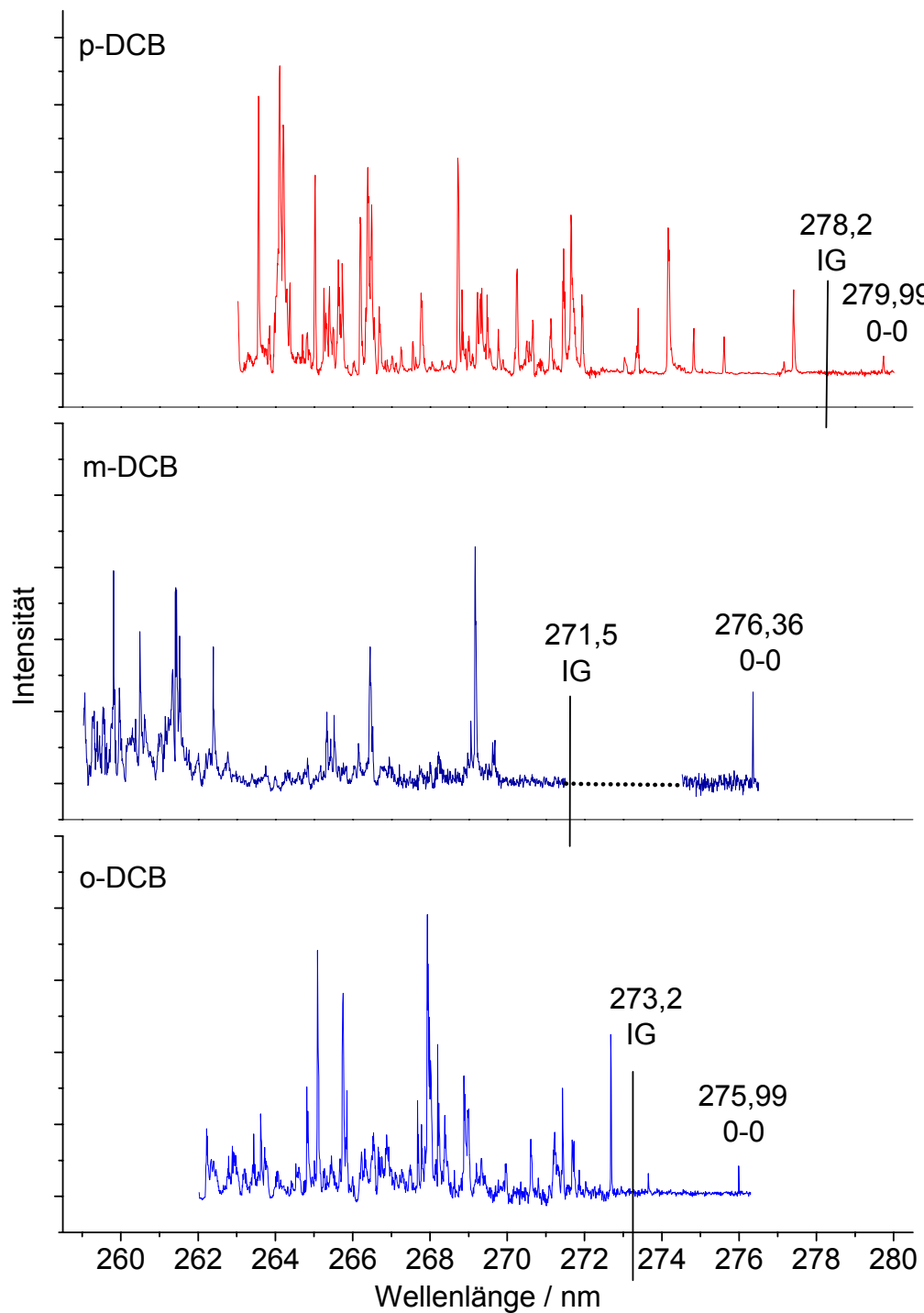


Abbildung 6.13: REMPI-Spektren der Konstitutions-Isomere von Dichlorbenzol: Es ist eine Rotverschiebung von *o*-DCB hin zum *p*-DCB zu beobachten. Der Verschiebung von *p*-DCB verglichen mit den anderen beiden Isomeren ist viel ausgeprägter.

6.3 Experimente mit Tryptophan

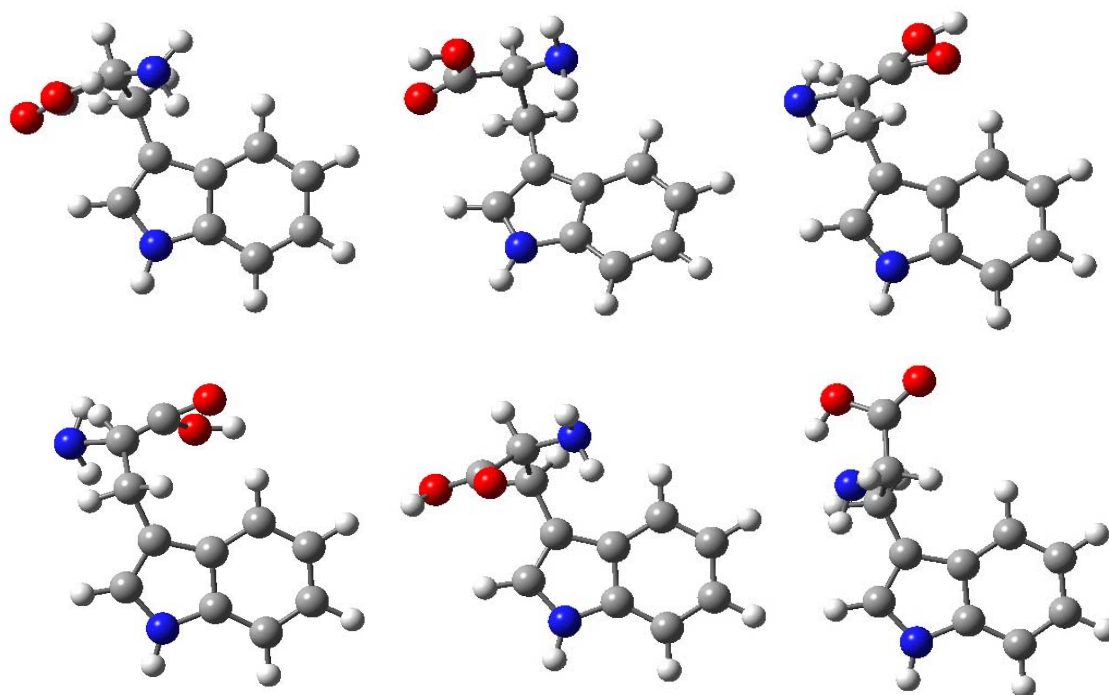


Abbildung 6.14: Konformere Anordnungen von Tryptophan: Es sind die sechs Konformere dargestellt, die durch ab-initio-Rechnungen vorhergesagt und experimentell zugeordnet werden können.

Spektroskopische Untersuchungen von Tryptophan wurden von Zhao et al. [70] und von Simons et al. [79] vorgestellt, welche die massenselektive-UV-UV-Hole-Burning-Methode anwendeten. Untersuchungen mit der REMPI-TOF-MS wurden von Levy et al. [71] und Kleinermanns et al. [43] und [44] durchgeführt. Kleinermanns untersuchte zudem das konformere Verhalten von Tryptophan in Di- und Tri-Peptiden. Dabei hat er gezeigt, dass Tryptophan gebunden in einem Di-Peptid nur noch vier Konformere aufzeigt, anstelle der sechs, die bereits in Kapitel 5.5 erwähnt wurden und oben in Abbildung 6.14 dargestellt sind. Als Tri-Peptid können sogar nur noch zwei der sechs bekannten Konformere nachgewiesen werden. Es ist also anzunehmen, dass das Bindungsverhalten von der konformereren Anordnung des Moleküls abhängt.

Ob die verschiedenen Konformere auch verschiedene spektroskopische Eigenschaften haben, soll im nächsten Abschnitt näher untersucht werden. Dazu musste zunächst ein gut aufgelöstes REMPI-Spektrum über die 0-0-Übergänge der Konformere von

Tryptophan aufgenommen werden, damit die Anregungsenergien der Konformere bestimmt und den Konformeren eindeutig zugeordnet werden konnten. Dadurch können die spektroskopischen Eigenschaften der verschiedenen Konformere über ihre selektive Anregungsenergie untersucht werden. Es wurden mit der Zwei-Farben-REMPI-Methode, welche mit der Pump-und-Probe-Technik kombiniert wurde, die Lebensdauern der angeregten elektronischen Zustände untersucht. Abbildung 6.14 zeigt sechs Konformere von Tryptophan, welche durch ab-initio-Rechnungen berechnet und auch experimentell nachgewiesen werden konnten. Es ist davon auszugehen, dass es noch mehr Konformere gibt. Für die in Abbildung 6.14 dargestellten Konformere wurden die Geometrieoptimierungen von Simons et al. [79] als Ausgangspunkt genommen, und eigene ab-initio-Rechnungen für die Geometrieoptimierung im Grundzustand S_0 mit Hilfe der DFT-Methode mit dem Basissatz cc-pvdz durchgeführt.

Da Aminosäuren aufgrund ihrer Größe viele Schwingungs- und Rotationszustände besitzen, ist die Anzahl der möglichen Übergänge im Bereich der Schwingungen sehr groß. Tryptophan ist die größte Aminosäure und besitzt eine Masse von 204 Da. Damit hat es auch die größte Zahl an Schwingungs- und Rotationszustände. Zudem hat jedes Konformer ein eigenes charakteristisches Schwingungsspektrum. Weil immer mehrere Konformere gleichzeitig existieren, überlagern sich die Schwingungsspektren, wodurch die Zahl der möglichen Übergänge mit der Anzahl der Konformere multipliziert wird. Für Tryptophan sind dies mindestens sechs Konformere. Dadurch sind aufgelöste Schwingungsspektren von Tryptophan nicht möglich, vielmehr hat man während des Variierens der Ionisationswellenlänge permanent ein Signal, welches sich lediglich in der Intensität ändern kann. Tryptophan ist in einem Bereich von 245 bis ca. 285 nm permanent resonant. Der Bereich unter 245 nm konnte nicht untersucht werden, weil der MOPO Wellenlängen unter 245 nm nicht erreicht. Ab 285 nm erhält man bei gut gekühlter Probe ein aufgelöstes Spektrum.

6.3.1 Desorption mit einem CO₂-Laser

Erste Messungen von Tryptophan, welche mit einer Schubstange mit einer geringen Mittelungsrate durchgeführt wurden, sind bereits in Kapitel 5.5 vorgestellt worden. Um die Auflösung und die Nachweisempfindlichkeit zu erhöhen, wurden die weiteren Messungen mit dem in Kapitel 5.7 vorgestellten rotierenden Probenträger durchgeführt.

Die in THF mit ca. fünf Tropfen TFA gelöste Probe wurde auf den Graphitstab aufgetragen und in die Desorptionskammer eingeführt, wo sie wieder mit dem CO₂-Laser der Firma alltec, Modell: AL854 (Abschnitt 4.2.2) in die Gasphase gebracht wurde. Der MOPO wurde über einen Bereich von 3 nm auf konstante Leistung von 1 mJ optimiert. Die Ventilzeit wird für eine optimale Kühlung so eingestellt, dass bei einer resonanten Wellenlänge grade noch ein detektierbares Massesignal aufgenommen werden kann. Für das in Abbildung 6.15 aufgenommene Spektrum wurde die Ventilöffnungszeit auf 145 μs eingestellt, wodurch der Druck in der Desorptionskammer nach der Ventilöffnung von $7 \cdot 10^{-7}$ mbar auf $2 \cdot 10^{-5}$ mbar anstieg. Die Mittelungsrate konnte auf 150 Signale erhöht werden, wodurch sich bei einem Wellenlängenvorschub von 0,01 nm eine Scandauer von etwa zwei Stunden für einen Bereich von 1,5 nm ergab.

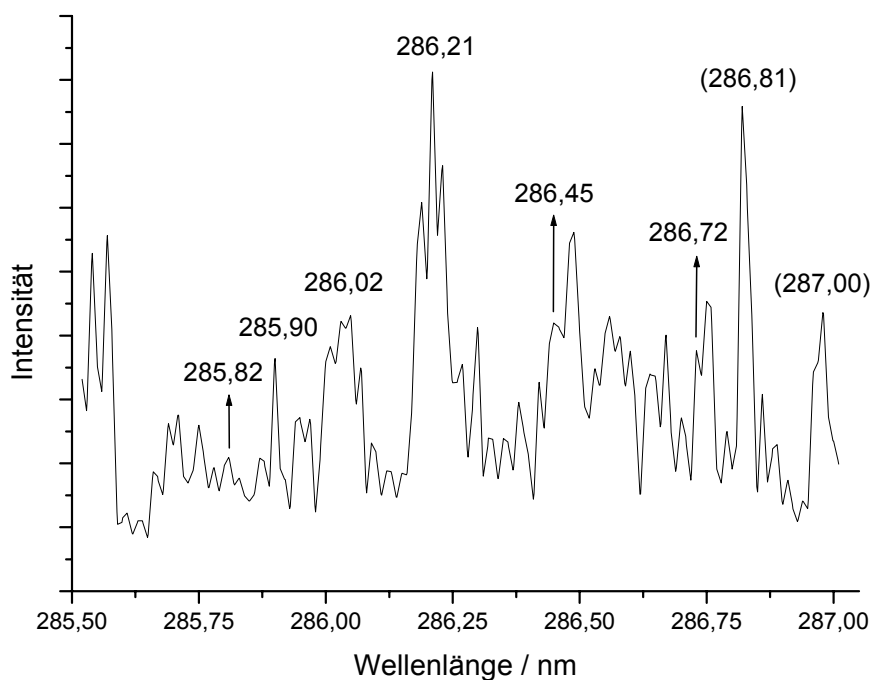


Abbildung 6.15: REMPI-Spektrum der elektronischen 0-0-Übergänge von Tryptophan: Aufgenommen mit dem CO₂-Laser und der Rotationsstange bei einer Mittelungsrate von 100.

Man kann alle Konformere beobachten, lediglich das Konformer F ist wegen der schlechten Leistung des MOPO's bei der zugehörigen Wellenlänge sehr intensitätsschwach. Die Auflösung ist besser als bei dem mit der Schubstange aufgenommenen Spektrum in Abbildung 5.13 (Kapitel 5.5), allerdings sind noch immer sehr viele heiße

Banden zu sehen. Auffällig ist, dass der Peak bei 287 nm bei allen Spektren auftaucht. Es muss überprüft werden, ob zu größeren Wellenlängen weitere Übergänge vorhanden sind, und ob der eigentliche 0-0-Übergang von Tryptophan evtl. bei höheren Wellenlängen liegt. Dazu wurde versucht, ein REMPI-Spektrum von dem Bereich oberhalb von 287 nm aufzunehmen. Bei den oben beschriebenen Einstellungen konnte dabei kein reproduzierbares Spektrum erhalten werden. Bei Erhöhung der Ventilöffnungszeit von 145 auf 155 μs wurde das in Abbildung 6.16 dargestellte Spektrum von 290 bis 293 nm aufgenommen. Bei dieser Messung erhöhte sich der Druck in der Desorptionskammer auf $2 \cdot 10^{-5}$ mbar.

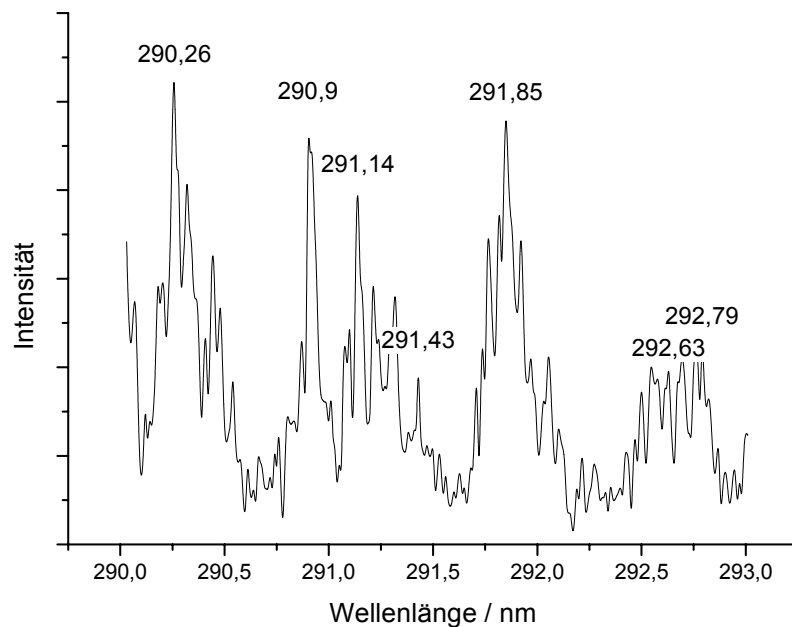


Abbildung 6.16: REMPI-Spektrum von Tryptophan: Aufgenommen mit dem CO₂-Laser und der Rotationsstange.

6.3.2 Desorption mit einem ND-Yag-Laser

Die Anzahl der reinen Schwingungsübergänge im Grundzustand ist bei einer Desorption mit einem CO₂-Laser sehr groß. Der CO₂-Laser hat eine Wellenlänge von 10600 nm ($\text{WZ} = 944 \text{ cm}^{-1}$), was in der Größenordnung reiner Schwingungsanregungen liegt. Deswegen ist davon auszugehen, dass die Probe bei der Desorption durch den CO₂-Laser in seinen vibronischen Freiheitsgraden angeregt wird. Damit wird der Kühleffekt im Jetstrahl nachteilig beeinflusst.

Deswegen wurde der CO₂-Laser durch einen Nd-YAG-Laser der Firma Spectra Physics Lasers, Modell 150-10 (Abschnitt 4.2.2) ersetzt, welcher eine Wellenlänge von 1068 nm (Wellenzahl = 9363 cm⁻¹) besitzt. Der Nd-YAG-Laser ist ebenfalls resonant mit dem Graphit des Probenträgers, regt aber aufgrund der höheren Wellenzahl von 9363 cm⁻¹ weniger als 10 % reine vibronische Zustände im Grundzustand an, als der CO₂-Laser, wodurch der Kühleffekt im Jet gesteigert werden sollte. Der Nd-YAG-Laser wurde wegen der kürzeren Pulsdauer von ca. 10 ns im Q-Switch-Modus betrieben. Damit keine Multiphotonenionisation der Probe mit vier Photonen stattfindet, wurde die Leistung des Nd-YAG-Lasers mit Hilfe der Hochspannung der Blitzlampen reduziert. Es wurden Spannungen von 7 bis 8 kV (40 bis 50 mJ Leistung) eingestellt. Ein REMPI-Spektrum von Tryptophan, bei dem mit dem Nd-YAG-Laser desorbiert wurde, ist in Abbildung 6.17 dargestellt.

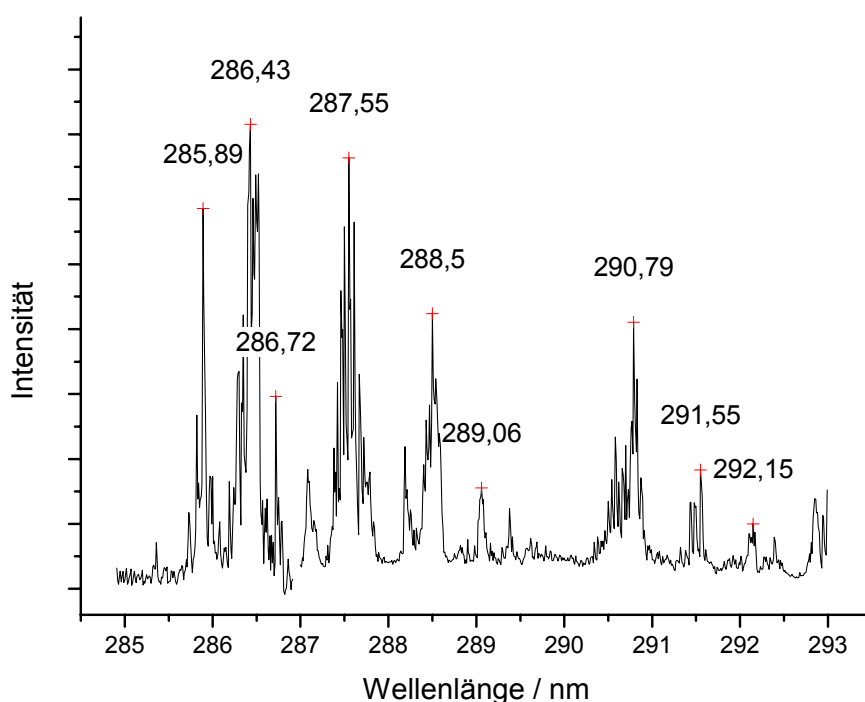


Abbildung 6.17: REMPI-Spektrum von Tryptophan: Aufgenommen mit dem Nd-YAG-Laser und der Rotationsstange.

Das Spektrum über den Bereich von 285 bis 293 nm wurde bei den gleichen Einstellungen für Ventilzeit und Verzögerungen aufgenommen, wie das in Abbildung 6.16 dargestellte Spektrum. Es ist zu beobachten, dass die Auflösung des Spektrums besser

geworden ist, zudem sind die Übergänge ab 290 nm viel intensitätsschwächer als bei der Messung mit dem CO₂-Laser. Der Nd-YAG-Laser hat eine Verbesserung des Kühleffektes im Jetstrahl bewirkt. Handelt es sich bei den Übergängen oberhalb von 287 nm um heiße Banden aus angeregten vibronischen Zuständen im S₀-Zustand, so müssten sie durch weitere Reduzierung der Ventilöffnungszeit eliminiert werden können, während die elektronischen Übergänge im Bereich von 285,5 bis 287 nm immer noch beobachtet werden sollten. Dazu wurde die Ventilöffnungszeit analog zur Messung in Abbildung 6.15 wieder auf 145 μs reduziert, und das REMPI-Spektrum der elektronischen Anregung aufgenommen. Man sieht in Abbildung 6.18 ein sehr gut aufgelöstes Spektrum der elektronischen Anregung von Tryptophan.

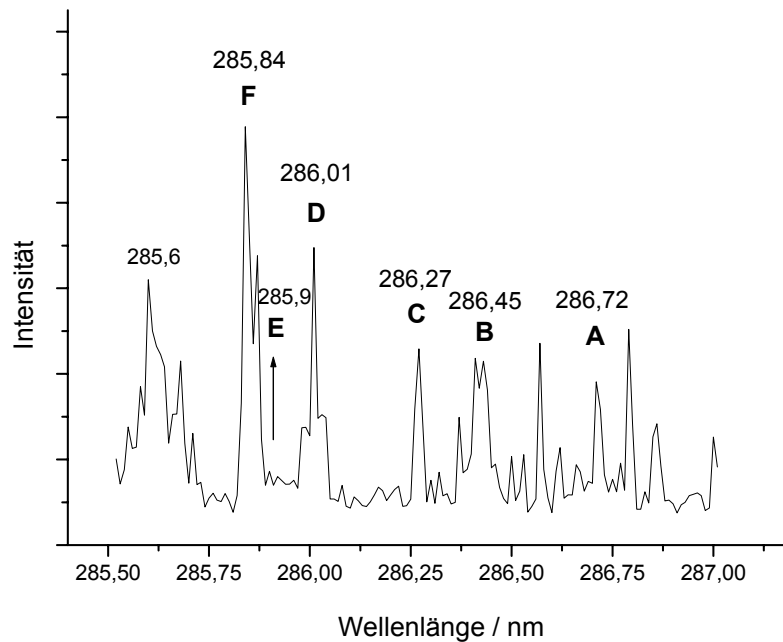


Abbildung 6.18: REMPI-Spektrum der elektronischen 0-0-Übergänge von Tryptophan: Aufgenommen mit dem Nd-YAG-Laser und der Rotationsstange.

Bei Wellenlängen oberhalb von 287 nm blitzen bei diesen Einstellungen lediglich einige Signale sporadisch auf, es kann aber kein reproduzierbares Spektrum aufgenommen werden. Damit kann eine eindeutige Zuordnung der 0-0-Übergänge vom S₀- in den S₁-Zustand der Konformere durchgeführt werden. Das Konformer E ist in diesem Spektrum nicht beobachtet worden. Die Laserleistung an dieser Stelle war konstant geblieben. Bei weiteren Messungen mit den gleichen Einstellungen zeigte sich, dass

Konformer B genauso wie Konformer E bei manchen Messungen fehlte, und bei anderen wieder detektierbar war. Das Verschwinden dieser Konformere muss strukturelle Gründe haben. Es ist davon auszugehen, dass die Konformere B und E bei sehr guter Kühlung nicht mehr stabil bleibt.

Bei allen bisher aufgenommenen Spektren wurde der Übergang bei 287 nm beobachtet. Eine experimentelle Methode, die eine Aussage darüber macht, ob ein Übergang ein vibronischer oder ein elektronischer Übergang ist, wäre sehr nützlich. Damit könnte die Zugehörigkeit sowohl des Übergangs bei 270 nm, als auch der beiden intensiven Signale bei 286,57 und 286,79 nm geklärt werden. Um die konformere Struktur von Tryptophan näher zu untersuchen, sollen in Abschnitt 6.5 die durchgeführten Lebensdauer-messungen an den sechs identifizierten Konformeren vorgestellt werden. Zuvor werden noch die Lebensdauer-messungen an Benzol und Dichlorbenzol vorgestellt.

6.4 Lebensdauer-messungen

Die Messungen mit Benzol dienten der Optimierung der Messapparatur und der Kontrolle der erhaltenen Ergebnisse. Im zweiten Teil dieses Abschnittes werden die Lebensdauer-messungen des elektronischen Zustandes der angeregten S_1 -Zustände der Konformere von Tryptophan vorgestellt. Die Ergebnisse werden mit Hilfe von durchgeführten ab-initio-Rechnungen der Geometrien und der Schwingungsspektren im angeregten Zustand interpretiert. Es soll der Zusammenhang zwischen den gemessenen Lebensdauern und den Geometrien der Konformere sowie ihrem Schwingungsverhalten diskutiert werden.

6.4.1 Lebensdauer-messungen an Benzol

Es wurde die Lebensdauer des ersten angeregten Schwingungsniveaus v_1' von Benzol mit Hilfe der in Kapitel 3.2.4 dargestellten Pump- und Probe-Technik durchgeführt. Dazu mussten beide Laser (MOPO und Scanmate) örtlich zum Überlapp gebracht werden. Der MOPO wurde als Anregungslaser bei der mit dem 6_0^1 -Übergang des Benzols resonanten Wellenlänge 259,04 nm eingestrahlt, der Scanmate als Ionisationslaser bei einer kürzeren Wellenlänge von 258 nm. Anschließend wurde der Laserpuls

des Scanmate mit Hilfe der Stanford Delayeinheit zeitlich in 10 ns Abständen verzögert. Bei jeder Verzögerung wurde die Intensität bei einer Mittelungsrate von hundert Einzelsignalen aufgenommen. Das Ergebnis der Messung ist in Abbildung 6.19 dargestellt.

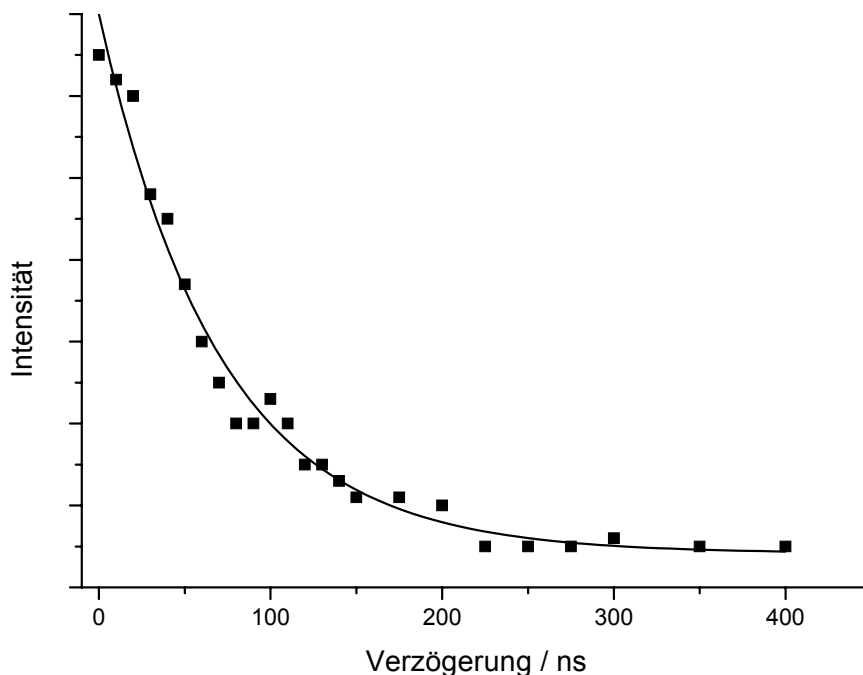


Abbildung 6.19: Lebensdauerermessung des ν_1' -Schwingungszustandes von Benzol über die Anregung 6_0^1 : Jeder Messpunkt wurde mit einer Mittelungsrate von 100 aufgenommen. Die, durchgezogene Linie zeigt die an die Messung angepasste e-Funktion. Als Lebensdauer des Schwingungszustands ergab sich: $\tau = 70,1$ ns.

Um die Lebensdauer zu ermitteln wird den Messpunkten eine e-Funktion angepasst, welche in Abbildung 6.19 als durchgezogene Linie dargestellt ist. Anhand dieser e-Funktion kann mit der Software Origin gleich die Zeit τ ermittelt werden, nach der die Intensität des Signals auf das $1/e$ -fache der Anfangsintensität I_0 fällt. Die Messungen für Benzol lieferten einen Wert für die Lebensdauer von $\tau=70,1$ ns. In der Literatur [81] ist für die Lebensdauer des Schwingungsniveaus ν_1' von Benzol eine Lebensdauer von 79 ns angegeben. Bedenkt man, dass dieser Wert mit Hilfe der Fluoreszenz-Spektroskopie und bei atmosphärischen Druckverhältnissen ermittelt wurde, kann man die Abweichung der Werte von ca. 9 ns akzeptieren. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die gemessenen Werte für die Lebensdauern im Hochvakuum gute Ergebnisse

liefern. Es wurden im Folgenden Lebensdauermessungen an Dichlorbenzol und an Tryptophan durchgeführt, die in den nächsten Abschnitten vorgestellt werden sollen.

6.4.2 Lebensdauermessung von DCB

Es wurden die Lebensdauern des angeregten S_1 -Zustandes der verschiedenen Derivate der Dichlorbenzole untersucht. Dazu wurde mit dem gleichen Aufbau wie bei Benzol mit zwei MOPO-Systemen gemessen. Der erste MOPO strahlte dabei als Anregungslaser festfrequent bei der Wellenlänge eines resonanten Übergangs ein. Der zweite MOPO wurde bei einer nichtresonanten Wellenlänge ebenfalls festfrequent eingestrahlt. Die Verzögerung der beiden Laser wurde bei diesen Messungen in 2 ns-Abständen vorgenommen, weil die Signalintensität viel schneller abnahm, als bei Benzol. Eine Messung von *o*-DCB, welche bei dem resonanten Übergang von 272,68 nm durchgeführt wurde, ist in Abbildung 6.20 dargestellt.

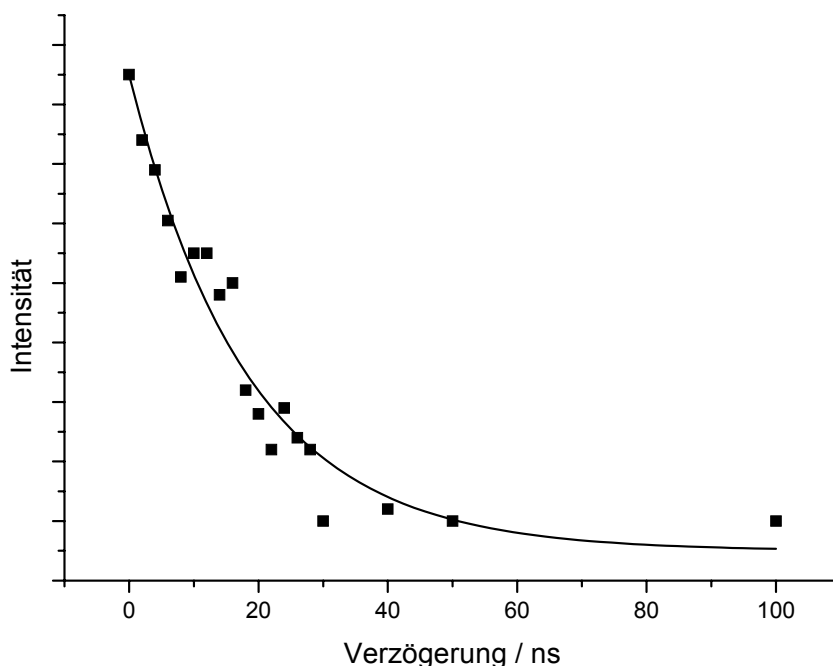


Abbildung 6.20: Lebensdauermessung von *o*-DCB: Es wurde für jeden Punkt über 100 Schuss gemittelt. Die Verzögerung wurde in 2 ns-Abständen variiert, bis keine Änderung mehr detektiert wurde. Die angepasste e-Funktion erster Ordnung ist als Linie dargestellt.

Die angepasste e-Funktion ergibt für die gemessene Lebensdauer einen Wert von $\tau = 18,4$ ns. Für *m*-DCB und *p*-DCB ergeben sich ähnliche Lebensdauern mit $\tau = 19$ bis

22 ns. Die Lebensdauer der angeregten Schwingung bei der Anregungswellenlänge von 272,68 nm von *o*-DCB beträgt laut Literatur 1,3 ns [77]. Der 0-0-Übergang hat eine Lebensdauer von 1,4 ns.

Die Lebensdauern von *m*-DCB und *p*-DCB bewegen sich laut Literatur ebenfalls zwischen Werten von 1,0 bis 1,7 ns. Die Messungen in [77] wurden mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie aufgenommen.

Die große Diskrepanz zwischen Literatur und den gemessenen Werten für τ resultiert aus der Pulsdauer der im Rahmen der Experimente eingesetzten Laser. Bedenkt man, dass die MOPO-Systeme eine Pulsdauer von ca. 5-10 ns besitzen, beträgt der zeitliche Überlapp der beiden Laserstrahlen ungefähr 15 bis 20 ns, was in der Größenordnung der gemessenen Werte für τ liegt. Wegen der langen Pulsdauern können mit den eingesetzten Ionisationslasern Lebensdauern, welche kleiner als 15 ns betragen, nicht mehr gemessen werden. Somit sind mit diesem Aufbau Lebensdauermessungen an Dichlorbenzol nicht durchführbar gewesen. Für Lebensdauern die größer als 20 ns sind, wird der Überlapp der Laserpulse lediglich eine relative Verschiebung der Verzögerungszeit um ca. 10 ns bewirken. Das Ergebnis wird dadurch nicht verfälscht, weil bei der Pump- und Probe-Technik der Zeitpunkt t_0 der maximalen Intensität I_0 als Nullwert gewählt und der exponentielle Zerfall des Zustandes beobachtet wird.

6.5 Lebensdauerermessung von Tryptophan

Die elektronischen S_1 -Zustände der in Kapitel 6.3.2 zugeordneten Konformere wurden mit Hilfe der Pump-und Probe-Technik untersucht. Zunächst soll hier am Beispiel des Konformers B die Messtechnik erläutert werden, bevor die Ergebnisse vorgestellt und diskutiert werden.

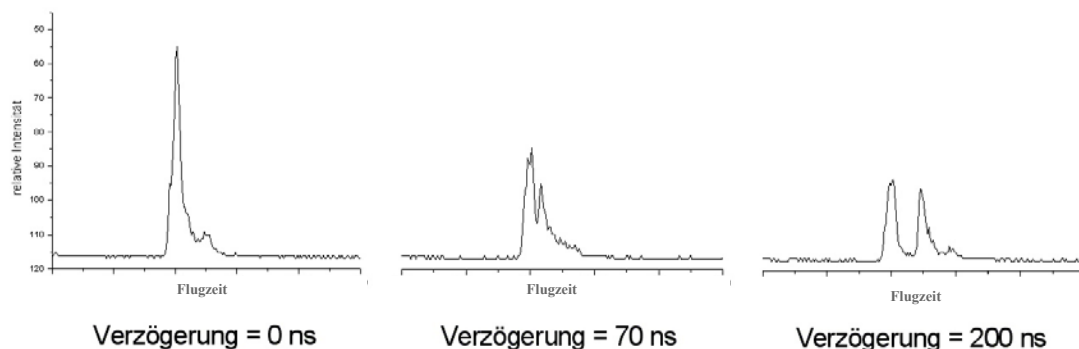


Abbildung 6.21: Zwei Farben Massensignale von Tryptophan bei verschiedenen Verzögerungszeiten zwischen Anregungs- und Ionisationslaser.

Bei der Messung der Signalintensitäten, die in Abbildung 6.21 schematisch dargestellt ist, wurden der MOPO als Anregungslaser und der Farbstofflaser als Ionisationslaser resonant mit 286,45 nm auf die Probe eingestrahlt und zeitlich und örtlich zum Überlapp gebracht. Dabei erhält man ein Zwei-Farben-Signal von Tryptophan bei dem $m/z = 204$. Danach blockt man abwechselnd einen der Laser ab, um das Ein-Farben-Signal des anderen Lasers in seiner Intensität zu reduzieren, damit man während der Messung mit beiden Lasern genügend Verstärkung erhält. Für ein reines Zwei-Farben-Signal müssten beide Ein-Farben-Signale der eingesetzten Laser so weit reduziert werden, bis sie nur noch sporadisch aufblitzen. Bei den in Abbildung 6.21 dargestellten Messungen wurden die zugehörigen Ein-Farben-Signale etwas intensiver eingestellt, um die Trennung der Signale bei Zunahme der zeitlichen Verzögerung der Laser zueinander besser sichtbar zu machen.

Treffen beide Laserstrahlen nahezu gleichzeitig auf die Probe, so hat man ein schmales, intensives Signal der zu untersuchenden Masse, welches sich aus den abgeschwächten Ein-Farben-Signalen und der Verstärkung des sich einstellenden Zwei-Farben-Signals zusammensetzt. Verzögert man nun den Ionisationslaser bezogen auf den Anregungslaser um einige zehn ns, so nimmt die Signalintensität ab, und das Signal wird breiter.

Nach genügend langer Verzögerungszeit (70 ns) werden zwei Signale erkennbar was in Abbildung 6.21 in der Mitte dargestellt ist. Dabei ist das linke, intensivere Signal das Zwei-Farben-Signal, welchem zusätzlich das Ein-Farben-Signal des Ionisationslasers überlagert ist. Das rechte Signal stellt das reine Ein-Farben-Signal des Anregungslasers dar. Verzögert man den Ionisationslaser so lange, bis der angeregte Zwischenzustand nahezu entvölkert ist, so erkennt man keine Zwei-Farben-Anregung mehr. Es sind dann nur noch die einzelnen Ein-Farben-Signale der beiden Laser zu sehen. Dass das Signal des Anregungslasers (rechter Peak) um eine ganze Masseinheit nach oben verschoben zu sein scheint liegt an der unterschiedlichen Ionisationszeit der beiden Laser (Zeitunschärfe, Kapitel 3.5).

Bei den späteren Zwei-Farben-Experimenten wurden die Massensignale der einzelnen Laser noch weiter reduziert, so dass das Verhältnis von Zwei-Farben- zu Ein-Farben-Signalen größer wurde. Optimal ist es, wenn die Ein-Farben-Signale ganz verschwinden. Allerdings war das bei diesem Versuchsaufbau nicht ratsam, da der MOPO leider starke Schwankungen in der Ausgangsleistung hat. Wie bereits in Kapitel 5.5.1 gezeigt wurde, hängt die Signalintensität quadratisch von der Laserleistung ab. Bei kleineren Leistungen haben Schwankungen der Laser sehr großen Einfluss auf die Signalstärke. Somit war es möglich, dass ein zu starkes reduzieren des MOPO-Signals das zwischenzeitliche einbrechen des Zwei-Farben-Signal zur Folge haben kann, weil nicht genug Anregung in den S_1 -Zustand stattfindet. Deswegen wurden die Laser in ihrer Leistung so weit reduziert, dass die Massensignale der Ein-Farben-Anregungen nur noch geringe Intensität haben, aber noch zeitlich stabil bleiben. Dies ermöglichte eine permanente Kontrolle der Signalstabilität. Damit erreicht man bei Zwei-Farben-Anregung eine Intensitätssteigerung bis auf das Fünffache der einzelnen Signale.

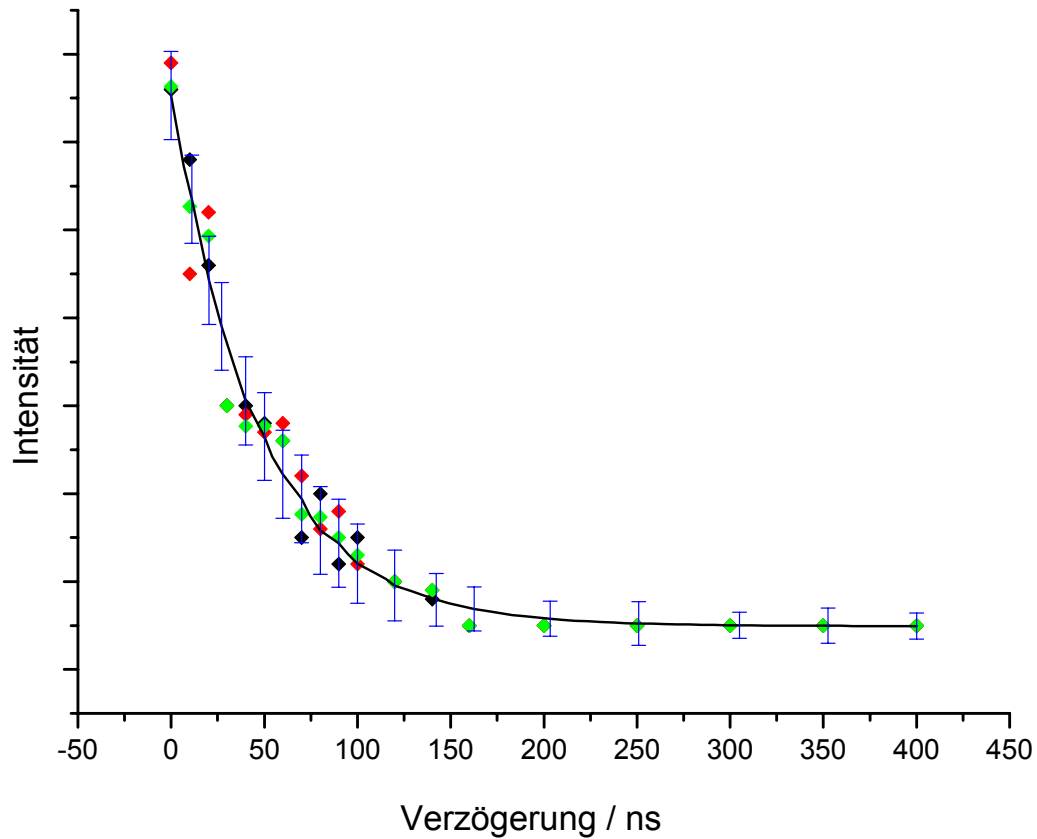


Abbildung 6.22: Lebensdauermessungen des Konformers B von Tryptophan: Es sind drei Messreihen bei gleichen Bedingungen dargestellt. Es wurde für jeden Punkt über 100 Schuss gemittelt. Die Verzögerung wurde in 10 ns-Abständen variiert. Die angepasste e-Funktion erster Ordnung ist als Linie dargestellt. Der Fehler für die Einzelmessungen ist als Fehlerbalken der Fitfunktion dargestellt.

6.5.1 Lebensdauermessungen der 0-0-Übergänge von Tryptophan

In Abbildung 6.22 sind drei separate Messungen des Konformers B aufgetragen, welche als Punkte in unterschiedlichen Farben dargestellt sind. Der Anregungslaser wurde dabei fest auf 286,45 nm eingestellt und der Ionisationslaser mit einer Wellenlänge von 280 nm anfangs in 10 ns Abständen und ab einer Verzögerungszeit von 100 ns in 20 ns Abständen verzögert. Jeder einzelne Messpunkt stellt eine Mittelung aus hundert Einzelsignalen dar. Die Fehler für die Messpunkte sind durch die Fehlerbalken dargestellt. Es ist zu beobachten, dass bei einem relativen Fehler von 5 % bei intensiveren Signalen und 2 % bei intensitätsschwachen Signalen die drei Messreihen sehr gut überlappen. Die durchgezogene Linie stellt die Anpassung einer e-Funktion an den Mittelwert der drei Messreihen dar. Damit erhält man eine Lebensdauer für den angeregten Schwingungsgrundzustand des Konformers B von 48,9 ns. Die Abweichung der ermittelten Lebensdauer der einzelnen Messungen vom Mittelwert ist kleiner als 2 ns. Es wird somit ein Fehler von ± 2 ns für die Lebensdauermessungen von Tryptophan angenommen.

Analog zum Konformer B, wurden für die anderen fünf bekannten Konformere ebenfalls die Lebensdauern ermittelt. Dabei wurde der Anregungslaser mit der entsprechenden Anregungswellenlänge des 0-0-Übergangs des zu untersuchenden Konformers eingestrahlt, wobei der Ionisationslaser bei allen Konformeren bei der Wellenlänge 280 nm betrieben wurde.

Die Messreihen der Lebensdauermessungen und die zugehörige Anpassung der e-Funktion an die Messpunkte für alle bekannten sechs Konformere ist in Abbildung 6.23 dargestellt. Die erhaltenen Lebensdauern für die elektronische Anregung und die zugehörigen Anregungswellenlängen sind in Tabelle 6.5 dargestellt.

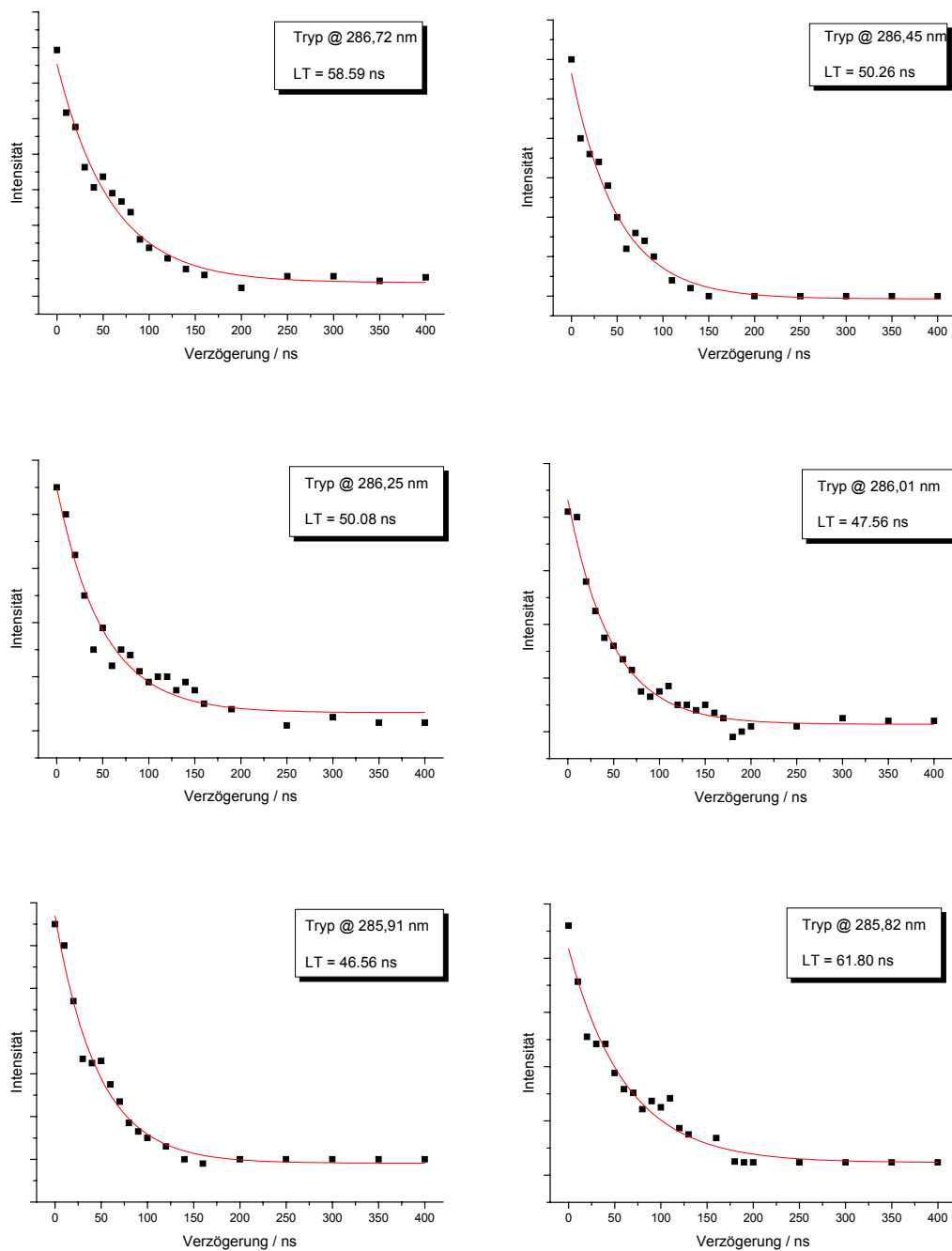


Abbildung 6.23: Die Lebensdauermessungen der zugeordneten Konformere von Tryptophan. Die Punkte stellen Mittelungen von 100 Einzelsignalen dar. Die durchgezogene Linie ist die angepasste e-Funktion erster Ordnung.

Konformer	A	B	C	D	E	F
Wellenlänge / nm	286,72	286,45	286,25	286,00	285,90	285,82
Lebensdauer / ns (± 2 ns)	58,6	48,9	50,1	47,6	46,5	59,0

Tabelle 6.5: Die gemessenen Lebensdauern der Konformere von Tryptophan.

Die Lebensdauern für die Konformere A und F sind mit Werten von 58,6 und 59 ns die höchsten und weichen über 10 ns von den anderen Konformeren B bis E ab, welche bei Werten zwischen 46,5 ns für das Konformer E und 50,1 ns für Konformer C liegen. Eine derart große Abweichung der Lebensdauern untereinander muss mit der geometrischen Anordnung der Konformere zusammenhängen. Um dieses zu verdeutlichen, wollen wir das Konformer A, welches eine lange Lebensdauer hat, und das Konformer B, welches zu den Konformeren mit einer kurzen Lebensdauer gehört, etwas näher betrachten.

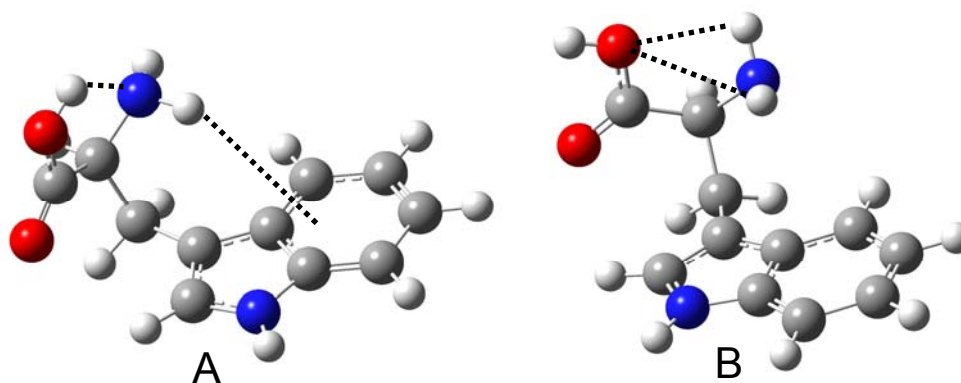


Abbildung 6.24: Vergleich der Konformere A und B: Bei A sorgt die Wasserstoffbrückenbindung zum aromatischen Ring für eine Stabilisierung des Moleküls, bei B wird der aromatische Ring nicht stabilisiert und die Schwingungsamplitude kann größer werden.

Es ist anhand der geometrischen Anordnung zu sehen, dass Konformer A eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem H-Atom der Carboxylgruppe und der Aminogruppe und eine zweite Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem H-Atom der Aminogruppe

und der Pi-Wolke des aromatischen Ringes besitzt, die in Abbildung 6.24 mit Hilfe einer gestrichelten Linie verdeutlicht sind. Die Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Aminogruppe und dem aromatischen Ring stabilisiert das Konformer und schränkt es in seinen Schwingungsfreiheitsgraden ein. Dabei sollte auch der aromatische Ring in seinen Schwingungen eingeschränkt werden. Es kann angenommen werden, dass dieses Konformer A stabiler ist, als z.B. das Konformer B, welches lediglich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Aminogruppe und der Carboxylgruppe besitzt. Bei Konformer B wird der aromatische Ring nicht in seinem Schwingungsverhalten eingeschränkt, und hat größere Schwingungsamplituden. Damit wird es auch intensivere Deformationsschwingungen als das stabilisierte Konformer A durchführen und sollte somit weniger stabil als Konformer A sein.

6.5.2 Diskussion der Lebensdauern

Den oben beschriebenen Effekt der Wasserstoffbrückenbindung kann man überprüfen, indem man das Schwingungsverhalten der einzelnen Konformere mit Hilfe von ab-initio-Rechnungen berechnet. Hierzu wurden für die in Kapitel 6.3 vorgestellten Geometrien die Schwingungsfrequenzen im S_1 -Zustand berechnet. Dabei wurde die Outputdatei der Geometrieoptimierung im Grundzustand als Inputdatei für eine Geometrieoptimierung im angeregten S_1 -Zustand mit Hilfe einer CIS-Rechnung (siehe Kapitel 2.2.2) mit dem Basissatz cc-pvdz verwendet. Für die auf diese Weise im S_1 -Zustand erneut optimierte Geometrie konnte anschließend eine CIS-Rechnung für die Schwingungsfrequenzen im S_1 -Zustand durchgeführt werden. Als Basissatz wurde ebenfalls cc-pvdz gewählt. Die erhaltenen Schwingungsspektren für die untersuchten sechs Konformere sind in Abbildung 6.25 dargestellt. Es soll das Schwingungsverhalten der Konformere A und F mit denen der Konformere B bis E verglichen werden. Anhand der Ergebnisse für die Lebensdauern und der Betrachtung der Geometrie der Konformere wurde vermutet, dass die Schwingungsspektren von Konformer A und F weniger intensive Schwingungsbanden in dem für die Stabilität des Konformers relevanten Fingerprint-Bereich bis 1500 Wellenzahlen besitzen, als die der anderen Konformere. In diesem Bereich kann die Schwingung keiner Bindung eindeutig zugeordnet werden. Es handelt sich dabei um Deformationsschwingungen um einen Schwerpunkt, welche das Konformer destabilisieren können.

Bei der Betrachtung der Schwingungsspektren fällt auf, dass alle Konformere eine intensive Schwingungsbande bei der Wellenzahl 2000 cm^{-1} besitzen, welche zu der Schwingung des Wasserstoffs an dem einen Sauerstoff des Seitenarms gehört. Solche Schwingungen bei höheren Wellenzahlen (oberhalb 1500 Wellenzahlen), die eindeutig einer Bindung zugeordnet werden können, heißen charakteristische Schwingungen. Sie beeinflussen das Schwingungsverhalten des aromatischen Ringes nicht, haben somit auch keinen Einfluss auf die Stabilität des Konformers. Für die weitere Interpretation der Schwingungsspektren kann diese Schwingungsbande als Normsignal genommen werden, so dass man sich bei der Betrachtung der anderen Schwingungsintensitäten auf diese beziehen kann.

Entsprechend der Vermutung zeigen die Konformere A und F tatsächlich weniger intensive Schwingungsbanden bei kleineren Wellenzahlen im Fingerprint-Bereich. Bei diesen beiden Konformeren kommt die intensivste Bande, welche bei einer Wellenzahl von 1566 cm^{-1} für Konformer A und 1559 cm^{-1} für Konformer F liegen, erst relativ spät, verglichen mit den anderen Konformeren, bei denen die erste intensive Bande bereits bei der Wellenzahl 300 cm^{-1} liegt und eine relative Intensität von einem Drittel bis zur Hälfte der intensivsten Referenzbande bei 2000 cm^{-1} besitzt. Zusätzlich besitzen die Konformere B bis E um den Bereich von 1300 cm^{-1} eine Bande, deren Intensität nahezu an die der Referenzbande reicht. Bei den Konformeren A und F besitzen sowohl die Bande bei 300 cm^{-1} , als auch die bei 1300 cm^{-1} kaum Intensität. Mit Hilfe der Software Gaussian wurden die Schwingungen der Banden ermittelt. Schwingungsbanden, die oberhalb der 2000 cm^{-1} lagen, wurden in Abbildung 6.25 wegen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Sie liegen alle zwischen 3000 und 4000 cm^{-1} und stellen charakteristische Schwingungen der Wasserstoffatome dar. Für die einzelnen Konformere besteht dabei weder bei den Beträgen der Wellenzahlen, noch bei ihrer Intensität ein Unterschied, so dass wir diesen Bereich nicht weiter betrachten. Interessant ist der Fingerprint-Bereich bei kleineren Wellenzahlen, bei denen der aromatische Ring des Moleküls Deformationsschwingungen durchführt. Bei höheren Wellenzahlen geht die Schwingung mehr zum Seitenarm des Moleküls mit der Amino- und der Carboxylgruppe über. Die oben beschriebenen Banden wurden dabei besonders untersucht. In Abbildung 6.26 sind die entsprechenden Wellenzahlen an den bei der Schwingung beteiligten Bindungen von Tryptophan aufgetragen.

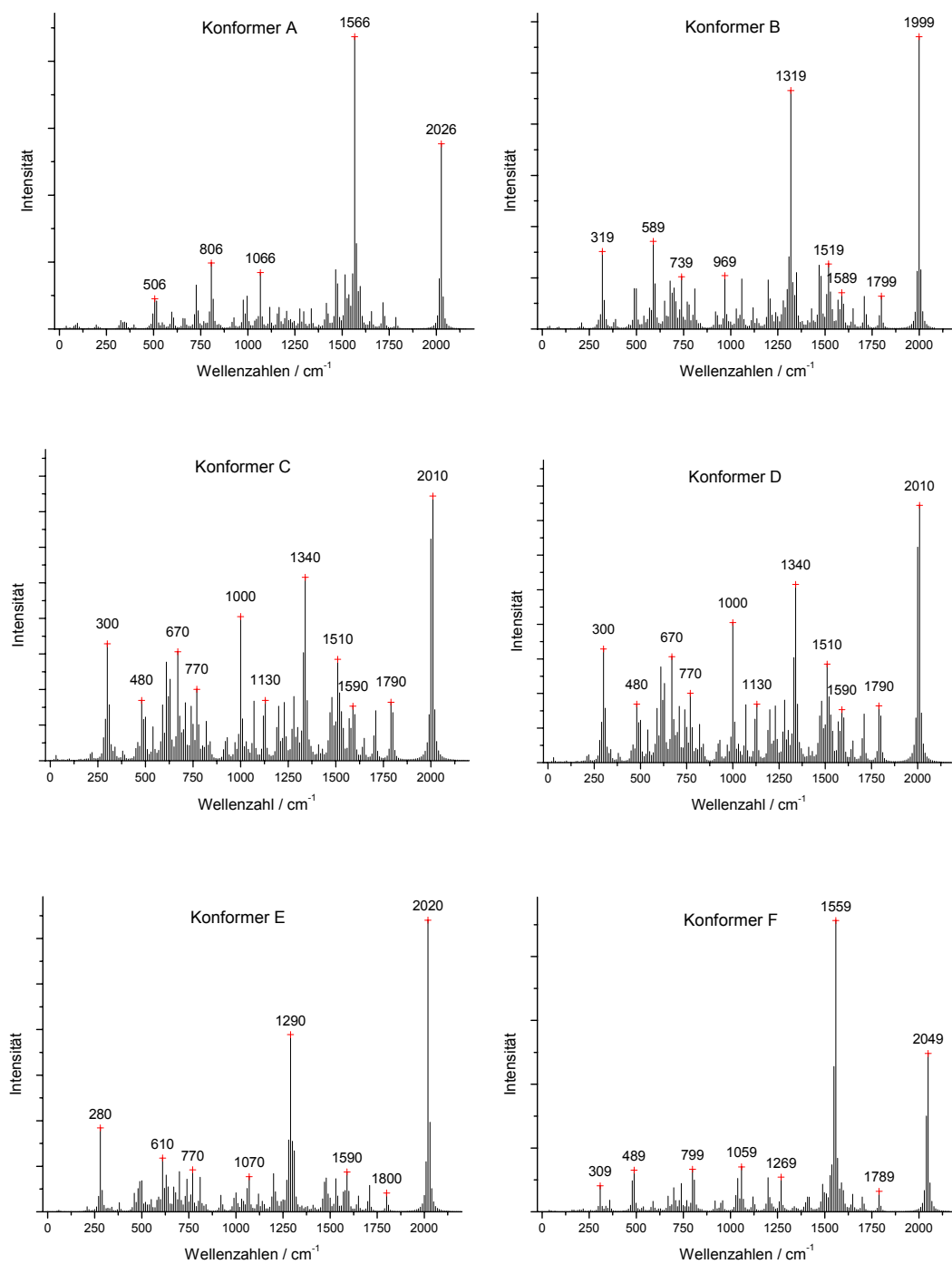


Abbildung 6.25: Berechnete Schwingungsspektren des ersten angeregten Zustandes S₁ der sechs bekannten Konformere von Tryptophan.

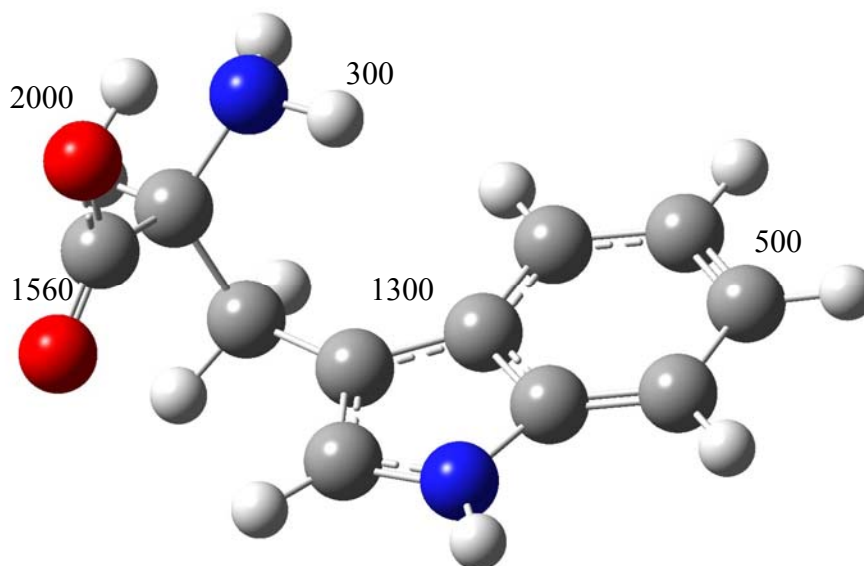


Abbildung 6.26: Die Schwingungen der Banden bei WZ = 300, 500, 1300, 1560 und 2000 cm^{-1} .

Dabei entspricht die erste intensive Bande bei 300 cm^{-1} einer Drehschwingung der Aminogruppe. Die Wellenzahlen zwischen 300 und 1300 cm^{-1} entsprechen zum größten Teil Deformationsschwingungen, an denen der aromatische Ring stärker beteiligt ist, wobei die Bande bei 1300 cm^{-1} einer Deformationsschwingung zwischen den beiden Ringhälften und der Verbindungsstelle des Seitenarmes entspricht. Es ist ersichtlich, dass diese Schwingungen des aromatischen Ringes das Molekül destabilisieren. Die Bande bei 1560 cm^{-1} der Konformere A und F jedoch entspricht der Schwingung eines der Sauerstoffe am Seitenarm. Diese Schwingung wird die Stabilität des Moleküls nicht weiter beeinträchtigen. Die benachbarten Banden gehören ebenfalls zu Schwingungen des Seitenarmes, bei denen der aromatische Ring unterschiedlich stark mitschwingt.

Abschließend kann gesagt werden, dass entsprechend der Vermutung die Wasserstoffbrückenbindung der Aminogruppe mit dem aromatischen Ring der Konformere A und F eine Stabilisierung des Moleküls bewirkt, was sich auch in den zugehörigen Schwingungsspektren widerspiegelt. Diese Moleküle besitzen mit $\tau \approx 59 \text{ ns}$ höhere Lebensdauern, als die Konformere B bis E, welche Lebensdauern zwischen $\tau = 46,5$ bis 50 ns haben.

Es besteht also ein Zusammenhang zwischen der Lebensdauer τ des angeregten elektronischen Zustandes und seiner konformerer Anordnung. Weiterhin wäre es

Interessant zu untersuchen, wie sich die Ionisationsenergien der Konformere verhalten, ob es auch bei den Ionisationsenergien Unterschiede gibt, und wenn ja, welcher Zusammenhang mit der Lebensdauer besteht. Diese Untersuchungen konnten im Rahmen dieser Arbeit leider nicht mehr durchgeführt werden.

6.5.3 Ermittlung weiterer Konformere mit Hilfe der Lebensdauern

Die Messungen der Lebensdauer ermöglichen zusätzlich die Aussage, ob ein Übergang einem 0-0-Übergang entspricht, oder ob man eine Anregung in einen Schwingungszustand (0-1-Anregung) aus heißeren Banden hat. Regt man in den Schwingungszustand an, so hat dieser eine viel kürzere Lebensdauer als bei der 0-0-Anregung. Messungen bei der Anregungswellenlänge 280 nm haben ergeben, dass diese ersten angeregten Schwingungszustände von Tryptophan verglichen dem Schwingungsgrundzustand relativ kurze Lebensdauern im Bereich von $\tau \approx 20$ bis 30 ns besitzen. Somit ist es möglich, für die in Abbildung 6.18 zusätzlich auftretenden Übergangswellenlängen die Aussage zu machen, ob es sich um einen 0-0-Übergang eines noch nicht identifizierten Konformers handelt, oder ob es eine heiße Bande ist.

Bei allen aufgenommenen REMPI-Spektren von Tryptophan war eine Bande bei der Anregungswellenlänge 287 nm zu beobachten. Um zu überprüfen, ob es sich hierbei eventuell um einen 0-0-Übergang handelt, wurde eine Lebensdauerermessung bei dieser Anregungswellenlänge durchgeführt. Das Ergebnis der Messreihe, die in Abbildung 6.27 dargestellt ist, lieferte einen Wert von $\tau = 57,1$ ns. Diese Lebensdauer ist für eine Schwingungsanregung zu groß, sie liegt im Bereich der Größenordnung der Lebensdauern für die 0-0-Übergänge. Es handelt sich bei diesem Übergang also um den 0-0-Übergang eines noch nicht identifizierten Konformers.

Mit dieser Methode kann versucht werden, weitere Konformere im REMPI-Spektrum zu identifizieren.

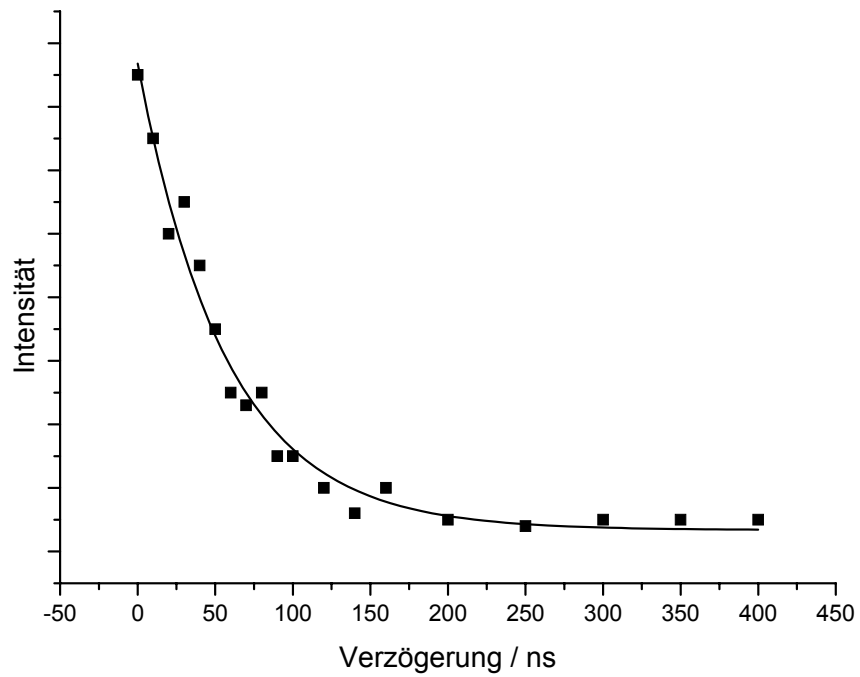


Abbildung 6.27: Lebensdauerermessung bei der Anregungswellenlänge 287 nm. Es ergibt sich für die Lebensdauer ein Wert von $\tau = 57,1$ ns.

Kapitel 7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden REMPI-TOF-MS-Messungen von schwer desorbierbaren Substanzen durchgeführt. Ziel der Arbeit war es, aufgelöste REMPI-Spektren von Zwischenzuständen sowohl flüssiger, als auch fester Substanzen aufzunehmen, und in einem weiteren Schritt Zwei-Farben-Experimente an den untersuchten Proben vorzunehmen. Dafür wurde das bereitstehende BRUKER-ReTOF-MS nach Bedarf modifiziert und weiterentwickelt.

Erste REMPI-Spektren von leicht desorbierbaren Proben wie Benzol und Chlorbenzol dienten dem Kennenlernen der Messtechnik und der Ermittlung der optimalen Geräteparameter. Für Chlorbenzol wurde im Rahmen dieser Arbeit das Schwingungsspektrum des ersten angeregten Zustandes S_1 aufgenommen. Als Ionisationslaser wurde ein MOPO-System eingesetzt. Es gelang damit im Rahmen dieser Arbeit, REMPI-Spektren über einen großen Wellenlängenbereich von 13 nm aufzunehmen. Die experimentell ermittelten Schwingungsbanden wurden mit Hilfe der von A. Gaber durchgeführten ab-initio-Rechnungen den Schwingungsmoden zugeordnet.

Für die Messungen der schwer desorbierbaren Isomere von Dichlorbenzol musste das Messgerät mit einer Heizvorrichtung erweitert werden. Dazu wurde um den externen Probenträger und um das Gaseinlasssystem eine Heizvorrichtung gebaut, sowie für das Gaseinlassventil ein heizbarer Ventilkopf konstruiert. Damit konnten die bei atmosphärischen Bedingungen flüssigen o-DCB und m-DCB, sowie das feste p-DCB in die Gasphase gebracht und untersucht werden. Analog zum Chlorbenzol wurden für Dichlorbenzol ebenfalls die Schwingungsspektren des S_1 -Zustandes aufgenommen.

Weil einige Übergänge inklusive dem 0-0-Übergang der Dichlorbenzole oberhalb der halben Ionisationswellenlänge liegen, können sie mit der Ein-Farben-REMPI-Methode nicht detektiert werden. Hierbei musste ein zweiter Laser eingesetzt werden, um mit Hilfe der Zwei-Farben-REMPI-Methode das Schwingungsspektrum der Dichlorbenzole zu komplettieren. Es gelang für alle drei Isomere von Dichlorbenzol den 0-0-Übergang zu ermitteln, und somit ein für die jeweiligen Isomere charakteristisches REMPI-Spektrum des S_1 -Zustandes über einen großen Wellenlängenbereich von mehr als 15 nm aufzunehmen. Die Rotverschiebung der 0-0-Übergänge vom o-DCB hin zum p-DCB, sowie die Verschiebungen der Schwingungsbanden bei der REMPI-MS erlauben eine zweidimensionale Nachweismöglichkeit für die Isomere der Dichlorbenzole, welche bei einer rein massenspektrometrischen Betrachtung, ohne die Änderung der Anregungswellenlänge für die Ionisierung, aufgrund ihrer identischen Masse nicht unterschieden werden können. Die durchgeführten REMPI-Messungen erlauben somit eine Unterscheidung der Isomere aus einem Substanzgemisch heraus. Somit kann bei dem Nachweis der Dichlorbenzole auf Zeitaufwendige und mühsame Reinigungs- und Trennverfahren verzichtet werden, was die direkte Überwachung wichtiger Prozesse wie z.B. Verbrennungsprozesse und Abgasgemische erlaubt. In der Umweltanalytik kann dieses leistungsfähige on-line-monitoring-Verfahren wertvolle Zeitersparnis bringen, um eventuell gefährliche Umweltgifte wie die Dichlorbenzole zeitnah zu identifizieren und nötige Maßnahmen einzuleiten.

Dieses on-line-monitoring-Verfahren kann auf weitere Substanzen angewendet werden, die im UV-Bereich resonant sind. Dazu müssten allerdings REMPI-Spektren der Zwischenzustände dieser Proben aufgenommen werden, welche als Referenz für ein finger-print-Verfahren dienen können.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit lag darin, Aminosäuren in ihrer Konformeren Anordnung zu untersuchen. Die Aminosäuren Phenylalanin und Tryptophan mussten dazu aus fester Probe desorbiert werden. Dies gelang mit der thermischen Heizvorrichtung nicht. Es war nötig, die Aminosäuren mit Hilfe der Laserdesorption in Gasphase zu bringen. Dabei werden die Probenmoleküle in der Desorptionskammer auf einem Probenträger durch einen IR-Laser desorbiert. Die dafür vorgesehene Schubstange, welches keine längeren Messzeiten erlaubte um REMPI-Spektren über den Zwischenzustand aufzunehmen, wurde durch einen rotierenden Probenträger ersetzt, mit dem Scanzeiten von

etwa drei Stunden erreicht wurden. Für einen besseren Kühleffekt der Probenmoleküle im Grundzustand wurde der CO₂-Laser, welches zur Desorption diente, durch einen ND-YAG-Laser ersetzt. Damit konnten gut aufgelöste REMPI-Spektren über die 0-0-Übergänge der sechs bekannten Konformere von Phenylalanin und Tryptophan aufgenommen werden, die eine eindeutige Zuordnung der gemessenen Übergänge zu den Konformeren mit Hilfe der Literatur [54], [79] und [80] erlaubten.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es zum ersten mal gelungen, Zwei-Farben-REMPI Experimente an Tryptophan durchzuführen und mit der Pump- und Probe-Technik die Lebensdauern der angeregten elektronischen Zustände der bekannten sechs Konformere von Tryptophan zu ermitteln. Dazu wurde mit Hilfe der ermittelten Anregungswellenlängen zuerst in den elektronischen S₁-Zustand des Konformers angeregt, bevor mit einem zweiten Laser, der zeitlich zum Anregungslaser verzögert werden kann, ionisiert wird. Aus der von der Verzögerung des Ionisationslasers abhängenden Intensitätsabnahme wird die Lebensdauer τ ermittelt. Bei den ermittelten Werten zeigte sich, dass die Konformere A und F eine viel höhere Lebensdauer, als die anderen vier Konformere B bis E von Tryptophan.

Die große Abweichung der Lebensdauern wurde mit Hilfe von ab-initio-Rechnungen für die Geometrie und der Schwingungsfrequenzen für den Zwischenzustand diskutiert. Es konnte gezeigt werden, dass es einen Zusammenhang zwischen der Lebensdauer und dem Schwingungsverhalten der Konformere gibt, welche mit seiner geometrischen Anordnung und der daraus resultierenden Wasserstoffbrückenbindung zusammenhängt. Die Lebensdauermessungen erlauben also eine Aussage über die geometrische Anordnung der Konformere, können somit auch eine Aussage über die Dynamik und Stabilität der Konformere erlauben.

Es wurde zudem gezeigt, dass mit Hilfe der Lebensdauermessungen weitere zuvor noch nicht bekannte Konformere identifiziert werden können. Im Rahmen dieser Arbeit konnte dabei ein 0-0-Übergang eines Konformers bei der Wellenlänge 270 nm detektiert werden. Diese Untersuchung sollte auf weitere Signale, welche in dem Bereich der bekannten 0-0-Übergänge liegen, ausgeweitet werden. Damit könnte die mögliche Zahl der Konformere ermittelt werden.

Um die Untersuchungen zu komplettieren sollten weitere Experimente mit der Zwei-Farben-REMPI an Tryptophan durchgeführt werden. Besonders interessant wären dabei Messungen der Ionisationsenergien der einzelnen Konformere. Sollten die Ionisationsmessungen Ergebnisse liefern, die einen Zusammenhang mit den Ergebnissen der Lebensdauermessungen zeigen, könnte dies weitere Aufschlüsse über das Verhalten der Konformere geben. Schließlich sollten die Zwei-Farben-Experimente auf andere Aminosäuren wie Phenylalanin und Tyrosin ausgeweitet werden.

Weiterhin sollte die in Kapitel 5.7.3 vorgestellte externe Desorptionskammer, welche im Rahmen dieser Arbeit konstruiert und gebaut wurde, allerdings nicht mehr getestet werden konnte, eingebaut und getestet werden. Damit sollte eine konstante Signalintensität bei der Laserdesorption erreicht werden. Weil der Kühleffekt bei der Expansion im Jetstrahl optimal genutzt werden kann, sollten damit für größere Moleküle, welche mit Hilfe von IR-Lasern aus fester Phase desorbiert werden, besser aufgelöste REMPI-Spektren erhalten werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Al-Rabaa A. R., Breheret E., Lahmani F. and Zehnacker A. ; Enantiodifferentiation in jet-cooled van der Waals complexes of chiral molecules ; Chemical Physics Letters, 237, 480-484, 1995.
- [2] Abel B., Charvat A., Diederichsen U., Faubel M., Girmann B. and Weeck A.; Liquid beam desorption mass spectrometry of proteins, DANN, peptide nucleic acid like oligomers, and pharmaceutical macromolecules: Applications and mechanistic aspects; submitted to Physical Chemistry Chemical Physics, 2004.
- [3] Abdelrahman O.; Peptidcluster in der Gasphase; Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades; Inst. f. physikalische Chemie der Universität zu Kiel, 2003.
- [4] Altug Z.; Messung der elektrischen Feldstärke im homogenen Feldbereich einer Niederdruckgasentladung mittels optogalvanischer Laserspektroskopie; Diplomarbeit; Inst. f. Experimentelle und Angewandte Physik der Universität zu Kiel, 2001.
- [5] Atkins P. W.; Physikalische Chemie; 3. Auflage; Viley-VCH-Verlag, Weinheim, 2001
- [6] Anderson S. L., Rider D. M. and Zare R. N.; Chemical Physics Letters, 93, 11, 1982.
- [7] Aston, F. W. ; Phil. Mag. 38, 707, 1919
- [8] Banwell C. N., Cash E. M.; Molekülspektroskopie, 1. Auflage, Oldenburg Verlag, München, 1999.
- [9] Badman E. R. and Cooks R. G.; Miniature mass analysers; Journal of Mass Spectrometry, 35, 659-671, 2000.
- [10] Boesl U.; Massenspektrometrie: Eine Einführung; Workshop zur Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Massenspektrometrie, Münster, 2003.

- [11] Boesl U., Grotemeyer J., Walter K. and Schlag E.W.; A high resolution time-of-flight mass spectrometer with laser desorption and a laser ionization source; *Analytical Instrumentation*, 16 (1), 151-171, 1987.
- [12] Boesl U., Grotemeyer J., Walter K., Schlag E.W.; High Resolution Time-of-Flight Mass Spectrometry with a Laser Ionization Source.; *Adv.Mass Spectrometry* 10b, 985 (1986).
- [13] Boesl U., Weinkauf, C., Weickhardt C. and Schlag E. W.; Laser ion source for time-of-flight mass spectrometry; *International Journal of Mass Spectrometry*, 131, 87-124, 1994.
- [14] Borin A. C., Serrano-Andres L., Ludwig V. and Sylvio C.; Theoretical absorption and emission spectra of 1H- and 2H-benzotriazole; *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5, 5001-5009, 2003.
- [15] Cameron E. and Eggers D. F.; An ion "velocitron"; *Review of Scientific Instruments*, 19: 605-607, 1948.
- [16] Cohen R. Brauer B. Nir E. Grace L. and de Vries M.; Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization Spectroscopy of Dipeptides; *Journal of Physical Chemistry*, 104, 6351-6355, 2000.
- [17] Cohen R. Grace L. Brauer B. and de Vries M.; REMPI Spectroscopy of Dipeptides; *Journal of Chemical Physics*, 104, 6351-6355, 2000.
- [18] Commission for Spectroscopy of the International Astronomical Union and the International Union of Pure and Applied Physics; Report on Notation for the Spectra of Polyatomic Molecules (1954); *Journal of Chemical Physics*, Vol. 23, Nr. 11, 1997-2011, 1955.
- [19] Cornish T. J. and Cotter R. J.; High-order kinetic energy focusing in an end cap reflectron time-of-flight mass spectrometer; *Analytical Chemistry*, 69: 4615-4618, 1997.
- [20] Cotter R. J., Fancher C. And Cornish T. J.; Miniaturized time-of-flight mass spectrometer for peptide and oligonucleotide analysis; *Journal of Mass Spectrometry*, 34, 1368-1372, 1999.
- [21] Demtröder W.; *Laserspektroskopie: Grundlagen*; SpringerVerlag Berlin, 1995.
- [22] Demtröder W.; *Molekülphysik: Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden*; SpringerVerlag Berlin Heidelberg, 1993.
- [23] Dessent C. E. H., Geppert W. D., Ullrich S. and Müller-Dethlefs K.; Ionization-induced conformational changes: REMPI and ZEKE spectroscopy of salicyl and benzyl alcohol; *Chemical Physics Letters*, 319, 375-384, 2000.

- [24] Ehlers M.; Entwicklung und Optimierung einer externen Ionenquelle in Kombination mit einem Quadrupolionenfallen-Hybridmassenspektrometer und erste Untersuchungen zur Fragmentierung sowie Photoionisationseffizienz; Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades; Inst. f. physikalische Chemie der Universität zu Kiel, 2003.
- [25] Engelke F.; Aufbau der Moleküle: eine Einführung; Teubner Studienbücher,
- [26] Even U. and Dick B.; Computer optimization for high-resolution time-of-flight mass spectrometer; *Review of Scientific Instruments*, 71:4415-4420, 2000.
- [27] Fedorov A. V. and Cable J. R.; Spectroscopy of Hydrogen-Bonded Formanilide Clusters in a Supersonic Jet: Solvation of a Model Trans Amide; *Journal of Physical Chemistry*, 104, 4943-4952, 2000.
- [28] Filippi A., Giardini A., Piccirillo S. and Speranza M.; Gas-phase enantioselectivity; *International Journal of Mass Spectrometry* 198, 137-163, 2000.
- [29] Gaber A.; Laserspektroskopische Untersuchungen von organischen Molekülen; Diplomarbeit; Inst. f. physikalische Chemie der Universität zu Kiel, 2003.
- [30] Gaber A.; Private Mitteilung; Inst. f. physikalische Chemie der Universität zu Kiel, 2004.
- [31] Giardini-Guidoni A. and Piccirillo S.; Lasers and MOlecular Beams Applied to the Study of Clusters of Chiral Molecules; *Israel Journal of Chemistry*, 37, 439-443, 1997.
- [32] Giardini-Guidoni A. and Piccirillo S., Palleschi A. and Tofa D.; Resonance enhanced multiphoton ionization processes to study spectroscopy and reactivity of van der Waals clusters of aromatic molecules; *Indian Academy of Sciences (Chem. Sci.)*, 110 (3), 153-162
- [33] Giardini-Guidoni A. and Piccirillo S. Scuderi D., Satta M., Di Palma T. M. and Speranza M.; Chirality and intermolecular forces: studies using R2PI experiments in supersonic beams; *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2, 4139-4142, 2000.
- [34] Grebe L and Wiss Z.; *Photograph. Photophys. Photochem.*, 3, 376, 1905.
- [35] Grotemeyer J.; Massenspektrometrische Untersuchungen der Elementarreaktionen bei Isomerisierungen und Fragmentierungen von $C_8H_{10}^+$ - und $C_9H_{14}^+$ -Molekülionen; Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld; 1982.
- [36] Grotemeyer J.; Habilitationsschrift; Technische Universität München; 1989.

- [37] Grotemeyer J., Boesl U., Walter K., Schlag E.W.; Energy selective Detection of Fragmentation Products from Organic Molecules by Multi-photon-Ionisation Mass Spectrometry.; *Adv.Mass Spectrometry* 10b, 945 (1986).
- [38] Grotemeyer J., Schlag E.W.; Multiphoton-Ionisations-Massenspektrometrie; eines neues Hilfsmittel in der Analytik." *Angew.Chem.*, 100, 461 (1988). *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* 27, 447 (1988).
- [39] Grundwürmer J. M., Bönisch M. Kinsel G. R., Grotemeyer J. and Schlag E. W.; High-resolution mass spectrometer; *International Journal of Mass Spectrometry*, 131, 139-148, 1994.
- [40] Gunzer F.; Aufbau eines MATI-Spektrometers und Messungen an Alkyl-Benzolen mit Hilfe von MATI-Spektroskopie; Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades; Inst. f. physikalische Chemie der Universität zu Kiel, 2003.
- [41] Haines S. R., Dessent C. E. H. and Müller-Dethlefs K.; Is the phenol center of the Ar complex van der Waals or hydrogen-bonded? A REMPI and ZEKE spectroscopic study; *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, 108, 1-3, 2000.
- [42] Hillenkamp F. and Karas M.; Matrix-assisted laser desorption/ionisation, an experience; *International Journal of Mass Spectrometry*, 200:71-77, 2000.
- [43] Hüning I. and Kleineremanns K.; Conformers of the peptides glycine-tryptophan, tryptophan-glycine and tryptophan-glycine-glycine as revealed by double resonance laser spectroscopy; *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6, 2650-2658, 2004.
- [44] Hüning I., Seefeld K. A. and Kleineremanns K.; REMPI- and UV-UV double resonance spectroscopy of tryptophan ethylester and the dipeptides tryptophan-serine, glycine-tryptophan and proline-tryptophan; *Chemical Physics Letters*, 369 (1-2), 173-179, 2003.
- [45] Imhof P. and Kleineremanns K.; *Chemical Physics*, 270, 227, 2001.
- [46] Kang H., Dedonder-Lardeux C., Jouvét C., Martrenchard S.; Gregoire G., Desfrancois C., Schermann J.-P., Barat M. and Fayeton J. A.; Photo-induced dissociation of protonated tryptophan TrpH^+ : A direct dissociation channel in the excited states controls the hydrogen atom loss; *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6, 2628-2632, 2004.
- [47] Karas M., Bachmann D., Bahr U. and Hillenkamp F.; Matrix-assisted ultraviolet laser desorption of non-volatile compounds; *International Journal of Mass Spectrometry*, 78:53-61, 1987.
- [48] Kogan V. T., Pavlov A. K., Chichagov Y. V., Tubol'tsev Y. V., Gladkov G. Y., Kazanskii A. D., Nikolaev V. A. and Pavlichkova R.; Design and testing of

- a portable magnetic mass spectrometer; *Field Analytical Chemistry and Technology*, 1:331-342, 1997.
- [49] König M.; Entwicklung einer Laserdesorptionsmethode für den Einsatz in der resonanzverstärkten Multiphotonen-Ionisations-Spektroskopie; Diplomarbeit; Institut für Physikalische Chemie der Universität zu Kiel; 2001.
- [50] Latini A., Satta M., Giardini Guidoni A. Piccirillo S. and Speranza M.; Short-Range Interactions within Molecular Complexes Formed in Supersonic Beams: Structural Effects and Chiral Discrimination; *Chemical European Journal*, 6 (6), 1042-1049, 2000.
- [51] Latini A., Toja D., Giardini-Guidoni A. Piccirillo S. and Speranza M.; Die Energieverhältnisse von Molekülkomplexen im Ultraschallstrahl: ein spektroskopisches Werkzeug zur Unterscheidung von Enantiomeren; *Angewandte Chemie*, 111 Nr. 6, 838-840, 1999.
- [52] Lindner J., Grotemeyer J., Beavis R.C., Schlag E.W.; Fragmentation and Sequencing of Peptides by Multiphoton Ionization Mass Spectrometry.; *Adv.Mass Spectrom.* 11a, 334 (1989).
- [53] Liebig T.; REMPI-ReTOF-MS- und ¹H-NMR-Untersuchungen an Supramolekülen aus Konkaven Pyridinen und Protonendonatoren; Diplomarbeit, Institut für organische und Institut für Physikalische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel; 2003.
- [54] Lee K. T., Sung J., Lee K. J., Park Y. D. and Kim S. K.; Conformation-Dependent Ionization Energies of L-Phenylalanine; *Angewandte Chemie*, 114, Nr. 21, 4288-4291, 2002.
- [55] Mamyrin B.A.; Time-of-flight mass spectrometry (concepts, achievements, and prospects); *International Journal of Mass Spectrometry*, 206:251-266, 2001.
- [56] Mamyrin B.A.; Laser assisted reflectron time-of-flight mass spectrometry; *International Journal of Mass Spectrometry*, 131:1-19, 1994.
- [57] Meffert A.; Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades; Inst. f. physikalische Chemie der Universität zu Kiel, 2001.
- [58] Meffert A., Grotemeyer J.; Reactions in Molecular Clusters: Proton Transfer to small Amino Acids.; *European Mass Spectrom.* **2**, 131 (1996).
- [59] Moritz F., Dey M., Prinke S., Zipperer K., Grotemeyer J.; Laser-Induced Electron Impact Ionization in a Reflectron Time-of-Flight Mass Spectrometer; *Org.Mass Spectrom.* 28, 1467 (1993).
- [60] Mortimer C. E.; *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*; 6. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York, 1996

- [61] Mühlberger F., Zimmermann R. and Kettrup A.; A mobile mass spectrometer for comprehensive on-line analysis of traces and bulk components of complex gas mixtures: Parallel application of the laser-based ionization methods vuv single-photon ionization, resonant multiphoton ionization, and laser-induced electron impact ionization; *Analytical Chemistry*, 73, 3590-3604, 2001.
- [62] Murakami J., Kaya K. and Ito M.; Multiphoton ionization spectra of benzene, fluorobenzene, and chlorobenzene resonant with S_0 - S_1 transitions by use of nozzle beam method; *Journal of Chemical Physics*, 72 (5), 3263-3270, 1980.
- [63] Muskat T.; Matrixabhängiges Ablationsverhalten von Neutralen und Oberflächencharakteristika bei der Matrix Assisted Laser Desorption and Ionisation; Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades; Inst. f. physikalische Chemie der Universität zu Kiel, 2004.
- [64] Nolting D., Marian C. and Weinkauff R.; Protonation effect on the electronic spectrum of tryptophan in the gas phase; *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6, 2633-2640, 2004.
- [65] Nir E., Imhof P., Kleinermanns K. and de Vries M.; REMPI Spectroscopy of Laser Desorbed Guanosines; *Journal of American Chemical Society*, 122, 8091-8092, 2000.
- [66] Nir E., Grace L., Brauer B. and de Vries M.; REMPI Spectroscopy of Jet-Cooled Guanine; *Journal of American Chemical Society*, 121, 4896-4897, 1999.
- [67] Nomayo M., Thanner N. and Grotheer H. H.; Wavelength-resolved REMPI mass spectrometry in a hostile industrial environment, limitations and promises of the method; *Applied Physics B-Lasers and Optics*, 71 (5), 681-687, 2000.
- [68] Park S. T., Kim S. K. and Kim M. S.; One-photon mass-analyzed threshold ionization spectroscopy of 1- and 2-iodopropanes in vacuum ultraviolet; *Journal of Chemical Physics*, 114 (13), 5568-5576, 2001.
- [69] Perkampus H-H.; *Spektroskopie*; VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1993.
- [70] Piuzzi F., Dimiccolli I., Mons M., Tardive. B. and Zhao Q.; A simple laser vaporization source for thermally fragile molecules coupled to a supersonic expansion: application to the spectroscopy of tryptophan; *Chemical Physics Letters*, 320, 282-288, 2000.
- [71] Rizzo T. R., Park, A. D., Peteanu L. A. and Levy D. H.; The electronic spectrum of the amino acid tryptophan in the gas phase; *Journal of Chemical Physics*, 84 (5), 2534-2541, 1986.
- [72] Robson L., Ledingham K. W. D., McKenna P., McCanny T., Shimizu S. and Yang J. M.; Volumetric Intensity Dependence on the Formation of Molecular

- and Atomic Ions within a High Intensity Laser Focus; Department of Physics, Lund Institute of Technology, Sweden, 2004.
- [73] Rohlfing E. A. and Rohlfing McMichael C.; Resonant Two-Photon Ionization Spectroscopy of Jet-Cooled p-Dichlorobenzene; *Journal of Physical Chemistry*, 93, 94-101, 1989.
- [74] Selinger B. K. and Ware W. R.; Fluorescence lifetime of benzene and benzene-d₆ vapor excited to single vibronic levels; *Journal of Chemical Physics*, 53(8), 3160-3168, 1970.
- [75] Selso J. Martinez, Joseph C. Alfano and donald H. Levy; The electronic spectroscopy of the amino acids Tyrosine and Phenylalanine in a supersonic jet; *Journal of Molecular Spectroscopy*, 156, 421-430, 1992
- [76] Selso J. Martinez, Joseph C. Alfano and donald H. Levy; The electronic spectroscopy of the amino acids Tyrosine and Phenylalanine in a supersonic jet: basic analogs; *Journal of Molecular Spectroscopy*, 158, 82-92, 1993.
- [77] Shimoda A., Hikida T. and Mori Y.; Fluorescence Quantum Yields and Lifetimes of Dichlorobenzenes; *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 83, No. 10, 1309-1312, 1979.
- [78] Shin S. K., Kim H. L. and Park C. R.; Two Photon Dissociation of Benzene, Phenylacetylene, and Benzaldehyde at 243 nm: Translational Energy Releases in the H Atom Channel; *Bull. Korean Chem. Soc.*, 23 (2), 286-290, 2002.
- [79] Snoek L. C., Kroemer R. T., Hockridge M. R. and Simons J. P.; Conformational landscapes of aromatic amino acids in the gas phase: Infrared and ultraviolet ion dip spectroscopy of tryptophan; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 1819-1826, 2001.
- [80] Snoek L. C., Robertson E. G., Kroemer R. T., and Simons J. P.; Conformational landscapes in amino acid: infrared and ultraviolet ion-dip spectroscopy of phenylalanine in the gas phase; *Chemical Physics Letters*, 321, 49-56, 2000.
- [81] Spears K. G. and Rice S. A.; Study of Lifetimes of Individual Vibronic States of the Isolated Benzene Molecule; *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 55, Nr. 12, 5561-5581, 1971.
- [82] Tanaka K., Wadi H., Ido Y., Akita S., Yoshida Y. and Yoshida T.; Protein and polymer analyses up to m/z 100 000 by laser ionization time-of-flight mass spectrometry; *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2(8):151-153, 1988.
- [83] Thompson M. S., Cui W. and Reilly J. P.; Nonstochastic fragmentation of singly-charged peptide Ions by 157 nm photodissociation; Department of Chemistry, Indiana University, Bloomington Indiana, 2004.

- [84] Thomson, J.J.; Rays of Positive Electricity; Longmans Greens, London, 1913
- [85] Uchimura T., Kai K. and Totaro I.; A Two-Color Three-Photon Ionization Scheme for the Efficient and Selective Ionization of a Chlorinated Aromatic Hydrocarbon; Analytical Chemistry, Vol. 76, No. 8, 2419-2422, 2004.
- [86] Ullrich S. and Müller-Dethlefs K.; A REMPI and ZEKE Spectroscopic Study of a Secondary Amide Group in Acetanilide; Journal of Physical Chemistry, 106, 9181-9187, 2002.
- [87] Ullrich S. and Müller-Dethlefs K.; REMPI and ZEKE Spectroscopic Study of trans-Acetanilide-H₂O and Comparison to ab-initio CASSCF Calculations; Journal of Physical Chemistry, 106, 9188-9195, 2002.
- [88] Uphoff A.; Planung und Aufbau von Flugzeit Massenspektrometern und Verwendung der Massenspektrometrie zur Konformationsanalyse; Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades; Inst. f. physikalische Chemie der Universität zu Kiel, 2002.
- [89] Uphoff A. and Grotemeyer J.; Reflector for a time-of-flight mass spectrometer; U.S. Pat. Appl. Publ. US, 118 (065), 250-287, 2004.
- [90] Uphoff, A.; Meffert, A.; Grotemeyer, J.; Formation and Reactions of Cluster Ions from Aromatic Carboxylic Acids Together with Amino Acids and Small Peptides; European Mass Spectrom. **584**, 279-284 (2001).
- [91] Walter K., Scherm K and Boesl U.; Journal of Physical Chemistry, 95, 1188, 1991.
- [92] Weickhardt C., Moritz F. and Grotemeyer J.; Time-of-flight mass spectrometry: State-of-the-art in chemical analysis and molecular science; Mass Spectrometry Reviews, 15, 139-162, 1996.
- [93] Weinkauff R., Aicher P., Wesley G., Grotemeyer J. and Schlag E. W.; Femtosecond versus Nanosecond Multiphoton Ionization and Dissociation of Large Molecules; Journal of Physical Chemistry, 98, 8381-8391, 1994.
- [94] Wiedemann S., Metsala A., Nolting D. and Weinkauff R.; The dipeptide cyclic(glycyltryptophanyl) in the gas phase: A concerted action of density functional calculations, S₀-S₁ two-photon ionization, spectral UV/UV hole burning and laser photoelectron spectroscopy; Physical Chemistry Chemical Physics, 6, 2641-2649, 2004.
- [95] Yoshida Y.. US Pat. 4625112, 1986.
- [96] Zhang J., Cai Y., Mu X., Lou N. and Wang X.; Multiphoton ionization and density functional studies of pyrimidine-(water)_n clusters; Journal of Chemical Physics, 117 (8), 3701-3710, 2002.

- [97] Zhang J. and Enke C. G.; Simple cylindrical ion mirror with three elements; *International Journal of Mass Spectrometry*, 11, 759-764, 2000.
- [98] Zhang J., Gardner B. D. and Enke C. G.; Simple geometry gridless ion mirror; *European Journal of Mass Spectrometry*, 6, 515-522, 2000.
- [99] Zhang J. and Enke C. G.; A novel non-linear ion mirror with only three elements; *International Journal of Mass Spectrometry*, 11, 759-764, 2000.
- [100] Zechmann C.; *Spektroskopische Untersuchung der Lumineszenzerscheinungen beim UV-MALDI-Desorptionsprozeß*; Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades; Inst. f. physikalische Chemie der Universität zu Kiel, 2001.

Anhang

I. Schaltbild für den Versuchsaufbau

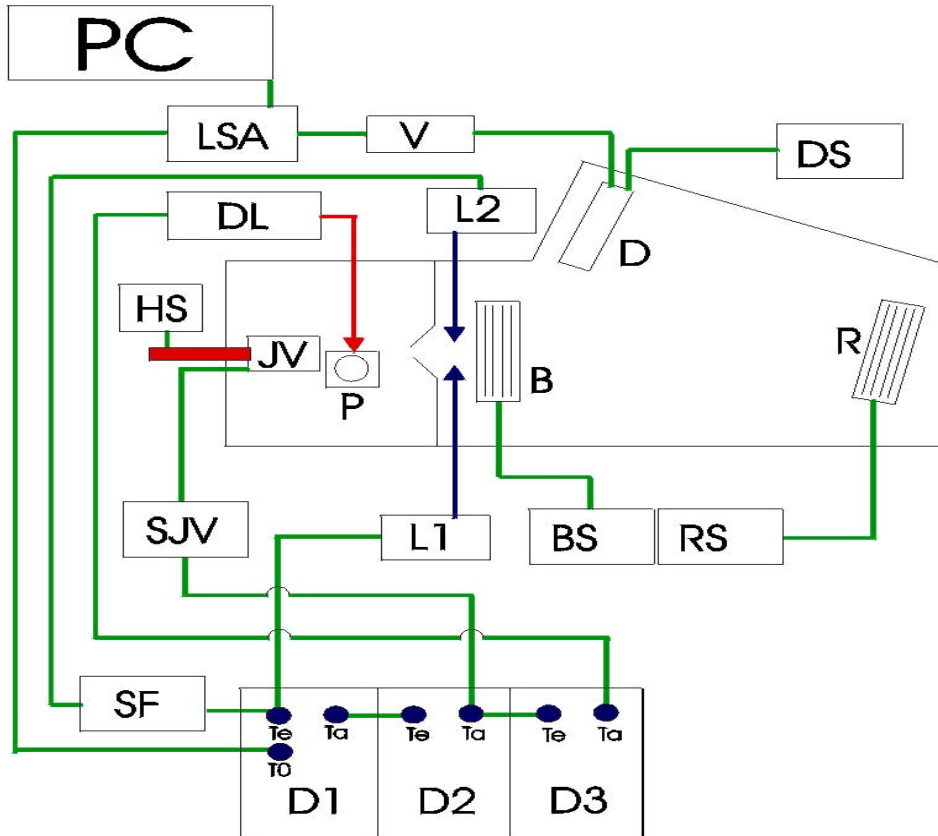


Abbildung 0.1: Skizze Versuchsaufbau und Schaltplan.

PC:	Rechner für die Signalverarbeitung
LSA:	Oszilloskop für die Signalaufnahme
V:	Vorverstärker hinter dem Detektor
DS:	Netzteil für Detektorspannung
D:	MSP-Detektor
R:	Reflektor
B:	Beschleunigungseinheit
P:	Probenträger mit Motor
JV:	Gaseinlassventil (Jetventil)
SJV:	Steuereinheit für Gaseinlassventil
HS:	Netzteil für Heizspannung
RS, BS:	Spannungsversorgung für Reflektor und Beschleunigungseinheit
SF:	Stanford Delayeinheit für 2. Laser
L1, L2:	Ionisationslaser
DL:	Desorptionslaser
D1 bis D3:	Delaybox für Triggersignale

II. Einstellungen für Ein-Farben-REMPI-Messungen

BS: **Spannungsversorgung Beschleunigungseinheit**

P1:	610	V
P2:	275	V
P3:	83	V
Lens:	630	V

RS, **Spannungsversorgung für Reflektor**

REF:	760	V
RBR1:	408	V
RBR2:	77	V

SJV: **Steuereinheit für Gaseinlassventil**

Ventilöffnungszeit: 125 bis 250 μ s

D1 bis D3: **Delaybox für Triggersignale**

Q-Switch-Signal des Ionisationslasers wird als Trigger für D1 benutzt.

Delaybox	Verzögerung	Signalbreite
D1:	0 μ s + 49 ms	19 μ s
D2:	65 μ s	51 μ s
D3:	13,5 μ s	51 μ s

III. Einstellungen für Zwei-Farben-REMPI-Messungen

Messungen mit 2 MOPO-Systemen:

Q-Switch-Signal des ersten Lasers als Triggerquelle

Einstellungen des Stanfords:

Triggereingang TTL 50 Ω

Anschluss	Signalform			Verzögerung	
A:	invertiert	TTL	HighZ	$T_0 + 49,806820$	ms
B:	invertiert	TTL	HighZ	A + 10	μ s
C:	invertiert	TTL	HighZ	A + 195	μ s
D:	invertiert	TTL	HighZ	C + 10	μ s

Rechtecksignal AB als Trigger für Blitzlampen

Rechtecksignal CD als Trigger für Q-Switch des 2. Lasers!

Messungen mit dem Farbstofflaser:

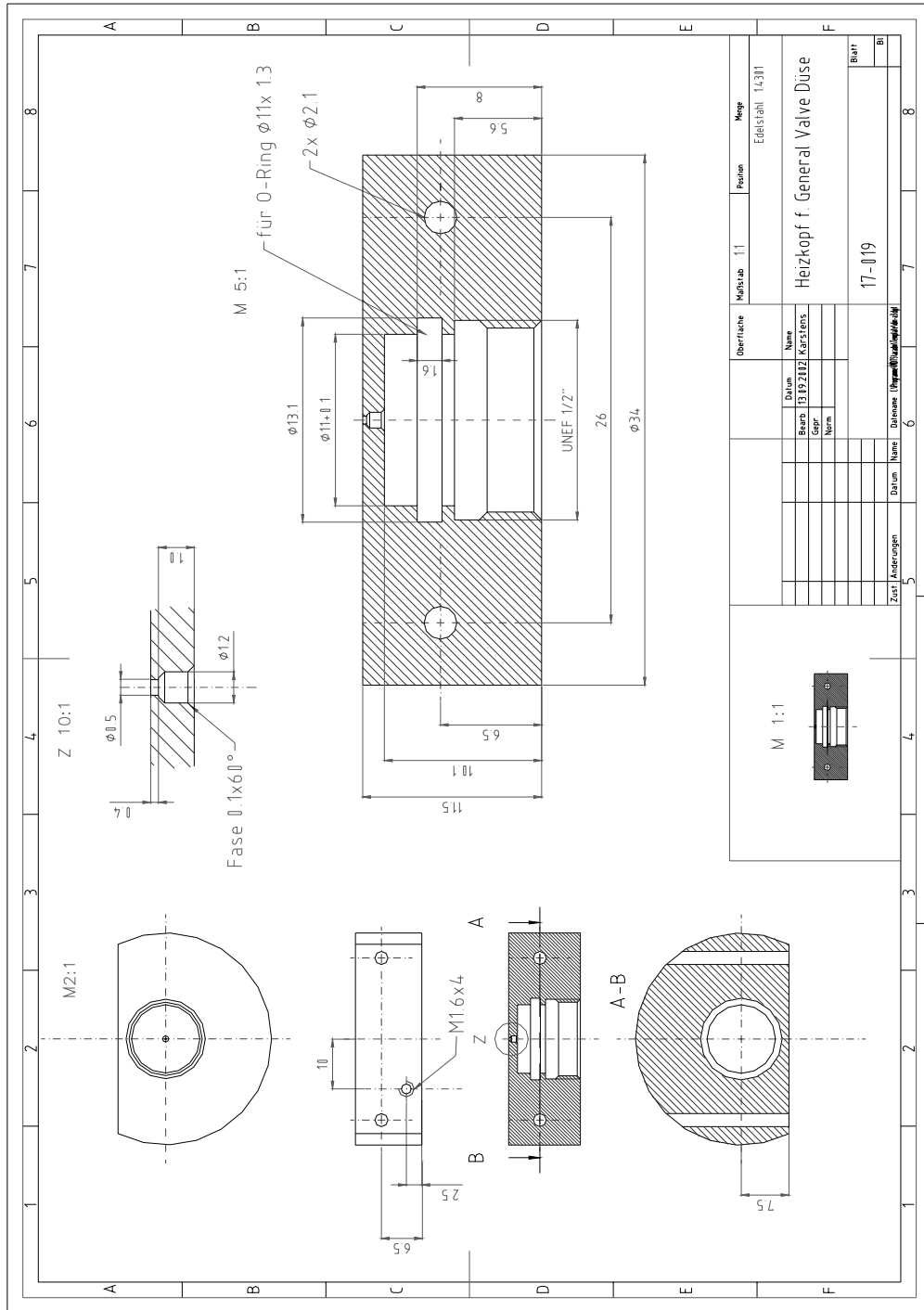
Stanford wird intern auf 20 Hz getriggert.

Das T_0 -Signal des Stanfords wird über einen Frequenzhalbierer auf 10 Hz reduziert und als Triggerquelle für die Blitzlampe des Farbstofflasers benutzt.

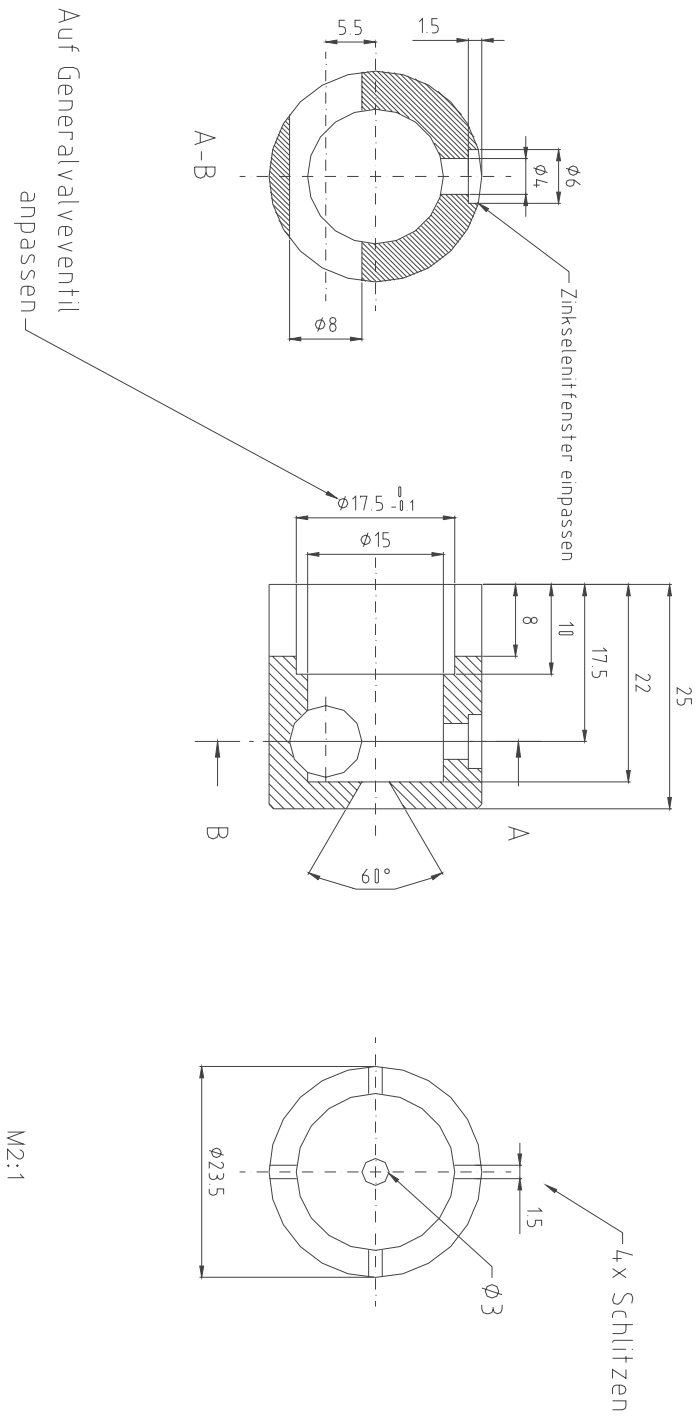
Die Einstellungen für MOPO-Triggerung bleiben unverändert (siehe oben)

Das Q-Switch-Signal des Farbstofflasers wird als Triggersignal für Ventil- und Desorptionslaser benutzt.

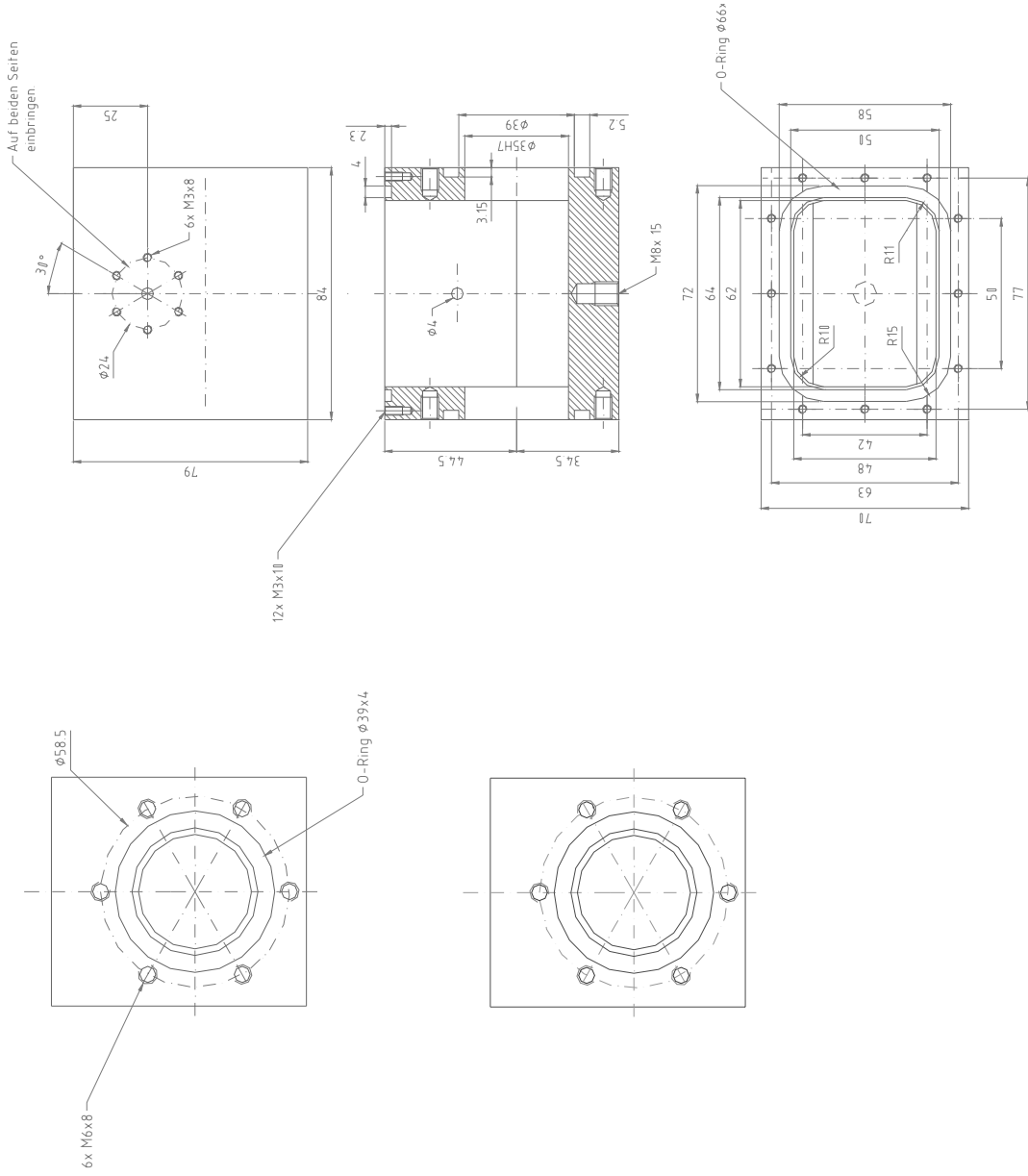
IV. Konstruktionszeichnung heizbares Ventilkopf



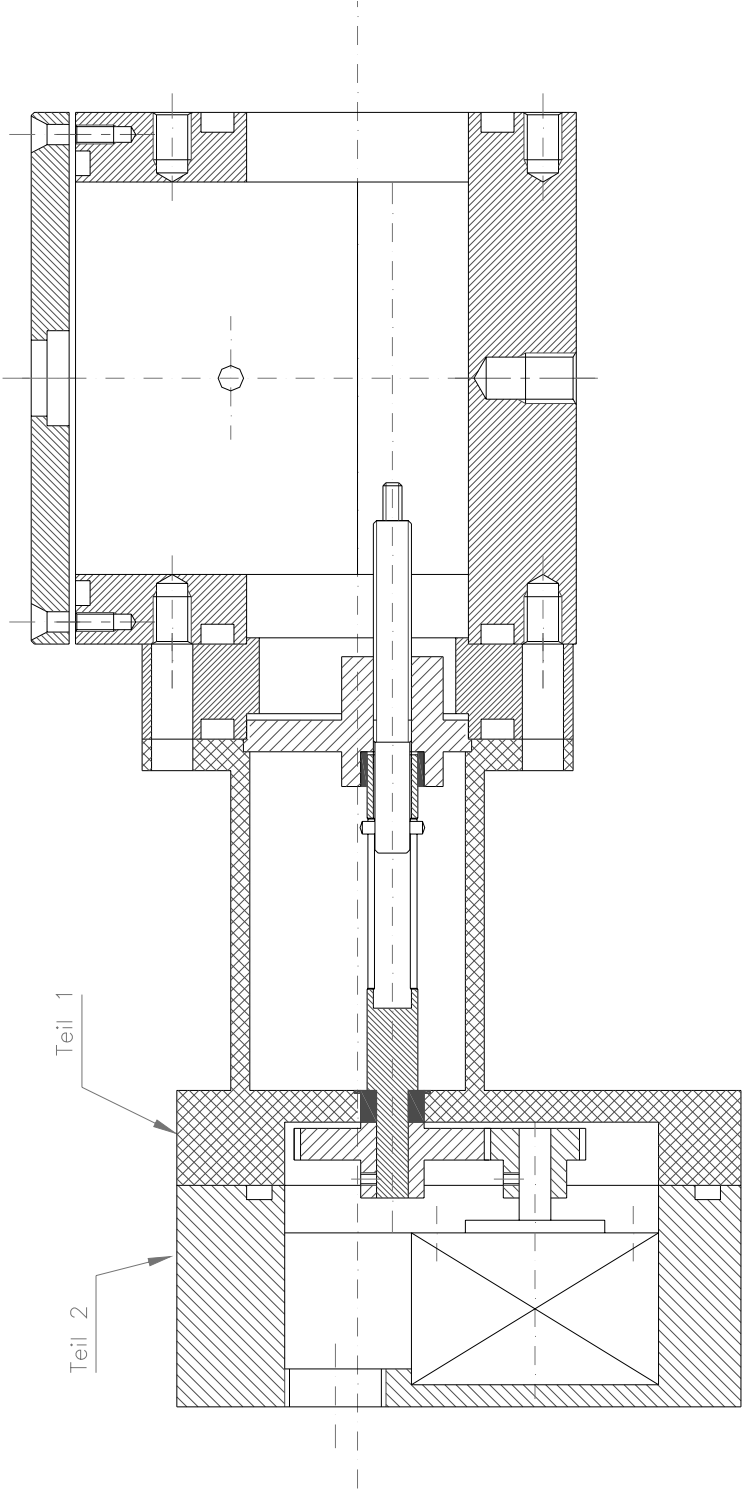
V. Konstruktionszeichnung interne Desorptionskammer



VI. Konstruktionszeichnung externe Desorptionskammer



**Externe Desorptionskammer mit Motor
für den rotierenden Probenträger**



Danksagung

Ich möchte mich recht herzlich bedanken...

Bei Herrn Professor Dr. J. Grotemeyer, für die Bereitstellung des Promotionsthemas, und das in mich gesetzte Vertrauen. Das hat mich immer wieder aufs neue motiviert. Außerdem danke ich ihm für das herzliche Arbeitsklima, zu dessen Entstehung er am meisten beigetragen hat.

Angela Gaber danke ich für die tatkräftige Unterstützung im Labor. Sie zeigte beim Umgang mit Lasern so viel Mut und Einsatzbereitschaft, dass man fast vergessen konnte, dass sie Chemikerin ist. Die ausführlichen Diskussionen bei chemischen Fragestellungen ersparten mir zudem einige Zeit in Bibliotheken.

Für letzteres sei auch den anderen Mitarbeitern, besonders Alexandra Kulle und Stefan Schweiger gedankt. Für seine Bereitschaft, immer zur Stelle zu sein und mit anzupacken, danke ich besonders Herrn Dr. Tassilo Muskat.

Meinem Zimmernachbarn Herrn Karsten Rowoldt danke ich für seine herzliche und lockere Art, mit der er neuen Schwung in den Arbeitskreis brachte (den richtigen Schwung beim Badminton habe ich noch immer nicht ganz raus). Die langen und tiefgehenden Diskussionen mit ihm waren immer wieder erfrischend, so dass ich mir gerne Zeit dafür genommen habe. Schließlich sei auch allen anderen Mitarbeitern im Arbeitskreis (Mikko Riese, Marco Michel und Dirk Waldbrodt) für die herzliche und lockere Atmosphäre gedankt.

Den ehemaligen Mitarbeitern, (Andreas Upphoff, Frank Gunzer, Marco Ehlers, Phillip Zielke sowie meinem alten Zimmergenossen Osama Abdelrahman (nicht verwechseln!) sei für ihre Unterstützung am Anfang gedankt, wodurch ich mich schnell eingewöhnen konnte.

Den technischen Mitarbeitern Uwe Eggers, Michael Karstens, Carsten Grun, Klaus Warns sei für die Unterstützung bei technischen Problemen gedankt.

Schließlich seien hier noch die Mitarbeiter der Werkstatt erwähnt, die stets schnelle und korrekte Arbeit bei nötigen Teilen leisteten.

Schließlich danke ich meiner Familie (meinen Eltern, meiner Frau und auch meinen beiden Kindern) für die Geduld, die sie in den letzten Jahren (besonders in der Schlussphase) mir gegenüber gezeigt haben...

Erklärung

Hiermit erkläre ich, Zekeriya Altug, dass die Dissertation

„Spektroskopische Untersuchungen schwer flüchtiger Substanzen mittels REMPI-TOF-Massenspektrometrie“,

abgesehen, von der Beratung meines Betreuers Herrn Prof. Dr. J. Grotemeyer in Inhalt und Form meine eigene Arbeit ist. Diese Arbeit war bisher weder teilweise noch ganz Gegenstand eines Prüfungsverfahrens.