

**Ramanspektroskopische Untersuchung der
Esterfaltung in Überschallexpansionen,
Oder:
Wie man bei der Suche nach der Haarnadel im
Esterhaufen fünf auf einmal findet**

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades
„Doctor rerum naturalium“
der Georg-August-Universität Göttingen

im Promotionsprogramm Chemie
der Georg-August University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von
MAXIM GAWRILOW
aus Neubrandenburg

Göttingen, 2022

Betreuungsausschuss

Prof. Dr. Martin A. Suhm, Institut für Physikalische Chemie

Prof. Dr. Jörg Behler, Institut für Physikalische Chemie

Mitglieder der Prüfungskommission

Referent:

Prof. Dr. Martin A. Suhm, Institut für Physikalische Chemie

Korreferent:

Prof. Dr. Jörg Behler, Institut für Physikalische Chemie

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission:

Prof. Dr. Ricardo A. Mata, Institut für Physikalische Chemie

Prof. Dr. Burkhard Geil, Institut für Physikalische Chemie

Prof. Dr. Sven Schneider, Institut für Anorganische Chemie

Prof. Dr. Vasily Moshnyaga, I. Physikalisches Institut

Tag der mündlichen Prüfung: 22.03.2022

Danksagung

Zu allererst möchte ich mich bei Prof. Dr. Martin Suhm für die grenzenlose Unterstützung bedanken, die ich während der Bearbeitung dieses spannenden Themas erhalten habe. Wann auch immer ich Bedarf an Hilfe oder wissenschaftlicher Diskussion hatte, stand er sofort bereit; wenn ich hingegen unabhängig arbeiten wollte, ließ er mir dafür die Freiheit. Und hatte ich mich mal an einer Stelle zu sehr verbissen, führte er mich oft mit einer pragmatischen Lösung aus der Sackgasse. Prof. Dr. Jörg Behler danke ich für die Übernahme der Zweitbetreuung.

Ich danke der gesamten Arbeitsgruppe Suhm für die sehr angenehme und freundschaftliche Atmosphäre, die regelmäßigen Kuchen und gelegentlichen Spieleabende, auch wenn die Pandemie uns das Miteinander erschwert hat. Ganz besonderer Dank geht an dieser Stelle an Charlotte Zimmermann, die in den für mich sehr schweren Zeiten der Isolation für mich da war und mir die Kraft gegeben hat durchzuhalten, obwohl ihr eigener Haushalt ebenfalls Aufmerksamkeit verlangte. Aber auch meine Nachfolgerin Sophie Schweer am *Curry-Jet* einzuarbeiten lieferte willkommene Gelegenheiten, der häuslichen Haftstrafe (genannt Homeoffice oder Lockdown) zu entkommen. Mein eigenes Wissen am *Curry-Jet* verdanke ich zum größten Teil Thomas Forsting, der immer wieder gute Vorschläge und Tricks in Petto hatte.

Ohne die exzellente Arbeit der Werkstätten wäre nicht nur diese Arbeit unmöglich gewesen, die gesamte Apparatur würde gar nicht erst existieren. Daher danke ich Mike Zippert und Reinhard Hildebrandt stellvertretend für die Feinmechanikwerkstatt und Andreas Knorr (nun im wohlverdienten Ruhestand) für die Elektronikwerkstatt. Oft haben sie nicht nur das umgesetzt, was ich mir an Umbauten vorstellte, sondern trugen auch eigene sehr gute Ideen bei, auf die ich selber nicht gekommen wäre.

Beim Programmieren der zahlreichen Skripte erfuhr ich Hilfe von vielen Seiten: Nils Lüttschwager war stets interessiert an technischen Diskussionen (und auch danke fürs Korrekturlesen!); mein Vater half mir bei sämtlichen bash-bezogenen Fragen; und der Turbomole-Support (besonders Arnim Hellweg und Uwe Huniar) stand nicht nur bei der Bedienung von Turbomole zur Seite, sondern hat mir auch geholfen, die Polarisierbarkeitskomponenten zu erhalten, ohne die meine Rovibrationssimulation gar nicht erst möglich gewesen wäre.

Zu guter Letzt danke ich der großartigen Judogruppe vom Unisport, die einen außergewöhnlichen freundschaftlichen Zusammenhalt aufweist – ohne sie wäre meine Zeit in Göttingen deutlich langweiliger und ärmer gewesen.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	ii
Abbildungsverzeichnis	iv
Tabellenverzeichnis	viii
1 Einleitung	1
2 Experimenteller Aufbau	7
2.1 Aufbau	7
2.2 Eingesetzte Chemikalien	9
2.3 Änderungen	10
2.4 Weitere Charakterisierungen	20
3 Raman-Intensitäten am <i>Curry-Jet</i>	27
3.1 Übersicht	27
3.2 Stoffunabhängige Fehlerquellen	28
3.3 Stoffabhängige Fehlerquellen	44
3.4 Zusammenfassung	46
3.5 Beispiele	47
4 Vergleich von berechneten und experimentellen Intensitäten	49
4.1 Optimieren der exp. Parameter	49
4.2 Vergleich von Theorie mit Jet	55
4.3 Vergleich von Theorie mit Gasphase	59
5 Rovibrationssimulation	63

5.1	Motivation.....	63
5.2	Theorie der symmetrischen Kreisel.....	65
5.3	Simulation pseudosymmetrischer Kreisel.....	68
5.4	Rovibrationssimulation von C_1OC_1	72
5.5	Peakhöhen vs. Integrale.....	76
6	Quantifizierung der Konformere von C_1OC_4	81
6.1	Quantenchemische Vorhersage.....	81
6.2	Experimentelle Spektren.....	85
7	Faltung von langkettigen Estern	95
7.1	Änderungen gegenüber den Alkanen.....	95
7.2	Quantenchemische Vorhersage.....	97
7.3	Detaillierte Auswertung am Beispiel von C_3OC_4	109
7.4	C_4OC_5	125
7.5	C_5OC_5	129
7.6	C_4OC_6	132
7.7	C_5OC_6	135
7.8	Ergebnisse und Diskussion.....	137
8	Zusammenfassung und Ausblick	141
9	Anhang	145
9.1	Langkettige Ester – Quantenchemische Rechnungen.....	145
9.2	Langkettige Ester – Spektren.....	149
9.3	Spektrenverzeichnis.....	176
9.4	Skripte.....	182
	Literatur	217

Abbildungsverzeichnis

2.1.1	Aufbau des <i>Curry</i> -Jets	8
2.3.1	Helium-Flussrate	11
2.3.2	Aufbau der Doppeldetektion	13
2.3.3	Einfluss des Strahlteilers auf Transmission	16
2.3.4	Verdeckung des Neonspektrums durch Nadel	17
2.3.5	Doppeldetektionsspektrum von 2-Methoxyethanol	18
2.4.1	Druckabfall zwischen Reservoir und Düse	20
2.4.2	Wechsel von Reservoir zu Kreuzstück	21
2.4.5	Durchmischungstest ohne Reservoir, EtOH in Ar	21
2.4.3	Durchmischungstest ohne Reservoir, Konzentrationsreihe von MeOH	22
2.4.4	Durchmischungstest ohne Reservoir, Argonreihe von EtOH .	22
2.4.6	Einfluss der Einbaulage des Stokes-Filters	23
2.4.7	Zeitlicher Temperaturverlauf der geheizten Bauteile	25
3.2.1	Streugeometrie	29
3.2.2	Abhängigkeit der Beiträge von a_k und γ_k vom Beobachtungsraumwinkel	32
3.2.3	Einfluss der Einbaulage der Neonlampe auf Polarisationsabhängigkeit	35
3.2.4	Einfluss des Stokes-Filters auf Polarisationsabhängigkeit	35
3.2.5	Polarisationsabhängigkeit des 1 m-MC	36
3.2.6	Ausleseoffset der CCD	39
3.2.7	Ausleuchtung der CCD	40
3.2.8	Effekt der nichtlinearen Wellenzahlachse	42
3.3.1	Einfluss von C_1OC_1 -Dimeren auf Intensitäten	44
4.1.1	Gasphasenspektrum von C_1OC_1	50

4.1.2	Konzentrationsreihe von C_1OC_1 bei $\nu(C=O)$	52
4.1.3	Konzentrationsreihe von C_1OC_1 bei $\nu(C-H)$ und im niederfrequenten Bereich	54
4.2.1	Gesamtjetspektrum von C_1OC_1	55
5.1.1	Überlapp als Motivation für Rovibrationssimulation.....	63
5.3.1	Form der 25 Rovibrationszweige	72
5.4.1	Effekt von T_{rot} und Gaußbreite auf Rovibrationssimulation .	73
5.4.2	Detailansicht von Simulation und Jetspektrum für alle Moden von C_1OC_1	75
5.4.3	Simuliertes Gasphasenspektrum von C_1OC_1	76
5.5.1	Effekt von Gaußbreiten auf Peakhöhenfaktoren bei C_1OC_1 ..	77
6.1.1	CCSD(F12*)(T*)-Energie in Abhängigkeit von Strukturoptimierungsmethode.	82
6.1.2	Nomenklatur von C_1OC_4	82
6.1.3	Minima und Übergangszustände von C_1OC_4	83
6.2.1	Konzentrationsreihe von C_1OC_4 bei $\nu(C=O)$	86
6.2.2	Konzentrationsreihe von C_1OC_4 im niederfrequenten Bereich	87
6.2.3	Relaxationseffekte bei C_1OC_4	88
6.2.4	Anpassen der Simulation an exp. Spektrum bei C_1OC_4	89
6.2.5	Peakhöhenfaktoren zur Bestimmung des Konformererhältnisses von C_1OC_4	91
7.2.1	Nomenklatur der langen Ester	97
7.2.2	Rel. Energie der Haarnadel im Vergleich zu <i>all-trans</i>	98
7.2.3	Berechnete Minima und dazugehörige Übergangszustände für alle direkt mit ttttt verbundenen Konformere.	99
7.2.4	Torsionsbarrieren der Ester bei Faltung von <i>trans</i> zu <i>gauche</i> , globaler Energiebezug	101
7.2.5	Torsionsbarrieren der Ester bei Faltung von <i>trans</i> zu <i>gauche</i> , lokaler Energiebezug.....	102
7.2.6	Faltungspfad von ttttt zur Haarnadel	104
7.2.7	Relative Energie aller Esterkonformere.....	107
7.3.2	Bildung von C_3OC_4 -Dimeren bei Zumischung von Ar.....	110
7.3.1	Konzentrationsreihe von C_3OC_4 bei $\nu(C=O)$ und im niederfrequenten Bereich	111
7.3.3	Effekt von Argonbeimischung und Verdünnung durch He auf Dimere von C_3OC_4	112
7.3.4	Relaxationseffekte bei C_3OC_4	113

7.3.5	Zuordnung von ttttt und eines Haarnadelsignals bei allen Kettenlängen	115
7.3.7	Auslenkungsmuster der Akkordeon- und Beugeschwingung..	116
7.3.6	Harmonische Modenkopplung von Akkordeon- und Beugeschwingung	116
7.3.8	Peakhöhenfaktoren von $g+tttg\pm$ bei C_3OC_4 in der ersten Auswertungsrunde	118
7.3.9	Finetuning der Rovibrationssimulation.....	119
7.3.10	Simulation mit allen Hauptkonformeren von C_3OC_4	121
7.3.11	Simulation von C_3OC_4 mit klassischer und Komposit-Methode im Vergleich.	124
7.4.1	Detaillierte Zuordnung von $g+tttg\pm$ und $g+g+ttg-$ bei C_4OC_5	126
7.4.2	Detaillierte Zuordnung von $g+tttt$, $ttttg+$ und $tg+ttt$ bei C_4OC_5	128
7.4.3	Jetspektrum und Simulation mit 13 Konformeren von C_4OC_5	129
7.5.1	Relaxationseffekte bei C_5OC_5	130
7.5.2	Jetspektrum und Simulation mit 17 Konformeren von C_5OC_5	131
7.6.1	Separation von $g+tttg+$ und $g+tttg-$ bei C_4OC_6	133
7.6.2	Jetspektrum und Simulation mit 17 Konformeren von C_4OC_6	134
7.7.1	Jetspektrum und Simulation mit 17 Konformeren von C_5OC_6	136
7.7.2	Typisches Bewegungsmuster der Schwingungen bei 585 und 665 cm^{-1}	137
9.2.1	Zuordnung von $g+tttt$ bei allen Kettenlängen.....	149
9.2.2	Zuordnung von $ttttg+$ bei allen Kettenlängen.....	150
9.2.3	Zuordnung von $g+tttg\pm$ bei allen Kettenlängen	151
9.2.4	Zuordnung von $g+g+tg+g+$ bei allen Kettenlängen	152
9.2.5	Peakhöhenfaktoren von $g+tttt$ für C_3OC_4	153
9.2.6	Peakhöhenfaktoren von $ttttg+$ für C_3OC_4	154
9.2.7	Peakhöhenfaktoren von $tttt$ für C_3OC_4	154
9.2.8	Finetuning der Simulationswellenzahlen bei $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ für C_3OC_4	155
9.2.9	Konzentrationsreihe von C_4OC_5 bei $\nu(C=O)$	158
9.2.10	Konzentrationsreihe von C_4OC_5 im niederfrequenten Bereich	159
9.2.11	Dimerbildung von C_4OC_5 bei Argonbeimischung bei $\nu(C=O)$	160
9.2.12	Relaxationseffekte von C_4OC_5 im niederfrequenten Bereich .	161
9.2.13	Temperaturreihe von C_5OC_5 bei $\nu(C=O)$	163
9.2.14	Konzentrationsreihe von C_5OC_5 im niederfrequenten Bereich	164
9.2.15	Relaxationseffekte von C_5OC_5 bei geringer Argonbeimischung	165
9.2.16	Temperaturreihe von C_4OC_6 bei $\nu(C=O)$	167
9.2.17	Konzentrationsreihe von C_4OC_6 im niederfrequenten Bereich	168

9.2.18 Relaxationseffekte von C_4OC_6 im niederfrequenten Bereich .	169
9.2.19 Dimerbildung von C_5OC_6 bei $\nu(C=O)$	173
9.2.20 Temperaturreihe von C_5OC_6 mit kleinen Effekten im niederfrequenten Bereich	174
9.2.21 Relaxationseffekte von C_5OC_6 im niederfrequenten Bereich .	175

Tabellenverzeichnis

2.2.1	Eingesetzte Chemikalien und Gase	9
2.3.1	Liste der optischen Komponenten für Doppeldetektion	15
3.2.1	Polynomfit der Polarisationsabhängigkeit	37
3.3.1	Integrierte relative Intensitäten von C_1OC_1	45
3.5.1	Beispielfehlerrechnung zu Intensitäten für C_1OC_1	47
3.5.2	Beispielrechnung der Korrekturterme für berechnete Intensitäten	48
4.1.1	Integrierte Gasphasenintensitäten von C_1OC_1	51
4.2.1	Experimentelle und theoretische Wellenzahlen von C_1OC_1 ..	57
4.2.2	Experimentelle und theoretische Intensitäten von C_1OC_1 ...	58
4.3.1	Gasphasenintensitäten von C_1OC_1 im Vergleich mit Referenz	60
5.2.1	Placzek-Teller-Faktoren	66
5.2.2	Wert der Übergangspolarisierbarkeitstensorcomponenten bei Symmetrie	67
5.5.1	Vergleich Peakhöhenfaktoren mit Verhältnis von Streuquerschnitt und Intensität bei C_1OC_1	78
6.1.1	Minima und Übergangszustände von C_1OC_4	84
6.2.1	Experimentelle und theoretische Intensitäten von C_1OC_4 ...	92
6.2.2	Konformerungsverhältnis von C_1OC_4 im Vergleich mit Referenz	93
7.2.1	Haarnadel und Pseudo-Haarnadeln	108
7.3.1	Zuordnungskandidaten für ein C_3OC_4 -Signal	122
7.3.2	Konformerungsverhältnis von C_3OC_4 mit klassischen und Kompositintensitäten	123
7.8.1	Konformerungsverhältnis für alle Ester	138

9.1.1	Berechnete rel. Energien aller Esterkonformere.....	145
9.1.2	Berechnete Torsionsbarrieren	146
9.2.1	Vorläufige Zuordnung der fünf Hauptkonformere für C ₃ OC ₄	153
9.2.2	Peakhöhenfaktoren der fünf Hauptkonformere nach erstem Auswertungsschritt für C ₃ OC ₄	155
9.2.3	Finale Peakhöhenfaktoren aller Konformere für C ₃ OC ₄	156
9.2.4	Finale Peakhöhenfaktoren aller Konformere für C ₄ OC ₅	161
9.2.5	Finale Peakhöhenfaktoren aller Konformere für C ₅ OC ₅	165
9.2.6	Finale Peakhöhenfaktoren aller Konformere für C ₄ OC ₆	170
9.2.7	Konformerungsverhältnis von C ₄ OC ₆ mit und ohne Argonbeimi- schung	172
9.2.8	Finale Peakhöhenfaktoren aller Konformere für C ₅ OC ₆	175
9.3.1	Spektrenverzeichnis	176

Abkürzungsverzeichnis

CCD	Charged Coupled Device
C _x OC _y	Verkürzte Summenformel der Ester (s.S.97)
MC	Monochromator
<i>p_s</i>	Stagnationsdruck
<i>r_D</i>	Abstand zwischen Düse und Laserstrahl
RT	Raumtemperatur
S/R	Signal-zu-Rausch-Verhältnis
<i>T_D</i>	Düsentemperatur
<i>T_S</i>	Sättigertemperatur

Einleitung

Quantenchemische Vorhersagen sind heutzutage als Begleitung von experimentellen Untersuchungen weit verbreitet. Die Frage, die sich dem gemeinen Nutzer stellt, ist die nach der Wahl der passenden Methode. Zur Beurteilung der Vorhersagekraft von unterschiedlichen Methoden hat sich das Benchmarken etabliert – eine Eigenschaft wird vorhergesagt und mit einem Referenzwert verglichen. Besonders populär ist das Benchmarken von relativen Energien, weil diese sich vergleichsweise einfach berechnen lassen. Ohne auch nur ansatzweise einen Überblick über verfügbare Arbeiten geben zu wollen, sei hier nur als Beispiel der eigens zum Benchmarken angelegte Referenzdatensatz GMTKN55 mit über 1500 Einträgen (Konformations- und Reaktionsenergien, Umwandlungsbarrieren etc.) erwähnt.^[1] Von diesen Einträgen stammen weniger als 5% aus experimentellen Ergebnissen, die restlichen sind wiederum theoretisch berechnet, was möglicherweise der Tatsache geschuldet ist, dass Energien häufig nur indirekt experimentell bestimmbar sind. Hierbei stellt sich die Frage, ob reine Theorie-Theorie-Vergleiche nicht potentiell in die falsche Richtung gehen könnten.^[2,3]

Ein experimenteller Beitrag aus einer vorherigen Arbeit, der großen Anklang beim Benchmarken von quantenchemischen Methoden fand, war die Faltung von linearen Alkanen, die mittels Raman-Spektroskopie in der Überschallexpansion untersucht wurde.^[4-7] Kurze Alkylketten bevorzugen eine gestreckte Konformation (*all-trans*), weil jeder einzelne (*gauche*-)Knick eine Energiestraße nach sich zieht. Es existiert aber eine konkurrierende, gefaltete Struktur, bei der sich die Kettenenden dank eines spezifischen Faltungsmotivs in der Mitte wie in einer Haarnadel (oder einem U) näherungsweise parallel zueinander ausrichten können, was durch dispersive Wechselwirkungen, die mit zunehmender Gesamtlänge des Moleküls zunehmen, stabilisiert wird. Jenseits einer Länge von 17 oder 18 C-Atomen überwiegt die Anziehung

die Faltungsstrafe. Dieser Umschlagpunkt wurde in mehreren Arbeiten zum Benchmark verwendet.^[8-11] Raman-Spektroskopie erwies sich dabei als das Mittel der Wahl, weil die Konformation einen besonders großen Einfluss auf niederfrequente Gerüstschwingungen hat, die mit Raman einfacher zugänglich sind als mit IR.

Eine andere, experimentell direkter zugängliche Eigenschaft ist die Intensität von Raman-aktiven Übergängen – diese hat bei Benchmarks von quantenchemischen Methoden bislang deutlich weniger Aufmerksamkeit erfahren, obwohl sie sogar für viele relative Energieabschätzungen benötigt wird. Eine mögliche Ursache hierfür könnte sein, dass berechnete Raman-Intensitäten eines deutlich größeren Aufwands bedürfen: Zusätzlich zur 2. Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten, wie sie schon für Schwingungsfrequenzen und IR-Intensitäten benötigt wird, muss zusätzlich auch die Ableitung der Polarisierbarkeit nach den Normalmoden berechnet werden.^[12] Für das Benchmark von Raman-Intensitäten existieren keine so umfangreichen Datenbanken wie für Energien, stattdessen wurde in den bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiet die Betrachtung auf einige wenige Datenpunkte beschränkt, die darüber hinaus oft nur sehr kleine Moleküle mit ≤ 3 Schweratomen umfassen.

Nach bestem Wissen des Autors wurden nur in folgenden Arbeiten berechnete Raman-Intensitäten mit experimentellen Referenzwerten verglichen: Porezag et al. benchmarkten DFT-Funktionale anhand von H_2O , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 und C_2H_6 .^[13] Halls et al. erweiterten diese Auswahl um N_2 , H_2S , H_2CO , SiO_2 , NH_3 , CH_2F_2 und CH_2Cl_2 und nutzten neben DFT auch HF und MP2.^[14] Pecul et al. benchmarkten CCSD für N_2 , CO , HF , HCl und Cl_2 .^[15] Neugebauer et al. untersuchten einige einzel- und multireferente *ab initio*-Methoden für die Beschreibung von H_2O , H_2S , CO_2 , NH_3 , H_2CO , CH_3OH , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 und C_2H_6 .^[16] Jiménez-Hoyos et al. beschränkten sich auf N_2 , H_2O , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_2F_2 und NH_3 zur Validierung von „range-separated“ DFT-Funktionalen und nutzten ihre Erkenntnisse für einen ersten, rein visuellen Vergleich zwischen simuliertem und experimentellem Spektrum von Adenin.^[17] Joshi et al. wandten Extended Coupled Cluster sowie teilweise full CI auf BH , CH^+ , CO , HF und H_2CO an.^[18]

Größere Moleküle wurden noch seltener in die Betrachtung einbezogen, was auch dem Umstand geschuldet sein könnte, dass die experimentellen Werte häufig nur für die flüssige oder kristalline Phase verfügbar sind, quantenchemische Rechnungen aber für die Gasphase durchgeführt werden. Die daraus resultierende Diskrepanz trat deutlich bei der Untersuchung von bromierten Nicotinsäuren (kristallin) zutage.^[19] Die Abhängigkeit der Raman-Intensi-

tät von der Konformation von substituierten Benzenen¹ (*tert*-Butylbenzen, Trimethylphenylsilan, Anisol, Thioanisol und *N*-Methylanilin; jeweils flüssig) wurde von Yamakita et al. beleuchtet, wegen des unterschiedlichen Aggregatzustandes wurde aber keine quantitative Bewertung der Vorhersagekraft getroffen.^[20] Die Liste der zuvor erwähnten kleinen Moleküle wurde von Zvereva et al. um Cyclohexan (Gas), Benzen (Gas), Thymin (Matrix) und Anisol (flüssig) erweitert.^[21] Für die Verifizierung der Implementierung von Raman-Intensitäten in Turbomole wurde Benzen (Gas) als Referenz herangezogen;^[22] bei der Einführung anharmonischer Raman-Intensitäten in Gaussian wurde Thymin (Ar-Matrix) zum Vergleich verwendet.^[23] In Anbetracht dieser dünnen experimentellen Datenlage gestalten sich daher Raman-Benchmarks von mittelgroßen Molekülen einfacher, wenn theoretische Referenzwerte verwendet werden, wie z.B. von Cheeseman und Frisch, die elf mittelgroße organische Moleküle betrachteten, angefangen bei Methyloxiran bis hin zu einem Monozucker sowie einem Dipeptid.^[24]

Vereinfacht gesagt kommen diese Arbeiten zum Schluss, dass Raman-Intensitäten primär von großen Basissätzen profitieren und nur sekundär von der Methode abhängen; dass MP2 eher unzuverlässig ist; und dass von den DFT-Funktionalen B3LYP häufig sehr gute Ergebnisse liefert. Anhand eines matrixisolierten, konjugierten, C_s -symmetrischen Moleküls (Pyrrolochinolin) wurde darüber hinaus beobachtet, dass *in-plane*-Schwingungen besser vorhergesagt werden als *out-of-plane*.^[25] In einer neueren Arbeit von Barclay et al. wurden aromatische Moleküle mit 1-3 Ringen (Benzen, Phenol, Biphenyl, substituierte Thiophene) flüssig/in Lösung gemessen, wobei beobachtet wurde, dass Raman-Intensitäten von niederfrequenten Schwingungen von allen verwendeten Methoden (PBE, M06-L, B3LYP, TPSSh, M06-HF, CAM-B3LYP, B2PLYP, MP2 mit aug-cc-pVDZ und -TZ) systematisch unterschätzt wurden.^[26] In einer Folgepublikation wurden als Ursache schlechte DFT-Minimumsstrukturen identifiziert.^[27] Dieses Ergebnis sollte jedoch mit Vorsicht genossen werden, weil die DFT-Rechnungen ohne Dispersionskorrektur durchgeführt wurden und die in den Arbeiten dargestellte Gleichung zur Umrechnung der berechneten Raman-Aktivitäten in mit dem Experiment vergleichbare Intensitäten mindestens einen Tippfehler enthält^[12] – ob dies einen Einfluss auf die Ergebnisse hatte, kann an dieser Stelle aber nicht bewertet werden.

Diese Arbeit setzt sich mehrere Ziele: Es sollen experimentelle Referenzwerte für Energiebenchmarks generiert werden, und es soll das Tor für Benchmarks von Raman-Intensitäten in Überschallexpansionen geöffnet werden. Hierfür wird der Gedanke der bereits erwähnten Alkanfaltung weitergeführt, wobei

¹Gemeint ist hier, ob der Substituent senkrecht oder parallel zum Benzylring steht.

manche der dort aufgetretenen Schwierigkeiten umgangen werden.^[4] Bei der Überschallexpansion von gasförmigen Molekülen werden die Moleküle durch Stöße mit dem Trägergas abgekühlt, sodass sie versuchen, in die energetisch niedrigste Konformation zu relaxieren.^[28] Die dabei zu überwindenden Torsionsbarrieren sind bei den Alkanen aber so groß, dass die Moleküle in ihren lokalen Minima (zumindest teilweise) kinetisch gefangen und damit „eingefroren“ werden. So kann ein beobachtetes Haarnadelsignal darauf zurückzuführen sein, dass die Haarnadel das globale Minimum darstellt, oder nur ein kinetisch ausgefrorenes, metastabiles Konformer ist, was als entsprechende Unsicherheit des Umschlagspunkts (jenseits von 17 oder 18 C-Atomen) formuliert wurde.

In einer darauf aufbauenden Arbeit wurden Teile der Alkylkette modifiziert, indem u.a. ein Ende der Kette durch einen Benzylring ersetzt wurde.^[29] Alkylbenzene bilden die Haarnadel deutlich früher als die reinen Alkane aus (ab Octylbenzen), jedoch verhinderten die hohen Umwandlungsbarrieren immer noch eine nennenswerte Relaxation in der Überschallexpansion. Zudem zeichnet sich die Haarnadel durch einen deutlichen entropischen Nachteil in der Gasphase (bei Raumtemperatur) aus, sodass ihre Population im Jet stets sehr gering war. Durch den Einbau von O-Atomen in die Kette wurden einige der Torsionsbarrieren abgesenkt, sodass am Beispiel des 1-Phenoxy-2-Methoxyethans eine (zumindest partielle) Relaxation beobachtet werden konnte. Als Folge wurde die Faltungspräferenz von Glymen ($\text{MeO}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{Me}$ mit $n = 1-4$) untersucht, deren Relaxationsverhalten sich als deutlich abhängig von den Expansionsparametern erwies. Allerdings streben Polyglyme mit zunehmender Länge keine eindeutige Haarnadelstruktur an, sondern bilden ab $n = 3$ Helices, die der Kristallstruktur ähneln, und weitere zufällig gefaltete Strukturen aus, die durch intramolekulare H-Brücken stabilisiert werden.

Diese Arbeit führt nun den Ansatz der Barrierenminderung bei der Haarnadelsuche fort, indem in die Mitte der Alkylkette eine Estergruppe eingebaut wird, während die Kettenenden rein alkylich bleiben. Auf diese Weise sollten zum einen die Torsionsbarrieren um die Estergruppe herum abgesenkt werden, zum anderen sollte die Anziehung zwischen den Alkylketten rein dispersiver Natur bleiben und nicht durch H-Brücken verzerrt werden. Darüber hinaus gibt die Estergruppe die Knickstelle vor, wie später noch genauer erläutert wird. Bei den Alkanen wurden auch „*b*-Haarnadeln“ beobachtet, die durch eine um 1 C-Atom verschobene Knickstelle gekennzeichnet waren und das Spektrum entsprechend verkomplizierten^[4] – diese sollten im Falle der Ester ausgeschlossen sein. Der Umschlagpunkt, ab dem Ester bevorzugt

als Haarnadel vorliegen, soll dann für zukünftige Energiebenchmarks zur Verfügung gestellt werden.

Wie später noch gezeigt wird, relaxieren trotz abgesenkter Torsionsbarrieren die Ester nicht alle in das selbe Konformer, sondern im Experiment wird stets eine Mischung mehrerer Konformere beobachtet. Das Konformationsverhältnis aus der Intensitätsverteilung zu bestimmen, wird eine der Kernaufgaben dieser Arbeit sein. Es existieren Beispiele dafür, wie Raman- und ROA-Spektroskopie (Raman optische Aktivität) zur Quantifizierung von Konformationsverhältnissen genutzt werden kann, z.B. für das Alanin-Alanin-Dipeptid in Lösung.^[30] Die Intensitäten von Raman-Spektren in Überschallexpansionen wurden in dieser Arbeitsgruppe noch nicht systematisch untersucht, weshalb eine weitere Aufgabe dieser Arbeit sein wird, Intensitäten und ihre Unsicherheiten zu charakterisieren. Dies ermöglicht nicht nur eine präzisere Auswertung der Esterspektren, sondern stellt die experimentellen Werte auch für zukünftige Benchmarks von Raman-Intensitäten zur Verfügung.

Beim Vergleich von experimentellen und berechneten Werten muss darauf geachtet werden, dass Äpfel nicht mit Birnen verglichen werden.^[2,3] Quantenchemische Rechnungen werden üblicherweise für isolierte Moleküle im Vakuum bei 0 K durchgeführt, Experimente hingegen können diesen Idealzustand nicht erreichen. Daher ist es wichtig, dass Experiment und Theorie sich aufeinander zubewegen. Von Seiten des Experiments wird deshalb die Überschallexpansion als Verfahren gewählt, weil sie, wie bereits erwähnt, dazu führt, dass die internen Freiheitsgrade der Moleküle abkühlen und die Moleküle sich den tiefen Temperaturen der Simulation zumindest annähern.^[31] Durch den Einbau der Estergruppe wird das konformationelle Abkühlen erleichtert, sodass erwartet wird, dass die Konformation der Ester näher am thermodynamischen Gleichgewicht liegt als die der Alkane. Als Spektroskopiemethode wird Raman gewählt, weil es sich schon bei der Untersuchung der Alkane bewährt hat.^[4] Daher werden möglichst alle relevanten Effekte beleuchtet, die die Raman-Intensitäten verzerren könnten.

Da, wo die Bewegungsfreiheit des Experiments eingeschränkt ist, ist es vorteilhaft, wenn die Theorie ihm entgegenkommt. So wird zwar die Rotation der Moleküle stark abgekühlt, was an einem deutlich schmaleren Rotationsprofil im Vergleich zur Gasphase (bei Raumtemperatur) zu sehen sein wird; die Rotationstemperatur erreicht aber nicht exakt 0 K, stattdessen verbleibt ein gewisses Rotationsprofil auch in der Expansion. Daher wird in dieser Arbeit eine näherungsweise Simulation der Rotationsverbreiterung entwickelt, mit deren Hilfe das theoretisch vorhergesagte Spektrum näher an das experimentelle gebracht wird.

Experimenteller Aufbau

2.1 Aufbau

Alle Messungen wurden am *Curry-Jet* durchgeführt, der ursprünglich von Philipp Zielke^[32] aufgebaut und von Tobias Wassermann,^[33] Zhifeng Xue,^[34] Nils Lüttchwager,^[4] Katharina Otto,^[35] Sebastian Bocklitz^[29] und Thomas Forsting^[36] verbessert wurde. Der schematische Aufbau auf dem Stand von 2018 ist in Abb. 2.1.1 dargestellt, die Funktionsweise wird im Folgenden kurz erläutert, bevor die apparativen Veränderungen, die im Rahmen dieser Arbeit vollzogen wurden, eingeführt werden.

Am *Curry-Jet* (**C**lassical **u**nrestricted **R**aman spectroscopy in a supersonic **jet**) wird das Ramanspektrum einer kontinuierlichen Gasexpansion gemessen. Hierzu wird ein Trägergas, üblicherweise 1,5 bis 2 bar Helium, durch einen auf bis zu -30 °C kühlbaren Glassättiger (S1), welcher mit der zu untersuchenden, üblicherweise flüssigen Substanz gefüllt ist, geleitet. Die gasförmige Phase der Substanz wird vom He-Strom mitgerissen und in ein 4,7 l-Reservoir geleitet, in dem ein annähernd konstanter Druck („Stagnationsdruck“ p_s) von üblicherweise 0,3 bis 1,4 bar durch gepulsten Betrieb des Magnetventils (MV1) aufrechterhalten wird. Bis zu drei Gaszuleitungen, davon zwei mit kühlbarem Sättiger, können gleichzeitig verwendet werden, um Gasmischungen zu erzeugen.

Die Konzentration einer Substanz in der Gasphase ist bei diesem Aufbau zwar nicht direkt messbar, kann aber bei Kenntnis des Standardsiedepunkts und der Verdampfungsenthalpie oder der abschnittswisen Dampfdruckkurve abgeschätzt werden; üblicherweise werden Konzentrationen im sub-%-Bereich bis hin zu 1 % eingesetzt.

2. EXPERIMENTELLER AUFBAU

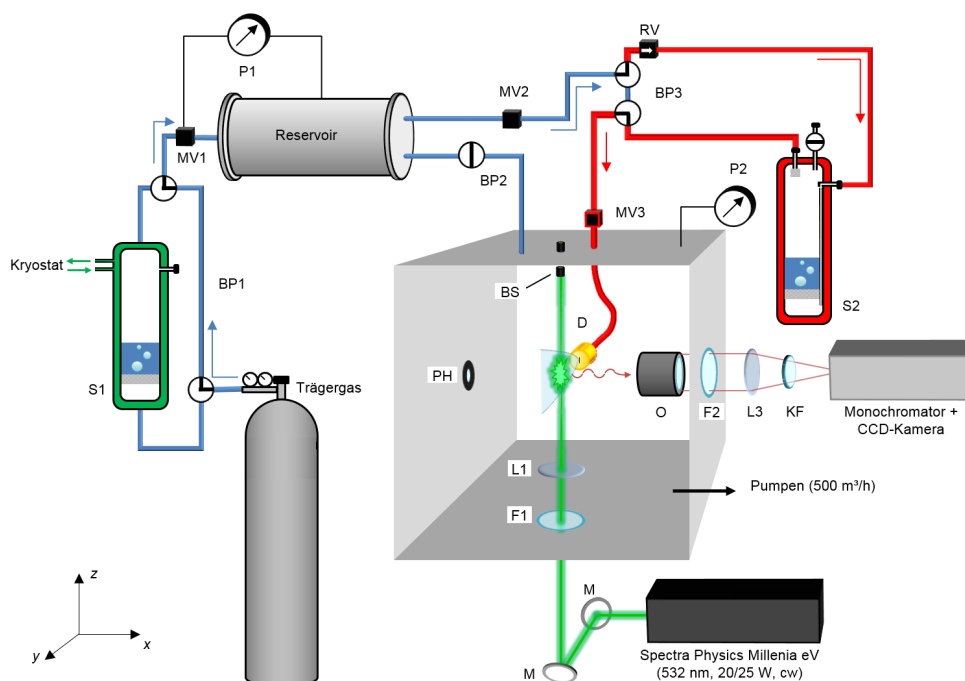


Abb. 2.1.1: Schematischer Aufbau des *Curry-Jets* auf dem Stand von 2018. BP = Bypass, S = Sättiger, MV = Magnetventil, P = Druckanzeige, RV = Rückschlagventil, D = Düse, BS = Beamstop, PH = Pinhole, M = Spiegel, F = Planfenster, L = Linse, O = Kameraobjektiv, KF = Kantenfilter. Rot gefärbte Bauteile sind heizbar. (Entnommen aus Ref.[37]).

Das Gas strömt wahlweise direkt in die Vakuumkammer zur Düse oder über eine Schleife durch einen auf 40 bis 120 °C heizbaren Edelstahlsättiger (in der Abbildung rot gefärbt), der für schwerflüchtige Substanzen eingesetzt wird. Das Gas wird dann kontinuierlich durch eine beweglich montierte, auf bis zu 200 °C heizbare Schlitzdüse ((4 × 0,15) mm) in die Vakuumkammer expandiert (waagrecht, in der Abb. auf den Betrachter zu) und von einem dreistufigen Pumpstand abgepumpt, wodurch sich ein konstanter Hintergrunddruck von etwa 1 mbar während einer Expansion einstellt.

Ein parallel zur Düse verlaufender, leicht fokussierter grüner Laserstrahl (Dauerstrich, 25 W, 532 nm) kreuzt die Expansion senkrecht in einem Abstand von üblicherweise 0,5 bis 2 mm. Mittels einer drehbaren $\lambda/2$ -Platte, die zwischen Laser und Einkoppelfenster montiert ist (nicht in der Abb. dargestellt), kann die Polarisation des Laserstrahls variiert werden. Die Photonen, die im 90°-Winkel (in der Abb. nach rechts) gestreut werden, werden von einem Kameraobjektiv kollimiert, aus der Kammer geleitet und auf den Eintrittsspalt (75 μ m) des Monochromators fokussiert, wobei ein

Stokes-Kantenfilter zum Abblocken der Rayleigh-Strahlung direkt vor dem Spalt eingebaut ist. Das Licht wird im Monochromator spektral aufgefächert und von einer CCD-Kamera detektiert, die einen Bereich von etwa 20 nm gleichzeitig erfassen kann, was einem Bereich von ca. 700 cm^{-1} im niederfrequenten Bereich nahe der Rayleigh-Linie (Auflösung ca. 2 cm^{-1}) bzw. 450 cm^{-1} im OH-Streck-Bereich (Auflösung ca. $1,5\text{ cm}^{-1}$) entspricht.

Übliche Messzeiten betragen bis zu 10 min pro Scan, in dieser Arbeit wurden bis zu 10 Scans gebinnt und gemittelt. Störsignale, die durch Hintergrundstrahlung erzeugt werden („Spikes“) werden durch einen automatisierten Vergleich mehrerer Scans entfernt – hierfür wird das Programmpaket **madras** von Thomas Forsting^[36] eingesetzt. Zum Kalibrieren werden Emissionslinien einer am Pinhole montierten Neon- oder Kryptonlampe verwendet.^[38] In früheren Arbeiten war hierzu eine manuelle Zuordnung von Pixeln und Wellenlänge für jedes Spektrum einzeln notwendig. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Skript erstellt, das anhand der charakteristischen Linienabstände die Zuordnung und damit die Kalibrierung automatisch vornimmt (siehe Abschnitt 9.4.3 auf Seite 188). Die hierfür benötigte Wellenlänge des Lasers wurde zeitnah für jede Messserie neu bestimmt und schwankt im Bereich von $(532,27 \pm 0,02)$ nm.

Für darüber hinaus gehende apparative Details wird auf die Dissertationen der Vorgänger verwiesen.^[4,29,32–36]

2.2 Eingesetzte Chemikalien

Tab. 2.2.1: Eingesetzte Chemikalien und Gase

Methylmethanoat (C_1OC_1)	Fluka $\geq 99,0\%$
Methylbutanoat (C_1OC_4)	TCI $> 99,0\%$
Propylbutanoat (C_3OC_4)	TCI $98,0\%$
Butylpentanoat (C_4OC_5)	TCI $98,0\%$
Butylhexanoat (C_4OC_6)	J&K Scientific 98%
Pentylpentanoat (C_5OC_5)	J&K Scientific 97%
Pentylhexanoat (C_5OC_6)	TCI $> 98\%$
Helium	Linde AG (4.6), Nippon Gases (4.6)
Argon	Linde AG (5.0)

2.3 Änderungen

2.3.1 Massenflussregler

Die wichtigste Umbaumaßnahme, die im Rahmen dieser Arbeit ausgeführt wurde, betrifft die Gaszufuhr. Bei gleichzeitigem Betrieb von mehreren Gasleitungen konnten zwar Gasmischungen erzeugt werden, jedoch war die Variabilität des Mischungsverhältnisses apparativ stark eingeschränkt. Dies lag an technischen Limitierungen der Magnetventile. Solange der Istdruck unterhalb des Solldrucks lag, waren die Magnetventile geöffnet; wurde der Solldruck erreicht, wurden sie geschlossen. Sank der Druck wegen der kontinuierlichen Expansion auf unter 0,05 bar unterhalb des Sollwerts, wurden die Magnetventile geöffnet, bis der Sollwert wieder erreicht war. Theoretisch ließen sich individuelle Öffnungs- und Schließzeiten im Bereich von 0,1 bis 10 s für die einzelnen Magnetventile einstellen; weil der Auffüllvorgang jedoch in Bruchteilen einer Sekunde abgeschlossen war und damit der Öffnungs-Schließ-Zyklus unterbrochen wurde, waren diese Einstellungen praktisch irrelevant.

Selbst bei identischen Öffnungs- und Schließzeiten war nicht sichergestellt, dass ein 1:1-Mischungsverhältnis der Gasströme erreicht wurde: Länge und Durchmesser der Gasleitungen sowie die Frittenporengröße der Sättiger konnten den Strömungswiderstand auf nicht quantifizierbare Weise beeinflussen. Daher waren reproduzierbare Einstellungen auf Verhältnisse von ungefähr 1:1 limitiert.

Bei besonders leichtflüchtigen Substanzen konnte es sein, dass die Kühlung sowie die 1:1-Verdünnung nicht ausreichend waren, um die Konzentration in der Gasphase auf das gewünschte Maß zu reduzieren. Viel stärkere Verdünnungen waren nur mit 50 l-50 bar-Mischflaschen erreichbar, die mit der gewünschten Substanz-Helium-Mischung gefüllt wurden. Die Vorbereitung einer solchen Mischflasche dauert typischerweise 1–2 Tage, und die Substanzkonzentration kann nicht mehr nachträglich geändert werden. Sollte sich eine Mischung als zu gering oder zu hoch konzentriert erwiesen haben, so war sie nicht weiter verwertbar und musste verworfen werden.

Darüber hinaus haben die Druckstöße, die durch das Öffnen und Schließen der Magnetventile erzeugt wurden, manchmal die Substanz im Sättiger so hochschießen lassen, dass diese bis in die Verbindungsschläuche gezogen wurde, was aufwändige Reinigungsarbeiten zur Folge hatte.

Um diese Probleme zu umgehen, wurden die Magnetventile durch Massenflussregler (kurz MFC) ersetzt (Bronkhorst, Modell FG-201CV-RBD-33-K-DA-000), die an einen kompatiblen Druckmesser (Bronkhorst, Modell P-

502C-6K0A-RBD-33-K) gekoppelt waren. Ein am Druckmesser eingestellter Soll-Druck wird hierbei von einem internen PID-Regler in eine Öffnungsweite des MFCs übersetzt, wodurch ein tatsächlich kontinuierlicher, gleichmäßiger Gasfluss erzeugt wird. Werden mehrere MFCs gleichzeitig eingesetzt, kann ein festes Verhältnis der Gasflüsse mit einer Genauigkeit von 1 % eingestellt werden. Die drei zunächst beschafften, identischen MFCs bieten mit He-Flussraten¹ von 0,2 bis 12 l min⁻¹ einen Spielraum für das Mischungsverhältnis von 1:1 bis 1:60. Dieser Spielraum wurde darüber hinaus mit je einem MFC mit Flussraten von 0,56 bis 28 l min⁻¹ sowie von 0,012 bis 0,36 l min⁻¹ erweitert.

Die He-Flussrate Q (d.h. der Volumenstrom), die sich bei einem Stagnationsdruck p_s einstellt, ist zusammen mit dem Hintergrunddruck der Vakuumkammer in Abb. 2.3.1 dargestellt. Der Verlauf ist im Bereich der am *Curry-Jet* typischerweise verwendeten Drücke streng linear und weist keine Besonderheiten auf (der Ausreißer bei 0,9 bar ist wahrscheinlich ein Messfehler).

Mithilfe der MFCs können Konzentrationsreihen sehr viel schneller gemessen werden als zuvor: Statt 1–2 Tagen Vorbereitungszeit pro Mischflasche oder 1 h Equilibrierungszeit bei Temperaturänderung im kühlbaren Sättiger ist nun eine neue, stabile Konzentration nach 1 min erreicht. Wie in Abb. 2.3.1 zu sehen wird bei einem typischen $p_s = 0,7$ bar ein Fluss von ~ 10 l min⁻¹ erreicht, was zu einem zweifachen Gasaustausch pro Minute im 4,7 l-Reservoir führt.

Neben der Verdünnung einer Substanzkonzentration durch Beimischung von reinem Helium können genauso auch andere Trägergase wie beispielsweise Ne, Ar, N₂ etc. beigefügt werden. Bei der Bedienung ist darauf zu achten, dass an den MFCs die korrekte Gasart ausgewählt wird: Das Messprinzip basiert auf dem Wärmetransport des durchströmenden Gases und ist damit abhängig von der Wärmekapazität des Gases. Vom Hersteller wird hierfür eine Datenbank mit ~ 100 Einträgen zur Verfügung gestellt. Alle in dieser Arbeit angegebenen Flussraten bzw. Verhältnisse derselben sind um die Trägergasart korrigiert.

Eine Limitierung bleibt aber bestehen: Die MFCs vereinfachen nur die Benutzung der kühlbaren Sättiger. Wird der heizbare Sättiger verwendet, kann der substanzhaltige Gasstrom nicht mit einem weiteren Gas vermischt werden,

¹Gemeint sind hier Normliter pro Minute, d.h. umgerechnet auf Normalbedingungen.

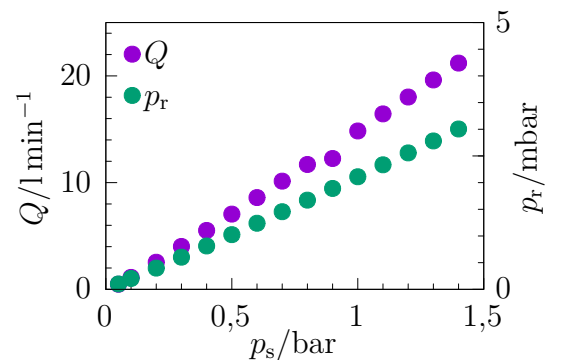


Abb. 2.3.1: Flussrate Q und Kammerdruck p_r bei eingestelltem Stagnationsdruck p_s . Expansion von reinem He.

weil wie in Abb. 2.1.1 dargestellt sämtliches Gas aus dem Reservoir durch den heizbaren Sättiger fließt. Um auch beim heizbaren Sättiger eine Verdünnung zu ermöglichen, müsste dieser im Gasflussschema vor das Reservoir gesetzt werden, und es müssten ein hitzebeständiger und gegen kondensierende Feststoffe resistenter MFC und Drucksensor verwendet werden. Hierfür wurde im Rahmen dieser Arbeit keine technische Realisierungsmöglichkeit gefunden, sodass die MFCs bei Verwendung des heizbaren Sättigers nur dafür genutzt werden können, ein Gasgemisch aus beispielsweise He und Ar als Trägergas zu erzeugen oder eine flüchtige Aggregationskomponente zuzumischen.

2.3.2 Doppeldetektion

Der Inhalt dieses Abschnitts wurde bereits teilweise in Ref. [39] veröffentlicht, wobei inhaltliche Überschneidungen ohne explizite Zitation möglich sind.

Bei der Untersuchung der Faltungspräferenz von linearen Alkanen wurde im Anfangsstadium des Projekts versucht, Signale im niederfrequenten Bereich nahe der Rayleigh-Linie mit C-H-Streck-Schwingungen zu korrelieren.^[4] Wegen des limitierten spektralen Fensters, das in einer einzelnen Messung erfasst wird, konnten die spektralen Bereiche nicht zeitgleich, sondern nur alternierend gemessen werden. Dabei wurde festgestellt, dass die Intensität zwischen zwei Messungen im gleichen Spektralbereich im ungünstigen Fall um 50 % oder mehr schwanken kann. Diese Messungen wurden mit der ersten Generation des heizbaren Sättigers und der geheizten Gaszuleitung durchgeführt, sodass nicht geklärt ist, ob die Instabilität durch eine schwankende Substanzkonzentration oder durch thermische Verzerrung der Optikbauteile und eine damit einhergehende Dejustage hervorgerufen wurde.²

In einem frühen Stadium dieser Arbeit wurde daher der Strahlengang erweitert, um eine zeitgleiche Aufnahme von zwei Spektren in unterschiedlichen Spektralbereichen zu ermöglichen. Hierzu wurde zwischen Vakuumkammer und Monochromator (MC) ein dichroitischer Strahlteiler eingebaut, der in Abhängigkeit von der Wellenlänge das gestreute Licht entweder transmittiert oder reflektiert. Beide Teilstrahlen werden dann von zwei unabhängigen MC-CCD-Einheiten detektiert. Ein Schema, bei dem das Streulicht aus zwei Raumrichtungen gesammelt und in zwei unterschiedlichen Strahlengängen detektiert wird,^[40] würde am *Curry-Jet* zu einem deutlich erhöhten Justageaufwand im Inneren der Vakuumkammer führen. Eine weitere Alternative wäre die Verwendung von nur einem Strahlengang und nur einem optischen

²In dieser Arbeit wurde die 3. Generation des heizbaren Sättigers verwendet, die von Thomas Forsting^[36] eingeführt wurde; auch die geheizte Gaszufuhr wurde seit der Untersuchung der Alkane mehrfach optimiert.

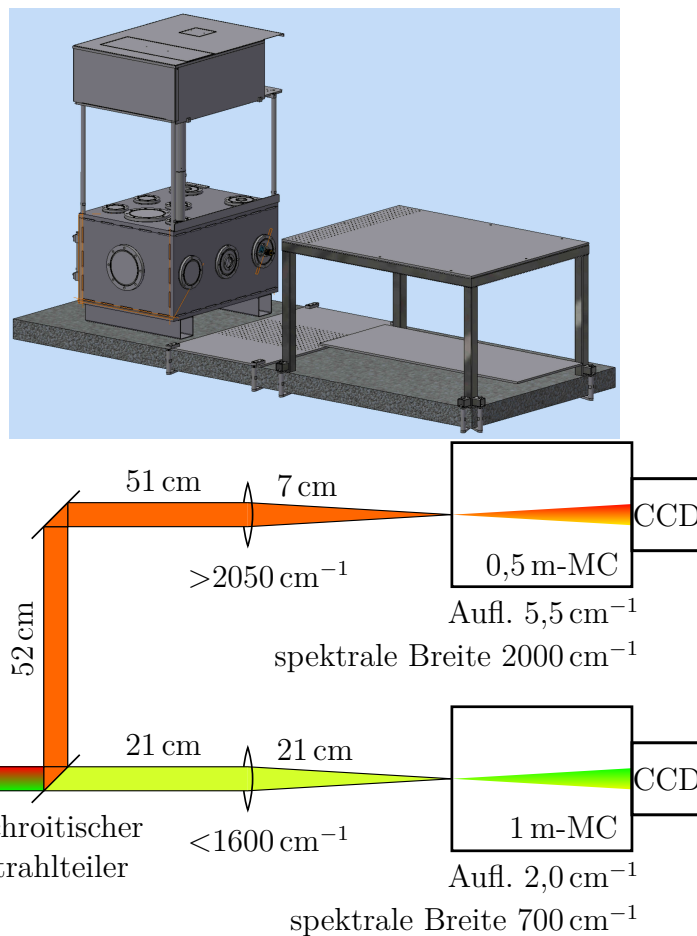


Abb. 2.3.2: Oben: Gesamtaufbau des *Curry-Jets*, der 1 m-MC steht unterhalb, der 0,5 m-MC auf dem Tisch (nicht eingezeichnet); die Strahlteilung erfolgt zwischen Vakuumkammer und unterem MC. (Abb. zur Verfügung gestellt von der Feinmechanik-Werkstatt.)

Unten: Strahlengang zur Doppeldetektion mit Abständen zwischen den Optikbauteilen. Je nach Stokes-Shift wird die Ramanstreuung in den besser oder schlechter auflösenden Monochromator geleitet. Abstände ($\pm 0,5$ cm) jeweils bezogen auf Spiegelmitte. Abstand zwischen Laserstrahl und Strahlteiler (60 ± 2) cm. (Entnommen und bearbeitet aus Ref. [39])

Gitter, aber die multiple Detektion von mehreren Beugungsordnungen^[41] – hierbei würde aber die Flexibilität bezüglich der Wahl der spektralen Fenster eingeschränkt.

Der Aufbau der Doppeldetektion ist schematisch in Abb. 2.3.2 dargestellt. Das Raman-Streulicht wird in der Kammer von einem Kameraobjektiv auf einen Durchmesser von etwa 40 mm kollimiert und aus der Kammer geleitet

2. EXPERIMENTELLER AUFBAU

(von links nach rechts in Abb. 2.3.2). Zwischen Kammer und dem unteren, 1 m-MC ist ein dichroitischer Strahlteiler im Winkel von 45° eingebaut, der die gestreuten Photonen entweder geradeaus durchlässt oder nach oben reflektiert. Um den vollen Strahldurchmesser abzudecken, wäre ein (40×60) mm großer Strahlteiler nötig, aus ökonomischen Gründen wurde aber nur ein ($25,2 \times 35,6$) mm großer eingesetzt.

Wahlweise können ein Kurzpass- oder ein Langpassfilter eingesetzt werden, je nachdem, ob ein Spektralbereich am besseren auflösenden, aber einen kleineren spektralen Bereich abdeckenden 1 m-MC; oder am schlechter auflösenden, dafür einen weiteren Bereich abdeckenden 0,5 m-MC detektiert werden soll.

Das transmittierte Licht wird hinter dem Strahlteiler mittels Sammellinse auf den Eintrittsspalt des 1 m-MCs fokussiert; das nach oben reflektierte Licht wird von einem Planspiegel erneut reflektiert und ebenfalls von einer Sammellinse auf den Eintrittsspalt des 0,5 m-MC fokussiert. Vor beiden Eintrittsspalten blockt jeweils ein Stokes-Kantenfilter das Rayleigh-Streulicht ab. Um den Monochromator und die Optik aufzunehmen, wurde um den 1 m-MC ein Tisch und davor eine Lochplatte³ montiert. Die optischen Komponenten sind in Tab. 2.3.1 aufgeführt. Zur Abschirmung vor unerwünschtem, diffusem Streulicht wurde der komplette Aufbau mit schwarzem Bühnenmolton (molton-web Roling GmbH, 300 g m^{-2}) abgedeckt.

Um die Optik an die Größe des Strahlteilers anzupassen, wurde die achromatische Fokuslinse des 1 m-MC (früher $d = 50 \text{ mm}$, $f = 350 \text{ mm}$, f -Zahl 7) durch eine kleinere ersetzt ($d = 25 \text{ mm}$, $f = 225 \text{ mm}$, f -Zahl 9), die formal näher an der f -Zahl des MCs (8,7) ist. Rein geometrisch würde dadurch der Strahl vom Linsenhalter um 60% abgeschnitten, was näherungsweise mit einer Halbierung der Intensität einhergehen würde. Tatsächlich wurde beim Austauschen der Sammellinse ein Intensitätsverlust von nur 4% beobachtet – hierfür wurde die Q -Zweig-Peakintensität von N_2 ($\sim 2330 \text{ cm}^{-1}$ ^[42]) sowohl in der Gasphase als auch in der Luftexpansion für beide Optiken verglichen. Eine mögliche Erklärung für die unerwartet geringe Signalabnahme wäre, dass wegen der Justage auf maximale Signalintensität das Kameraobjektiv etwas näher zum Laserstrahl positioniert wurde, als die Brennweite es vorgeben würde, sodass das aus der Kammer gehende Strahlenbündel nicht perfekt kollimiert, sondern leicht fokussiert wird, mit einem Durchmesser von $\sim 25 \text{ mm}$ auf der Sammellinse ankommt und somit fast vollständig in den MC gelangt. Für diese Hypothese spricht auch, dass beide Sammellinsen etwas

³Zuvor waren die Optikkomponenten zwischen Kammer und MC auf einer frei auf dem Tisch liegenden Schiene befestigt; die Lochplatte sichert nun die Optikbauteile vor versehentlichem Verschieben.

Tab. 2.3.1: Liste der optischen Komponenten, die zur Doppeldetektion verwendet wurden.

Komponente	Details
Streulichtkollimation	Kameraobjektiv (Canon); $f = 50$ mm; f -Zahl 1,2
Befestigung	60 mm optischer Käfig (Thorlabs)
Kurzpassfilter	HC BS 591 SP (AHF Anlagentechnik); $(25,2 \times 35,6 \times 1,1)$ mm; transmittiert <1600 cm^{-1} und reflektiert >2000 cm^{-1} (Stokes-Shift gegenüber 532 nm, bei 45°)
Langpassfilter	HC BS 624 (AHF Anlagentechnik); $(25,2 \times 35,6 \times 2)$ mm; transmittiert >2900 cm^{-1} und reflektiert <2450 cm^{-1} (Stokes-Shift gegenüber 532 nm, bei 45°)
unterer 1 m-MC	McPherson Inc. Modell 2501; Fokuslänge 1 m; f -Zahl 8,7; Strichgitter mit 1200 Linien/mm
Fokuslinse für 1 m-MC	ACH 25 x 225 VIS 0 TS (Edmund Optics) Achromatlinse; $d = 25$ mm; $f = 225$ mm; f -Zahl 9
Detektor am 1 m-MC	Princeton Instruments PyLoN400B; rückseitig belichtete CCD mit (1340×400) pixel (Pixelgröße: (20×20) μm); LN2-gekühlt auf -120 $^\circ\text{C}$; Quantenausbeute $>95\%$ (600 nm)
Umlenkspiegel	BBE2-E02 (Thorlabs); dielektrischer elliptischer Planspiegel; $(50,8 \times 71,8)$ mm
oberer 0,5 m-MC	McPherson Inc. Model 205f; Fokuslänge 0,5 m; f -Zahl 3,2; 600 Linien/mm
Fokuslinse für 0,5 m-MC	AC254-080-A-ML (Thorlabs) Achromatlinse; $d = 25,4$ mm; $f = 80$ mm; f -Zahl 3,15
Detektor am 0,5 m-MC	Princeton Instruments Spec-10-400B; rückseitig belichtete CCD mit (1340×400) pixel (Pixelgröße: (20×20) μm); LN2-gekühlt auf -120 $^\circ\text{C}$; Quantenausbeute $>90\%$ (500 bis 700 nm)

2. EXPERIMENTELLER AUFBAU

näher am Eintrittsspalt des jeweiligen MCs stehen als die Brennweiten es für einen kollimierten Strahl vorgeben würden (Abb. 2.3.2). Da das Raman-Streulicht aber zu schwach ist, um mit bloßem Auge gesehen zu werden, kann der genaue Verlauf des Strahlenbündels nicht ohne größeren Aufwand überprüft werden.

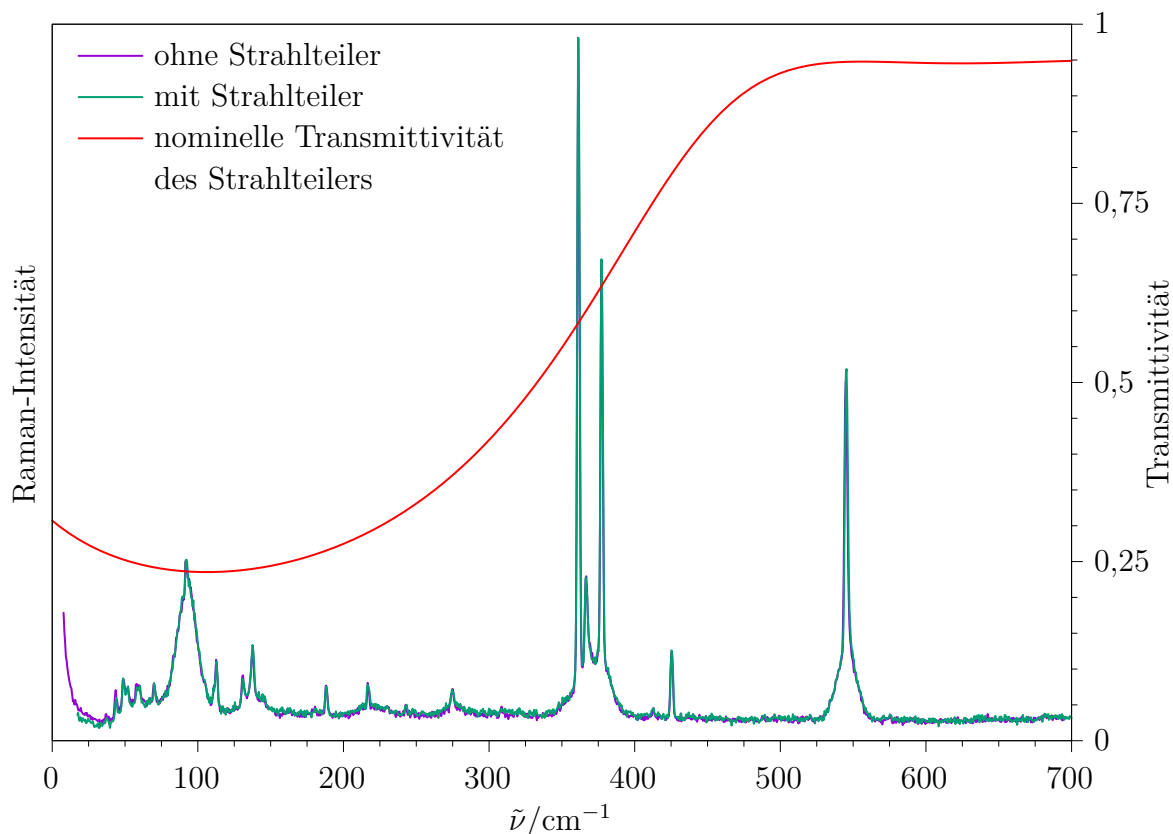


Abb. 2.3.3: Zwei Raman-Spektren von 2-Methoxyethanol im niederfrequenten Bereich bei identischen Expansionsbedingungen, ein Mal mit und ohne installierten Strahlteiler (Kurzpassfilter), normiert auf das Signal bei 361 cm^{-1} . In rot die vom Hersteller angegebene Transmittivität des Kurzpassfilters. (Entnommen und bearbeitet aus Ref. [39])

Bei Verwendung des Kurzpassfilters kommt das Licht des N_2 - Q -Zweigs nicht mehr am 1 m-MC an, sodass stattdessen auf den Q -Zweig von O_2 ($\sim 1556\text{ cm}^{-1}$ ^[42]) justiert wurde. Anhand dieses Signals wurde festgestellt, dass der Kurzpassfilter einen zusätzlichen Intensitätsverlust von 7,5 % verursacht. Laut Herstellerangaben sinkt die Transmittivität des Kurzpassfilters für Wellenlängen nahe der Rayleigh-Linie, jedoch zeigte eine Testmessung

von 2-Methoxyethanol im niederfrequenten Bereich keine derartige Intensitätsverzerrung (Abb. 2.3.3).

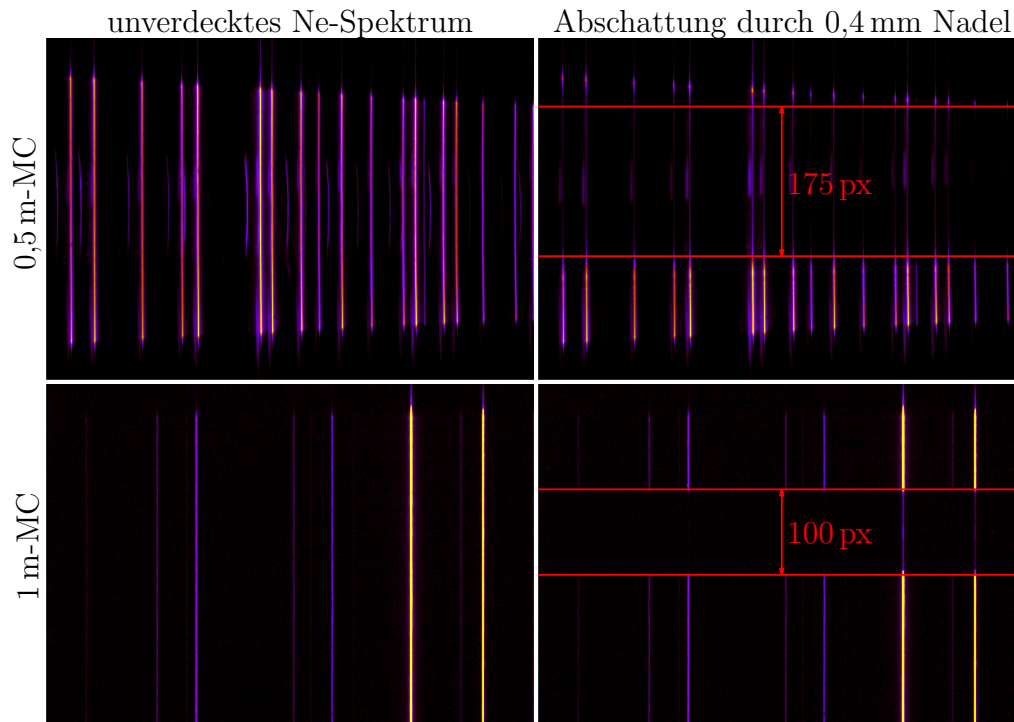


Abb. 2.3.4: 3D-Heatmap eines Ne-Spektrums, aufgenommen in der Doppel-detektion (unten der untere 1 m-MC, oben der obere 0,5 m-MC). Links das normale Spektrum. Für das rechte Spektrum wurde eine $(0,40 \pm 0,05)$ mm Nadel an der Düse befestigt und in den Strahlengang geschoben. (Entnommen und bearbeitet aus Ref. [39])

Damit gleichzeitig in unabhängigen Strahlengängen aufgenommene Spektren miteinander korreliert werden können, müssen sie den selben Ort der Expansion darstellen, d.h. die CCD-Kameras müssen Photonen aus der selben Quelle detektieren. Um dies zu überprüfen, wurde das ungebinnte 3D-Bild der Neonlampe, die zum Kalibrieren verwendet wird, aufgenommen, während eine an der Düse befestigte, $(0,40 \pm 0,05)$ mm breite Nadel in den Strahlengang geschoben wurde. Der Schattenwurf der Nadel ist in Abb. 2.3.4 dargestellt. Auf dem 1 m-MC ist ein scharfer Schatten von etwa $\frac{1}{4}$ der CCD-Chiphöhe zu erkennen – folglich wird an diesem MC ein Bereich von insgesamt $(1,6 \pm 0,2)$ mm Höhe abgebildet.

Gleichzeitig wird auch am 0,5 m-MC eine Verdeckung beobachtet, wodurch bewiesen ist, dass beide Detektionssetups den gleichen Ort abbilden. Der Schattenwurf am oberen MC ist jedoch weniger scharf ausgeprägt und zeigt

2. EXPERIMENTELLER AUFBAU

einen schrägen Verlauf, was so interpretiert werden kann, dass das Licht teilweise vertikal vermischt wird. Folglich ist der 0,5-m-MC nicht strikt bildgebend, aus dem Schattenwurf kann jedoch grob abgeschätzt werden, dass ein etwa 0,9 mm hoher Bereich abgebildet wird. Weil der abgebildete Bereich an beiden Detektionssetups deutlich kleiner ist als die Länge der Düse (4 mm), ist sichergestellt, dass stets nur ein homogener Teil aus der Mitte der Expansion betrachtet wird.

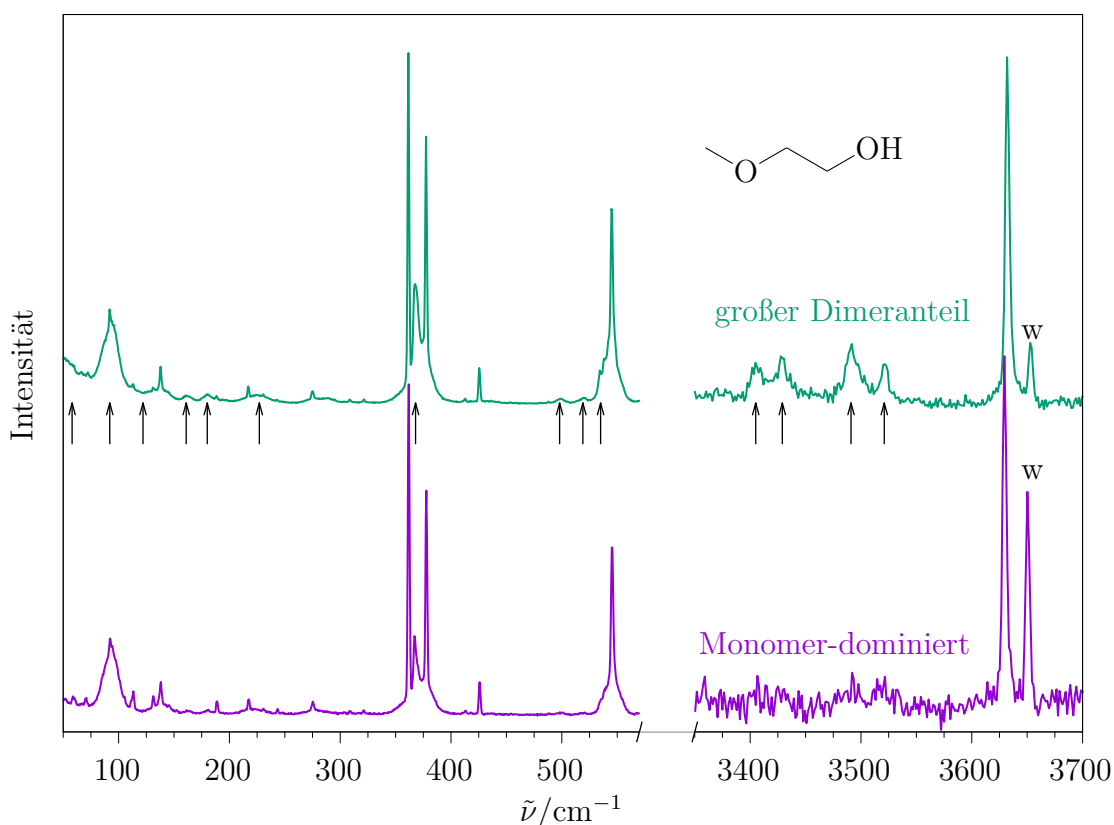


Abb. 2.3.5: Raman-Jet-Spektren von 2-Methoxyethanol in Helium, mit geringem (untere, violette Spektren) und großem (obere, grüne Spektren) Dimeranteil, aufgenommen im Doppeldetektionsmodus. Beide Spektralbereiche normiert auf das OH-Streck-Signal des Monomers bei 3635 cm^{-1} . w = Wasser. (Entnommen und bearbeitet aus Ref. [39])

Die Doppeldektion wurde zur Untersuchung der Mono- und Dimere von 2-Methoxyethanol verwendet, die Ergebnisse sind in Ref. [39] veröffentlicht. An dieser Stelle soll nur eine Kurzzusammenfassung gegeben werden. Die Dimere von 2-Methoxyethanol bilden intermolekulare H-Brücken aus, die spektral einen großen Effekt im OH-Streck-Bereich im Vergleich zum Monomerspektrum erzeugen. Gleichzeitig sind die Änderungen im niederfrequenten Bereich

eher subtiler Natur. Daher wurde den Kurzpassfilter verwendend der OH-Streck-Bereich am 0,5 m-MC und der niederfrequente Bereich am 1 m-MC gemessen (Abb. 2.3.5). Die Änderungen im niederfrequenten Bereich konnten erfolgreich mit der Bildung von Dimeren korreliert werden, jedoch hat sich gezeigt, dass das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (S/R) am 0,5 m-MC deutlich schlechter als am 1 m-MC ist und sich die Übersichtsspektren folglich nur zur Kontrolle der Dimerisierung, aber nicht zur Auswertung eignen.

Für die Untersuchung der Esterfaltung eignet sich die Doppeldetektion aus mehreren Gründen nicht. Wie später noch detailliert dargestellt, können auch lineare Alkylester Dimere in der Überschallexpansion ausbilden – diese sind unerwünscht, weil sie die Auswertung der Monomerkonformationen verzerren können, sodass ihre Bildung kontrolliert und möglichst verhindert werden muss. In Abwesenheit einer OH-Gruppe kann der OH-Streck-Bereich nicht zur Kontrolle der Dimerbildung verwendet werden, und die Änderungen im CH-Streck-Bereich sind zu geringfügig für eine Analyse. Stattdessen hat sich die Carbonylschwingung ($\sim 1750\text{ cm}^{-1}$) als empfindlicher Marker der Dimerisierung erwiesen. Um dieses Signal am 0,5 m-MC zu detektieren, wäre ein Kurzpassfilter nötig, der $<1000\text{ cm}^{-1}$ transmittiert und $>1600\text{ cm}^{-1}$ reflektiert – ein solcher Filter stand aber nicht zur Verfügung. Zudem würde dieser Filter die Justage des 1 m-MC erheblich erschweren, weil dann weder der Q-Zweig von N_2 noch der von O_2 zum Optimieren der Optik verwendet werden könnte – es müsste folglich eine neue, unerprobte Justageroutine implementiert werden.

Außerdem hat der später erfolgte Einbau der Massenflussregler dazu geführt, dass Substanzkonzentrationen stabil und reproduzierbar über mehrere Messungen hinweg eingestellt werden können, sodass die Kontrollfunktion der Doppeldetektion für günstige Substanzen und Trägergase überflüssig geworden ist. In Anbetracht des erhöhten Justageaufwands und des (kleinen) Signalverlusts am 1 m-MC wurde die Doppeldetektion nicht für die Untersuchung der Esterfaltung eingesetzt.

Ein unerwarteter Nebeneffekt der Doppeldetektion war jedoch, dass der Einbau der kleinen Sammellinse für den 1 m-MC die detektierte Menge an ungewünschtem, diffusem Streulicht deutlich verringert hat. Dieses stammt u.a. von zufälligen Reflektionen in der Kammer und tritt vorrangig in Rayleigh-nahen Spektren als überhöhte, schiefe Basislinie in Erscheinung. Daher wurde die kleine Sammellinse im Setup behalten und nicht auf die ältere, größere zurückgebaut.

2.4 Weitere Charakterisierungen

2.4.1 Druckabfall entlang der Gasleitung

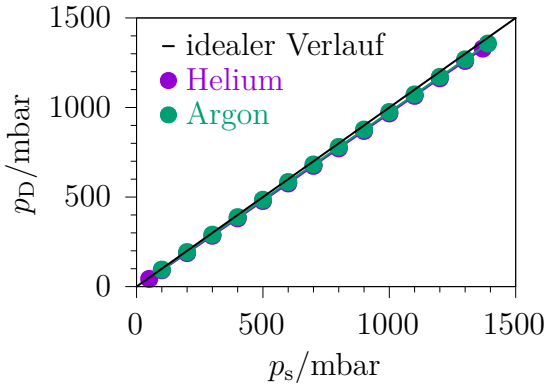


Abb. 2.4.1: An der Düse gemessener Druck p_D in Abhängigkeit vom eingestellten Stagnationsdruck p_s im Reservoir, getestet für Helium und Argon. Messgenauigkeit $\Delta p_D = 3,5$ mbar, $\Delta p_s = 7$ mbar (nicht dargestellt). Im Vergleich dazu der ideale Verlauf ohne Druckgradienten.

Einer der Expansionsparameter, die am *Curry-Jet* variiert werden können, ist der Stagnationsdruck, d.h. der Druck, den das Gas vor der Expansion aufweist. Dieser müsste direkt an der Düse gemessen werden, jedoch befindet sich der Drucksensor zur Steuerung der MFCs nicht in der Vakuumkammer, sondern am Reservoir außerhalb. In der Gasleitung zwischen Reservoir und Düse stellt sich im kontinuierlichen Betrieb ein Druckgradient bzw. ein Druckverlust auf. Um diesen Druckverlust zu quantifizieren, wurde ein vakuum- und bis 80 °C hitzebeständiger Drucksensor DMP 331 (BD|Sensors GmbH) ca. 3 cm vor der Düse montiert, der Stagnationsdruck variiert und der Druck an der Düse abgelesen. Die Ergebnisse sind in Abb. 2.4.1 dargestellt. Der an der Düse gemessene Druck ist stets kleiner als der eingestellte und mit zunehmendem Stagnationsdruck nimmt auch die absolute Abweichung zu, sie beträgt aber selbst beim

höchsten eingestellten Druck nur 40 mbar bei Helium und 33 mbar bei Argon. Relativ betrachtet sinkt die Abweichung von 5,5 % bei 300 mbar auf 3 % bei 1400 mbar bei He bzw. von 3,5 % auf 2,5 % bei Ar und ist daher vernachlässigbar klein.

2.4.2 Gasvermischung ohne Reservoir

Das 4,7l-Reservoir hatte bei Verwendung der Magnetventile in den Zuleitungen hauptsächlich die Aufgabe, als Puffervolumen die Druckstöße durch das Öffnen und Schließen der Ventile abzumildern und einen annähernd konstanten Stagnationsdruck zu erzeugen. Durch den Umbau auf Massenflussregler ist der Zufluss kontinuierlich und damit die Pufferwirkung womöglich obsolet geworden. Darüber hinaus könnte das Reservoir für eine homogene Vermischung der Gase wichtig sein. Um zu untersuchen, ob das Reservoir zurückgebaut werden kann, wurden einige vorbereitende Testmessungen durchgeführt, die im Folgenden ausgeführt werden.

Das Reservoir wurde hierfür durch ein 6 mm-Kreuzstück ersetzt, was dem Durchmesser der Gaszuleitungen entspricht, und mit zwei MFCs verbunden. Deren Elektronik erwies sich dabei als ausreichend schnell, um trotz stark

verringertem Puffervolumen einen stabilen Stagnationsdruck zu gewährleisten. In Abb. 2.4.2 ist das Kreuzstück-zu-Reservoir-Verhältnis der Flussrate Q und des Hintergrunddrucks der Kammer p_r bei He-Expansion mit unterschiedlichen Stagnationsdrücken dargestellt. Bei allen p_s floss etwas weniger Gas durch das Kreuzstück als durch das Reservoir, unabhängig von der genauen Anordnung der Zufüsse und des Abflusses am Kreuzstück. Dies ist wahrscheinlich auf einen erhöhten Strömungswiderstand zurückzuführen: Vom Reservoir führt ein 1,50 m langer $\frac{1}{2}$ Zoll-Wellenschlauch zur Kammer, der für diesen Test durch einen gleich langen 6 mm-Schlauch ersetzt wurde.

Es bleibt die Frage, ob das Kreuzstück und die Gasleitungen für eine ausreichende bzw. eine dem Reservoir gleichwertige Vermischung von mehreren Gasströmen sorgen. Woran ließe sich eine unzureichende Vermischung erkennen? In einer Konzentrationsreihe ändert sich der Anteil von Di- und Oligomeren in Abhängigkeit vom Grad der Verdünnung. Sollten sich die Gasströme nur schlecht vermischen, so würden zwei Phasen in der Expansion koexistieren: Phasen oder „Gasbläschen“ ohne Substanz und Phasen mit einer (lokal) erhöhten Substanzkonzentration. Die substanzfreien Phasen würden kein Signal im Spektrum erzeugen, die substanzhaltigen hingegen würden einen erhöhten Di- oder Oligomeranteil im Vergleich zur perfekten Vermischung aufweisen.

Als Testsystem wurde das bereits detailliert untersuchte Methanol^[43] verwendet, die OH-Streck-Spektren der Konzentrationsreihe in He mit Reservoir bzw. Kreuzstück sind in Abb. 2.4.3 dargestellt. Um den erhöhten Strömungswiderstand zu kompensieren, wurde der Stagnationsdruck bei Verwendung des Kreuzstücks so weit erhöht, dass das gleiche Q wie beim Reservoir erhalten wurde. Bei keiner Mischungseinstellung ist ein Unterschied zwischen dem Reservoir- und dem Kreuzstückbetrieb erkennbar.

Als weiteres Testsystem wurde die *trans-gauche*-Isomerisierung von Ethanol unter Beimischung von Argon betrachtet: Mit zunehmendem Ar-Anteil steigt die Kühlwirkung und das metastabile *gauche*-Konformer relaxiert zu *trans*.^[44] In einer entsprechenden Argon-Ethanol-Konzentrationsreihe wurde wiederum kein Unterschied zwischen Reservoir- und Kreuzstückbetrieb beobachtet (Abb. 2.4.4). Darüber hinaus erwies es sich als irrelevant, ob He oder Ar durch

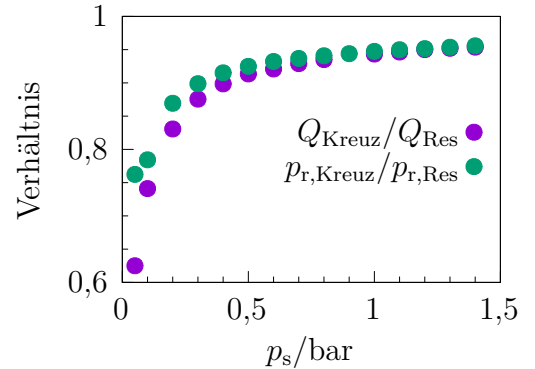


Abb. 2.4.2: Rel. Veränderung von Flussrate Q und Kammerdruck p_r beim Wechsel von Reservoir zu Kreuzstück. Expansion von reinem He mit Stagnationsdruck p_s .

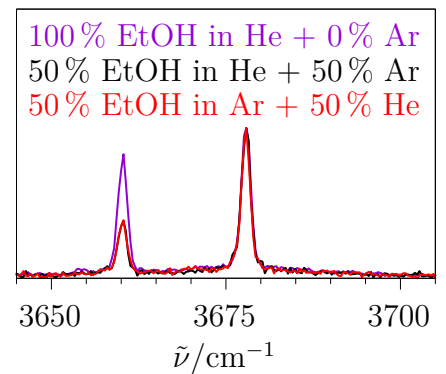


Abb. 2.4.5: EtOH auf unterschiedliche Weise mit He und Ar vermischt ergibt das gleiche Spektrum.

2. EXPERIMENTELLER AUFBAU

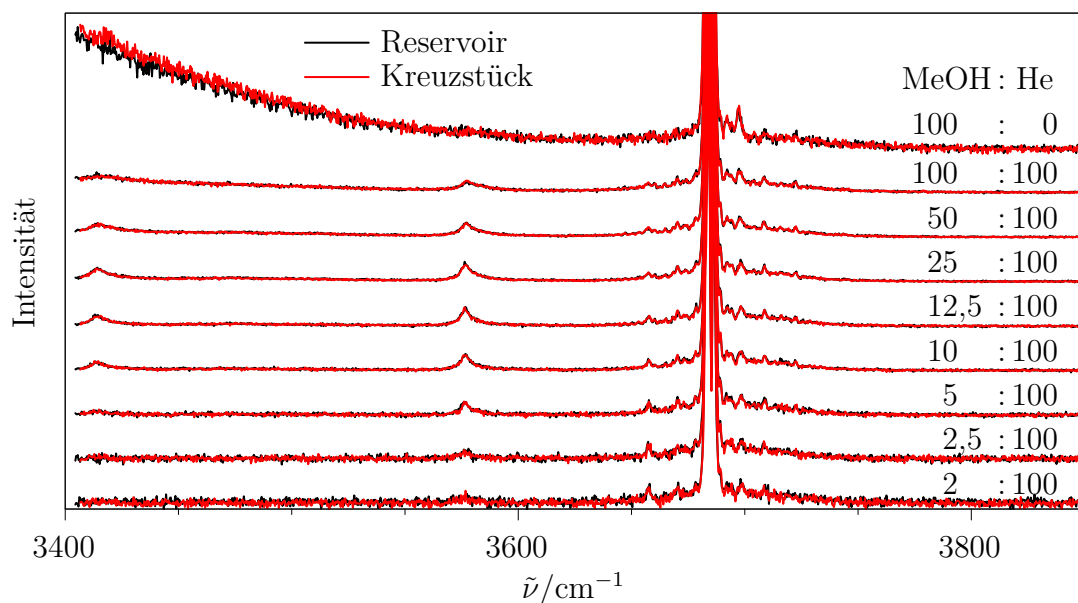


Abb. 2.4.3: Konzentrationsreihe von Methanol in He unter Verwendung des Reservoirs bzw. eines Kreuzstücks, Zahlen geben das Mischungsverhältnis von MeOH-haltigem He zu reinem He an. Normiert auf Monomersignal bei 3684 cm^{-1} . $T_S = 15^\circ\text{C}$, $T_D = \text{RT}$, $r_D = 1\text{ mm}$, $p_s = 0,7\text{ bar}$ (Reservoir) bzw. $0,746\text{ bar}$ (Kreuzstück) zur Kompensation des verringerten Durchflusses.

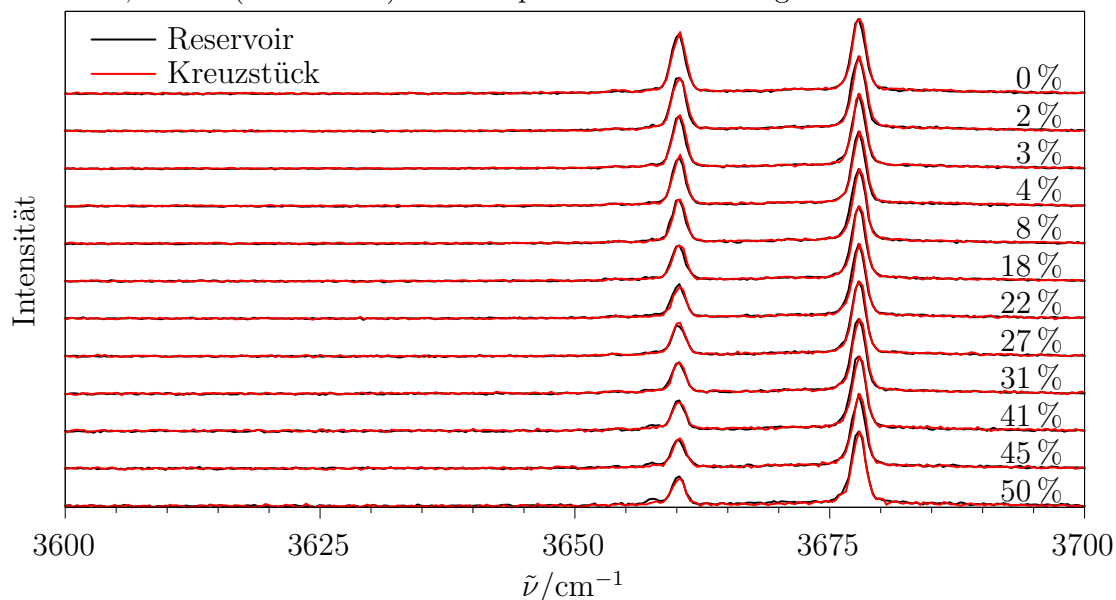


Abb. 2.4.4: Ethanol in He, Zahlen geben Ar-Gehalt an. $T_S = -30^\circ\text{C}$, $T_D = \text{RT}$, $r_D = 1\text{ mm}$, $p_s = 0,8\text{ bar}$ (Reservoir) bzw. $0,85\text{ bar}$ (Kreuzstück), normiert auf *trans*-Signal bei 3678 cm^{-1} . Mit zunehmender Ar-Beimischung nimmt das *gauche*-Signal (3660 cm^{-1}) ab.

den mit EtOH gefüllten Sättiger geleitet und das andere Gas beigemischt wurde – bei gleichem Mischungsverhältnis wird das gleiche Spektrum erhalten (Abb. 2.4.5).

Damit ist gezeigt, dass das Reservoir durch den Einbau der MFCs vollständig obsolet geworden ist und in einer zukünftigen Umbaumaßnahme zurückgebaut werden kann.

2.4.3 Position des Stokes-Filters

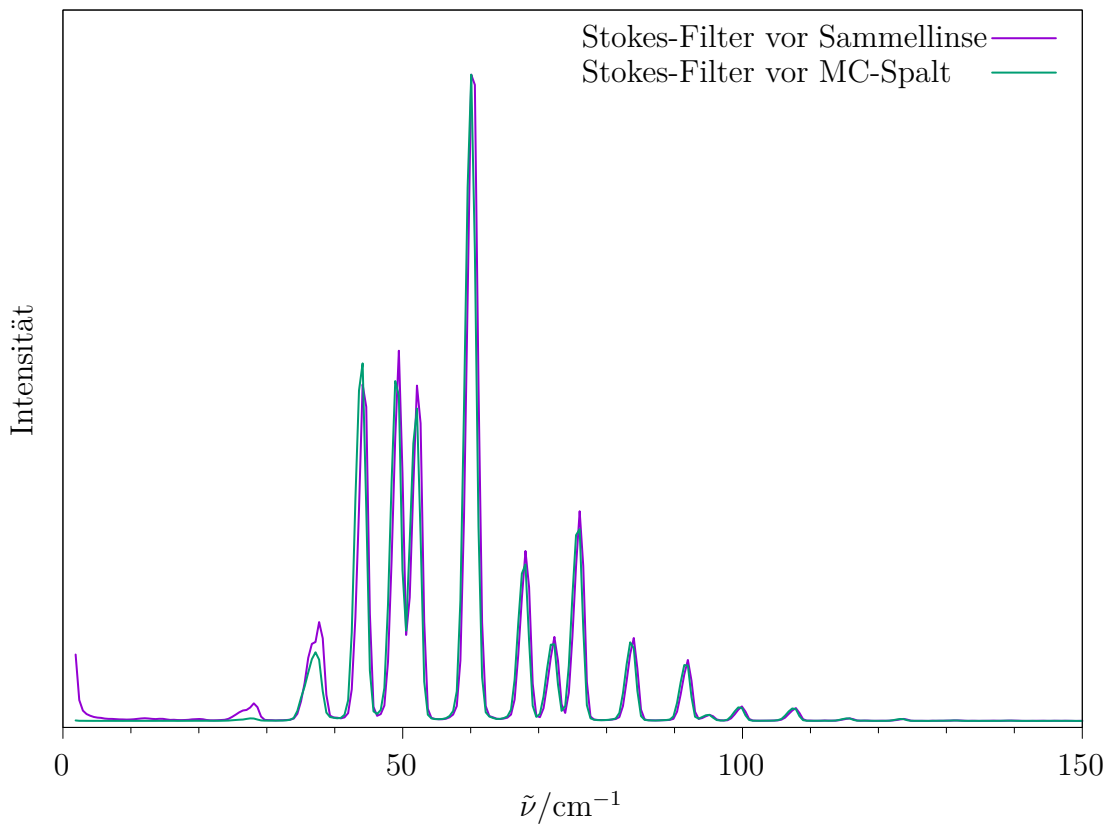


Abb. 2.4.6: Rayleigh-nahes Stokes-Spektrum einer Luftexpansion mit unterschiedlichem Montageort des Stokes-Filters, normiert auf das intensivste Signal bei 60 cm^{-1} .

Die Kantenschärfe und -lage des Stokes-Filters hängt vom Lichteinfallswinkel ab, sodass die maximale Schärfe bei einem gleichförmigen Einfallswinkel zu erwarten ist. Am *Curry-Jet* ist der Kantenfilter direkt vor dem Eintrittsspalt des MC und damit im fokussierten Strahl montiert. Würde er alternativ im (näherungsweise) kollimierten Strahlengang zwischen Kameraobjektiv und

Sammellinse (siehe Abb. 2.3.2) platziert, so wäre der Einstrahlwinkel näher an der vom Hersteller für die Spezifikation benutzten 90° -Einstellung.

In Abb. 2.4.6 ist der Einfluss der Einbaulage des Filters auf das Rotationspektrum einer Luftexpansion dargestellt. Unterhalb von 40 cm^{-1} gewinnen die Signale etwas an Intensität, wenn der Filter direkt vor der Sammellinse eingebaut wird, gleichzeitig wächst aber auch der Sockel der Rayleigh-Strahlung. Durch die „korrektere“ Einbaulage verschiebt sich offenbar die Lage der Kante zu kleineren Wellenlängen, was dazu führt, dass der Filter das Rayleigh-Licht schlechter abblockt, oder aber mehr Rayleigh-Licht am Filter vorbei in den MC gelangt. Folglich ist für die Messung von Raman-Vibrations-schwingungen die Positionierung des Filters direkt vor dem Eintrittsspalt des MCs vorteilhafter.

2.4.4 Düsenausdehnung bei Heizung

Wird die Gaszufuhr am *Curry*-Jet geheizt, dehnen sich die Bauteile aus, sodass die Referenzposition der Düse nach thermischer Equilibrierung erneut bestimmt werden muss. Die 0-Position der Düse ist dabei definiert als die Position, bei der die Intensität der Neonlampe durch Abschattung genau halbiert ist. In Abb. 2.4.7 ist der zeitliche Verlauf der Temperatur aller geheizten Bauteile sowie der 0-Position der Düse dargestellt, wenn bei Raumtemperatur startend unter Luftexpansion alle Heizungen gleichzeitig auf ihren Maximalwert geschaltet werden (X-Hahn 150°C , Gasleitung 190°C , Düse 200°C). Die Düsensposition stabilisiert sich nach etwa 25 min, ihre Position ist aber erst 60 min nach Erreichen der Zieltemperatur stabil. Danach unterliegt die 0-Position nur noch sehr kleinen Schwankungen von $\pm 4\text{ }\mu\text{m}$, die vergleichbar mit der Hysterese des Schrittmotors sind ($5\text{ }\mu\text{m}$).

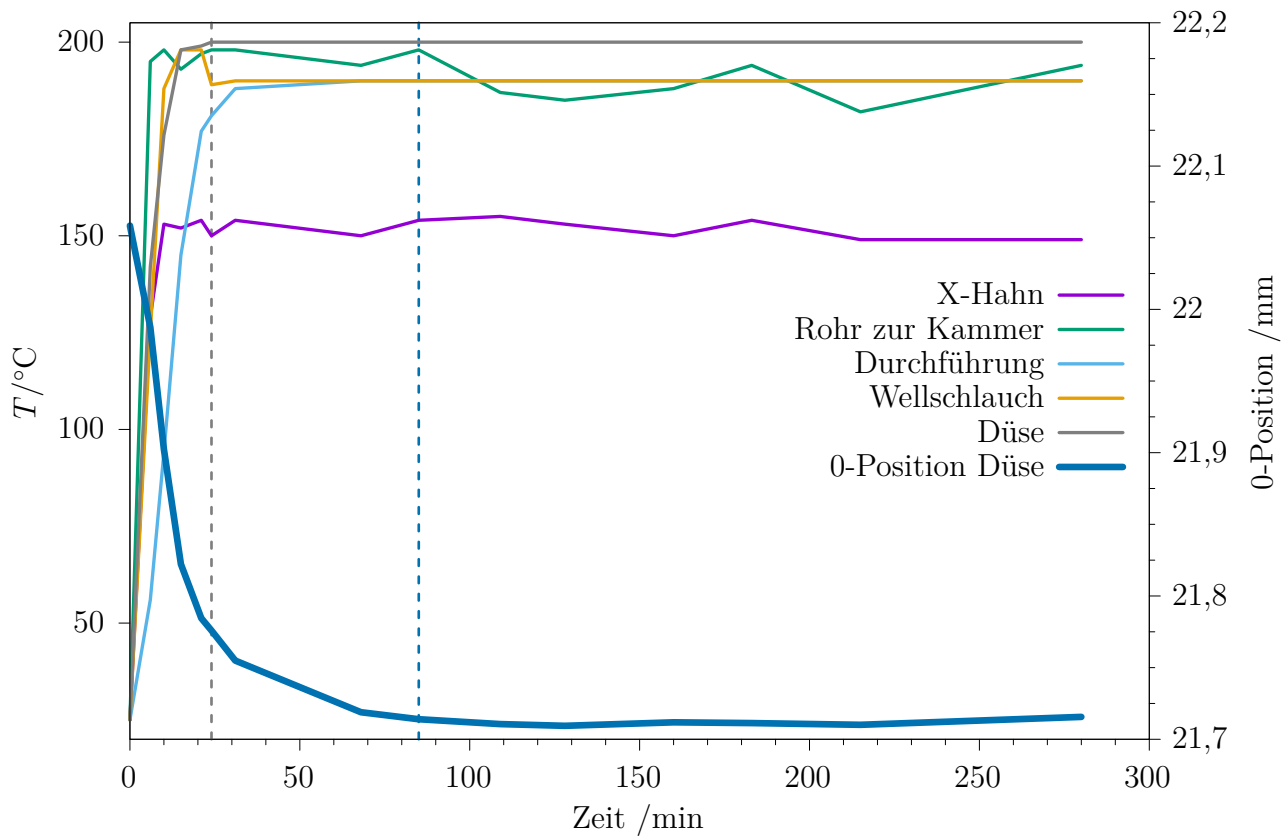


Abb. 2.4.7: Zeitlicher Temperaturverlauf der geheizten Elemente bei Start bei Raumtemperatur und Heizung auf individuelle Maximaltemperaturen, sowie die 0-Position der Düse (auf der internen Skala des Schrittmotors).

Raman-Intensitäten am *Curry*-Jet

Der Inhalt dieses Kapitels wurde bereits teilweise in Ref. [39, 45] veröffentlicht, wobei inhaltliche Überschneidungen ohne explizite Zitation möglich sind.

3.1 Übersicht

In dieser Arbeit werden unterschiedliche Konformere nicht nur identifiziert, indem ihnen Wellenzahlen von im Raman-Spektrum sichtbaren Übergängen zugeordnet werden, sondern es werden auch ihre relativen Mengen bestimmt. Hierfür ist es notwendig, quantenchemisch berechnete Raman-Streuquerschnitte in quantitativer Weise mit experimentellen Raman-Intensitäten zu korrelieren. Der Output von quantenchemischen Rechnungen enthält je nach Programm die Raman-Aktivität A'_k (z.B. ORCA,^[46] Gaussian^[47]) oder die isotrope und anisotrope Übergangspolarisierbarkeitsinvariante a_k und γ_k (z.B. Turbomole^[48]); im Experiment wird die Anzahl gestreuter Photonen in einem bestimmten Wellenzahlintervall detektiert. Letztere hängt direkt mit dem Streuquerschnitt σ_k zusammen, welches nach Gl. (3.1) aus den berechneten Größen erhalten werden kann.^[12]

$$\sigma'_k = \frac{\partial \sigma_{\text{tot},k}}{\partial \Omega} = \frac{2\pi^2 h \tilde{\nu}_i}{c_0} \cdot \frac{(\tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_t)^3}{\tilde{\nu}_k \left(1 - \exp\left(-\frac{hc_0 \tilde{\nu}_k}{k_B T_{\text{vib}}}\right)\right)} \cdot A'_k \quad (3.1)$$

Hierbei ist σ'_k der differentielle Streuquerschnitt der Schwingung k pro Beobachtungsraumwinkel Ω , $\sigma_{\text{tot},k}$ der totale Streuquerschnitt, $\tilde{\nu}_i$ die Wellenzahl des Laserstrahls (für σ'_k konstant auf $1/532,27\text{nm}$ festgelegt), $\tilde{\nu}_k$ die Schwingungswellenzahl, $\tilde{\nu}_t$ die Wellenzahl des Übergangs (bei reinen Vibrationsüber-

gangen gleich $\tilde{\nu}_k$, bei Rovibrationsübergängen davon verschieden), T_{vib} die Vibrationstemperatur und A'_k die (beobachtungswinkel-, laserpolarisations- und streulichtpolarisationsabhängige, s.u.) Raman-Aktivität der Schwingung.¹ Die restlichen Naturkonstanten haben ihre übliche Bedeutung.

Der Zusammenhang zwischen dem über einen Raumwinkel integrierten Streuquerschnitt $\int \sigma'_k d\Omega$ und der absoluten Zahl an detektierten Photonen ist linear und enthält zahlreiche apparative Parameter wie z.B. die Photonendichte des Lasers.^[12] In dieser Arbeit werden ausschließlich relative Intensitäten betrachtet, sodass das Integral über $\sigma'_k d\Omega$ mit der experimentell gemessenen Intensität gleichgesetzt werden kann.

In bisherigen Arbeiten wurden Intensitäten von *Curry*-Jet-Spektren bestenfalls semiquantitativ ausgewertet, weshalb in diesem Kapitel möglichst alle relevanten Intensitätskorrekturen eingeführt werden, die notwendig sind, um berechnete Raman-Streuquerschnitte mit experimentellen Intensitäten zu vergleichen. Außerdem wird die Unsicherheit dieser Korrekturen beleuchtet, um die Genauigkeit der experimentellen Raman-Intensitäten herzuleiten.

Idealerweise würden sämtliche Korrekturen auf die experimentelle Intensität angewandt, jedoch ist dies nicht in allen Fällen möglich. Daher wird ein hybrider Ansatz verfolgt: Der berechnete Streuquerschnitt wird in Richtung des Experiments korrigiert, die dabei auftretende Unsicherheit wird hingegen der experimentellen Intensität zugeschlagen. Auf diese Weise hat nur die experimentelle Intensität einen Fehlerbalken, was den Umstand unterstreicht, dass alle quantifizierten Unsicherheiten rein apparativer Natur sind. Zunächst werden die Aspekte betrachtet, die allgemein für alle Messungen am *Curry*-Jet gültig sind, wonach Ester-spezifische Fehlerquellen am kleinstmöglichen Ester C_1OC_1 (Methylmethanoat) untersucht werden.

3.2 Stoffunabhängige Fehlerquellen

3.2.1 Beobachtungsraumwinkel

Theoretische Herleitung

Der differentielle Streuquerschnitt $\sigma'_k(\theta, \phi)$ einer Schwingung k ist abhängig vom Beobachtungswinkel, wobei θ der Polarwinkel relativ zur Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls und ϕ der Azimutwinkel relativ zur Streuebene ist.^[12] Die Streugeometrie ist schematisch in Abb. 3.2.1 dargestellt. In vorherigen Arbeiten am *Curry*-Jet wurde das Differential des Raumwinkels $d\Omega$

¹ORCA und Gaussian geben die Aktivität definiert als $A'_k(\text{ORCA, Gaussian}) = 45a_k^2 + 7\gamma_k^2$ aus.

als infinitesimal klein angenommen und der Streuquerschnitt nur für die exakte 90° -Detektion berechnet ($\theta = 90^\circ$, $\phi = 0^\circ$). Tatsächlich deckt das Kameraobjektiv aber einen deutlich von 0 verschiedenen Raumwinkel um die Streuquelle ab, sodass Photonen aus unterschiedlichen Richtungen detektiert werden. Daher wird in dieser Arbeit für eine genauere Beschreibung der Raman-Intensität σ'_k über $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ integriert und somit der effektive *Curry-Jet*-Streuquerschnitt σ_k erhalten. Dem Autor sind keine Fälle bekannt, wo diese Korrektur explizit berücksichtigt wurde.

Allgemein kann σ'_k in einen Teil V_k , der von der Schwingungswellenzahl $\tilde{\nu}_k$ abhängig ist und die Laserwellenlänge und die Vibrations-temperatur enthält; und einen Teil A'_k , der vom Beobachtungswinkel abhängig ist und die Invarianten der isotropen und anisotropen Übergangspolarisierbarkeit a_k^2 und γ_k^2 enthält²; separiert werden (Gl. (3.2)). Eine Integration über den kompletten Raumwinkel von 4π ergäbe dabei wieder den totalen Streuquerschnitt.

$$\sigma'_k = V_k(\tilde{\nu}_k) \cdot A'_k(\theta, \phi) \quad (3.2)$$

$$\sigma_k = \int^{\text{Kameraobjektiv}} \sigma'_k d\Omega \quad (3.3)$$

$$A_k = \int^{\text{Kameraobjektiv}} A'_k(\theta, \phi) d\Omega \quad (3.4)$$

Es müssen vier Fälle unterschieden werden: Der eingehende Laserstrahl kann orthogonal (\perp^i) oder parallel (\parallel^i) zur Streuebene polarisiert sein (i für *incident*), und das Streulicht kann orthogonal (\perp^s) oder parallel (\parallel^s) zur Streuebene polarisiert sein (s für *scattered*). Am *Curry-Jet* werden stets beide Polarisationszustände des gestreuten Lichts zusammen detektiert. In der 90° -Näherung ist $A'(\perp^i, \perp^s) = 45a_k^2 + 4\gamma_k^2$ und $A'(\perp^i, \parallel^s) = A'(\parallel^i, \perp^s) = A'(\parallel^i, \parallel^s) = 3\gamma_k^2$. Die Winkelabhängigkeit dieser vier Fälle ist in Gl. (3.5) bis (3.8) angegeben.^[12] Gl. (3.8) ist nicht explizit in Ref. [12] aufgeführt, kann aber direkt aus Gl. (3.6) hergeleitet werden, indem eine Phasenverschiebung von $\pi/2$ in ϕ eingeführt wird³.

²Für Vibrationsübergänge müssen die Ableitungen der Polarisierbarkeiten und somit die Ableitungen der Invarianten betrachtet werden, was üblicherweise mit einem Apostroph als a'_k bzw. γ'_k gekennzeichnet wird.^[12] In dieser Arbeit sind stets die Ableitungen (Übergangspolarisierbarkeiten) gemeint, zur besseren Lesbarkeit wird das Apostroph weggelassen.

³Es ist irrelevant, ob der Laserstrahl um 90° gedreht wird, oder das Objektiv um 90° um den Laserstrahl herum bewegt wird.

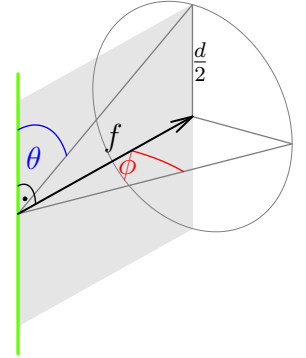


Abb. 3.2.1: Geometrie der Sammelloptik, die Streuebene ist in hellgrau gezeichnet. f Fokusslänge, d Objektdurchmesser, θ Polwinkel, ϕ Azimutwinkel. (Entnommen und bearbeitet aus Ref. [45])

3. RAMAN-INTENSITÄTEN AM CURRY-JET

$$A'_k(\theta, \phi, \perp^i, \perp^s) = \frac{1}{45} (45a_k^2 + 4\gamma_k^2 - (45a_k^2 + \gamma_k^2) \sin^2 \phi) \quad (3.5)$$

$$A'_k(\theta, \phi, \perp^i, \parallel^s) = \frac{1}{45} (3\gamma_k^2 + (45a_k^2 + \gamma_k^2) \cos^2 \theta \sin^2 \phi) \quad (3.6)$$

$$A'_k(\theta, \phi, \parallel^i, \perp^s) = \frac{1}{45} (45a_k^2 + 4\gamma_k^2 - (45a_k^2 + \gamma_k^2) \cos^2 \phi) \quad (3.7)$$

$$A'_k(\theta, \phi, \parallel^i, \parallel^s) = \frac{1}{45} (3\gamma_k^2 + (45a_k^2 + \gamma_k^2) \cos^2 \theta \cos^2 \phi) \quad (3.8)$$

Das Kamerobjektiv, das die gestreuten Photonen sammelt, hat einen Kollimationsdurchmesser von $d = 40$ mm und eine Fokusslänge von $f = 50$ mm und deckt damit einen Bereich von bis zu $\arctan(F) = \pm 21,8^\circ$ mit $F = d/2f$ ab. Weil über eine Kugelkappe integriert wird, sind die Integrationsgrenzen in θ eine Funktion von ϕ . Aufgrund der Symmetrie der Funktionen und der Oberfläche ist es ausreichend, nur über ein Viertel der Kugelkappe zu integrieren und das Ergebnis mit 4 zu multiplizieren – auf diese Weise werden mögliche Uneindeutigkeiten für Winkel $> 90^\circ$ vermieden. Folglich kann das Integral wie folgt aufgestellt werden:

$$A_k = 4 \int_{\phi=0}^{\arctan(F)} \int_{\theta_{\min}(\phi)}^{\pi/2} A'_k \sin \theta d\theta d\phi \quad (3.9)$$

Aus einfachen geometrischen Überlegungen folgt:

$$\theta_{\min}(\phi) = \arctan \left(\frac{1}{\sqrt{F^2 - \tan^2 \phi}} \right) \quad (3.10)$$

In den Gl. (3.5) bis (3.8) ist stets ein Term konstant und ein anderer winkelabhängig. Diese Integrale sind analytisch nicht lösbar, weshalb sie numerisch gelöst werden:

$$4 \int_{\phi=0}^{\arctan(F)} \int_{\theta_{\min}(\phi)}^{\pi/2} \sin \theta d\theta d\phi = 0,45726316 \quad (3.11)$$

$$4 \int_{\phi=0}^{\arctan(F)} \int_{\theta_{\min}(\phi)}^{\pi/2} \sin^2 \phi \sin \theta d\theta d\phi = 0,01664138 \quad (3.12)$$

$$4 \int_{\phi=0}^{\arctan(F)} \int_{\theta_{\min}(\phi)}^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin^2 \phi \sin \theta d\theta d\phi = 0,00041443 \quad (3.13)$$

$$4 \int_{\phi=0}^{\arctan(F)} \int_{\theta_{\min}(\phi)}^{\pi/2} \cos^2 \phi \sin \theta d\theta d\phi = 0,44062179 \quad (3.14)$$

$$4 \int_{\phi=0}^{\arctan(F)} \int_{\theta_{\min}(\phi)}^{\pi/2} \cos^2 \theta \cos^2 \phi \sin \theta d\theta d\phi = 0,01583374 \quad (3.15)$$

Weil nur relative Intensitäten ausgewertet werden sollen, können die Werte der Integrale beliebig skaliert werden. Für eine einfachere Vergleichbarkeit mit bisherigen Arbeiten werden sie so skaliert, dass sich für $A_k(\perp^i, \perp^s)$ wieder der Term $45a_k^2$ ergibt:

$$A_k(\perp^i, \perp^s) = \frac{1}{45}(45a_k^2 + 4,113304\gamma_k^2) \quad (3.16)$$

$$A_k(\perp^i, \parallel^s) = \frac{1}{45}(0,042325a_k^2 + 3,114244\gamma_k^2) \quad (3.17)$$

$$A_k(\parallel^i, \perp^s) = \frac{1}{45}(1,699557a_k^2 + 3,151072\gamma_k^2) \quad (3.18)$$

$$A_k(\parallel^i, \parallel^s) = \frac{1}{45}(1,617074a_k^2 + 3,149239\gamma_k^2) \quad (3.19)$$

Im Vergleich zur klassischen Intensitätsbeschreibung ohne Berücksichtigung des Raumwinkels nimmt bei orthogonaler Laserpolarisation der Einfluss der anisotropen Invariante nur geringfügig zu, wohingegen bei paralleler Laserpolarisation die Effekte deutlich größer sind. Wird eine stark polarisierte Schwingung ($a_k/\gamma_k \approx 1$) mit einer depolarisierten ($a_k/\gamma_k = 0$) verglichen, so ändert die Raumwinkelkorrektur ihr Raman-Intensitätsverhältnis bei orthogonaler Laserpolarisation um etwa 3 %; bei paralleler Laserpolarisation um über 50 %.

Um die experimentelle Intensität zu korrigieren, wäre Kenntnis über den experimentellen Wert von a_k und γ_k notwendig, was nur mithilfe von Depolarisationsmessungen zugänglich wäre – dies würde seinerseits neue Unsicherheiten einführen. Daher wird stattdessen bei der Berechnung des theoretischen Streuquerschnitts die veränderte Gewichtung von a_k und γ_k berücksichtigt.

Der Vollständigkeit halber ist der Trend der (skalierten) Vorfaktoren für $F = [0,2]$ in Abb. 3.2.2 dargestellt. Für $F \rightarrow \infty$ (Lichtkollimation über eine Halbkugel) wird die gekoppelte Integration gleich der unabhängigen Doppelintegration im Intervall $[0, \pi/2]$ und damit analytisch lösbar. An diesem Limit ist die Intensität des Streulichts nicht mehr abhängig von der Polarisation des Lasers: $A_k^\infty(\perp^s) = 45a_k^2 + 7\gamma_k^2$ und $A_k^\infty(\parallel^s) = 1/3(45a_k^2 + 19\gamma_k^2)$.

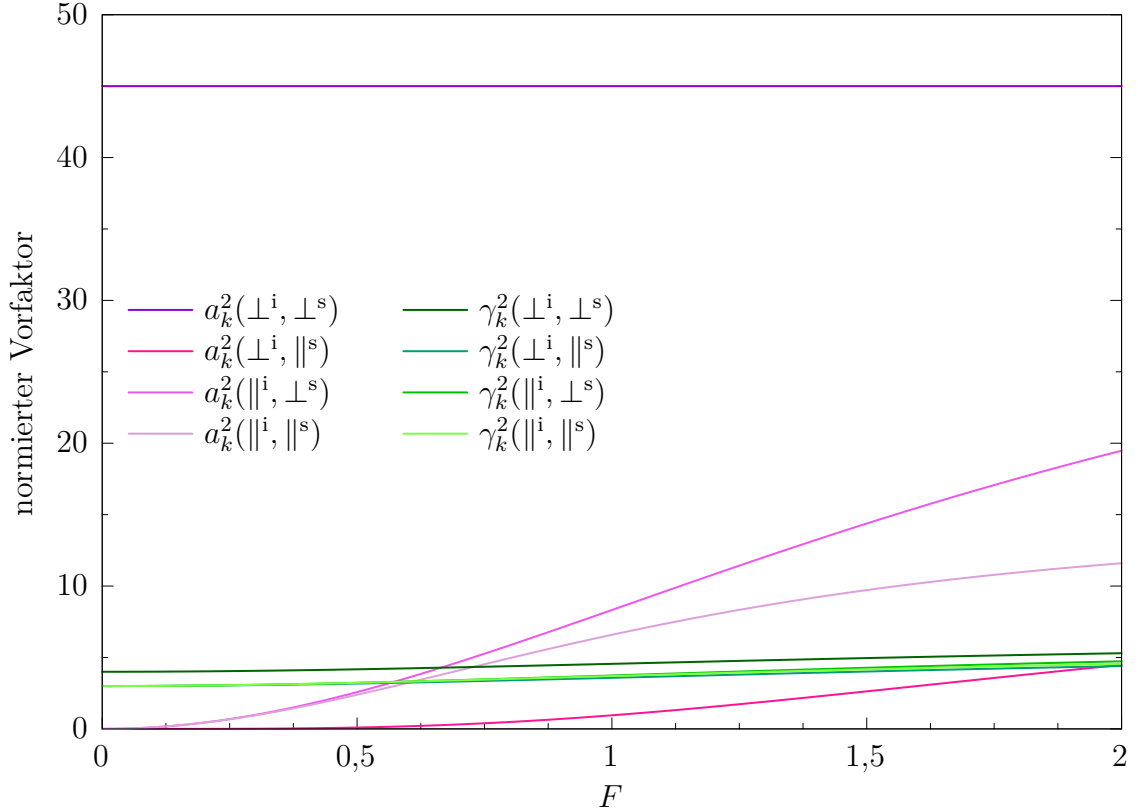


Abb. 3.2.2: Abhängigkeit der Vorfaktoren in Gl. (3.16) bis (3.19) von F , normiert auf $45a_k^2$ in $A_k(\perp^i, \perp^s)$. (Entnommen und bearbeitet aus Ref. [45])

Fehlerabschätzung

Die Raumwinkelkorrektur wurde für perfekte Optiken berechnet, jedoch können die Bauteile über Mängel wie z.B. verringerte Transmission für Strahlen weit außerhalb der optischen Achse aufweisen, oder der Abstand zwischen Kameraobjektiv und Laserstrahl könnte kleiner als f sein. Der Einfluss dieser Mängel wird hier als 10 %-ige Unsicherheit des Beobachtungswinkels, d.h. der Integrationsgrenzen abgeschätzt. Im bereits verwendeten Bild des Intensitätsverhältnisses einer stark polarisierten ($a_k/\gamma_k \approx 1$) und einer depolarisierten ($a_k/\gamma_k = 0$) Schwingung hat die Unsicherheit der Integrationsgrenzen trotz großzügiger Abschätzung bei orthogonaler Laserpolarisation nur einen Effekt von $<0,5\%$ – dies wird vernachlässigt. Bei Messungen mit paralleler Laserpolarisation hingegen wird das Intensitätsverhältnis um bis zu $\pm 6\%$ verändert – daher muss bei solchen Messungen 6% einer Signalintensität zu dessen Unsicherheit hinzugefügt werden.

3.2.2 Polarisationsabhängigkeit der Detektionsempfindlichkeit

Theoretische Herleitung

Das Detektionssetup, bestehend aus Monochromator mit optischem Gitter und CCD-Kamera, ist unterschiedlich empfindlich für waagrecht und senkrecht polarisiertes Licht (in Laborkoordinaten), was einer orthogonalen bzw. parallelen Orientierung in Bezug zu den senkrecht angeordneten Gitterlinien (und damit auch zur Streuebene) entspricht. Im Folgenden bezieht sich waagrecht/senkrecht stets auf das Laborsystem, parallel/orthogonal auf die Streuebene/Gitterlinien. Diese Polarisationsabhängigkeit ist ihrerseits von der Wellenlänge des Lichtes abhängig. Zur Bestimmung der Abhängigkeit wurde Licht einer Neonlampe, das durch einen Polarisationsfilter geleitet wurde, aufgenommen. Zunächst muss allgemein davon ausgegangen werden, dass die stabförmige Neonlampe nicht ideal unpolarisiertes Licht aussendet, und dass der Polarisationsfilter orthogonal polarisiertes Licht nicht ideal blockiert. Aus diesem Grund setzt sich die gemessene Intensität stets aus der Summe beider Polarisationsrichtungen zusammen. Daher müssen vier Messungen durchgeführt werden: Bei senkrecht sowie waagrecht montierter Neonlampe und einem Polarisationsfilter, dessen Materialvektor parallel sowie orthogonal zum Gitter gedreht ist. Dies wird durch Gl. (3.20) bis Gl. (3.23) beschrieben.

$$\text{Lampe senkrecht, Filter parallel: } I_{\parallel}^+ = (a_{\parallel}d_{\parallel}f_{\parallel} + a_{\perp}d_{\perp}f_{\perp})I^+ \quad (3.20)$$

$$\text{Lampe senkrecht, Filter orthogonal: } I_{\perp}^+ = (a_{\parallel}d_{\parallel}f_{\perp} + a_{\perp}d_{\perp}f_{\parallel})I^+ \quad (3.21)$$

$$\text{Lampe waagrecht, Filter parallel: } I_{\parallel}^- = (a_{\perp}d_{\parallel}f_{\parallel} + a_{\parallel}d_{\perp}f_{\perp})I^- \quad (3.22)$$

$$\text{Lampe waagrecht, Filter orthogonal: } I_{\perp}^- = (a_{\perp}d_{\parallel}f_{\perp} + a_{\parallel}d_{\perp}f_{\parallel})I^- \quad (3.23)$$

Hierbei steht auf der linken Seite $I_{\parallel/\perp}^{\prime\pm}$ für die gemessene Intensität und rechts $I^{\prime\pm}$ für die Ausgangsintensität der Neonlampe, die berücksichtigt, dass bei unterschiedlicher Positionierung der Lampe unterschiedliche Lichtmengen durch die Blende in den optischen Strahlengang gelangen. In der Klammer bezeichnet der linke Ausdruck den Anteil des senkrecht, der rechte den des waagrecht polarisierten Lichts. $a_{\parallel/\perp}$ ist der Anteil der parallelen bzw. orthogonalen Polarisation des ausgestrahlten Neonlichts, bezogen auf die Längsachse der Neonlampe. $f_{\parallel/\perp}$ ist die Transmission des Polarisationsfilters für parallel bzw. orthogonal polarisiertes Licht, bezogen auf den Materialvektor des Filters. $d_{\parallel/\perp}$ ist die Detektionsempfindlichkeit des Setups für parallel bzw. orthogonal polarisiertes Licht bezogen auf die Gitterlinien.

3. RAMAN-INTENSITÄTEN AM *CURRY*-JET

Durch Teilen von Gl. (3.20) durch Gl. (3.21) und Gl. (3.22) durch Gl. (3.23) sowie Einführen des Verhältnisses $x = a_{\perp}/a_{\parallel}$ werden Gl. (3.24) und Gl. (3.25) erhalten.

$$\text{Lampe senkrecht:} \quad \frac{I_{\parallel}^+}{I_{\perp}^+} = \frac{a_{\parallel}f_{\parallel} + a_{\perp}f_{\perp}x}{a_{\parallel}f_{\perp} + a_{\perp}f_{\parallel}x} \quad (3.24)$$

$$\text{Lampe waagrecht:} \quad \frac{I_{\parallel}^-}{I_{\perp}^-} = \frac{a_{\perp}f_{\parallel} + a_{\parallel}f_{\perp}x}{a_{\perp}f_{\perp} + a_{\parallel}f_{\parallel}x} \quad (3.25)$$

Wird nun nach a_{\parallel}/a_{\perp} umgestellt und gleichgesetzt, wird Gl. (3.26) erhalten.

$$\frac{a_{\parallel}}{a_{\perp}} = x \left(\frac{I_{\perp}^+ f_{\perp} - I_{\parallel}^+ f_{\parallel}}{I_{\parallel}^+ f_{\perp} - I_{\perp}^+ f_{\parallel}} \right) = \frac{1}{x} \left(\frac{I_{\perp}^- f_{\parallel} - I_{\parallel}^- f_{\perp}}{I_{\parallel}^- f_{\parallel} - I_{\perp}^- f_{\perp}} \right) \quad (3.26)$$

Ohne Kenntnis der Filtereigenschaften kann x nicht bestimmt werden. Laut Herstellerangaben beträgt die Transmission des verwendeten Filters (LPVISE200-A, Thorlabs) für orthogonal parallelisiertes Licht im Bereich von 500 bis 700 nm etwa $5 \cdot 10^{-3} \%$, bzw. der Extinktionskoeffizient f_{\parallel}/f_{\perp} etwa 15 000. Es ist daher legitim, näherungsweise $f_{\perp} = 0$ einzusetzen. Dadurch vereinfacht sich der Ausdruck zu Gl. (3.27).

$$x = \sqrt{\frac{I_{\perp}^- I_{\perp}^+}{I_{\parallel}^- I_{\parallel}^+}} \quad (3.27)$$

Wenn zusätzlich hypothetisch angenommen wird, dass $a_{\parallel} = a_{\perp}$, dann kann x separat aus den zwei Messungen bestimmt werden, wie in Gl. (3.28) gezeigt.

$$x = \frac{I_{\perp}^+}{I_{\parallel}^+} = \frac{I_{\perp}^-}{I_{\parallel}^-} \quad (3.28)$$

Sollten die jeweils bestimmten Verhältnisse innerhalb der experimentellen Genauigkeit übereinstimmen, so kann im Umkehrschluss bestätigt werden, dass die Neonlampe homogen unpolarisiertes Licht aussendet.

Experimentelles Vorgehen

Für die korrekte Auswertung muss im ersten Schritt die absolute Orientierung des Polarisationsfilters bestimmt werden, wofür das Q -Zweig-Signal von N_2 genutzt wurde. In der Streugeometrie am *Curry*-Jet ist die Polarisationssebene dieses Streulichts, ebenso wie die der Rayleighstreuung, waagrecht (im

Laborsystem). Unabhängig von der Detektorempfindlichkeit entspricht daher die Position des Polarisationsfilters bei minimaler beobachteter Intensität einer parallelen Orientierung (bezogen auf die Gitterlinien).

Für jede Monochromatoreinstellung wurden alternierend je 5 Messungen mit parallel und orthogonal gedrehtem Filter aufgenommen. Die Signalintensität jeder Neonlinie wurde bestimmt, indem nach Abzug des Medians des Spektrums (zur Basislinienkorrektur) im Bereich von ± 7 Pixeln um das Signalmaximum integriert wurde. Aus den fünf Einzelmessungen wurde der Mittelwert sowie die Standardabweichung bestimmt. Der Quotient der Mittelwerte ergibt nach Gl. (3.28) das Verhältnis der Detektionsempfindlichkeit d_{\perp}/d_{\parallel} . Der Fehler von d_{\perp}/d_{\parallel} wurde mittels Maximalfehlerfortpflanzung aus den Standardabweichungen berechnet und später als Gewichtungsfaktor für einen Polynomfit verwendet. Eine statistische Skalierung, wie z.B. mit dem Student- t -Faktor, wurde nicht durchgeführt, weil diese für alle Messpunkte gleich wäre und somit keinen Einfluss auf die Gewichtung beim Fitten hätte. Den Linien wurden die Vakuum-Emissionswellenlängen von Neon zugeordnet.^[38]

In Abb. 3.2.3 ist die Polarisationsabhängigkeit im Bereich von 609 nm für einen waagrechten sowie senkrechten Aufbau der Neonlampe dargestellt. Da keine systematische Abweichung, sondern nur zufällige Streuung erkennbar ist, kann von einer homogenen Lichtquelle ausgegangen werden, weshalb die nachfolgend gezeigten Ergebnisse ausschließlich aus Messungen mit senkrechtem Aufbau stammen.

Um auch den Rayleigh-nahen Anti-Stokes-Bereich zu erfassen, wurde die Polarisationsabhängigkeit im Bereich von 520 bis 700 nm vermessen, was einem Stokes-Shift von bis zu 4625 cm^{-1} und einem Anti-Stokes-Shift von bis zu 480 cm^{-1} entspricht. Für Messungen $>1500 \text{ cm}^{-1}$ wurden pro Spektrum jeweils 100 Scans mit Belichtungszeiten $<1 \text{ s}$ aufgenommen, für kleinere Stokes-Shifts wurde bis zu 2 min pro Scan belichtet und nur jeweils 5 Scans pro Spektrum aufgenommen. Der Stokes-Kantenfilter wurde für alle Messungen aus dem Strahlengang entfernt, um Verzerrungen im Rayleigh-nahen Bereich zu verhindern und um konstante Messbedingungen zu gewährleisten. Wie in Abb. 3.2.4 dargestellt, hat der Filter im Rahmen der Messgenauigkeit keinen Ein-

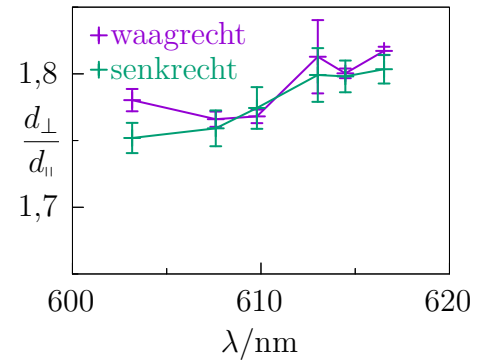


Abb. 3.2.3: Bei senkrechtem und waagrechtem Aufbau der Neonlampe bestimmte Polarisationsabhängigkeit (100 Scans á 0,1 s)

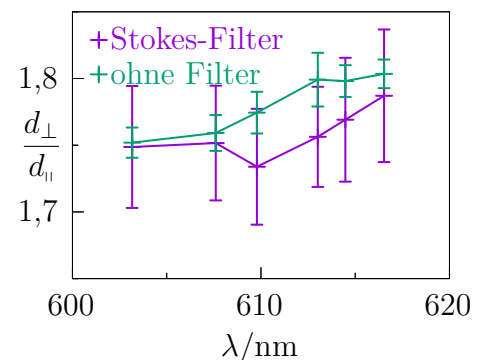


Abb. 3.2.4: Mit und ohne eingebauten Stokes-Filter bestimmte Polarisationsabhängigkeit

3. RAMAN-INTENSITÄTEN AM *CURRY*-JET

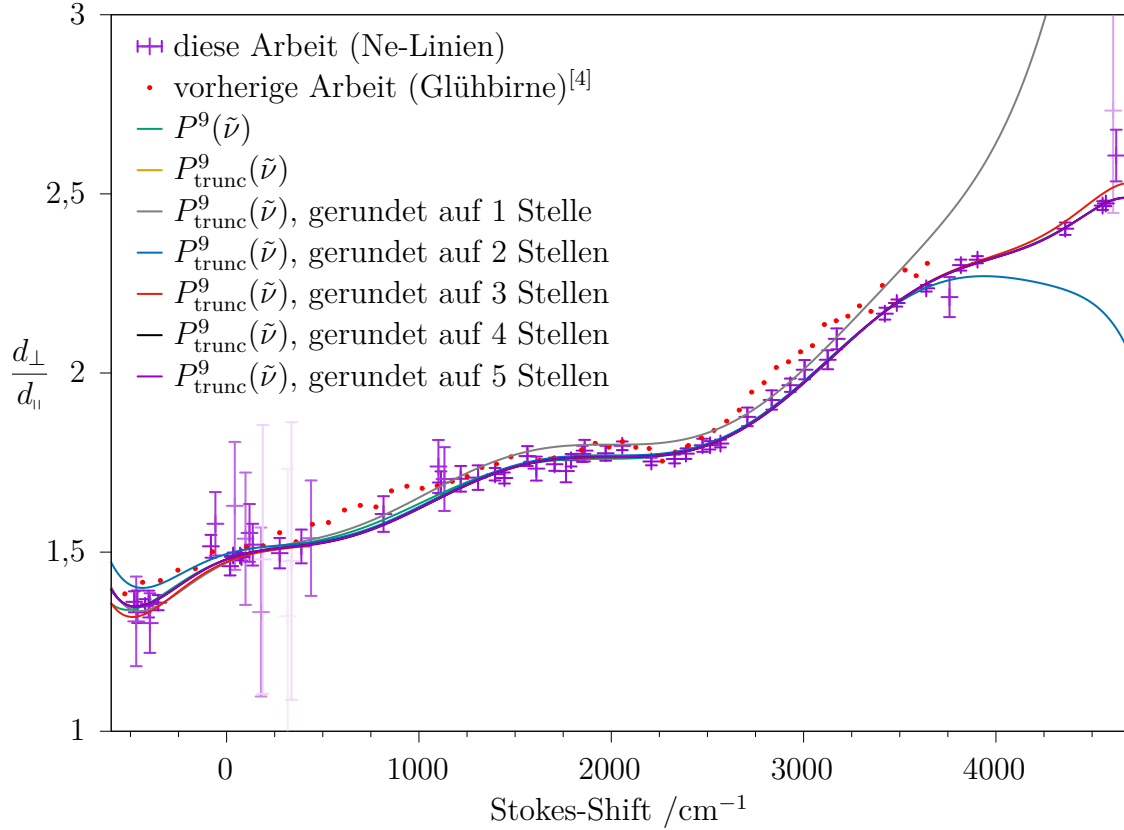


Abb. 3.2.5: Verhältnis der Detektionsempfindlichkeit für unterschiedlich polarisiertes Licht d_{\perp}/d_{\parallel} , des 1 m-MC und gefittetes Polynom 9. Grades. Punkte mit großem Fehler sind wegen ihres verringertes Gewichts im Fit blasser dargestellt. Stokes-Shift berechnet für 532,27 nm. (Entnommen und bearbeitet aus Ref. [39])

fluss auf die Polarisationsabhängigkeit, sodass die ohne Filter gewonnenen Ergebnisse auch auf den Standardbetrieb mit Kantenfilter übertragbar sind. Die Polarisationsabhängigkeit wurde bereits in einer früheren Arbeit von Nils Lüttschwager mithilfe einer Weißlichtlampe und einem aus der Fotografie stammenden Polfilter (Hama Hoya 450/670, Filtereigenschaften nicht spezifiziert) bestimmt.^[4] Über das gesamte Einzelspektrum wurde integriert und die erhaltene Intensität wurde der am Monochromator abgelesenen Wellenlänge zugeordnet. Diese Daten sind denen im Rahmen dieser Arbeit mithilfe einer Neonlampe bestimmten in Abb. 3.2.5 gegenübergestellt.

Trotz der unterschiedlichen Methodik sind die Ergebnisse sehr ähnlich. Die Detektionsempfindlichkeit für orthogonal polarisiertes Licht ist bei allen

Tab. 3.2.1: Gefittete Koeffizienten des Polynoms $P^9(\tilde{\nu}) = \sum_{i=0}^9 a_i(\tilde{\nu} \cdot \text{cm} - 2000)^i$

a_i	$P^9(\tilde{\nu})$		$P_{\text{trunc}}^9(\tilde{\nu})$	
	a_i	Δa_i	a_i	Δa_i
a_0	1,7606	0,0053	1,7654	0,0034
$a_1 \cdot 10^4$	0,0415	0,1320	0,0000	
$a_2 \cdot 10^7$	0,2873	0,2381	0,0000	
$a_3 \cdot 10^{10}$	2,5266	0,2896	2,6970	0,1432
$a_4 \cdot 10^{13}$	0,2366	0,1752	0,4316	0,0622
$a_5 \cdot 10^{16}$	-1,0242	0,1636	-1,1285	0,0991
$a_6 \cdot 10^{19}$	-0,0824	0,0469	-0,1278	0,0267
$a_7 \cdot 10^{22}$	0,1701	0,0348	0,1926	0,0236
$a_8 \cdot 10^{26}$	0,0685	0,0403	0,1029	0,0274
$a_9 \cdot 10^{30}$	-0,9914	0,2534	-1,1527	0,1867

Wellenlängen höher als die für parallel polarisiertes. Empirisch wurde bestimmt, dass sich der nichtlineare Verlauf gut mit einem Polynom 9. Grades beschreiben lässt, dessen Stützpunkt in die Mitte des typischerweise untersuchten Spektralbereichs (2000 cm^{-1}) verschoben wurde. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass das Festlegen von $a_1 = a_2 = 0$ den Kurvenverlauf beibehaltend die relativen Unsicherheiten der übrigen Koeffizienten deutlich verringert ($P_{\text{trunc}}^9(\tilde{\nu})$). Die Rundung der gefitteten Koeffizienten auf 4 Nachkommastellen ist ausreichend genau, dass der Verlauf nicht signifikant verzerrt wird. Die Koeffizienten sind in Tab. 3.2.1 aufgeführt.

Um die verringerte Detektionsempfindlichkeit von parallel polarisiertem Licht zu berücksichtigen, müsste idealerweise der parallel polarisierte Anteil der experimentellen Intensität mit $P(\tilde{\nu})$ multipliziert werden. Hierfür wäre jedoch Kenntnis über das experimentelle Depolarisationsverhältnis nötig, welches nur über eine entsprechende Depolarisationsmessung mit paralleler und orthogonaler Laserpolarisation zugänglich wäre, was wiederum eine neue Unsicherheit einbringen würde (wie schon bei der Raumwinkelkorrektur). Daher wird stattdessen der berechnete Streuquerschnitt in Richtung des Experiments korrigiert, indem die Aktivität des parallelen Anteils ($A_k(\parallel^s)$, Gl. (3.17) und (3.19)) durch das Polynom $P_{\text{trunc}}^9(\tilde{\nu}_t)$ geteilt wird.⁴

⁴Es wird die berechnete $\tilde{\nu}_t$, die Wellenzahl des (Ro-)vibrationsübergangs, eingesetzt.

Fehlerabschätzung

Die Ungenauigkeit von d_{\perp}/d_n ist, wie in Abb. 3.2.5 dargestellt, seinerseits abhängig von der Wellenlänge und ist im Bereich $<1000 \text{ cm}^{-1}$ mit etwa $\pm 0,05$ am größten. Der Einfachheit halber wird dieser Fehler als homogen im gesamten Spektralbereich angenommen. Den größten Einfluss hat diese Ungenauigkeit auf eine niederfrequente, komplett depolarisierte Schwingung ($a_k = 0$), wo $P = 1,50 \pm 0,05$ eine Intensitätsungenauigkeit von 1,5 % erzeugt. Daher wird 1,5 % der experimentellen Intensität zum Fehlerbalken hinzugefügt.

Dieser Fehler könnte in Zukunft verringert werden, indem im Bereich $<1000 \text{ cm}^{-1}$ weitere Messpunkte mit kleinerer Unsicherheit aufgenommen würden, beispielsweise mit einer anderen, intensiveren Lichtquelle.

3.2.3 Vibrationstemperatur

In der harmonischen Beschreibung ist die Intensität eines Raman-Vibrationsübergangs abhängig von den Besetzungszahlen der angeregten Vibrationszustände und damit von der Vibrationstemperatur T_{vib} , weil alle heißen Übergänge die selbe Wellenzahl, aber eine höhere Streueffizienz als die Fundamentale haben.^[12] Der Term aus Gl. (3.1), der diesen Zusammenhang beschreibt, wird im Folgenden mit $I_T(\tilde{\nu}, T_{\text{vib}})$ bezeichnet:

$$I_T(\tilde{\nu}, T_{\text{vib}}) = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{hc_0\tilde{\nu}}{k_B T_{\text{vib}}}\right)} \quad (3.29)$$

T_{vib} ist nur bei Gasphasenmessungen bekannt; in Überschallexpansionen werden Schwingungen zu einem gewissen Grad abgekühlt. In vorherigen Arbeiten am *Curry*-Jet wurde pragmatisch $T_{\text{vib}} = 100 \text{ K}$ homogen für alle Moden angenommen, obwohl unterschiedliche Schwingungen unterschiedlich effizient und niederfrequente Schwingungen typischerweise besser als höherfrequente gekühlt werden.^[49,50] In dieser Arbeit wird stattdessen ein physikalisch plausibler Temperaturbereich angenommen, wobei die tiefstmögliche Temperatur auf 20 K und die höchstmögliche auf 180 K geschätzt wird.

Für berechnete Streuquerschnitte wird der Mittelwert der beiden Temperaturfaktoren unter Verwendung der harmonischen Schwingungswellenzahl $\tilde{\nu}_{k,\text{calc}}$ verwendet: $0,5 \times (I_T(\tilde{\nu}_{k,\text{calc}}, 180 \text{ K}) + I_T(\tilde{\nu}_{k,\text{calc}}, 20 \text{ K}))$. Der relative Intensitätsfehler wird aus der Streuung von I_T unter Verwendung der experimentellen (anharmonischen) Wellenzahl $\tilde{\nu}_{k,\text{exp}}$ als $0,5 \times (I_T(\tilde{\nu}_{k,\text{exp}}, 180 \text{ K}) -$

$I_T(\tilde{\nu}_{k,\text{exp}}, 20\text{ K})$ berechnet und zum experimentellen Fehlerbalken addiert. Auf diese Weise werden ein Mittelwert von $\sim 100\text{ K}$ und symmetrische Fehlerbalken erhalten. Dieser Fehler ist nur für niederfrequente Schwingungen relevant (bspw. $>20\%$ bei 150 cm^{-1} , 5% bei 300 cm^{-1}), oberhalb $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ wird er im Vergleich zu den anderen Fehlerquellen vernachlässigbar klein.

3.2.4 Ausleseoffset der CCD

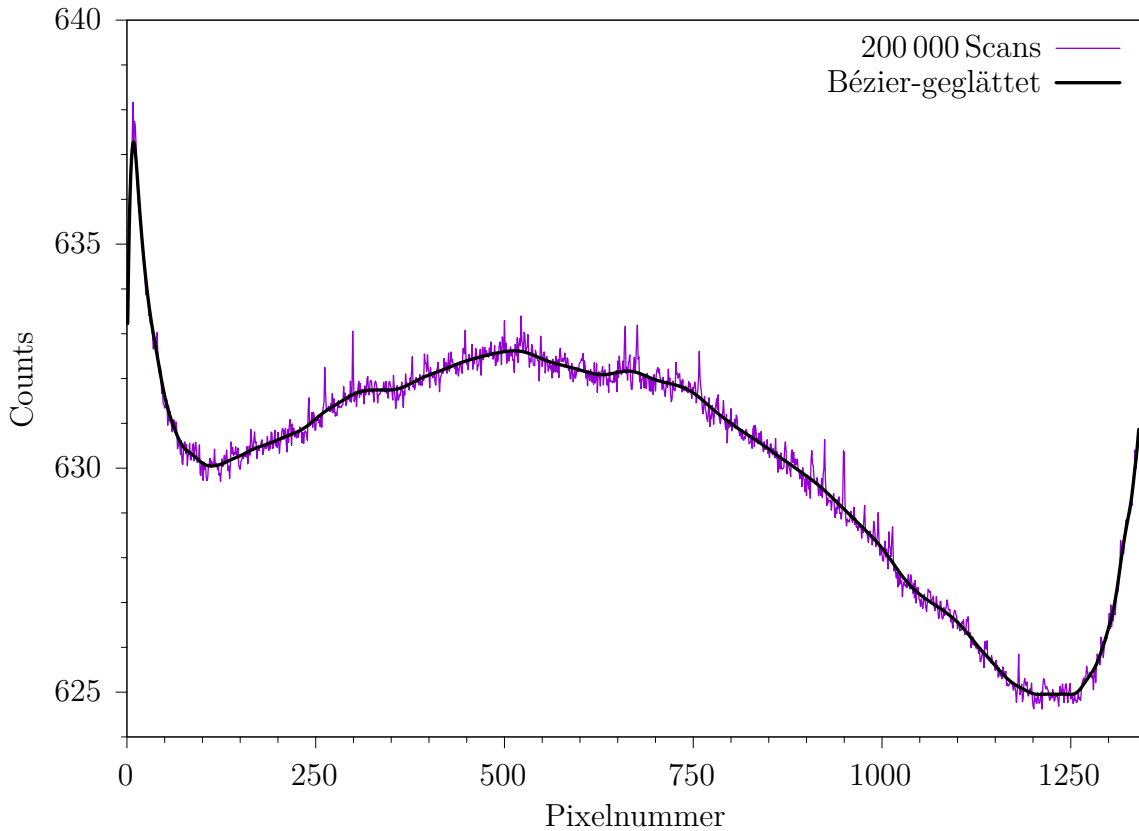


Abb. 3.2.6: Ausleseoffset der CCD, gemittelt über 200 000 Scans mit geschlossenem Shutter (Betriebstemperatur $-120\text{ }^\circ\text{C}$, gain 3, Ausleserate 100 kHz), und Bézier-geglättete Kurve, die zur Basislinienkorrektur verwendet wird. (Entnommen und bearbeitet aus Ref. [45])

Der Ausleseoffset der CCD-Kamera (PyLon400B) ist in Abb. 3.2.6 dargestellt. Die Abweichung von einer perfekt waagrechten Linie ist mit etwa $\pm 7\text{ counts}$ deutlich kleiner als das Rauschniveau üblicher Raman-Spektren (etwa $\pm 20\text{ counts}$), dennoch wird die Bézier-geglättete Kurve von allen experimentellen Spektren als erster Schritt der Basislinienkorrektur abgezogen.

Darüber hinaus wird ein konstanter Wert subtrahiert, um die Basislinie auf 0 zu schieben – dieser wird automatisiert als minimale Intensität $+2,5 \times$ Rauschniveau berechnet. Es wird angenommen, dass durch diese Korrektur kein weiterer Fehler für die Intensität erzeugt wird.

3.2.5 Ausleuchtung der CCD

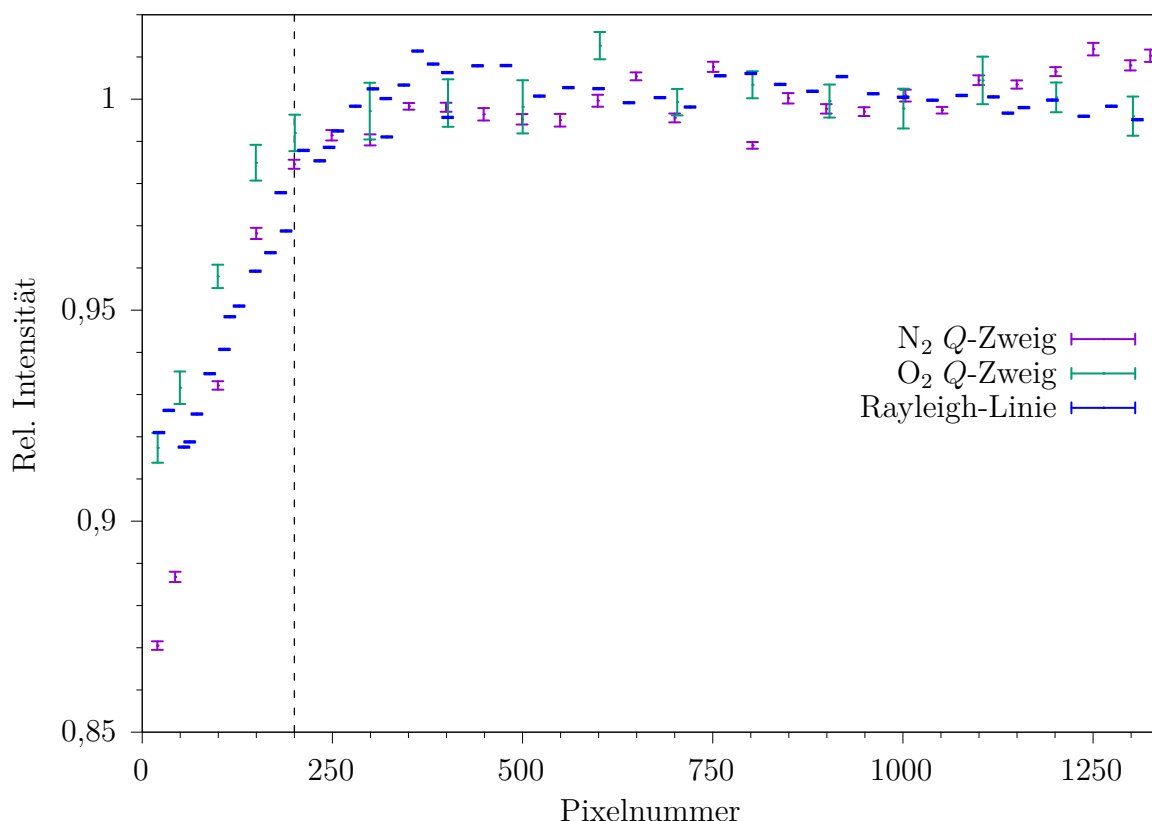


Abb. 3.2.7: Relative Intensität der Q -Zweige von N_2 und O_2 sowie der Rayleigh-Linie in Abhängigkeit von der Position des Signals auf der CCD. Jeweils so normiert, dass mittlere Intensität >200 Pixel gleich 1 ist. N_2 und O_2 aus Luftexpansion, $r_D = 1$ mm, Belichtungszeit 0,1 s, 100 Scans. Rayleigh-Linie aus Restgasmessung ohne Expansion, 0,05 s, 100 Scans. (Entnommen und bearbeitet aus Ref. [45])

Wird die zentrale Wellenlänge am Monochromator verstellt, verschiebt sich das spektrale Fenster, das von der CCD detektiert wird. Folglich kann ein Signal rechts, mittig oder links auf dem Chip landen – idealerweise sollte die Intensität dieses Signals in allen Fällen gleich sein. Tatsächlich ist das am *Curry*-Jet aber nicht der Fall. Um die Ausleuchtung des CCD-Chips zu un-

tersuchen, wurde der Q -Zweig von N_2 und O_2 aus einer Luftexpansion sowie die Rayleigh-Streuung des Restgases ohne Expansion auf unterschiedlichen Positionen des CCD-Chips gemessen, indem bei konstanten Messbedingungen die zentrale Wellenlänge des 1 m-MC variiert wurde. Kommt ein Signal auf dem ersten $1/7$ (den ersten 200 Pixeln) an, so wird seine Intensität um bis zu 15 % abgeschwächt (Abb. 3.2.7).

Die linke Chipseite (d.h. kleine Pixelnummer) entspricht im Laborsystem der innenliegenden Seite der CCD-Kamera, die partiell vom optischen Gitter verdeckt wird. Licht mit kleinerer Wellenlänge („blauverschoben“, kleinerer Stokes-Shift) wird vom zweiten Umlenkspiegel des Czerny-Turner-Monochromators zur innenliegenden Seite des Chips geleitet. Ein Teil dieses Lichts trifft auf das Gitter und kommt daher nicht mehr auf dem Chip an. Licht mit größerer Wellenlänge („rotverschoben“, größerer Stokes-Shift) hingegen wird zur außenliegenden Seite geleitet und kommt ungehindert auf dem CCD-Chip an.

Diese partielle Abschattung könnte als Konstruktionsmangel aufgefasst werden, ist aber wahrscheinlich eher darauf zurückzuführen, dass der Monochromator als Spektrograph zweckentfremdet wird: Ursprünglich darauf optimiert, eine einzige Wellenlänge durch einen Austrittsspalt zu leiten, wird jetzt stattdessen eine Fläche ausgeleuchtet.

Um die inhomogene Ausleuchtung zu berücksichtigen, werden Intensitäten von Signalen, die im unteren $1/7$ der CCD aufgenommen wurden, nicht quantitativ ausgewertet – dies entspricht etwa den untersten 100 cm^{-1} im Rayleigh-nahen Bereich. Die geringen Intensitätsschwankungen in den oberen $6/7$ eines Spektrums werden durch einen zusätzlichen relativen Intensitätsfehler von 1,5 % ausgedrückt.

An dieser Stelle bleibt ungeklärt, ob die kleinen, nicht systematischen Schwankungen >200 pixel tatsächlich auf eine inhomogene Ausleuchtung oder auf kurzzeitige Schwankungen der Laserintensität zurückzuführen sind, die bei derart kurzen Belichtungszeiten eine Störung darstellen, sich bei „normalen“ *Curry*-Jet-Messungen mit langen Belichtungszeiten aber potentiell im Mittel ausgleichen. Dies könnte in einer zukünftigen Arbeit anhand einer Expansion eines stark verdünnten Raman-Streuers, beispielsweise 1 % N_2 in He, untersucht werden.

3.2.6 Nichtlineare Wellenzahlachse

Die x -Achse von *Curry*-Jet-Spektren ist sowohl in der Wellenlängen- als auch in der Wellenzahl domäne nichtlinear, d.h. jeder Pixel (bzw. jede Pixelspalte) deckt einen unterschiedlich breiten spektralen Bereich ab. Das

3. RAMAN-INTENSITÄTEN AM *CURRY*-JET

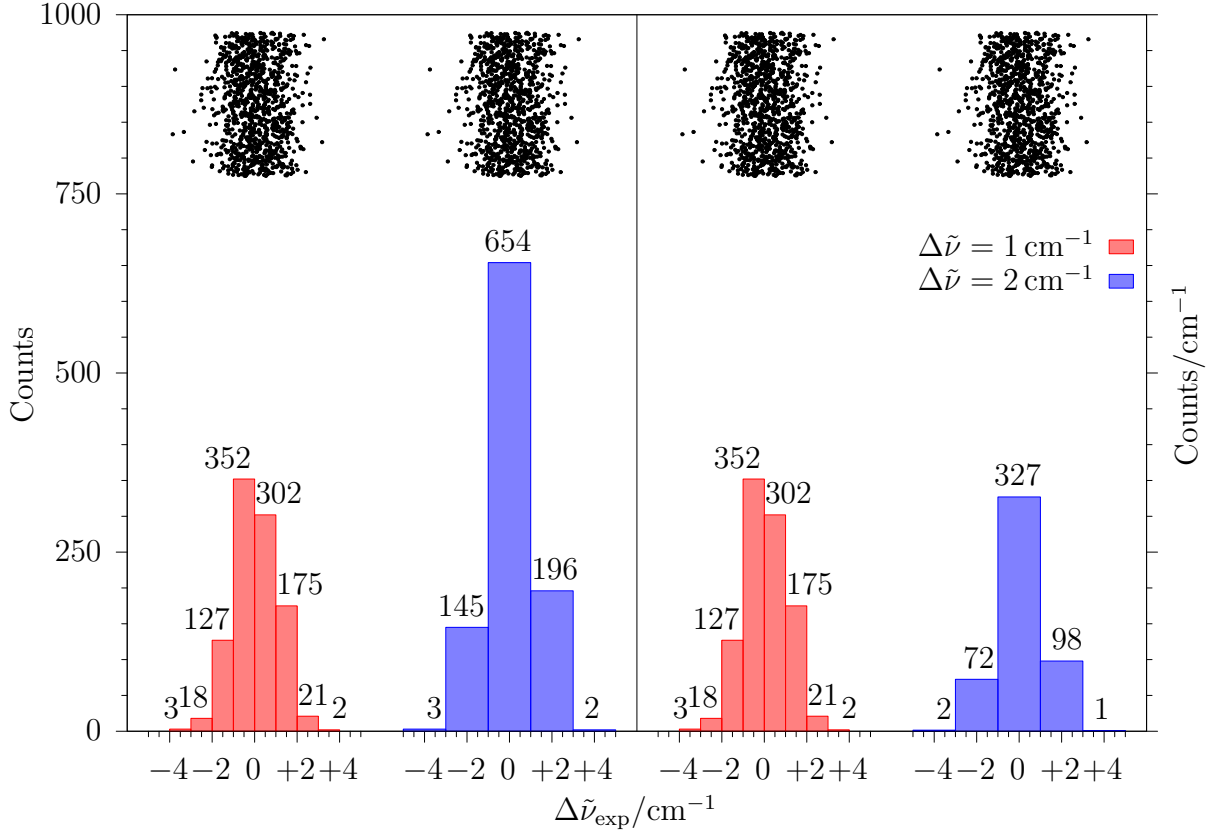


Abb. 3.2.8: Effekt der spektralen Pixelbreite auf das gemessene Spektrum: 1000 normalverteilte Photonen ($\sigma = 1 \text{ cm}^{-1}$ um $\tilde{\nu}_{\text{exp}}$) werden von CCD-Chips mit einer Breite von 1 cm^{-1} (rot) bzw. 2 cm^{-1} (blau) detektiert – ohne Korrektur erzeugt dies falsche Intensitäten (links). Rechts normiert auf die spektrale Breite.

erhaltene Spektrum entspricht einem Histogramm, welches empfindlich auf die Breite der Bins reagiert – durch die effektiv ungleiche Breite der Pixel werden folglich die Intensitäten verzerrt. Dies ist überzeichnet in Abb. 3.2.8 dargestellt: Links ist das Spektrum gezeigt, das erhalten wird, wenn der selbe Satz an 1000 normalverteilten Photonen auf CCD-Pixeln detektiert werden, die jeweils 1 cm^{-1} (rot) bzw. 2 cm^{-1} (blau) abdecken. Obwohl die Gesamtmenge an Photonen jeweils gleich ist, ist die Peakhöhe der breiten Pixel näherungsweise doppelt so hoch wie die der schmalen; das Integral über das blaue Spektrum ist genau doppelt so groß wie das über das rote. Diese Verzerrung wird korrigiert, indem (nach Basislinienkorrektur) die Pixelcounts durch die jeweilige spektrale Breite dividiert werden (Abb. 3.2.8, rechte Hälfte). Folglich haben alle Intensitäten in dieser Arbeit die Dimension

„Counts/cm⁻¹“. Der tatsächliche Effekt ist deutlich kleiner als in Abb. 3.2.8 dargestellt, innerhalb eines einzelnen Spektrums beträgt der Unterschied in der spektralen Breite zwischen dem ersten und dem letzten Pixel nur $\sim 10\%$. Mit zunehmendem spektralen Abstand der Signale (d.h. über mehrere Spektren hinweg) wird die Verzerrung größer: So beträgt der Fehler bei Vergleich einer Rayleigh-nahen Schwingung mit einer Carbonyl-Streckschwingung bereits $\sim 25\%$ und bei Vergleich mit einer OH-Streckschwingung $\sim 60\%$. Diese Intensitätsverzerrung wurde bisher am *Curry*-Jet nicht berücksichtigt und wurde zum ersten Mal in Ref. [45] eingeführt.

3.2.7 Integrationsfehler

Werden Signale integriert, um experimentelle Intensitäten zu erhalten, treten zwei statistische Fehlerquellen auf: Die Wahl der Integrationsgrenzen und das Rauschen des Spektrums. Deren Einfluss wird mithilfe des Programms `NoisySignalIntegration.jl` abgeschätzt.^[51,52] Zufälliges Rauschen wird zum Spektrum addiert, und die Wahl der Integrationsgrenzen wird zufällig in einem vom Nutzer gewählten Bereich variiert. 10 000 Zufallsproben werden mit jeweils linearer Basislinienkorrektur integriert und der Mittelwert und die Standardabweichung als Intensität und Unsicherheit verwendet. Für Signale, die nicht ausreichend voneinander separiert sind (z.B. bei Gasphasenmessungen), wird stattdessen nur ein Mal ohne Rauschsimulation und Basislinienkorrektur integriert, und das Integral einer linearen Basislinie zwischen Start- und Endpunkt wird als Unsicherheit angenommen.

3.2.8 Wellenlängenabhängige Quantenausbeute der CCD-Kamera

Die Quantenausbeute der CCD-Kamera ist wellenlängenabhängig, was unter Umständen zu erheblichen Intensitätsverzerrungen führen kann.^[53] Laut Herstellerangaben ist die Quantenausbeute der am *Curry*-Jet verwendeten CCD-Kamera (PyLon400B, Princeton Instruments) im in dieser Arbeit untersuchten Bereich von 535 bis 580 nm nahezu konstant bei $>95\%$. Es wird daher angenommen, dass hierdurch die Intensitäten nicht verzerrt werden.⁵

⁵Dies könnte mit einer geeichten Weißlichtquelle verifiziert werden.

3.3 Stoffabhängige Fehlerquellen

Überschallexpansionen werden oft genutzt, um die Bildung von schwach gebundenen Di- und Oligomeren zu untersuchen – soll jedoch die Intensität von Monomerschwingungen bestimmt werden, so stören Clusterbeiträge, wenn ihre Schwingungen mit denen des Monomers überlappen. Auch Verunreinigungen können in der selben Art und Weise Intensitäten verzerren. Sollen darüber hinaus Intensitäten aus mehreren Spektren miteinander verglichen werden, so stellt sich zusätzlich die Frage nach der Reproduzierbarkeit.

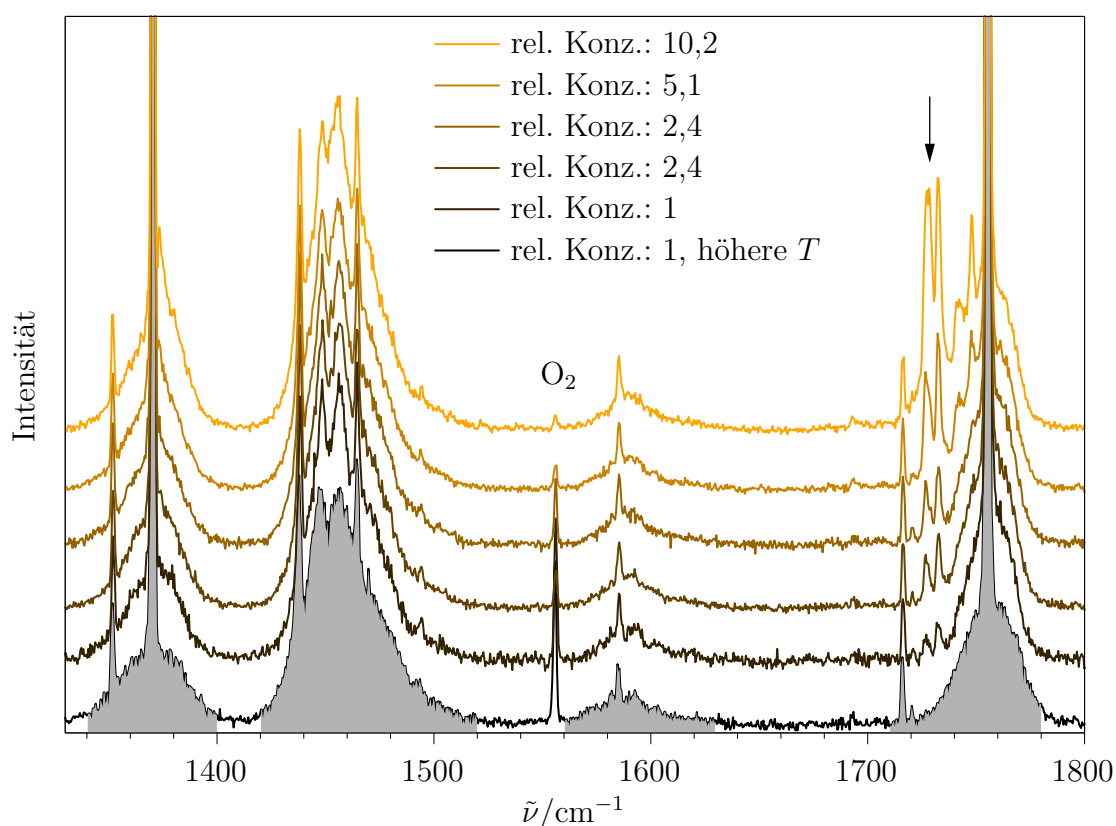


Abb. 3.3.1: Raman-Spektren von C_1OC_1 mit unterschiedlicher Konzentration und sonst identischen Expansionsbedingungen ($T_S = -30^\circ C$, $p_s = 0,7$ bar, $T_D = RT$, $r_D = 1$ mm). Unterstes Spektrum mit verringertem $r_D = 0,5$ mm und daher geringerer Kühlwirkung. Intensitätsnormiert auf Monomersignal bei 1755 cm^{-1} ; Pfeil markiert abnehmende Oligomersignale. O_2 -Signal stammt aus Luftverunreinigung. Grau schattierte Bereiche im untersten Spektrum zeigen Integrationsgrenzen an. (Entnommen und bearbeitet aus Ref. [45])

Der Einfluss dieser Fehlerquellen wurde am Beispiel des kleinsten Esters Methylmethanoat (C_1OC_1) untersucht, indem durch Variation der Konzentration und der Kühlwirkung Spektren mit unterschiedlichem Dimeranteil generiert und die relativen Intensitäten von mehreren Signalen verglichen wurden (Abb. 3.3.1). Darüber hinaus wurde die Einstellung mit einer relativen Konzentration von 2,4 mehrmals an unterschiedlichen Tagen gemessen, um die Reproduzierbarkeit zu untersuchen. (Die Spektren werden in Kapitel 4 besprochen.)

Tab. 3.3.1: Integrierte relative Intensitäten der grau markierten Signale in Abb. 3.3.1, normiert auf Summe = 100.

Bereich/cm ⁻¹	relative Konzentration					
	10,2	5,1	2,4 (I)	2,4 (II)	1	1, höhere T
1340–1400	18,5 ± 0,4	18,6 ± 0,4	18,9 ± 0,4	18,7 ± 0,5	18,7 ± 0,6	18,1 ± 0,5
1420–1520	31,8 ± 0,5	31,7 ± 0,4	31,3 ± 0,5	31,7 ± 0,6	31,4 ± 0,7	31,2 ± 0,7
1560–1630	2,3 ± 0,4	2,5 ± 0,4	2,5 ± 0,4	2,6 ± 0,4	2,8 ± 0,6	2,4 ± 0,5
1710–1780	47,4 ± 0,4	47,2 ± 0,4	47,2 ± 0,5	47,0 ± 0,5	47,0 ± 0,7	48,3 ± 0,7

Die in Abb. 3.3.1 grau schattierten Bereiche wurden für alle Spektren integriert, die Ergebnisse sind in Tab. 3.3.1 dargestellt. Der Einfluss der kleinen Dimerbeiträge, der statistische Integrationsfehler und die Reproduzierbarkeit sind vergleichbar groß, und selbst das Signal bei $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$, das teilweise mit Luft- und Wasserrestsignalen überlappt (Wasserbeugeschwingung liegt bei 1595 cm^{-1} ^[42]), wird kaum beeinflusst. Insgesamt wird der Fehler durch Dimerisierung und Reproduzierbarkeit auf 1 % des intensivsten Signals in einem Spektralbereich geschätzt; diese Unsicherheit wird als Absolutwert zu den individuellen Fehlerbalken aller Signale addiert. Auf diese Weise sollten auch geringe Verunreinigungen durch Methanol und Wasser, die im OH-Streckbereich detektierbar sind, aber kaum Einfluss im Bereich $<1800\text{ cm}^{-1}$ zeigen, abgedeckt werden.

Für die Untersuchung von Estern sollte diese simple Beschreibung ausreichend sein, weil angenommen werden kann, dass Gerüstschwingungen linearer Alkylester von einer Dimerisierung kaum beeinflusst werden. Dies ist jedoch nicht zwingend auf sämtliche am *Curry-Jet* messbaren Systeme übertragbar: Beispielsweise werden OH-Streckschwingungen bei Bildung von intermolekularen H-Brücken um den Faktor 3–5 intensiver.^[39] Daher sollten zukünftige Untersuchungen zu Raman-Intensitäten am *Curry-Jet* auch stets eine Abschätzung des Clustereinflusses beinhalten.

3.4 Zusammenfassung

Zusammengefasst setzt sich der Fehlerbalken von experimentellen Raman-Intensitäten am *Curry*-Jet auf folgende Weise zusammen:

1. Signale <200 pixel werden nicht quantitativ ausgewertet.
2. Signale >200 pixel werden integriert, der statistische Integrationsfehler wird entsprechend der gewählten Normierung fortgepflanzt.
3. 1,5 % der jeweiligen Intensität wird zum Fehlerbalken für die uneinheitliche CCD-Ausleuchtung addiert.
4. 1,5 % der jeweiligen Intensität wird zum Fehlerbalken für die Ungenauigkeit der Polarisationsempfindlichkeit des Setups addiert.
5. Die jeweilige Intensität multipliziert mit $0,5 \times (I_T(\tilde{\nu}_{k,\text{exp}}, 180 \text{ K}) - I_T(\tilde{\nu}_{k,\text{exp}}, 20 \text{ K}))$ (unter Verwendung der experimentellen Wellenzahl) wird zum Fehlerbalken addiert, um die Ungenauigkeit der Vibrations-temperatur zu berücksichtigen.
6. 1 % des intensivsten Signals wird homogen zu allen Fehlerbalken addiert, um den Dimerisierungseffekt und die Reproduzierbarkeit von Esterspektren einzubeziehen.
7. **Nur bei 0° Laserpolarisation:** 6 % der jeweiligen Intensität wird zum Fehlerbalken für die Unsicherheit der Raumwinkelintegration addiert.

Das Skript `raman_intense.sh` zur Umrechnung des Outputs von Turbomole, ORCA oder Gaussian in mit dem *Curry*-Jet vergleichbare Intensitäten ist in Abschnitt 9.4.2 auf Seite 184 angehängt.

3.5 Beispiele

Tab. 3.5.1: Berechnung des experimentellen Fehlerbalkens am Beispiel von C_1OC_1 aus Abb. 4.2.1. I_{int} und Δ_{int} integrierte Intensität und statistischer Fehler auf arbiträrer Skala. I_{norm} normierte Intensität, sodass Intensität der fett hervorgehobenen Normalmoden in Summe 100 ist. Δ_{norm} entsprechend Gauß-fortgepflanzter Fehler. $\tilde{\nu}_T$ die Wellenzahl in cm^{-1} , die zur Berechnung des relativen Temperaturfehlers δ_T verwendet wurde. Δ_T absoluter Temperaturfehler. Δ_{MC} Fehler durch Polarisationsempfindlichkeit. Δ_{CCD} Fehler durch CCD-Ausleuchtung. Δ_{Dim} Fehler durch Dimerbildung und Reproduzierbarkeit. ΔI der endgültige Gesamtfehler.

Mode	I_{int}	Δ_{int}	I_{norm}	Δ_{norm}	$\tilde{\nu}_T$	δ_T	Δ_T	Δ_{MC}	Δ_{CCD}	Δ_{Dim}	ΔI
ν_{18}	4,05	0,19	1,91	0,09	132	0,27	0,51	0,03	0,03	0,47	1,13
$2\nu_{18}$	4,10	0,19	1,93	0,09	132	0,27	0,52	0,03	0,03	0,47	1,14
$\nu_{17/16}$	58,00	0,47	27,34	0,29	312	0,05	1,23	0,41	0,41	0,47	2,81
$2\nu_{16}$	0,41	0,07	0,19	0,04	332	0,04	0,01	0,00	0,00	0,47	0,52
ν_{15}	10,89	0,40	5,14	0,19	769	0,00	0,01	0,08	0,08	0,47	0,82
ν_{14}	100,06	0,55	47,16	0,33	928	0,00	0,01	0,71	0,71	0,47	2,23
ν_{13}	6,17	0,49	2,91	0,23	1024	0,00	0,00	0,04	0,04	0,47	0,79
$\nu_{12/11}$	9,18	0,69	4,33	0,33	1167	0,00	0,00	0,06	0,06	0,47	0,93
ν_{10}	6,30	0,38	2,97	0,18	1210	0,00	0,00	0,04	0,04	0,47	0,74
ν_9	21,65	0,50	10,21	0,22	1370	0,00	0,00	0,15	0,15	0,47	1,00
$\nu_{8/7/6}$	36,31	1,11	17,12	0,44	1452	0,00	0,00	0,26	0,26	0,47	1,43
ν_5	54,12	0,54	25,51	0,25	1755	0,00	0,00	0,38	0,38	0,47	1,49
—	2,86	0,45	1,35	0,21	1585	0,00	0,00	0,02	0,02	0,47	0,73

3. RAMAN-INTENSITÄTEN AM *CURRY*-JET

Tab. 3.5.2: Effekt der Korrekturterme auf berechnete Intensitäten am Beispiel von C_1OC_1 auf *MARIJ*-B3LYP-D3(BJ,abc)/def2-QZVPP-Niveau. a_k und γ_k (in atomaren Einheiten, nicht quadriert) aus Turbomole-Output übernommen. I_{roh} ist die unkorrigierte Intensität bei 0 K und einer Anregungswellenlänge von 532,27 nm. C sind die individuellen Korrekturfaktoren wenn nur der Beobachtungsraumwinkel (θ, ϕ); oder die Polarisationsabhängigkeit der Sensitivität des Monochromators (MC); oder die Vibrationstemperatur (T_{vib}) einbezogen werden. Die vollständig korrigierte Intensität I_{voll} ist zum Vergleich ebenfalls angegeben. Es muss darauf hingewiesen werden, dass die Korrekturfaktoren nicht streng multiplikativ sind, weil sowohl $C_{\theta, \phi}$ als auch C_{MC} das Verhältnis von a_k^2 zu γ_k^2 beeinflussen. Auch ist der absolute Wert von I_{voll} bedeutungslos, weil nur relative Raman-Intensitäten am *Curry*-Jet zugänglich sind.

Mode	$\tilde{\nu}/$ cm^{-1}	$a_k/$ a.u.	$\gamma_k/$ a.u.	$I_{roh}/$ $10^{-35} m^2/sr$	$C_{\theta, \phi}$	C_{MC}	$C_{T_{vib}}$	$I_{voll}/$ $10^{-35} m^2$
ν_{18}	133	0	0,014	1,014	1,033	0,857	1,263	1,051
ν_{17}	301	0,011	0,025	3,176	1,016	0,933	1,049	3,044
ν_{16}	344	0	0,048	4,603	1,033	0,854	1,034	4,085
ν_{15}	777	0,002	0,044	1,654	1,032	0,847	1,001	1,444
ν_{14}	928	0,034	0,069	8,221	1,013	0,937	1,000	7,794
ν_{13}	1042	0	0,036	0,766	1,033	0,834	1,000	0,659
ν_{12}	1176	0	0,036	0,660	1,033	0,828	1	0,564
ν_{11}	1180	-0,005	0,042	0,979	1,030	0,842	1	0,848
ν_{10}	1229	0,013	0,019	0,680	1,009	0,956	1	0,655
ν_9	1399	-0,018	0,057	2,252	1,020	0,892	1	2,044
ν_8	1470	-0,005	0,032	0,441	1,029	0,842	1	0,381
ν_7	1487	0	0,082	2,558	1,033	0,818	1	2,159
ν_6	1499	-0,006	0,063	1,583	1,031	0,827	1	1,347
ν_5	1790	-0,032	0,065	3,293	1,013	0,928	1	3,090
ν_4	3033	0,097	0,289	20,446	1,019	0,877	1	18,222
ν_3	3052	0,163	0,049	24,343	1,001	0,997	1	24,29
ν_2	3123	0	0,212	6,087	1,033	0,782	1	4,910
ν_1	3158	0,031	0,244	8,704	1,030	0,801	1	7,161

Vergleich von berechneten und experimentellen Intensitäten

Der Inhalt dieses Kapitels wurde bereits teilweise in Ref. [45] veröffentlicht, wobei inhaltliche Überschneidungen ohne explizite Zitation möglich sind. Sämtliche Abb. hier sind aus dieser Ref. entnommen und bearbeitet.

4.1 Optimieren der exp. Parameter

In diesem Kapitel wird untersucht, wie gut quantenchemisch berechnete Streuquerschnitte experimentelle Raman-Intensitäten am *Curry-Jet* wiedergeben. Für diesen Zweck wird der kleinste Ester Methylmethanoat (im Folgenden C_1OC_1) untersucht, weil er chemisch besonders ähnlich zu den Zielmolekülen ist und effektiv in einer einzigen Konformation vorliegt.^[54]

Quantenchemische Rechnungen werden üblicherweise für isolierte Moleküle in der Gasphase durchgeführt, weshalb es naheliegend ist, Resultate aus solchen Rechnungen mit Gasphasenspektren zu vergleichen. Das Gasphasenspektrum von C_1OC_1 , das durch Füllen der Vakuumkammer mit 0,5 bar der Gasmischung erzeugt wurde, ist in Abb. 4.1.1 dargestellt. Obwohl das S/R ungefähr zwei Größenordnungen besser als in einem Vergleichsspektrum aus der Literatur ist,^[54] so ist es dennoch schwierig, relative Signalintensitäten durch Integration zu erhalten, weil die durch thermisch angeregte Rotation verbreiterten Flanken benachbarter Schwingungen überlappen, wie im rechten Teilbild dargestellt. Im gesamten dargestellten Bereich sinkt die Basislinie nur bei $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ auf 0.

Eine Integration ist daher mit äußerst großen Unsicherheiten verbunden, selbst wenn mehrere Normalmoden zusammengefasst werden (Tab. 4.1.1).

4. VERGLEICH VON BERECHNETEN UND EXPERIMENTELLEN INTENSITÄTEN

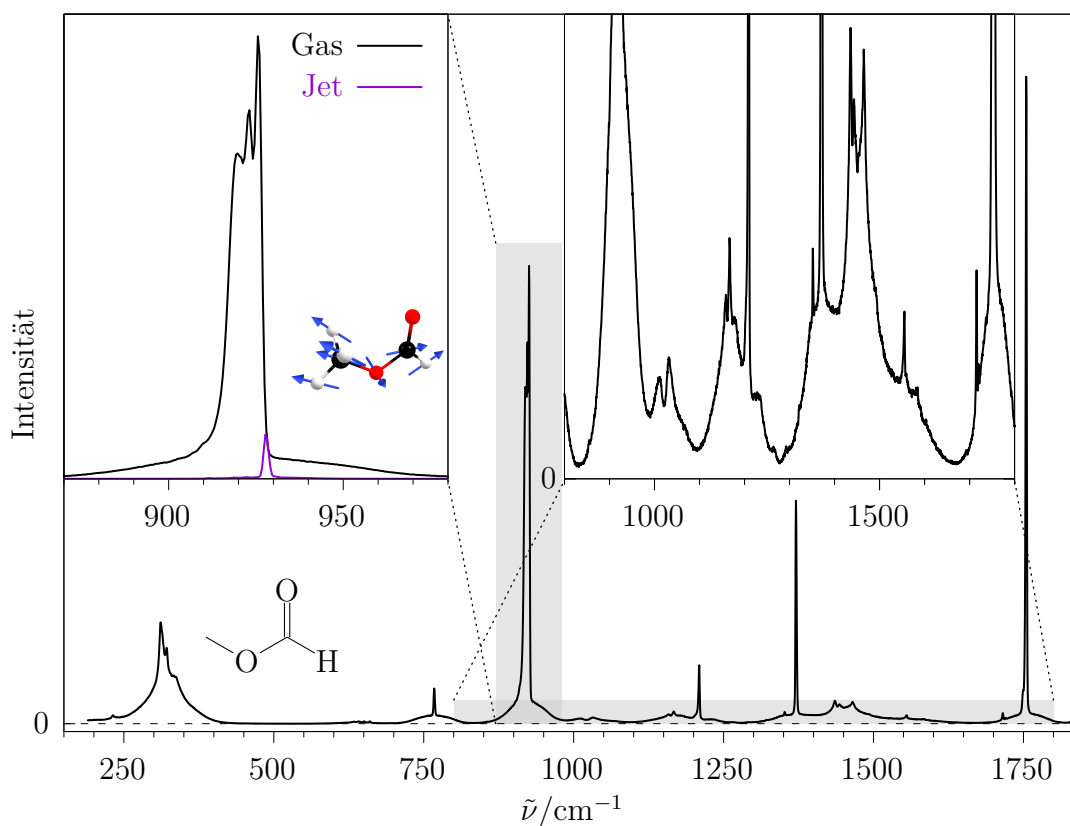


Abb. 4.1.1: Raman-Gasphasenspektrum von C_1OC_1 , zusammengesetzt aus fünf überlappenden Einzelspektren. Linkes Teilbild: Vergrößerter Ausschnitt von ν_{14} (s.u.) im Vergleich zu einem Jetspektrum, dessen Intensität so normiert wurde, dass es das Gasphasenspektrum nicht übersteigt. Molekülbild zeigt die unskalierten Auslenkungsvektoren. Rechtes Teilbild: Vergrößerter Ausschnitt der Basislinie, die wegen thermisch angeregter Rotation nicht auf 0 sinkt.

Die zwei intensivsten, separiertesten Signale werden auf bis zu 10 % genau bestimmt, andere Signale hingegen sind deutlich unsicherer und wären für eine quantitative Auswertung nicht geeignet.

Darüber hinaus werden quantenchemische Rechnungen üblicherweise für 0 K durchgeführt, wo nur der Rovibrationsgrundzustand populiert ist. Das Gasphasenspektrum wurde hingegen bei Raumtemperatur aufgenommen, wo C_1OC_1 nur ungefähr zu 0,01 % im Rotations- und zu 30 % im Vibrationsgrundzustand vorliegt. Der Einfluss der Temperatur ist besonders deutlich im linken Teilbild von Abb. 4.1.1 zu erkennen, wo das Gasphasen- und Jetexpansionsspektrum der intensivsten Mode gegenübergestellt sind. Die Intensität ist dabei so skaliert, dass das Jetspektrum das Gasphasenspek-

Tab. 4.1.1: Integrierte Intensitäten I (normiert auf ν_{14}) von C_1OC_1 aus dem Gasphasenspektrum in Abb. 4.1.1, jeweils integriert im Bereich $\tilde{\nu}_{\min/\max}$. Relative Fehler δI als Integral einer linearen Basislinie im jeweiligen Bereich abgeschätzt.

Mode	$\tilde{\nu}_{\min}$	$\tilde{\nu}_{\max}$	I	$\delta I/\%$
$2\nu_{18}$	225	240	2	85
$\nu_{17/16}$	200	460	85	13
$2\nu_{16}$	570	680	2	35
ν_{15}	700	830	12	14
ν_{14}	830	990	100	8
ν_{13}	990	1095	7	69
$\nu_{12/11}$	1095	1195	10	66
ν_{10}	1195	1280	8	65
ν_9	1280	1400	23	46
$\nu_{8/7/6}$	1400	1670	37	65
ν_5	1670	1820	45	8

trum nicht schneidet und damit fast zwei Größenordnungen schwächer ist. Auf diese Weise wird zumindest qualitativ der Anteil der heißen Beiträge (Übergänge aus angeregten Zuständen) zur Gasphasenintensität verbildlicht. Selbst die Wellenzahl des Maximums ist im Gasphasenspektrum deutlich gegenüber dem Jetspektrum verschoben: Sind in der Gasphase drei Peaks bei 919, 923 und 926 cm^{-1} zu beobachten, so liegt im Jet nur ein Peak bei 928 cm^{-1} vor.

Daher ist der Vergleich von quantenchemischen Vorhersagen und experimentellen Referenzwerten für Jetdaten deutlich lohnender. Besonderes Augenmerk muss dabei auf den Trend zur Clusterbildung gerichtet werden: Durch die Kühlwirkung der Überschallexpansion werden nicht nur die internen Freiheitsgrade abgekühlt, sondern es werden auch schwach gebundene Di- und Oligomere stabilisiert, die bei Raumtemperatur aufgrund der thermisch verfügbaren Energie und dem entropischen Nachteil als nicht (signifikant) vorhanden angesehen werden können. Für die Untersuchung von Monomeren sind Di- und Oligomere folglich Störquellen, die möglichst gering gehalten werden müssen.

Grundsätzlich bilden sich desto mehr Cluster, je höher die Kühlwirkung und je größer die Substanzkonzentration ist. Dies ist anhand einer Konzentrationsreihe in Abb. 4.1.2 veranschaulicht: Bei der höchsten eingesetzten Konzentration ($\sim 3\%$ in He) treten anstelle einer einzelnen Carbonyl-Streckschwingung $\nu(\text{C}=\text{O})$ des Monomers bei 1755 cm^{-1} zahlreiche weitere

4. VERGLEICH VON BERECHNETEN UND EXPERIMENTELLEN INTENSITÄTEN

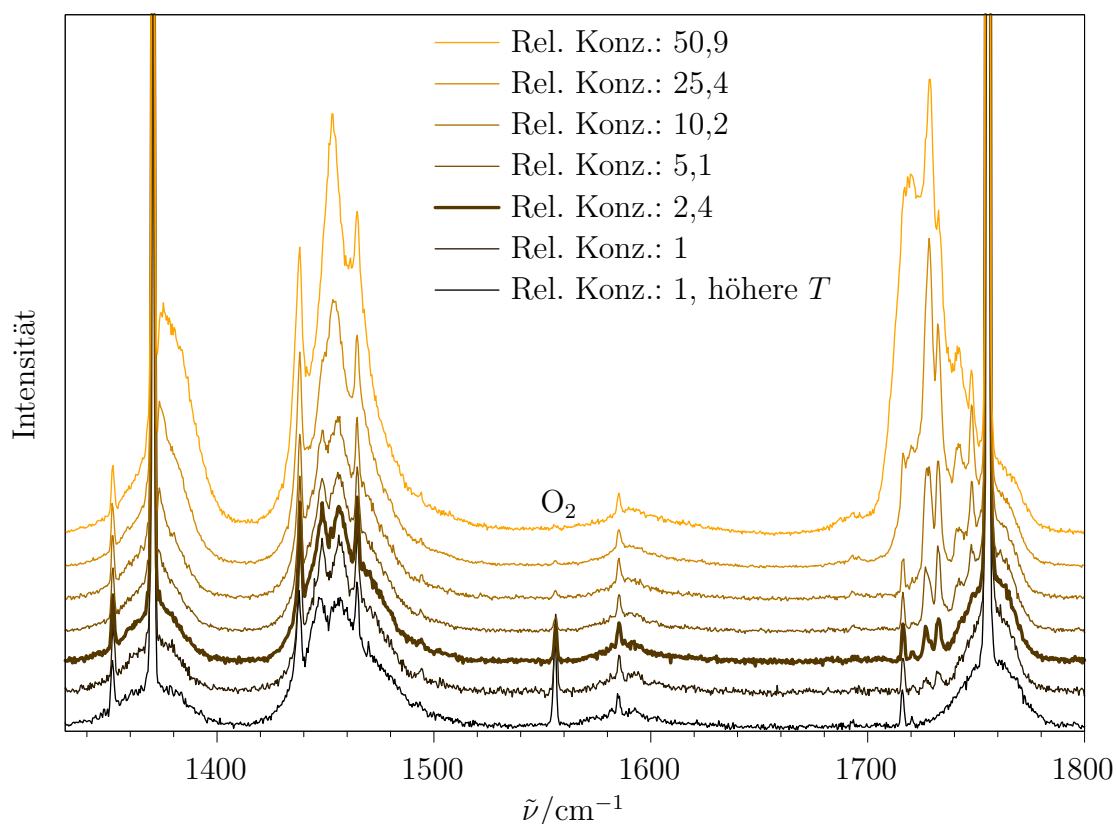


Abb. 4.1.2: Raman-Jetspektren von C_1OC_1 in He unter sehr unterschiedlichen Esterkonzentrationen aber gleichen Expansionsbedingungen, intensitätsnormiert auf Monomersignal bei 1755 cm^{-1} . $T_S = -30^\circ\text{C}$, $p_s = 0,7\text{ bar}$, $T_D = RT$, $r_D = 0,5\text{ mm}$ (unterstes Spektrum) bzw. 1 mm (Rest). O_2 -Signal stammt aus Luftresten. Die relative Konzentration von 2,4 (fett hervorgehoben) wird für die weitere Auswertung verwendet.

tiefverschobene Signale auf, die auf Cluster zurückzuführen sind und das Spektrum sogar dominieren. Bei Verdünnung durch Beimischung von reinem He verlieren diese Signale an Intensität, aber selbst die stärkste Verdünnung um etwa Faktor 50 reicht nicht aus, um die Dimerbildung vollständig zu unterdrücken: Zwei schwache Signale bei 1727 und 1732 cm^{-1} bleiben. Durch ein Verringern des Düsenabstandes wird eine höhere Temperatur (bzw. geringere Kühlwirkung) erreicht, wodurch diese Dimersignale vollständig verschwinden. Gleichzeitig werden aber die Signalprofile des Monomers breiter, weil die Rotation ebenfalls schlechter gekühlt wird. Das Signal bei 1716 cm^{-1} skaliert wie $\nu(\text{C}=\text{O})$ des Monomers und wird daher einem Kombinationston

zugeordnet, der wahrscheinlich Intensität von der intensiven Normalmode stiehlt.

Die Signale $<1500\text{ cm}^{-1}$ verändern sich bei Clusterbildung nur wenig, ebenso die im C–H-Streck- und im niederfrequenten Bereich (Abb. 4.1.3). Damit ist die Carbonyl-Streckschwingung der beste Marker, um die Dimerisierung von linearen Alkylestern zu verfolgen. Dabei reagiert nur die Wellenzahl von $\nu(\text{C}=\text{O})$ empfindlich auf die Dimerisierung, nicht aber ihre Intensität: Bis zu einer relativen Konzentration von 10,2 ist das Verhältnis von (integrierter) Gesamtintensität des $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bereichs zur Konzentration annähernd konstant, was so interpretiert wird, dass $\nu(\text{C}=\text{O})$ im Dimer ähnlich Ramanintensiv wie im Monomer ist. Es wird davon ausgegangen, dass auch die anderen Schwingungen nicht wesentlich von einer Dimerisierung beeinflusst werden, weshalb kleine Dimerbeiträge keinen stark verzerrenden Einfluss auf Signalintensitäten haben sollten.

Testweises Beimischen von bis zu 20 % Argon, in der Absicht, die Rotationsstruktur weiter zu verkleinern, erwies sich als kontraproduktiv, weil die Rotation nicht weiter abgekühlt, dafür aber die Dimerisierung verstärkt wurde – dies hätte durch eine höhere Verdünnung und damit schlechteres S/R kompensiert werden müssen.

4. VERGLEICH VON BERECHNETEN UND EXPERIMENTELLEN INTENSITÄTEN

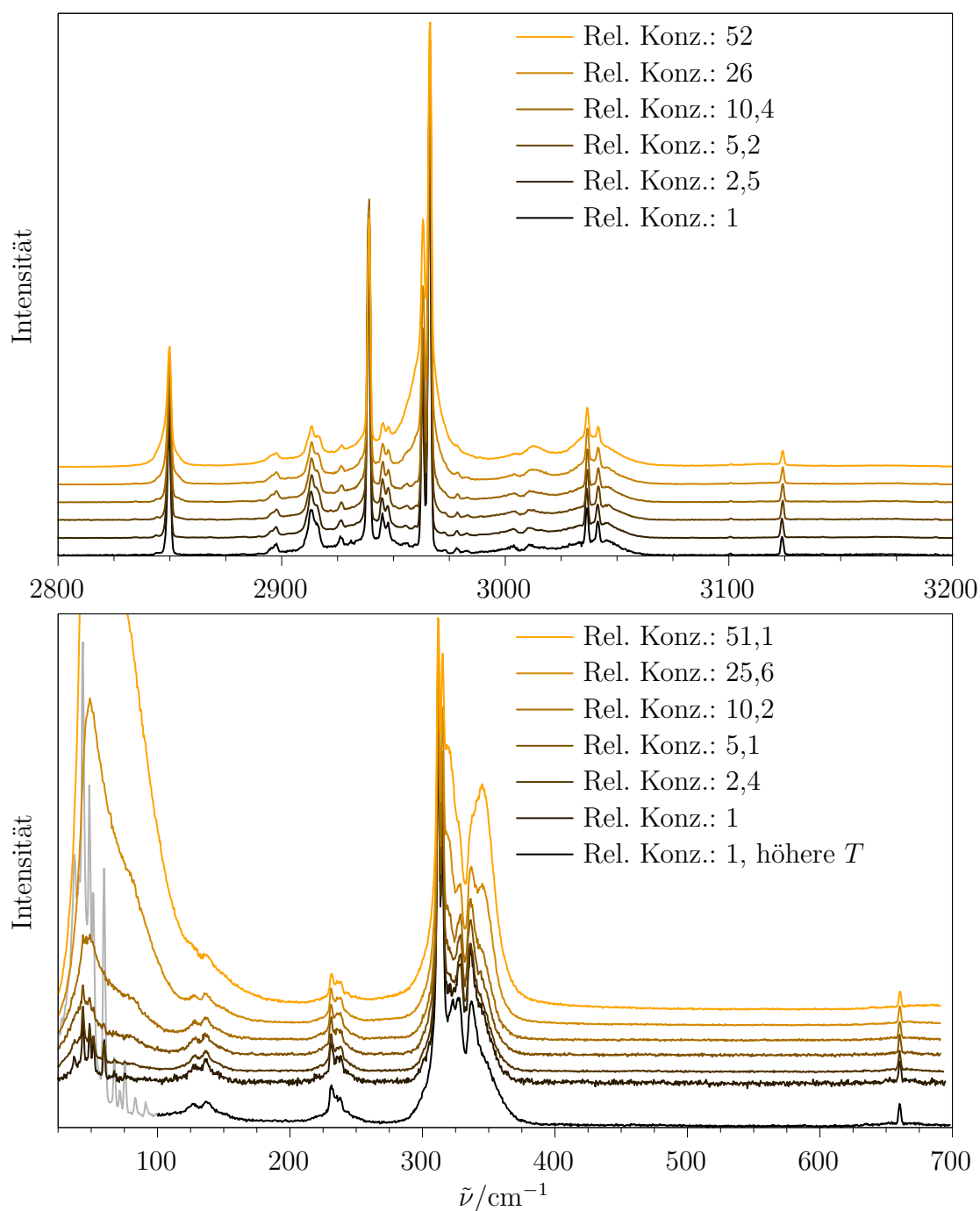


Abb. 4.1.3: C_1OC_1 bei identischen Bedingungen wie in Abb. 4.1.2 im C-H-Streck- bzw. niederfrequenten Bereich. Relative Konzentrationen sind miteinander vergleichbar. Intensitätsnormiert auf 2966 cm^{-1} bzw. 312 cm^{-1} . Unüblich starke Rotationssignale $<100\text{ cm}^{-1}$ durch Luftrestmengen für bessere Lesbarkeit ausgegraut dargestellt.

4.2 Vergleich von Theorie mit Jet

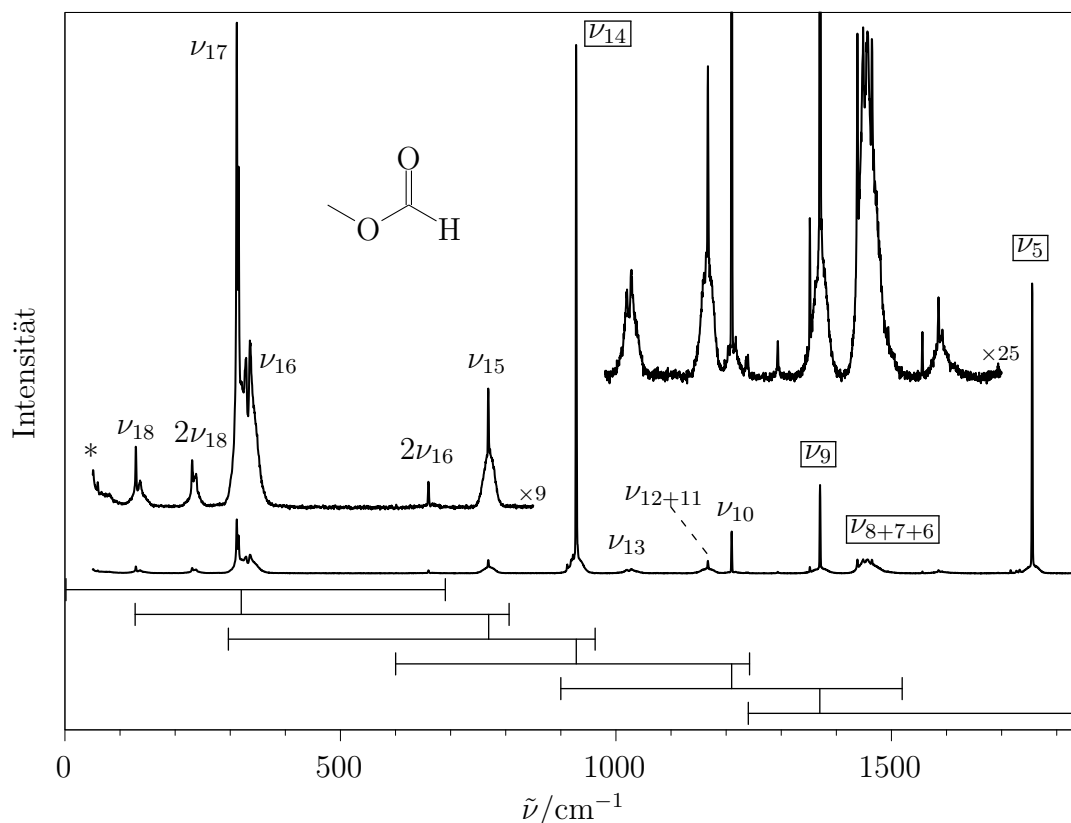


Abb. 4.2.1: Jetspektrum von C_1OC_1 , konstruiert aus 6 überlappenden Segmenten (horizontale Linien, Intensität jeweils am mit senkrechtem Strich markierten Signal angepasst). * markiert Luftrestmengen; $<50\text{ cm}^{-1}$ sind Signale vom Kantenfilter verzerrt. Moden sind ungeachtet der Symmetrie absteigend nummeriert. Bedingungen siehe Abb. 4.1.2, rel. Konz. 2,4.

Für die quantitative Auswertung von Signalintensitäten muss ein Kompromiss zwischen gutem S/R, schmalem Rotationsprofil und geringem Dimeranteil getroffen werden. Es wird davon ausgegangen, dass Einstellungen, die ein akzeptables Spektrum im $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bereich erzeugen, auch für die anderen Spektralbereiche geeignet sein sollten.

Auf dieser Grundlage wird einen kleinen Dimerbeitrag in Kauf nehmend das Spektrum mit einer relativen Konzentration von 2,4 (fett hervorgehoben in Abb. 4.1.2) für die weitere Auswertung verwendet. Das vollständige Raman-Jetspektrum $<1800\text{ cm}^{-1}$ ist in Abb. 4.2.1 dargestellt – die deutlich bessere Separation der Signale im Vergleich zur Gasphase ist direkt erkennbar. Da der CCD-Chip nur einen Bereich von bis zu 700 cm^{-1} abdecken kann und

Intensitäten im untersten $1/7$ nicht verwertbar sind (siehe Kapitel 3), wurden sechs überlappende Spektren miteinander verknüpft. Aus dem selben Grund kann der C–H-Streck-Bereich nicht mit einbezogen werden, wo aufgrund von zahlreichen anharmonischen Kopplungen und Resonanzphänomenen ohnehin Intensitäten kaum sinnvoll auf Grundlage von harmonischen Rechnungen ausgewertet werden können. Auch für die qualitative Unterscheidung von Konformeren ist der C–H-Streck-Bereich nur bedingt nützlich,^[55] weshalb er im Folgenden nicht mehr berücksichtigt wird.

Nun soll das optimale Rechenniveau zur Beschreibung von Ester-Raman-Spektren ausgewählt werden. Dies geschieht auf Grundlage von drei Kriterien: 1) Die harmonischen Wellenzahlen sollen möglichst nah an den (anharmonischen) experimentellen Wellenzahlen sein oder zumindest systematische Abweichungen aufweisen; 2) Die (doppelharmonischen) Intensitäten sollen möglichst gut mit den (anharmonischen) experimentellen Intensitäten übereinstimmen; 3) Die Methode muss günstig, d.h. auch für die längsten zu untersuchenden Ester anwendbar sein. Das letzte Kriterium schließt *ab initio*-Methoden für Raman-Intensitäten aus.

Stattdessen werden die zwei weit verbreiteten DFT-Funktionale B3LYP und PBE0 mit Basissätzen von Quadrupel- ζ -Qualität ohne und mit diffusen Funktionen def2-QZVPP, def2-QZVPPD und aug-cc-pVQZ verglichen. In jedem Fall wurde Grimmes Dispersionskorrektur mit Dreikörpertermen D3(BJ,abc)^[56,57] verwendet. In einer vorherigen Arbeit wurde gezeigt, dass die Dreikörperterme die Beschreibung von Faltungspräferenzen signifikant verbessern.^[29] Zur Beschleunigung der Rechnungen wurde *multipole-accelerated resolution of identity* für Coulomb- und Austauschintegrale MARI-*JK*^[58] verwendet.¹ Die Rechnungen wurden mit Hauptisotopmassen, Integrationsgitter m5, SCF-Konvergenz $1 \cdot 10^{-9} E_h$, Strukturkonvergenz $1 \cdot 10^{-6} E_h$ durchgeführt.

Für bessere Lesbarkeit wird im Folgenden nur das Funktional und der Basissatz genannt. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass in Ref. [45] die RI-Näherung nur für *J*-Integrale (MARI-*J*) eingesetzt wurde, weil in Turbomole < 7.5 RI-*JK*-Rechnungen schlechter parallelisiert als RI-*J*-Rechnungen und damit effektiv langsamer waren. Daher können die im Folgenden dargestellten Zahlen geringfügig von denen in Ref. [45] abweichen, qualitativ ändern sich die Schlussfolgerungen aber nicht.

¹Im Turbomole-Manual wird die multipole-accelerated Version von RI ab 1000 Basisfunktionen empfohlen, was erst für die längeren Ester zutrifft. Zum Zwecke der Konsistenz wird MARI aber für alle Rechnungen eingesetzt.

Tab. 4.2.1: Experimentelle und theoretische Normalmodenwellenzahlen von C_1OC_1 . B=B3LYP, P=PBE0, d=def2-QZVPP, dD=def2-QZVPPD, a=aug-cc-pVQZ. Mittelwert der Wellenzahlen der Rotationsmaxima bei Moden ohne scharfen Q-Zweig. ^a Asymmetrischer Doppelpeak.

Mode	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	B/d	B/dD	B/a	P/d	P/a
ν_{18}	132 ± 4	134	133	132	131	131
ν_{17}	312; 315 ^a	301	301	301	304	303
ν_{16}	332 ± 4	344	344	344	351	351
ν_{15}	769	777	777	777	786	786
ν_{14}	928	928	927	928	969	969
ν_{13}	1024 ± 4	1042	1041	1042	1051	1050
ν_{12}	1167	1176	1176	1176	1178	1178
ν_{11}	1167	1180	1179	1179	1193	1193
ν_{10}	1210	1229	1229	1229	1255	1255
ν_9	1370	1399	1398	1399	1398	1398
ν_8	1438	1470	1470	1470	1467	1466
ν_7	1452 ± 4	1487	1487	1487	1480	1480
ν_6	1465	1499	1498	1498	1493	1492
ν_5	1755	1790	1788	1789	1829	1827

In Tab. 4.2.1 sind die experimentellen und berechneten Wellenzahlen von C_1OC_1 gegenübergestellt. (Harmonisches) B3LYP stimmt mit dem (anharmonischen) Experiment besser überein als PBE0; zwischen den Basissätzen besteht hingegen kein signifikanter Unterschied.

Beim Vergleich von relativen Intensitäten kann die Normierung willkürlich gewählt werden. Hier wird die Summe der Intensitäten für alle Normalmoden $>500 \text{ cm}^{-1}$, die mindestens 10 % zur Gesamtintensität beitragen, auf 100 gesetzt. Auf diese Weise wird berücksichtigt, dass intensive Schwingungen üblicherweise besser als schwache vorhergesagt werden, und gleichzeitig werden sehr niederfrequente Schwingungen, die wegen der unsicheren Vibrationstemperatur verzerrt sein können, ausgeschlossen.

Integrierte experimentelle (aus Abb. 4.2.1) und berechnete Intensitäten sind in Tab. 4.2.2 gegenübergestellt. Die Charakterisierung der experimentellen Fehlerbalken sowie die auf die berechneten Streuquerschnitte angewandten Korrekturen wurden in Kapitel 3 behandelt. Qualitativ wird der allgemeine Intensitätstrend auf allen Niveaus korrekt vorhergesagt, jedoch wird die Intensitätsreihenfolge von $\nu_{8/7/6}$ und ν_5 mit nicht-diffusen Basissätzen falsch vorhergesagt. Um zu berücksichtigen, dass hier harmonisch berechnete mit anharmonischen experimentellen Intensitäten verglichen werden, wird eine

4. VERGLEICH VON BERECHNETEN UND EXPERIMENTELLEN INTENSITÄTEN

Tab. 4.2.2: Experimentelle Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ und relative Intensitäten I_e (normiert auf $\nu_5 + \nu_6 + \nu_7 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{14} = 100$) der C_1OC_1 -Moden $\nu_n(\Gamma)$ im Vergleich zu auf unterschiedlichen Niveaus berechneten Intensitäten: B = B3LYP, P = PBE0, d = def2-QZVPP, dD = def2-QZVPPD, a = aug-cc-pVQZ; fett, wenn (harmonischer) Wert um >20% außerhalb des (anharmonischen) experimentellen Fehlerbalkens liegt. Bei Moden ohne scharfen Q-Zweig Mittelwert der Wellenzahlen der Rotationsmaxima. Modenbeschreibung: ν Streck-, δ Beuge-, τ Torsions-, ω Wippschwingung; ip/op in plane/out of plane, (a)s (a)symmetrisch.

Mode	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	I_e	B/d	B/dD	B/a	P/d	P/a	Γ	Beschreibung	
ν_{18}	132 ± 4	$1,9 \pm 1,2$	6,6	4,5	4,5	7,2	4,9	a''	$\tau(\text{CH}_3)$	
$2\nu_{18}$	234 ± 4	$1,9 \pm 1,2$						a'		
ν_{17}	312; 315	$27,3 \pm 2,9$	43,6	42,1	42,4	44,5	43,5	a'	$\delta(\text{C-O-C})$	
ν_{16}	332 ± 4							a''		$\tau(\text{C-O-C=O})$
$2\nu_{16}$	660	$0,2 \pm 0,6$						a'		
ν_{15}	769	$5,1 \pm 0,9$	8,6	6,3	6,3	8,4	6,3	a'	$\delta(\text{O-C-O}) - \delta(\text{C-O-C})$	
ν_{14}	928	$47,2 \pm 2,3$	46,3	47,8	47,8	43,1	44,8	a'	$\nu(\text{C-O}) + \nu(\text{O-C})$	
ν_{13}	1024 ± 4	$2,9 \pm 0,8$	4,0	3,9	3,9	4,1	4,1	a''	$\delta_{\text{op}}(\text{C-H})$	
ν_{12}	1167	$4,3 \pm 1,0$	8,4	6,4	6,4	7,1	4,8	a''	$\omega_{\text{op}}(\text{CH}_3)$	
ν_{11}	1167							a'		$\nu(\text{C-O}) - \nu(\text{O-C}) - \omega_{\text{ip}}(\text{CH}_3)$
ν_{10}	1210							a'		$\nu(\text{C-O}) - \nu(\text{O-C}) + \omega_{\text{ip}}(\text{CH}_3)$
ν_9	1370	$10,2 \pm 1,1$	12,2	9,7	9,6	12,7	10,4	a'	$\delta_{\text{ip}}(\text{C-H})$	
ν_8	1438	$17,1 \pm 1,5$	23,2	18,6	18,7	25,3	20,7	a'	umbrella (CH_3)	
ν_7	1452 ± 4							a''		$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
ν_6	1465							a'		$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
—	1585	$1,3 \pm 0,8$								
ν_5	1755	$25,5 \pm 1,5$	18,3	23,9	23,9	18,8	24,1	a'	$\nu(\text{C=O})$	

Abweichung von bis zu 20% als nicht signifikant angesehen – dies entspricht dem ungefähren Unterschied zwischen berechneten harmonischen und anharmonischen Raman-Intensitäten.^[23] Basissätze mit diffusen Funktionen verbessern die Vorhersage, was an der verringerten Anzahl an fett hervorgehobenen Zahlen deutlich erkennbar ist. PBE0, das als Beispielfunktional für die Implementierung von Raman-Rechnungen in Turbomole verwendet wurde,^[22] weist keinen eindeutigen Vorteil gegenüber B3LYP auf.

Die größte Abweichung wird bei ν_{18} und der Summe von $\nu_{17/16}$ beobachtet, deren Intensität von der Theorie um einen Faktor von 2 oder mehr überschätzt wird. Für solch kleine Wellenzahlen spielt die Wahl der Vibrationstemperatur eine signifikante Rolle, sodass die Überschätzung der

Intensität im ersten Moment den Verdacht erregen könnte, die Vibrations-temperatur sei überschätzt. Tatsächlich verstärkt der Temperaturfaktor bei ~ 100 K die Sichtbarkeit für 132 cm^{-1} um 26 %, für 312 cm^{-1} nur um 5 % im Vergleich zu 0 K. Selbst wenn also diese Schwingungen im Experiment auf 0 K abgekühlt würden, wäre damit die Abweichung nicht vollends erklärt. Wahrscheinlicher ist, dass die theoretische Vorhersage Schwächen aufweist, wobei abzuwarten bleibt, ob eine solche Abweichung im niederfrequenten Bereich auch bei anderen Molekülen auftritt.

Über die Verwendung von diffusen Basissätzen hinaus ist zu erwarten, dass anharmonische Rechnungen die Übereinstimmung verbessern. Besonderes Augenmerk verdient dabei der ausgeprägte anharmonische Charakter von ν_{17} , das in einen Doppelpeak aufgespalten wird, und von ν_{18} (Methyltorsion), dessen erster Oberton ähnlich intensiv wie der Grundton ist und dessen zweiter Oberton mit ν_{17} die Aufspaltung hervorrufend koppeln könnte. Dies wurde bereits in einer hochaufgelösten Synchrotron-FTIR-Studie vermutet.^[59] Da anharmonische Raman-Rechnungen noch als im Entwicklungsstadium befindlich angesehen werden können,^[23] anharmonische Frequenzrechnungen große Probleme bei Vorhersagen von niederfrequenten Schwingungen aufweisen können^[39] und sie für die längeren Ester ohnehin zu teuer wären, wird die Diskussion auf harmonische Rechnungen und Fundamentalübergänge beschränkt.

In den meisten Fällen werden intensive Schwingungen besser als schwache vorhergesagt, und aufbauend auf den Ergebnissen ist die Verwendung von diffusen Basissätzen scheinbar vorteilhaft. Jedoch steigt durch die Verwendung von diffusen Funktionen nicht nur der Rechenaufwand, sondern es können auch numerische Instabilitäten auftreten. Bereits beim nächstgrößeren der untersuchten Ester C_1OC_4 (Methylbutanoat) ergab die Frequenzrechnung auf B3LYP/def2-QZVPPD-Niveau kleine imaginäre Frequenzen für alle Konformere. Als pragmatische Konsequenz wird für den Rest dieser Arbeit das robuste B3LYP/def2-QZVPP gewählt. Wenig augmentierte Triple- ζ -Basissätze^[60] oder speziell für die Berechnung von Raman-Intensitäten optimierte Basissätze^[61] könnten ebenfalls gute Übereinstimmungen zum Experiment liefern, was in zukünftigen Arbeiten untersucht werden könnte.

4.3 Vergleich von Theorie mit Gasphase

Um potentiell übersehene Fehler in der Auswertung der experimentellen Daten vom *Curry*-Jet auszuschließen, wären unabhängige Referenzdaten von C_1OC_1 , die an einer anderen Apparatur in der Überschall-expansion oder in

4. VERGLEICH VON BERECHNETEN UND EXPERIMENTELLEN INTENSITÄTEN

der Gasphase aufgenommen wurden, wünschenswert. In der Literatur ist bloß letzteres, obgleich mit nur spärlich beschriebenen experimentellen Details, aus der Anfangszeit der Laser-Raman-Spektroskopie verfügbar.^[54] An dieser Stelle wird ein Vergleich zwischen den Gasphasenwerten aus der Literatur, Gasphasenmessungen am *Curry*-Jet und hin zur Gasphase extrapolierten Jetmessungen am *Curry*-Jet gezogen.

Die vorherige Gasphasen-Raman-Messung war auf die intensivsten, totalsymmetrischen Fundamente von C_1OC_1 beschränkt.^[54] So wurde beispielsweise ν_{18} nicht beobachtet, aber zumindest korrekt aus Rotationsspektren vorhergesagt (131 cm^{-1} ^[54,62]) und direkt mittels IR gemessen.^[63] In Anbetracht der geringen Torsionsbarriere der Methylgruppe von etwa 5 kJ mol^{-1} ist ν_{18} ohnehin für Benchmarks von harmonischen Rechenmethoden ungeeignet.^[64]

Tab. 4.3.1: Wellenzahlen $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ und relative Intensitäten I (normiert auf 100 in Summe) für aus der Literatur bekannte Fundamente.^[54] Gasphasenreferenzwerte (r) wurden um die unterschiedliche Anregungswellenlänge korrigiert, der statistische Fehler wurde visuell anhand des S/R des Referenzspektrums abgeschätzt. Gasphasenwerte (gas) aus Abb. 4.1.1, Jetwerte (jet) aus Tab. 4.2.2 extrapoliert von 20–180 K zu 298 K. B3LYP/def2-QZVPP (B/d), Intensitäten berechnet für 298 K. Mittelwerte ($\overline{\text{calc}}$) über alle Rechenmethoden in Tab. 4.2.2, für 298 K. ^a Intensität der Kombinationsschwingung bei 1710 cm^{-1} addiert.

Mode	Gasreferenz[54]		Diese Arbeit							
	$\tilde{\nu}_r$	I_r	$\tilde{\nu}_{\text{gas}}$	I_{gas}	$\tilde{\nu}_{\text{jet}}$	I_{jet}	$\tilde{\nu}_{\text{B/d}}$	$I_{\text{B/d}}$	$\tilde{\nu}_{\overline{\text{calc}}}$	$I_{\overline{\text{calc}}}$
$\nu_{17/16}$	313	13 ± 3	311	$32,6 \pm 4,6$	312	$28,0 \pm 4,5$	301	40,0	302 ± 2	$38,7 \pm 3,2$
ν_{14}	919	38 ± 3	926	$38,4 \pm 4,3$	928	$39,7 \pm 1,8$	928	34,6	948 ± 21	$33,8 \pm 3,1$
ν_{10}	1207	6 ± 3	1209	$3,1 \pm 2,6$	1210	$2,5 \pm 0,6$	1229	2,9	1242 ± 14	$3,5 \pm 0,6$
ν_9	1368	10 ± 3	1371	$8,7 \pm 4,5$	1370	$8,5 \pm 0,8$	1399	9,0	1398 ± 1	$8,2 \pm 1,1$
ν_5	1751	34 ± 3^a	1755	$17,1 \pm 2,3$	1755	$21,2 \pm 1,2$	1790	13,5	1808 ± 21	$15,8 \pm 2,6$

In Tab. 4.3.1 sind für die in der Literatur beschriebenen Signale die experimentellen Werte des *Curry*-Jets aus der Gasphase und der Jetexpansion gegenübergestellt. Für einen realistischeren Vergleich sind die Jetintensitäten ausgehend von einer unsicheren Vibrationstemperatur zwischen 20 und 180 K auf 298 K extrapoliert, was eine weitere Unsicherheit verursacht, die zum bestehenden Fehlerbalken addiert wird. Auf diese Weise wird die schwierige Extrapolation einer ungenauen Expansionstemperatur hin zur Raumtemperatur gerade für niederfrequente Schwingungen betont. Tatsächlich ist aber gerade die Messung bei Raumtemperatur in diesem Fall problematischer, weil die harmonische Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Intensität möglicherweise irreführend sein kann. Die theoretischen Intensitäten wurden

ebenfalls für 298 K berechnet; in jedem Fall wurde auf eine Gesamtintensität von 100 normiert.

Als erstes werden die Wellenzahlen verglichen. Die Gas- und Jetwerte vom *Curry*-Jet unterscheiden sich nur sehr wenig, die Referenzwerte weichen jedoch deutlich stärker ab, insbesondere ν_{14} . Dies könnte an der breiten Rovibrationsstruktur liegen (siehe linkes Teilbild von Abb. 4.1.1), die im schlecht aufgelösten Referenzspektrum nur verwaschen in Erscheinung tritt. Die Daten aus dieser Arbeit sind als deutlich zuverlässiger zu betrachten und können direkt mit (vorzugsweise anharmonisch) berechneten Schwingungswellenzahlen verglichen werden. Bis auf ν_{14} umfasst die Streuung der quantenchemischen Methoden die experimentelle Wellenzahl nicht, sodass für zukünftige Arbeiten interessant wäre, zu ergründen, ob anharmonische Rechnungen die Diskrepanz bereinigen können oder ob Fehler der Elektronenstrukturmethode dominieren.

Beim Vergleich von Intensitäten müssen experimentelle Details sorgfältig berücksichtigt werden. Harris et al. nutzten einen Argonionenlaser mit Anregungswellenlängen von 514,5 und 488,0 nm, und obwohl nicht explizit beschrieben, wird an dieser Stelle angenommen, dass die Intensitäten für 488,0 nm publiziert wurden. Am *Curry*-Jet beträgt die Wellenlänge 532,27 nm. Außerdem wird angenommen, dass beide Gasphasenmessungen bei 298 K aufgenommen wurden (die tatsächliche Raumtemperatur am *Curry*-Jet betrug 292 K).

Darüber hinaus gehende experimentelle Unterschiede sind schwieriger zu korrigieren. Harris et al. nutzten ein Jarrel-Ash Modell 500 Spektrophotometer, wofür die technische Dokumentation leider rar gesät ist. Vom Vorgängermodell 25-300 ist bekannt, dass das Streulicht bei 90° gesammelt wird und Photonen gezählt werden, sodass angenommen wird, dass dies auch auf das Modell 500 zutrifft.^[65] Der Beobachtungsraumwinkel ist hingegen nicht bekannt. Darüber hinaus nutzten Harris et al. eine Multipasszelle und einen Polarisations scrambler im Streulichtgang. Weil keine Ungenauigkeit für die Intensitäten angegeben wurde, wird an dieser Stelle ausgehend vom S/R eine statistische Ungenauigkeit von min. 3 in relativen Intensitätseinheiten der Tab. 4.3.1 abgeschätzt. Am *Curry*-Jet durchläuft der Laserstrahl die Expansion nur ein einziges Mal, es wird kein Scrambler verwendet, der Beobachtungsraumwinkel und die polarisationsabhängige Sensitivität der Apparatur werden berücksichtigt. An dieser Stelle sei wiederholt, dass die Korrekturen auf die berechneten Streuquerschnitte angewandt werden, die daraus resultierende Ungenauigkeit aber dem experimentellen Fehlerbalken zugeschlagen wird.

4. VERGLEICH VON BERECHNETEN UND EXPERIMENTELLEN INTENSITÄTEN

Die wahrscheinlich größte Unsicherheit bezieht sich auf die Frage, ob die in der Literatur angegebenen Intensitäten als integrierte Intensitäten oder als Peakhöhen zu interpretieren sind. Ein visueller Vergleich der Referenzintensitäten mit dem Referenzgasphasenspektrum sowie die große Abweichung für die breite ν_{17} sprechen eher für letzteres, sodass die *Curry-Jet*-Daten als zuverlässiger eingeschätzt werden.

Eine deutlich bessere Übereinstimmung ist zwischen den am *Curry-Jet* aufgenommenen Jet- und Gasphasendaten zu beobachten, trotz der großen Unsicherheit durch die Temperaturextrapolation von Expansions- zu Raumtemperatur und der potentiellen Unzuverlässigkeit der harmonischen Beschreibung des Temperatureffekts. Nur für ν_5 , wofür der Temperatureffekt vernachlässigbar klein ist, überlappen die Fehlerbalken nicht. Ungeachtet der ungünstigen Temperaturextrapolation liefern die Jetmessungen um bis zu fünffach kleinere Fehlerbalken als die Gasphasenmessungen.

Die Diskrepanz zwischen Jet und Theorie bei 298 K ist größer, wie bereits in Tab. 4.2.2 gezeigt, obgleich die immense Abweichung für $\nu_{16/17}$ nun deutlich abgeschwächt ist. Die Fehlerbereiche von Gasdaten und Intensitäten hingegen überlappen in allen Fällen, selbst für den Ausreißer, was unterstreicht, dass präzise Jetdaten benötigt werden, um eine Herausforderung für die Theorie darzustellen.

Zusammengefasst konnte gezeigt werden, dass die am *Curry-Jet* erzeugten Ergebnisse zuverlässiger als die literaturbekannt sind, und dass aus Jetdaten genauere integrierte Intensitäten als aus Gasphasendaten gewonnen werden können, weil durch die Kühlwirkung der Expansion das Rotationsprofil der Schwingungen deutlich geschärft wird. Als nächstes wird ein Ansatz vorgestellt, mit dem dieses Rotationsprofil simuliert wird.

Rovibrationssimulation

Der Inhalt dieses Kapitels wurde bereits teilweise in Ref. [45] veröffentlicht, wobei inhaltliche Überschneidungen ohne explizite Zitation möglich sind.

5.1 Motivation

Sollen experimentelle Intensitäten bestimmt werden, dann ist die Integration der Signale im Spektrum stets das zu bevorzugende Mittel der Wahl. Notwendige Voraussetzung für eine zuverlässige Integration ist, dass Signale ausreichend voneinander separiert sind und die Basislinie zwischen ihnen auf 0 sinkt. Wie bereits am Beispiel des C_1OC_1 gezeigt, hat die Überschall-expansion zur Folge, dass sehr schmale Signale im Vergleich zur Gasphase erhalten werden. Dennoch ist die Kühlwirkung nicht immer ausreichend, um eine 100 %-ige Separation der Signale zu erzeugen.

Ein solcher Fall ist am Beispiel des Methylbutanoats (C_1OC_4) in Abb. 5.1.1 dargestellt. Ohne an dieser Stelle sich in zu viele Details zu vertiefen, ist ein kleiner Ausschnitt des Jetspektrums sowie die harmonische Vorhersage für die Wellenzahl und Intensität von zwei Konformeren dieses Esters gezeigt. Die quantenchemische Vorhersage überschätzt wie schon bei C_1OC_1 die Wellenzahl, und unter Annahme eines gleichmäßigen anharmonischen Shifts können die drei Hauptsignale direkt den zwei Konformeren zugeordnet werden.

Die Frage, welches der beiden Konformere überwiegt, lässt sich jedoch nicht zuverlässig beantworten, weil eine unabhängige Integration der drei Signale nicht möglich ist. Der direkte Vergleich der experimentellen Peakhöhen

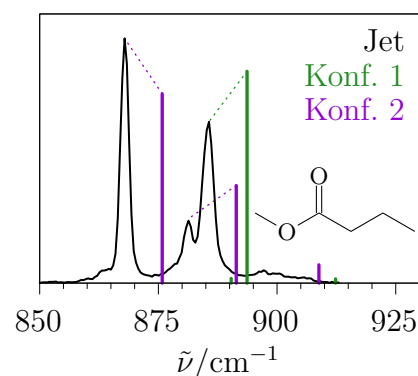


Abb. 5.1.1: Jetspektrum und quantenchemische Vorhersage für zwei Konformere von C_1OC_4 . (Entnommen und bearbeitet aus Ref. [45])

mit berechneten Streuquerschnitten liefert ebenfalls keine verwertbaren Erkenntnisse. Daher wird in diesem Kapitel eine semiquantitative Methode eingeführt, die näherungsweise die Rotationsverbreiterung von asymmetrischen, kalten Molekülen im Raman-Spektrum simuliert, um auch in komplexen Überlappsituationen experimentelle Peakhöhen zur quantitativen Auswertung nutzen zu können.

Die meisten Moleküle sind asymmetrische Kreisel, deren Rotationszustände nicht analytisch beschrieben werden können. Obwohl die Energieniveaus asymmetrischer Kreisel numerisch berechnet^[66,67] und in speziellen Einzelfällen auch die Raman-Intensitäten der dazugehörigen Übergänge erfolgreich behandelt werden können,^[68,69] ist dem Autor kein allgemein nutzbares Werkzeug für letzteres bekannt.

Weil Kettenmoleküle häufig nah am symmetrischen Limit sind, d.h. Ray's κ ist nahezu -1 für pseudo-prolate oder $+1$ für pseudo-oblate Rotatoren, wird erwartet, dass eine Näherung auf Basis des symmetrischen Kreisels ausreichend genaue Ergebnisse liefert. Um die benötigte Rechenleistung gering zu halten, wird als weitere Näherung angenommen, dass anharmonische Rovibrationskopplungen wie Zentrifugaldehnung, Corioliskopplung und Abhängigkeit der Rotationskonstanten vom Schwingungszustand vernachlässigt werden können. Bei Bedarf nach höherer Genauigkeit könnten diese Kopplungen aus Vibrationsstörungsrechnungen erhalten werden,^[70] allerdings kann die Beschreibung von niederfrequenten Schwingungen, die gerade bei der Untersuchung von Esterkonformeren von zentraler Bedeutung sind, problematisch sein.^[39]

Dies ist nicht der erste Versuch, die Rotationsverbreiterung von Raman-Spektren zu simulieren: Von Hills et al. wurde 1976 das Programm ROVIB (in FORTRAN IV für einen IBM 370/165) veröffentlicht, das asymmetrische Kreisel beschrieb; es scheint aber seitdem nicht für modernere Computer adaptiert worden sein.^[71] Šebestík et al. simulierten das Rotationsprofil von Methyloxiran in der Gasphase.^[72] Das dort verwendete Programm basiert auf VIBROT von Masri und Williams (1970/71), welches das Rotationsprofil entarteter Schwingungen symmetrischer Kreisel erzeugt.^[73,74] Folglich erhält jede Schwingung das selbe Profil, was nicht geeignet für die Beschreibung von Jetspektren ist (vgl. Abb. 4.2.1 auf Seite 55).

Daher wird eine eigene Simulation für starre Rotatoren entwickelt. Hierfür werden zunächst die wichtigsten Konzepte der Rovibrationsramanspektroskopie von symmetrischen Kreiseln wiederholt, wobei für detaillierte Herleitungen auf Derek Long, „The Raman Effect“ verwiesen wird.^[12] Danach werden die Näherungen für pseudosymmetrische Kreisel eingeführt.

5.2 Theorie der symmetrischen Kreisel

Im Bild des harmonischen Oszillators und starren Rotators ist die Intensität eines Vibrationsübergangs eine Erhaltungsgröße, d.h. die Summe über alle Rovibrationsübergänge ist gleich dem reinen Vibrationsübergang. Auf dieser Invariante fußt die nachfolgende Abhandlung.

Starre Rotatoren werden durch drei Rotationskonstanten A , B und C charakterisiert, wobei für symmetrische, prolata Kreisel $A \geq B = C$ und für oblate Kreisel $A = B \geq C$ gilt. Im Folgenden wird die explizite Beschreibung auf den für lineare Kettenmoleküle relevanteren prolaten Kreisel beschränkt, jedoch sind die Formeln ebenfalls für oblate Kreisel verwendbar, wenn konsequent A durch C ersetzt wird.

Ein Rotationszustand wird durch zwei Quantenzahlen J und K mit $J \geq 0$ und $J \geq K \geq 0$ beschrieben, die Eigenenergie ist gegeben durch:

$$E_{\text{rot}}(J,K) = BJ(J+1) + (A-B)K^2 \quad (5.1)$$

Rotationszustände sind $(2J+1)$ -fach in J entartet, und in K einfach für $K = 0$ und zweifach für $K \geq 1$. Die Auswahlregeln für Rovibrationsübergänge sind $J' + J'' \geq 2$ (J des Start- und Endzustands) und $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ unabhängig von der Symmetrie der Schwingung, und ΔK entweder $0, \pm 1$ oder ± 2 in Abhängigkeit von der Symmetrie. Serien an Übergängen (Rotationszweige) werden in dieser Arbeit auf nachfolgende Art bezeichnet: Der Buchstabe O, P, Q, R, S gibt ΔJ an ($-2 \dots +2$), eine hochgestellte Zahl gibt ΔK an. Übergänge mit $\Delta J = \Delta K = 0$ werden beispielsweise als Q^0 bezeichnet. Folglich existieren drei Klassen von Schwingungen, die je nach erlaubtem ΔK mit R_0, R_1 oder R_2 bezeichnet werden und entsprechend 5 (R_0) bzw. 10 (R_1, R_2) Zweige aufweisen.

Die Intensität eines einzelnen Übergangs ist das Produkt aus dem üblichen Intensitätsterm aus der Vibrationstheorie, der relativen Population des Ausgangsrotationszustands, dem entsprechenden Placzek-Teller-Faktor und der Aktivität A_k als Funktion von a_k^2 und γ_k^2 . Wie schon in Kapitel 3 auf Seite 27 sind auch hier die jeweiligen Ableitungen gemeint, das Apostroph wird zum Zwecke der Lesbarkeit weggelassen. Die Placzek-Teller-Faktoren für alle 25 Zweige sind in Tab. 5.2.1 wiedergegeben.

Die isotrope und anisotrope Invariante a und γ berechnen sich aus den Komponenten des Übergangspolarisierbarkeitstensors:

Tab. 5.2.1: Placzek-Teller-Faktoren.

$\Delta K \backslash \Delta J$	-2	-1	0
-2	$\frac{(J+K-3)(J+K-2)(J+K-1)(J+K)}{4J(J-1)(2J-1)(2J+1)}$	$\frac{(J^2-(K-1)^2)(J+K-2)(J+K)}{2J(J-1)(J+1)(2J+1)}$	$\frac{3(J^2-(K-1)^2)((J+1)^2-(K-1)^2)}{2J(J+1)(2J-1)(2J+3)}$
-1	$\frac{(J-1)^2-(K-1)^2}{J(J-1)(2J-1)(2J+1)}(J+K)$	$\frac{(J-2K+1)^2(J+K-1)(J+K)}{2J(J-1)(J+1)(2J+1)}$	$\frac{3(2K-1)^2(J+K)(K-K+1)}{2J(J+1)(2J-1)(2J+3)}$
0	$\frac{3((J-1)^2-K^2)}{2J(J-1)(2J+1)}(J^2-K^2)$	$\frac{3K^2(J^2-K^2)}{J(J-1)(J+1)(2J+1)}$	$\frac{(J(J+1)-3K^2)^2}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)}$
+1	$\frac{(J-1)^2-(K+1)^2}{J(J-1)(2J-1)(2J+1)}((J-K-1)(J-K))$	$\frac{(J+2K+1)^2(J-K-1)(J-K)}{2J(J-1)(J+1)(2J+1)}$	$\frac{3(2K+1)^2(J-K)(J+K+1)}{2J(J+1)(2J-1)(2J+3)}$
+2	$\frac{(J-K-3)(J-K-2)(J-K-1)(J-K)}{4J(J-1)(2J-1)(2J+1)}$	$\frac{(J^2-(K+1)^2)(J-K-2)(J-K)}{2J(J-1)(J+1)(2J+1)}$	$\frac{3(J^2-(K+1)^2)((J+1)^2-(K+1)^2)}{2J(J+1)(2J-1)(2J+3)}$
$\Delta K \backslash \Delta J$	+1	+2	
-2	$\frac{((J+1)^2-(K-1)^2)(J-K+1)(J-K+3)}{2J(J+1)(J+2)(2J+1)}$	$\frac{(J-K+1)(J-K+2)(J-K+3)(J-K+4)}{4J+1)(J+2)(2J+1)(2J+3)}$	
-1	$\frac{(J+2K)^2(J-K+1)(J-K+2)}{2J(J+1)(J+2)(2J+1)}$	$\frac{((J+1)^2-K^2)(J-K+2)(J-K+3)}{(J+1)(J+2)(2J+1)(2J+3)}$	
0	$\frac{3K^2((J+1)^2-K^2)}{J(J+1)(J+2)(2J+1)}$	$\frac{3((J+1)^2-K^2)((J+2)^2-K^2)}{2(J+1)(J+2)(2J+1)(2J+3)}$	
1	$\frac{(J-2K)^2(J+K+1)(J+K+2)}{2J(J+1)(J+2)(2J+1)}$	$\frac{((J+1)^2-K^2)(J+K+2)(J+K+3)}{(J+1)(J+2)(2J+1)(2J+3)}$	
2	$\frac{((J+1)^2-(K+1)^2)(J+K+1)(J+K+3)}{2J(J+1)(J+2)(2J+1)}$	$\frac{(J+K+1)(J+K+2)(J+K+3)(J+K+4)}{4(J+1)(J+2)(2J+1)(2J+3)}$	

$$a^2 = \frac{1}{9} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})^2 \quad (5.2)$$

$$\gamma^2 = \frac{1}{2} \left((\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{xx} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 \right) + 3 (\alpha_{xy}^2 + \alpha_{xz}^2 + \alpha_{yz}^2) \quad (5.3)$$

Allgemein trägt a^2 ausschließlich zum Q^0 -Zweig und γ^2 zu allen 25 Zweigen bei. Laut Herzberg, „Molecular Spectra Vol. 2“^[75] sind je nach Klasse einer Schwingung (d.h. in Abhängigkeit von der Symmetrie) manche der Komponenten null oder einander gleich (Tab. 5.2.2) – dies wurde durch eigene Test-Raman-Rechnungen an symmetrischen prolaten und oblaten Kreiseln (Butin (D_{3h}), Benzen (D_{6h}), Perfluorbenzen (D_{6h}), Cyclohexan (D_{3d}), S_8 (D_{4d}), Ethandiol-Dimer (S_4)) bestätigt.

Tab. 5.2.2: Wert der Übergangspolarisierbarkeitstensorskomponenten von Vibrationen unterschiedlicher Symmetrie und die dazugehörige Auswahlregel für ΔK (Herzberg, S. 441^[75]).

Klasse	ΔK	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{xy}	α_{xz}	α_{yz}
R_0	0	$\neq 0$	α_{xx}	$\neq 0$	—	—	—
R_1	± 1	—	—	—	—	$\neq 0$	$\neq 0$
R_2	± 2	$\neq 0$	$-\alpha_{xx}$	—	$\neq 0$	—	—

Damit die Gesamtintensität einer Schwingung k bei expliziter Berücksichtigung der Rotation erhalten bleibt, müssen nach dem Verständnis des Autors mehrere Summationsregeln erfüllt werden: Für einen beliebigen Ausgangszustand (J', K') muss die Summe über alle 5 bzw. 10 möglichen Rovibrationsübergänge gleich der Intensität des reinen Vibrationsübergangs sein, d.h. die Summe über alle involvierten Placzek-Teller-Faktoren muss 1 sein. Außerdem muss die Summe über alle Ausgangszustände die Gesamtintensität der Schwingung wiedergeben, d.h. die Summe über alle Rotationspopulationen muss 1 sein. Letzteres wird dadurch erreicht, dass die Population der Rotationszustände auf die Rotationszustandssumme normiert wird.

Die Placzek-Teller-Faktoren weisen hingegen die Eigenschaft auf, dass die Summe über alle ΔJ mit gleichem (vorzeichenbehafteten) ΔK 1 ergibt, d.h. für R_1 - und R_2 -Schwingungen ergeben die involvierten Placzek-Teller-Faktoren in Summe 2. Nach dem Verständnis des Autors würde dies zu einer Verdopplung der Intensität und damit zu einem Bruch der Intensitätserhaltung führen. Als pragmatische Lösung wird daher in dieser Arbeit die Intensität jeder Linie mit $\Delta K \neq 0$ halbiert, mit Ausnahme aller Übergänge aus $K' = 0$ sowie jenen mit $\Delta K = 2$ aus $K' = 1$.

5.3 Simulation pseudosymmetrischer Kreisel

5.3.1 Separation von γ

Für asymmetrische Kreisel existieren keine symmetriebedingten Beschränkungen hinsichtlich der Auswahlregeln, jede Schwingung wird von allen 25 möglichen Rotationszweigen begleitet^[71] und gehört somit anteilig zu allen drei Klassen R_0 , R_1 und R_2 . Um die Gesamtintensität bei der Beschreibung asymmetrischer Kreisel zu erhalten, wird in diesem Ansatz je ein reduziertes γ für die drei Klassen derart eingeführt, dass $\gamma_0^2 + \gamma_1^2 + \gamma_2^2 = \gamma^2$ erfüllt wird. Als einfachster Ansatz könnte $\gamma_0^2 = \gamma_1^2 = \gamma_2^2 = 1/3\gamma^2$ gesetzt werden, jedoch würde dies asymptotisch ein falsches Verhalten für den Grenzfall des symmetrischen Kreisels erzeugen. Stattdessen wird auf Grundlage der Symmetrieeigenschaften aus Tab. 5.2.2 eine differenziertere Verteilung erzeugt, indem die einzelnen Terme aus Gl. (5.3) den drei Klassen R_0 , R_1 , R_2 zugeordnet werden:

$$\gamma^2 = \underbrace{\alpha_{zz}(\alpha_{zz} - \alpha_{xx} - \alpha_{yy})}_{R_0} + \underbrace{\alpha_{xx}^2 + \alpha_{yy}^2 - \alpha_{xx}\alpha_{yy}}_{R_0+R_2} + \underbrace{3\alpha_{xy}^2}_{R_2} + \underbrace{3(\alpha_{xz}^2 + \alpha_{yz}^2)}_{R_1} \quad (5.4)$$

Weil der zweite Term in Gl. (5.4) sowohl zu R_0 als auch zu R_2 beiträgt, ist eine weitere Separation notwendig. In früheren Arbeiten zu Raman-Intensitäten asymmetrischer Kreisel wurde ein Ausdruck für das Verhältnis von R_2/R_0 hergeleitet:^[71,76]

$$\frac{R_2}{R_0} = \frac{\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})}{\frac{1}{\sqrt{6}}(2\alpha_{zz} - \alpha_{xx} - \alpha_{yy})} \quad (5.5)$$

An dieser Stelle sei die auffällige Ähnlichkeit dieses Terms mit dem Kehrwert von Ray's κ erwähnt, das beschreibt, wie nah ein asymmetrisches Molekül am symmetrischen Limit ist:

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (5.6)$$

Durch Einführen von $R_0 + R_2 = 1$ wird der Ausdruck in Gl. (5.7) erhalten. Der Betragswert stellt dabei sicher, dass R_0 und R_2 stets positive Werte in $[0,1]$ annehmen und exakt 0 oder 1 im echten symmetrischen Kreisel werden.

$$R_0 = \frac{1}{1 + \left| \frac{\sqrt{3}(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})}{2\alpha_{zz} - \alpha_{xx} - \alpha_{yy}} \right|} \quad (5.7)$$

$$R_2 = 1 - R_0 \quad (5.8)$$

Auf diese Weise können die Ausdrücke für die drei γ s aufgestellt werden:

$$\gamma_0^2 = \alpha_{zz} (\alpha_{zz} - \alpha_{xx} - \alpha_{yy}) + R_0 (\alpha_{xx}^2 + \alpha_{yy}^2 - \alpha_{xx}\alpha_{yy}) \quad (5.9)$$

$$\gamma_1^2 = 3 (\alpha_{xz}^2 + \alpha_{yz}^2) \quad (5.10)$$

$$\gamma_2^2 = R_2 (\alpha_{xx}^2 + \alpha_{yy}^2 - \alpha_{xx}\alpha_{yy}) + 3\alpha_{xy}^2 \quad (5.11)$$

Es wird nicht der Anspruch erhoben, dass diese Separation die einzig korrekte ist, jedoch erhält sie die Gesamtintensität und zeigt asymptotisch korrektes Verhalten bei der Beschreibung tatsächlich symmetrischer Kreisel.

5.3.2 Rotationskonstanten

Asymmetrische Kreisel weisen drei unterschiedliche Rotationskonstanten A, B, C auf. Um pseudooblate und -prolate Kreisel näherungsweise als symmetrische Kreisel zu beschreiben, wird der Ansatz aus Herzberg, S. 48, Gl. (I,65) und (I,66)^[75] angewandt: Je nach Vorzeichen von Ray's κ (Gl. (5.6)) wird der Mittelwert der zwei ähnlichen Rotationskonstanten als effektives B und die verbleibende Konstante als A verwendet. Daher ist die Simulation gleichermaßen für pseudoprolate als auch -oblate Kreisel verwendbar.

5.3.3 Rotationstemperatur

Die Besetzungszahl $N_{\text{rot,rel}}(J, K)$ relativ zum Grundzustand $(0, 0)$ bei einer Rotationstemperatur T_{rot} ist für $J \geq K$ gegeben durch:

$$N_{\text{rot,rel}}(J, K) = g_J g_K \exp\left(-\frac{E_{\text{rot}}(J, K) h c_0}{k_B T_{\text{rot}}}\right) \quad (5.12)$$

$$g_J = 2J + 1 \quad (5.13)$$

$$g_K = \begin{cases} 1 & \text{für } K = 0 \\ 2 & \text{für } K \geq 1 \end{cases} \quad (5.14)$$

In die Rovibrationssimulation werden alle Zustände bis zu J_{\max} und K_{\max} einbezogen, deren Population relativ zu $J = K = 0$ mindestens 0,01 beträgt. Im pseudoprolaten Fall trifft dies folglich für $N_{\text{rot,rel}}(J_{\max}, K = 1) \geq 0,01$ und $N_{\text{rot,rel}}(J = K_{\max}) \geq 0,01$ zu; im pseudooblatten Fall für $N_{\text{rot,rel}}(J_{\max} = K_{\max}) \geq 0,01$.¹

Die relativen Besetzungszahlen werden durch die Zustandssumme Z_{rot} geteilt, um „absolute“ Besetzungszahlen zu erhalten, die in Summe 1 ergeben:

$$Z_{\text{rot}} = \sum_{J=0}^{J_{\max}} \sum_{K=0}^{K_{\max}} N_{\text{rot,rel}}(J, K) \quad (5.15)$$

$$N_{\text{rot}}(J, K) = \frac{N_{\text{rot,rel}}(J, K)}{Z_{\text{rot}}} \quad (5.16)$$

Bei 30 K ist für den kleinsten untersuchten Ester (C_1OC_1) $J_{\max} = 30$ und $K_{\max} = 16$; für das all-*trans*-Konformer des längsten Esters (C_5OC_6) ist $J_{\max} = 212$ und $K_{\max} = 37$.

5.3.4 Implementierung

Die Simulation ist für GNU Octave^[77] geschrieben, der Quellcode ist in Abschnitt 9.4.4 auf Seite 193 angehängt sowie online frei zugänglich.^[78] Je nach Molekül und T_{rot} werden einige Millionen Linien berechnet und mit einer Gaußkurve auf einem $0,1 \text{ cm}^{-1}$ -Gitter gefaltet. Die Gaußfaltung ist dabei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, zur Beschleunigung werden vor der Faltung Linienpositionen auf $0,01 \text{ cm}^{-1}$ Genauigkeit gerundet und entsprechend zusammengefasst; die Berechnung der individuellen Gaußkurven wird auf $\pm 5\sigma$ limitiert; die Simulation wird (für die Ester) auf den Bereich bis $< 2000 \text{ cm}^{-1}$ limitiert. In der aktuellen Implementierung ist die Simulation üblicherweise innerhalb einer Minute auf einem einzelnen Kern abgeschlossen. Der Nutzer kann dabei die Rotationstemperatur und die Breite der Gaußglättung variieren sowie auswählen, ob Linien vor der Faltung gerundet werden sollen, ob die Komponenten der Übergangspolarisierbarkeit ausgegeben werden sollen, und ob die einzelnen Linien und Intensitäten anstelle des geglätteten Spektrums ausgegeben werden sollen.

Für die Simulation werden die Rotationskonstanten, die Schwingungswellenzahlen und die dazugehörigen Übergangspolarisierbarkeitstensor-komponenten benötigt – diese können aus einer üblichen (harmonischen) Raman-

¹Im prolaten Kreisel nimmt die Energie mit steigendem K zu, im oblatten hingegen ab.

Rechnung erhalten werden. Im Turbomole-Output sind die Komponenten nicht explizit aufgeführt, sondern nur die Invarianten a und γ . Daher müssen sie aus den kartesischen Ableitungen der sechs Polarisierbarkeitskomponenten nach den Kernkoordinaten und den massenungewichteten Auslenkungsvektoren der Normalmoden berechnet werden.

Die Normalmoden, die in der Datei `vib_normal_modes` ausgegeben werden, sind für diese Zwecke nicht brauchbar, weil dort Translation und Rotation nicht herausprojiziert sind. Sauber separierte Normalmoden werden mit dem mit jeder Turbomole-Installation mitgelieferten Tool `tm2molden` erzeugt. Die Elemente im Output sind in der Reihenfolge $x_1, y_1, z_1, x_2, \dots$ von links nach rechts, von oben nach unten sortiert.² Diese Normalmoden sind noch massengewichtet, was rückgängig gemacht werden muss. Die reduzierten Massen μ_k stehen in der Datei `control` in aufsteigender Reihenfolge $\mu_1 \dots \mu_k$ von links nach rechts, von oben nach unten. Die Koordinaten einer Normalmode müssen dann durch $\sqrt{\mu_k \cdot u/m_e}$ geteilt werden, wobei u die atomare Masseneinheit und m_e die Elektronenmasse ist. Für die weitere Verarbeitung ist es hilfreich, die Koordinaten in einen Spaltenvektor umzuformen.

Die Ableitungen der Polarisierbarkeitskomponenten stehen in der Datei `control`, von links nach rechts, von oben nach unten, in aufsteigender Reihenfolge $x_1, y_1, z_1, x_2, \dots$. Für die weitere Verarbeitung ist es hilfreich, die Komponenten in einen Zeilenvektor umzuformen. Das α_{xx} einer Schwingung k in atomaren Einheiten ($a_0^2 m_e^{-1/2}$) ist dann das Skalarprodukt der Ableitung der xx -Komponente und der Normalmode k , die restlichen fünf Komponenten können auf analoge Weise erhalten werden. Dies wird vom Skript `raman_rotvib_prepare.sh` (Abschnitt 9.4.5 auf Seite 207) übernommen.

Für die Berechnung von Rotationskonstanten wird `rotconst_mainmass` verwendet (Quellcode ebenda), eine modifizierte Version eines vom Turbomole-Support zur Verfügung gestellten Skripts, das statt der mittleren Isotopenmassen die Hauptisotopenmassen verwendet.³

²Im Turbomole-Output sind Schwingungen nach aufsteigender Wellenzahl sortiert.

³Das mit jeder Turbomole-Installation mitgelieferte `past` gibt die Rotationskonstanten für mittlere Isotopenmassen aus und ist für symmetrische Kreisel nicht verwendbar.

5.3.5 Beispiel

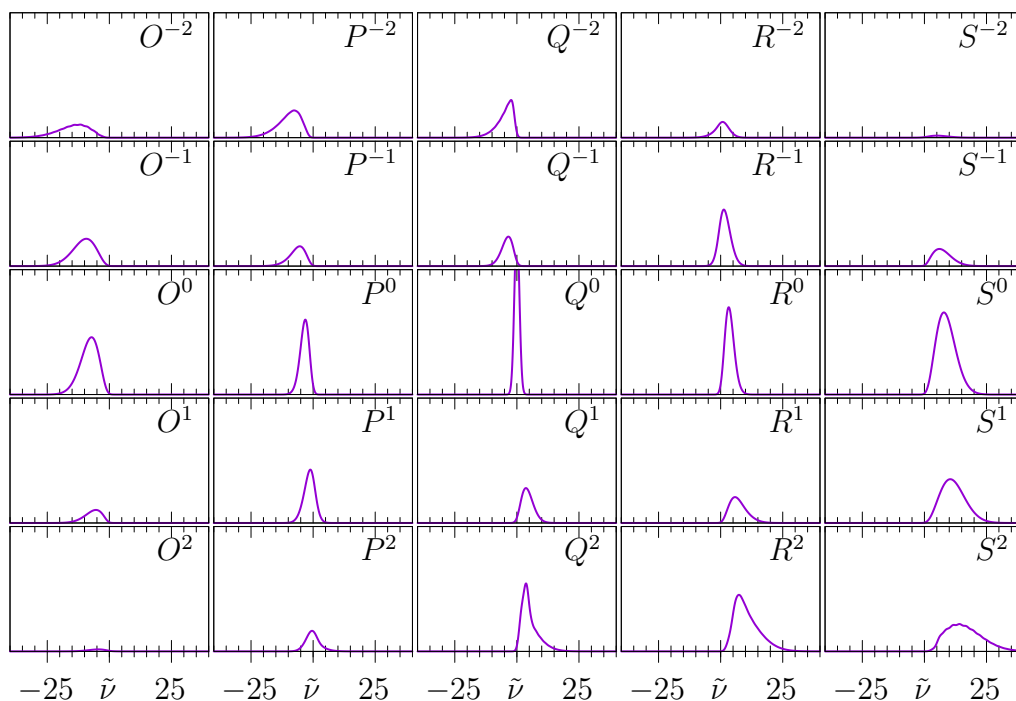


Abb. 5.3.1: Rotationszweige für eine generische Schwingung mit Zentralwellenzahl $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ als Produkt der Besetzungszahl und des Placzek-Teller-Faktors unter Verwendung der Rotationskonstanten von C_1OC_1 ($A = 0,676\,59\text{ cm}^{-1}$, $B = 0,228\,19\text{ cm}^{-1}$, $C = 0,176\,29\text{ cm}^{-1}$) bei $T_{\text{rot}} = 30\text{ K}$ und Gaußbreite $\sigma = 1\text{ cm}^{-1}$. Q^0 -Zweig bei etwa $2/3$ der Höhe abgeschnitten.

Die Form der einzelnen Rotationszweige ist beispielhaft in Abb. 5.3.1 dargestellt. Als Intensität wird hier nur das Produkt aus Besetzungszahlen und Placzek-Teller-Faktoren verwendet. Das Gesamtprofil einer Schwingung ergibt sich aus der Summe aller Zweige, wobei die drei $\gamma_{0/1/2}^2$ das Mischungsverhältnis vorgeben, zuzüglich eines weiteren Q^0 -Zweiges, der seine Intensität aus a^2 bezieht.

5.4 Rovibrationssimulation von C_1OC_1

Die Rovibrationssimulation besitzt zwei Freiheitsgrade bzw. Parameter, die frei vom Nutzer gewählt werden können: Die Breite der zur Verbreiterung verwendeten Gaußkurve σ und die Rotationstemperatur T_{rot} . Der Einfluss dieser beiden Parameter ist in Abb. 5.4.1 anhand von vier Moden von C_1OC_1

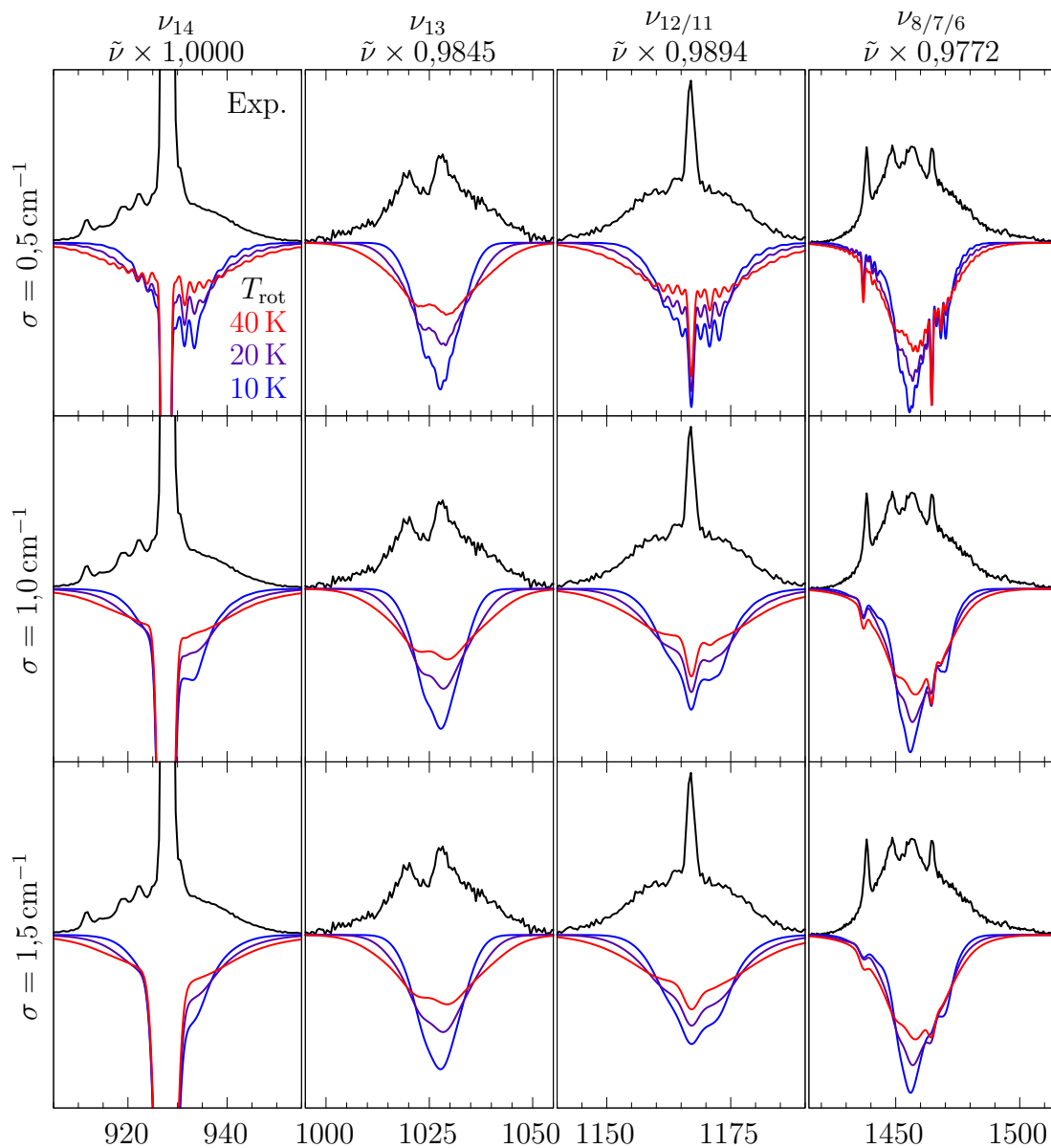


Abb. 5.4.1: Ausschnitte des Jetspektrums von C_1OC_1 (schwarz, aus Abb. 4.2.1 auf Seite 55) und Rovibrationssimulation für unterschiedliche Rotationstemperaturen T und Gaußbreiten σ . Berechnete Wellenzahlen $/\text{cm}^{-1}$ skaliert mit dem unterhalb des Schwingungslabells angegebenen Faktor. Berechnete Intensitäten skaliert auf integrierte experimentelle Intensitäten. (Entnommen und bearbeitet aus Ref. [45])

beispielhaft dargestellt. Trotz der ausgeprägten Asymmetrie des kleinsten Esters ($\kappa = -0,79$) zeigt jede Parameterwahl eine akzeptable Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum, wenn die Schwingungswellenzahl zur Kompensation anharmonischer Effekte oder Elektronenstrukturrechnungsdefizite skaliert wird. Ein T_{rot} von 10 K erzeugt eine zu schmale Simulation, aber jede Einstellung zwischen 20 und 40 K bildet die Breite des experimentellen Spektrums adäquat ab. Die Wahl von σ bestimmt die Menge an erkennbaren Details in den Rotationszweigen sowie die Breite des zentralen Q^0 -Zweigs. $0,5 \text{ cm}^{-1}$ gaukelt mehr Details als im Experiment aufgelöst vor, während $1,5 \text{ cm}^{-1}$ zu einer übertriebenen Verbreiterung führt. Auf dieser Grundlage wird im Folgenden 30 K und $1,0 \text{ cm}^{-1}$ zur Simulation verwendet. Die Simulation für alle Fundamentale $<1800 \text{ cm}^{-1}$ ist in Abb. 5.4.2 dargestellt. Die komplexe Struktur bei 1450 cm^{-1} verdient dabei eine detailliertere Betrachtung: Auf den ersten Blick suggeriert das experimentelle Spektrum, dass an dieser Stelle vier Schwingungen überlappen. Mithilfe der Simulation wird jedoch aufgedeckt, dass die zwei mittleren, breiten Peaks die Maxima der Rotationszweige von ν_7 und die scharfen äußeren Peaks die Q^0 -Zweige von ν_8 und ν_6 sind. Von allen Schwingungen wird ν_{15} am schlechtesten beschrieben, was daran liegt, dass laut quantenchemischer Rechnung a_{15}^2 nahe 0 ist und γ_{15}^2 fast ausschließlich R_2 -Charakter hat ($\alpha_{xx} \approx -\alpha_{yy}$, $\alpha_{zz} \approx 0$). Daher wird der Q^0 -Zweig als praktisch inexistent vorhergesagt.

Beim Versuch, das Gasphasenspektrum zu simulieren, tritt die begrenzte Anwendbarkeit des starren Rotators zur Beschreibung hoher Rotationstemperaturen in Erscheinung (Abb. 5.4.3). Die simulierten Q^0 -Zweige bleiben unabhängig von der Temperatur scharf, weil alle Übergänge die selbe Wellenzahl aufweisen. Die Rotationsstruktur nahe der Basislinie wird hingegen adäquat beschrieben. Durch individuelle Skalierung der Schwingungswellenzahlen und der Gaußbreiten könnte eine bessere Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment versucht werden; weil aber die Simulation zur Beschreibung von Jetspektren entwickelt wurde, wird stattdessen diese Limitierung hingenommen und die Diskussion auf tiefe Temperaturen beschränkt, wo das Modell des starren Rotators realistischer ist.

Eine weitere Limitierung betrifft die Symmetrie der Moleküle. Liegt mindestens eine C_2 -Achse vor, beeinflusst die Kernspinstatistik die Besetzungszahlen der Rotationszustände. Soll die Rovibrationssimulation in zukünftigen Arbeiten auf symmetrische Moleküle angewandt werden, müsste dies zusätzlich implementiert werden. Die in dieser Arbeit untersuchten Esterkonformere weisen höchstens C_s -Symmetrie auf, wo die Kernspinstatistik keinen Einfluss hat.

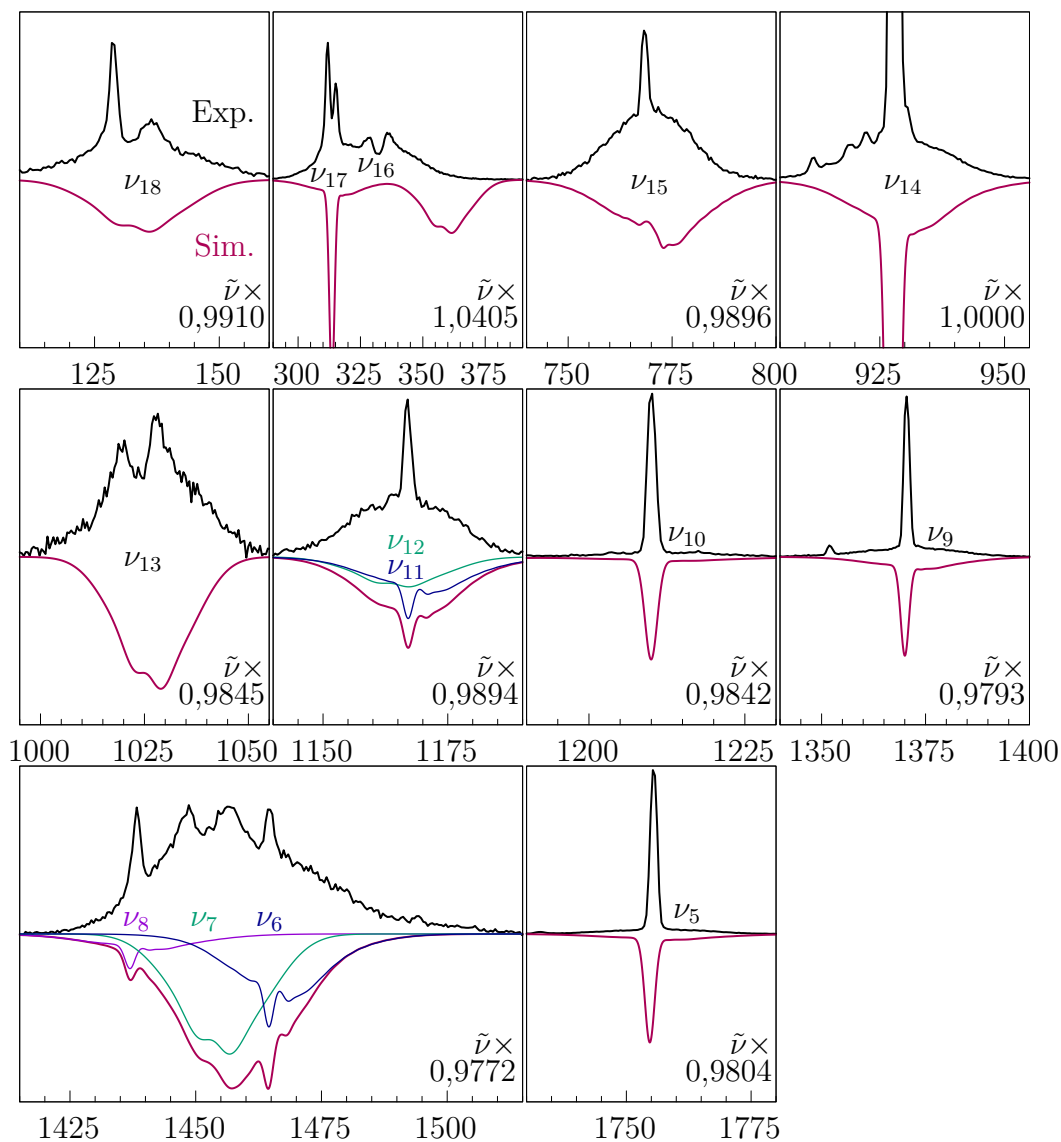


Abb. 5.4.2: Ausschnitte des Jetspektrums von C_1OC_1 (schwarz, aus Abb. 4.2.1 auf Seite 55) und Rovibrationssimulation für $T_{rot} = 30\text{ K}$ und $\sigma = 1,0\text{ cm}^{-1}$ (weinrot). Wie in Abb. 5.4.1 berechnete Wellenzahlen $/\text{cm}^{-1}$ skaliert um den jeweils unten angegebenen Faktor, berechnete Intensitäten normiert auf integrierte experimentelle Intensität. (Entnommen und bearbeitet aus Ref. [45])

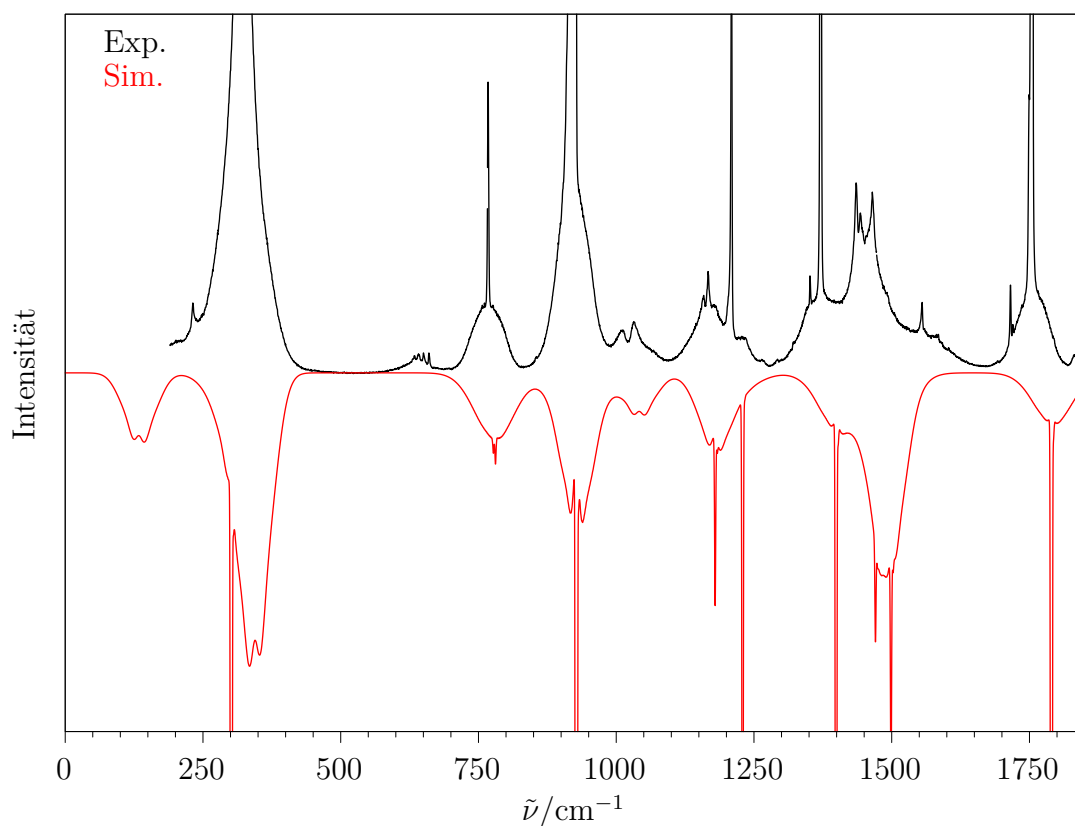


Abb. 5.4.3: Experimentelles Gasphasenspektrum von C_1OC_1 (schwarz, aus Abb. 4.1.1 auf Seite 50) und Rovibrationssimulation für $T_{rot} = 298\text{ K}$ und $\sigma = 1\text{ cm}^{-1}$ (rot). (Entnommen und bearbeitet aus Ref. [45])

5.5 Peakhöhen vs. Integrale

Der Zweck der Rovibrationssimulation ist es, Peakhöhen vorherzusagen, die mit dem experimentellen Spektrum vergleichbar sind. Wie gut die Simulation mit dem Jetspektrum von C_1OC_1 übereinstimmt, ist in Abb. 5.5.1 dargestellt. Die Zahlen stellen dabei individuelle Skalierungsfaktoren dar, mit der die simulierte Intensität multipliziert werden muss, damit die Peakhöhe einer Mode mit dem Experiment übereinstimmt. Wäre die Simulation perfekt, so wäre jeder der Faktoren gleich 1. Die auf den ersten Blick groß erscheinende Abweichung vom Ideal könnte daher als Schwäche der Simulation interpretiert werden. Weil aber der Simulation berechnete Raman-Streuquerschnitte zugrunde liegen, kann nicht erwartet werden, dass simulierte Peakhöhen besser zu experimentellen Peakhöhen passen als die entsprechenden Streuquerschnitte zu integrierten Intensitäten. Daher werden die Skalierungsfaktoren der Rovibrationssimulation (im Folgenden Peakhö-

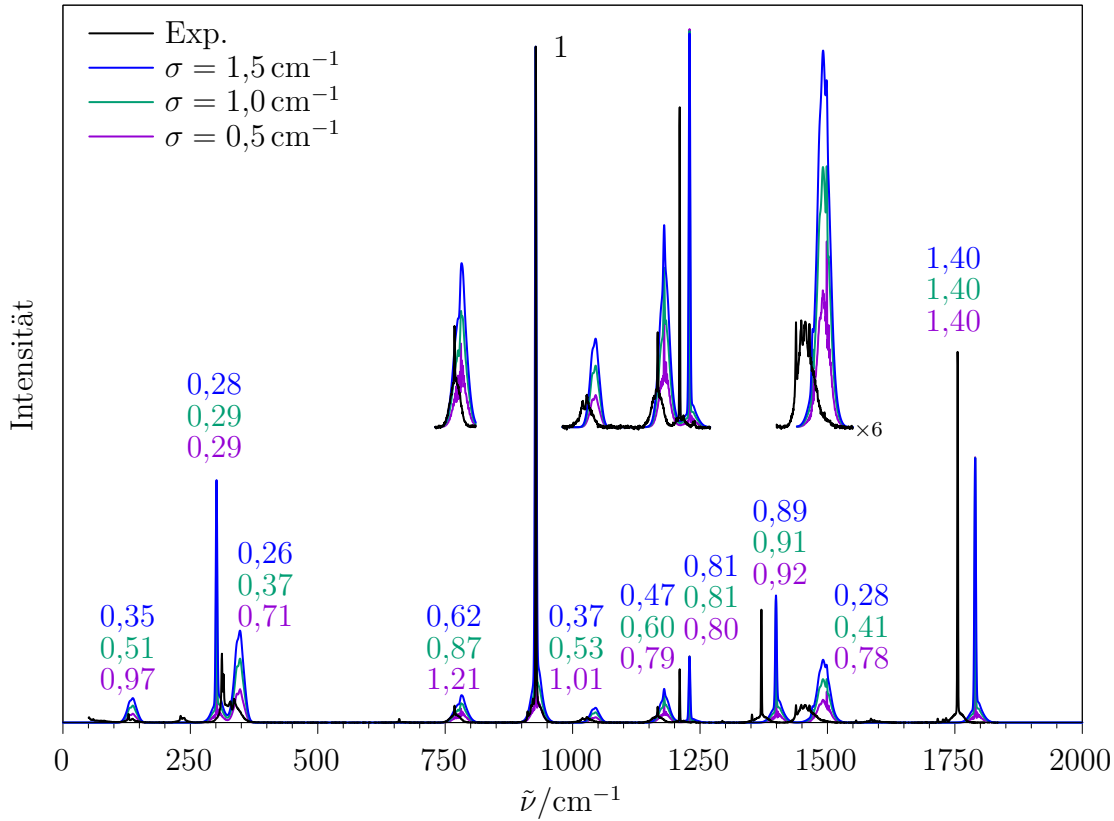


Abb. 5.5.1: Schwarz: Experimentelles Jetspektrum von C_1OC_1 aus Abb. 4.2.1 auf Seite 55. Gefärbt: Rovibrationssimulationen ($T_{\text{rot}} = 30\text{ K}$) für unterschiedlichen Gaußbreiten, angepasst an intensivsten Peak bei 928 cm^{-1} . Damit die berechnete Peakhöhe zur experimentellen passt, muss die Intensität des simulierten Spektrums mit den jeweils angegebenen Faktoren multipliziert werden.

henfaktor) P in Tab. 5.5.1 mit dem Verhältnis von Streuquerschnitt und integrierter Intensität verglichen.

Die Abweichung zwischen simulierter Peakhöhe und Experiment folgt dem gleichen Trend wie die der Streuquerschnitte, jedoch sticht keine der drei Gaußbreiten als klarer Favorit hervor. Allgemein werden scharfe Signale (d.h. mit intensivem Q^0 -Zweig) besser als breite vorhergesagt. In manchen Fällen wie z.B. ν_9 weicht die Peakhöhe weniger ab als der Streuquerschnitt, was wahrscheinlich auf günstige Fehlerkompensation zurückzuführen ist. Bezüglich ν_{17} sei wiederholt, dass die experimentelle Peakhöhe durch Tunnelaufspaltung näherungsweise halbiert ist, was von der harmonischen Simulation naturgemäß nicht reproduziert werden kann. Die Frage nach dem besten

5. ROVIBRATIONSSIMULATION

Tab. 5.5.1: Individuelle Skalierungsfaktoren P , um relative berechnete Intensitäten (B3LYP mit zwei unterschiedlichen Basissätzen) an experimentelle anzupassen, normiert auf ν_{14} . P_I Verhältnis von Streuquerschnitt zu integrierter Intensität aus Tab. 4.2.2. P_σ Peakhöhenfaktoren für unterschiedliche Gaußbreiten σ/cm^{-1} aus Abb. 5.5.1; fett, wenn außerhalb des Fehlerbalkens von P_I . P_h Verhältnis von Streuquerschnitt zu experimenteller Peakhöhe. Bei $\nu_{17/16}$ Durchschnittswert von $P_\sigma(\nu_{17})$ und $P_\sigma(\nu_{16})$.

Mode	Exp. $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	B3LYP/def2-QZVPP					B3LYP/def2-QZVPPD			
		P_I	$P_{0,5}$	$P_{1,0}$	$P_{1,5}$	P_h	P_I	$P_{0,5}$	$P_{1,0}$	$P_{1,5}$
ν_{18}	132	0,28 ± 0,17	0,97	0,51	0,35	0,14	0,43 ± 0,26	1,57	0,82	0,57
$\nu_{17/16}$	312;332	0,62 ± 0,07	0,50	0,33	0,27	0,12	0,66 ± 0,07	0,59	0,37	0,30
ν_{15}	769	0,59 ± 0,10	1,21	0,87	0,62	0,22	0,82 ± 0,14	1,80	1,29	0,91
ν_{14}	928	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ν_{13}	1024	0,71 ± 0,20	1,01	0,53	0,37	0,15	0,75 ± 0,21	1,13	0,59	0,41
$\nu_{12/11}$	1167	0,51 ± 0,11	0,77	0,60	0,47	0,21	0,69 ± 0,15	0,74	0,63	0,53
ν_{10}	1210	0,75 ± 0,19	0,80	0,81	0,81	1,50	0,79 ± 0,20	0,92	0,91	0,92
ν_9	1370	0,83 ± 0,09	0,92	0,91	0,89	1,02	1,07 ± 0,12	1,26	1,23	1,20
$\nu_{8/7/6}$	1452	0,73 ± 0,07	0,78	0,41	0,28	0,08	0,93 ± 0,09	1,07	0,56	0,38
ν_5	1755	1,37 ± 0,10	1,40	1,40	1,40	2,22	1,08 ± 0,08	1,09	1,08	1,09

σ ist nicht eindeutig zu beantworten, weil keine der Simulationen optimal scheint. Für manche Schwingungen wie z.B. ν_{18} passt die breite Simulation ($1,5\text{ cm}^{-1}$) am besten und die schmale Simulation ($0,5\text{ cm}^{-1}$) weicht am stärksten ab; für andere wie z.B. $\nu_{8/7/6}$ ist es genau umgekehrt. In manchen Fällen wie z.B. ν_{13} stimmt nur die mittlere Simulationsbreite ($1,0\text{ cm}^{-1}$) mit der Referenz überein. Deutlich ist nur, dass jede Rovibrationssimulation eine bessere Beschreibung liefert als wenn der Ramanstreuquerschnitt ohne Rotationsverbreiterung direkt mit Peakhöhen verglichen wird (P_h).

Erneut wird $\sigma = 1\text{ cm}^{-1}$ als bester Kompromiss angesehen, der die wenigsten extremen Ausreißer liefert. Der Fehler, der durch diese willkürliche Wahl der Gaußbreite erzeugt wird, ist dabei kleiner als die allgemeine Abweichung zwischen berechneten Streuquerschnitten und integrierten experimentellen Intensitäten.

Weil sich gezeigt hat, dass diffuse Basissätze bessere Raman-Streuquerschnitte liefern, sind Peakhöhenfaktoren für B3LYP/def2-QZVPPD ebenfalls in Tab. 5.5.1 aufgeführt. Sie zeigen den selben Trend wie schon beim nicht-diffusen Basissatz.

Allgemein kann geschlussfolgert werden, dass die Rovibrationssimulation keine stark irreführenden Fehler einführt und daher als nützliches Werkzeug

zur quantitativen Analyse angesehen werden kann, solange heiße Banden und Rovibrationskopplungen (die vom harmonischen Oszillator/starren Rotator nicht erfasst werden können) nicht dominieren und die quantenchemische Rechnung die Anisotropie der Übergangspolarisierbarkeit korrekt vorhersagt. Je mehr Signale einer Spezies ausgewertet werden können, umso zuverlässiger sollte das Ergebnis werden.

Quantifizierung der Konformere von C_1OC_4

Der Inhalt dieses Kapitels wurde bereits teilweise in Ref. [45] veröffentlicht, wobei inhaltliche Überschneidungen ohne explizite Zitation möglich sind. Bis auf Abb. 6.1.2 sind hier sämtliche Abb. aus dieser Ref. entnommen und bearbeitet.

6.1 Quantenchemische Vorhersage

Nachdem eine zuverlässige Korrelation zwischen quantenchemisch berechneten Streuquerschnitten und experimentellen Intensitäten sowohl auf der Grundlage von Signalintegralen als auch Peakhöhen etabliert wurde, wird nun die Konformationsverteilung von Methylbutanoat (im Folgenden C_1OC_4) untersucht und anhand von Referenzdaten aus Mikrowellen-Jetspektroskopie verifiziert.^[64]

Die hierfür notwendige Strukturoptimierung, Schwingungsfrequenz- und Raman-Intensitätsrechnung wurde auf dem selben Niveau wie bei C_1OC_1 durchgeführt: MARI-*JK*-B3LYP-D3(BJ,abc)/def2-QZVPP (im Folgenden B3LYP) unter Verwendung von Hauptisotopmassen, Integrationsgitter m5, SCF-Konvergenz $1 \cdot 10^{-9} E_h$, Strukturkonvergenz $1 \cdot 10^{-6} E_h$. Hierfür wurde Turbomole 7.3–7.5 verwendet.^[48,79] Für alle nicht explizit benannten Parameter wurden die Standardeinstellungen verwendet.

Obwohl sich bei der Beschreibung von Raman-Intensitäten von C_1OC_1 die diffusen Basissätze def2-QZVPPD und aug-cc-pVQZ als vorteilhaft erwiesen haben, sind sie zur Beschreibung von C_1OC_4 ungeeignet, weil sie für alle Konformere ungeachtet der hohen Konvergenzkriterien imaginäre Frequenzen

6. QUANTIFIZIERUNG DER KONFORMERE VON C_1OC_4

erzeugen. Startstrukturen für Übergangszustände wurden mittels `woelfling` generiert. Alle Minima wurden darauf verifiziert, keine imaginäre Frequenz aufzuweisen, Übergangszustände auf exakt eine.

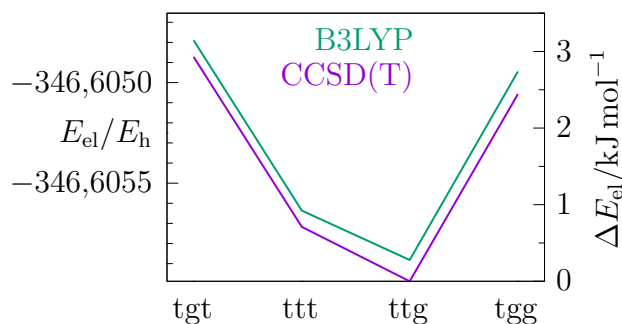


Abb. 6.1.1: CCSD(F12*)(T*)-Energie in Abhängigkeit von Strukturoptimierungsmethode.

Für eine verbesserte Beschreibung der relativen Energien wurden auf den optimierten Strukturen Singlepointenergien auf RI-*JK*-CCSD(F12*)(T*)/cc-pVTZ-F12-Niveau^[80-83] (im Folgenden CCSD(T)) berechnet (SCF-Konvergenz $1 \cdot 10^{-9} E_h$, frozen core). Die auf B3LYP optimierte Struktur entspricht nicht exakt der optimalen Struktur auf CCSD(T)-Niveau, wodurch ein kleiner Energiefehler eingeführt wird. Um diesen Fehler einzuschätzen, wurden CCSD(T)-Energien zusätzlich auf Re-

ferenzstrukturen der 4 Konformere von C_1OC_4 (s.u.) berechnet, die mittels Optimierung auf DF-CCSD(T)-F12A/cc-pVDZ-F12-Niveau^[84,85] (mit Molpro,^[86-88] Energiekonvergenz $1 \cdot 10^{-9} E_h$) erhalten wurden. Die CCSD(T)-Energien für beide Strukturoptimierungsmethoden sind in Abb. 6.1.1 gegenübergestellt. Die absolute Abweichung der Energien beträgt $<0,3 kJ mol^{-1}$, die der relativen $<0,07 kJ mol^{-1}$. Es ist folglich zulässig, CCSD(T)-Singlepointenergien auf mit B3LYP optimierten Strukturen zu verwenden, was besonders für die längeren Ester relevant wird, für die eine Strukturoptimierung auf CC-Niveau nicht mehr praktikabel ist. Durch die Verwendung von kanonischem CCSD(T) werden mögliche Probleme mit Abstandskriterien in lokalen CC-Ansätzen vermieden.^[6] Alle relativen Energien ΔE_{ZPE} in diesem Kapitel sind die Summe aus CCSD(T)-Singlepointenergie und Nullpunktsenergie aus B3LYP (Hälfte der Summe aller nichtimaginären Frequenzen), stets bezogen auf das all-*trans*-Konformer, sofern nicht anders angegeben.

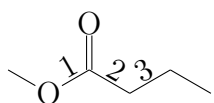


Abb. 6.1.2: Variier- te Torsionswinkel.

C_1OC_4 hat drei Einfachbindungen, die mehrere Konformationen einnehmen können. Der C-O-C(=O)-C-Torsionswinkel (Bindung 1 in Abb. 6.1.2) kann in *trans* (180°) oder *cis* (0°) stehen, während die anderen beiden (O-C(=O)-C-C und C(=O)-C-C-C) jeweils in *trans* (180°) oder *gauche* ($\pm 60^\circ$) stehen können. Von den dadurch 18 potentiell möglichen Konformeren können die meisten aber vernachlässigt werden. Die *cis*-Konformation erzeugt auf B3LYP-Niveau einen energetischen Nachteil von $\sim 30 kJ mol^{-1}$, weshalb in dieser Arbeit nur die *trans*-Konformation der 1. Bindung betrachtet wird,^[89] in Analogie zu den Konformeren von Carbonsäuren.^[90] Alle chiralen Konformere (d.h. alle bis auf das C_s -symmetrische ttt) liegen als Enantiomerenpaare vor, die mittels klassischer Raman-Spektroskopie, wie sie am *Curry*-Jet eingesetzt wird, ununterscheidbar sind, weshalb die

Betrachtung auf jeweils ein Konformer eines jeden Enantiomerenpaares beschränkt werden kann. Außerdem ist die Kombination von zwei gegenläufigen *gauche*-Winkeln an den Positionen 2 und 3 kein stabiles Minimum auf B3LYP-Niveau.

Daher ist es ausreichend, vier Konformere zu betrachten, die durch einen 3-Buchstaben-Code benannt werden, der die Stellung der drei Einfachbindungen in Abb. 6.1.2 mit „t“ (*trans*) oder „g“ (*gauche*) bezeichnet. Die Konformere sind folglich ttt, ttg, tgt und tgg. Hierbei sei erwähnt, dass die Winkelangaben nur ungefähre Richtwerte darstellen und nach der Strukturoptimierung zum Teil deutlich davon abweichen können.

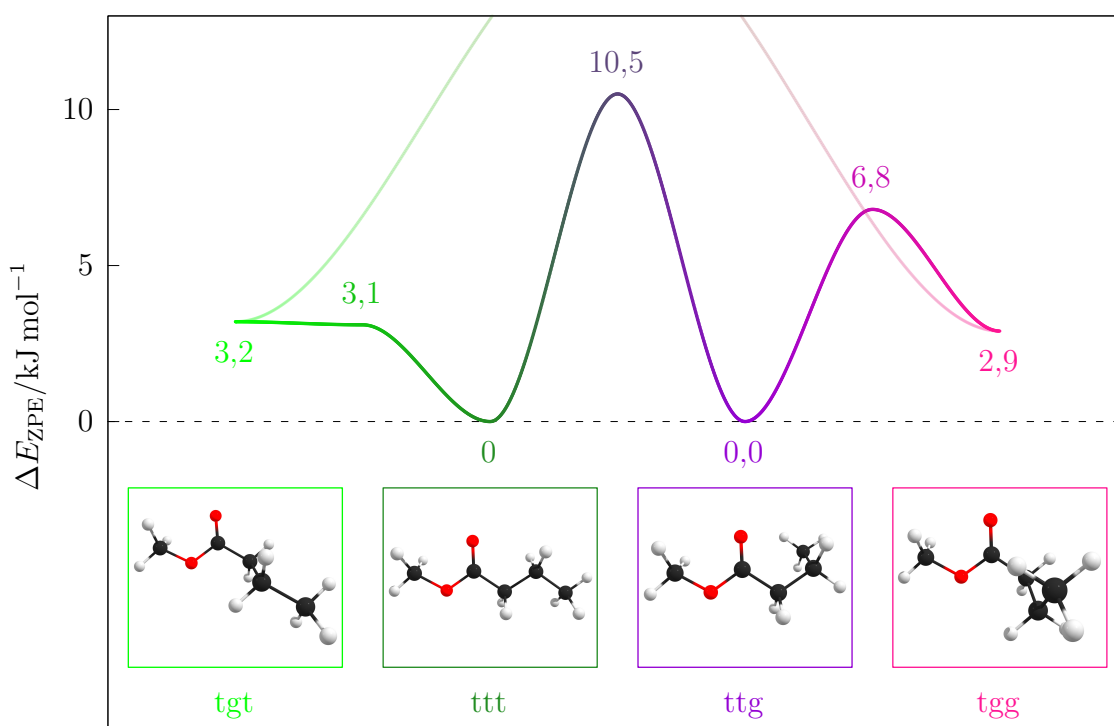


Abb. 6.1.3: Relative Energien und Torsionsbarrieren der Konformere von C_1OC_4 . Die Torsion der 3. Bindung ist deutlich erschwert, wenn die 2. Bindung in *gauche* steht.

Ein vollständiger Scan der Potentialenergiehyperfläche der Torsionswinkel wurde bereits auf B2PLYP-D3(BJ)/aug-cc-pVTZ-Niveau durchgeführt.^[64] In dieser Arbeit wurden nur die stationären Punkte auf CCSD(T)//B3LYP-Niveau nachgerechnet. Die Minima und die verknüpfenden Übergangszustände sind in Abb. 6.1.3 dargestellt, die entsprechenden Energien sind in Tab. 6.1.1 aufgeführt. Aufbauend auf diesen Werten kann eine Erwartungshaltung für das Experiment formuliert werden.

6. QUANTIFIZIERUNG DER KONFORMERE VON C_1OC_4

Tab. 6.1.1: Relative Energien der Minima und Übergangszustände (⁺) von C_1OC_4 auf CCSD(T)//B3LYP-Niveau in kJ mol^{-1} , ohne (ΔE_{el}) und mit (ΔE_{ZPE}) Nullpunktsenergiekorrektur. In Klammern die Werte mit elektronischer Energie aus B3LYP. Vergleichswerte für ΔE_{el} auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau^[53] bzw. für ΔE_{ZPE} auf B2PLYP-D3(BJ)/aug-cc-pVTZ-Niveau.^[64]

Konformer	ΔE_{el}		ΔE_{ZPE}		$\Delta E_{\text{el}}^{[53]}$	$\Delta E_{\text{ZPE}}^{[64]}$
tgt	2,2	(1,8)	3,2	(2,8)	3,1	2,6
tgt-ttt ⁺	2,3	(1,8)	3,1	(2,7)	–	4,4
ttt	0,0	(0,0)	0,0	(0,0)	0,0	0,1
ttt-ttg ⁺	10,5	(9,9)	10,5	(9,9)	11,3	11,1
ttg	–0,6	(–0,6)	0,0	(0,1)	0,2	0,0
ttg-tgg ⁺	5,9	(5,4)	6,8	(6,3)	–	7,2
tgg	1,8	(1,8)	2,9	(2,9)	3,9	2,5
tgg-tgt ⁺	15,5	(14,7)	16,3	(15,5)	–	–

Vor der Expansion sind die Konformere entsprechend der Raumtemperatur (bzw. der Düsentemperatur, sofern geheizt wird) boltzmannverteilt. Die relativen Gibbsenergien bei 298,15 K (elektronische Energie aus CCSD(T), Enthalpie und Entropie aus B3LYP) und das zweifache statistische Gewicht der Enantiomerenpaare ergeben eine Population von 27 % ttt, 34 % ttg, 24 % tgt und 15 % tgg. Ohne CCSD(T)-Korrektur ändern sich diese Zahlen nur um <4 Prozentpunkte.

In der Expansion führt die Kühlwirkung dazu, dass die Moleküle versuchen, in das globale Minimum zu relaxieren, wofür sie die jeweiligen Torsionsbarrieren überwinden müssen. Für den *Curry-Jet* wird typischerweise davon ausgegangen, dass Barrieren $<5 \text{ kJ mol}^{-1}$ problemlos bewältigt werden, während $>10 \text{ kJ mol}^{-1}$ unüberwindbare Mauern darstellen. Die Werte aus dieser Arbeit sagen für tgt ein äußerst flaches Minimum vorher, das nach Addition der Nullpunktsenergie über der Barriere zu ttt liegt¹, sodass es in der Expansion vollständig zu ttt relaxieren sollte. Aber auch eine kleine positive Barriere, wie sie von den Vergleichswerten impliziert wird, würde eine vollständige Relaxation erlauben. Die Barriere zwischen ttt und ttg hingegen ist zu groß, als dass eine signifikante Relaxation stattfinden könnte, was als konformationelles Einfrieren bezeichnet werden kann; zumal ttt und ttg als praktisch isoenergetisch vorhergesagt werden und daher die thermodynamische Triebkraft verschwindend gering ist. Ob und wie gut tgg zu ttg relaxiert, kann nicht klar vorhergesagt werden.

¹Auf MARIJ-PBE0-D3(BJ,abc)/def2-QZVPP-Niveau ist tgt kein Minimum und relaxiert zu ttt.

Der Effekt der Estergruppe ist stark ausgeprägt: Die Torsion der benachbarten Einfachbindung (2. in Abb. 6.1.2) ist deutlich flexibler als die der rein alkyli-schen 3. Bindung. Dieser Effekt wird aber negiert, sobald in α -Position eine Verzweigung eingebaut wird, was mittels Mikrowellenspektroskopie an Ethyl-2-Methylpentanoat gezeigt wurde.^[91] Die dort bestimmte Minimumstruktur weist einen Winkel von $143,1^\circ$ an der 2. Stelle auf, was einer leicht verdrehten ttt-Struktur in der Nomenklatur dieser Arbeit entspricht. Die Barriere zum tgt-Analogon wurde mit unterschiedlichen Rechenmethoden auf etwa 10 kJ mol^{-1} vorhergesagt. Darüber hinaus erwies sich das Potential um ttt als sehr flach und die unterschiedlichen Methoden gaben um bis zu $\pm 20^\circ$ voneinander abweichende Torsionswinkel für die 2. Bindung aus. Auf MN15-Niveau wurde sogar ein Doppelminimum vorhergesagt, was der experimentellen Beobachtung widersprach.

6.2 Experimentelle Spektren

Wie schon bei C_1OC_1 muss auch bei C_1OC_4 sichergestellt werden, dass Signalintensitäten nicht (wesentlich) durch Dimere verzerrt werden. Als verlässlichster Marker für die Clusterbildung hat sich $\nu(\text{C}=\text{O})$ (1750 bis 1800 cm^{-1}) erwiesen, weshalb dieser Bereich auch bei C_1OC_4 in analoger Weise untersucht wurde (Abb. 6.2.1). Die Signale bei 1742 und 1753 cm^{-1} zeigen die größte Abhängigkeit von der Esterkonzentration und werden daher Clustern zugeordnet, die teilweise mit Monomersignalen überlappen. Zwischen den untersten beiden Spektren ist kein Unterschied erkennbar, weshalb die verbleibenden $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Signale dem Monomer zugeordnet werden. Auf den ersten Blick könnten die vier Signale bei 1760 , 1764 , 1768 und 1772 cm^{-1} den vier Konformeren zugeordnet werden, jedoch wird quantenchemisch eine deutlich kleinere Aufspaltung vorhergesagt (1785 , 1786 , 1787 und 1788 cm^{-1}), weshalb eine Aufspaltung aufgrund von anharmonischer Kopplung mit Kombinationsmoden als wahrscheinlicher anzusehen ist. Diese Aufspaltung wird teilweise auch in der kristallinen Phase beobachtet.^[53] Darüber hinaus hat sich die Position von $\nu(\text{C}=\text{O})$ als abhängig von der Länge der Alkylkette auf der Säureseite gezeigt.^[92]

In Abb. 6.2.2 ist eine analoge Konzentrationsreihe im niederfrequenten Bereich dargestellt, wo wie schon bei C_1OC_1 kein eindeutiger Clustermarker zu beobachten ist. Jedoch betont das sich ändernde Intensitätsverhältnis der Signale bei 434 und 465 cm^{-1} , dass die Dimerisierung auch in einem schwach interagierenden System wie Estern intensitätsverzerrend sein kann und daher unterdrückt werden muss. Weil auch im niederfrequenten Bereich kein Unterschied zwischen den untersten beiden Spektren erkennbar ist,

6. QUANTIFIZIERUNG DER KONFORMERE VON C_1OC_4

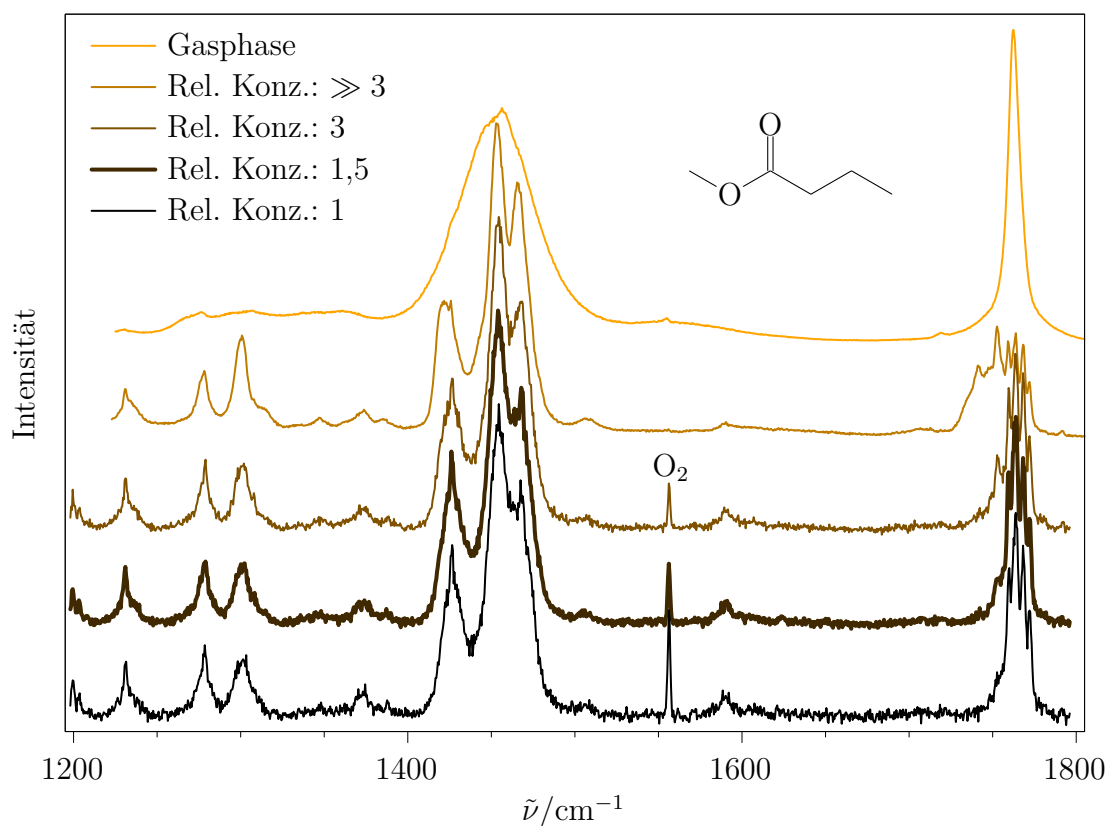


Abb. 6.2.1: Raman-Spektren von C_1OC_4 in der Gasphase (0,9 bar) bzw. in der Jetexpansion mit unterschiedlicher Substanzkonzentration (T_S im obersten -10°C , sonst -30°C ; kleinste Konz. ist 1:2-Verdünnung mit reinem He; $T_D = RT$; $p_s = 0,7\text{ bar}$; $r_D = 1\text{ mm}$). O_2 (1556 cm^{-1}) und H_2O (1590 cm^{-1}) aus Luftresten.

wird das Spektrum mit einer relativen Konzentration von 1,5 (jeweils fett hervorgehoben) für die weitere Auswertung verwendet.

Wird durch Variation der Expansionsbedingungen die Stärke der Kühlwirkung verändert, kann die (partielle) Relaxation der Konformere verfolgt werden – dies ist in Abb. 6.2.3 für den niederfrequenten Bereich dargestellt, wo die Schwingungen am empfindlichsten auf die Konformation reagieren. Unterhalb des Gasphasen- und der fünf Jetspektren sind einige der intensiven Linien der vier Konformere eingefügt; an dieser Stelle für eine qualitative Signalzuordnung zunächst nur als Strich- und nicht als Rovibrationspektrum. Im Gasphasenspektrum, das bei Raumtemperatur aufgenommen wurde (oberstes Spektrum), können nur einige der Signale direkt Konformeren zugeordnet werden, wie z.B. 335 und 433 cm^{-1} zu ttt oder 371 und 463 cm^{-1}

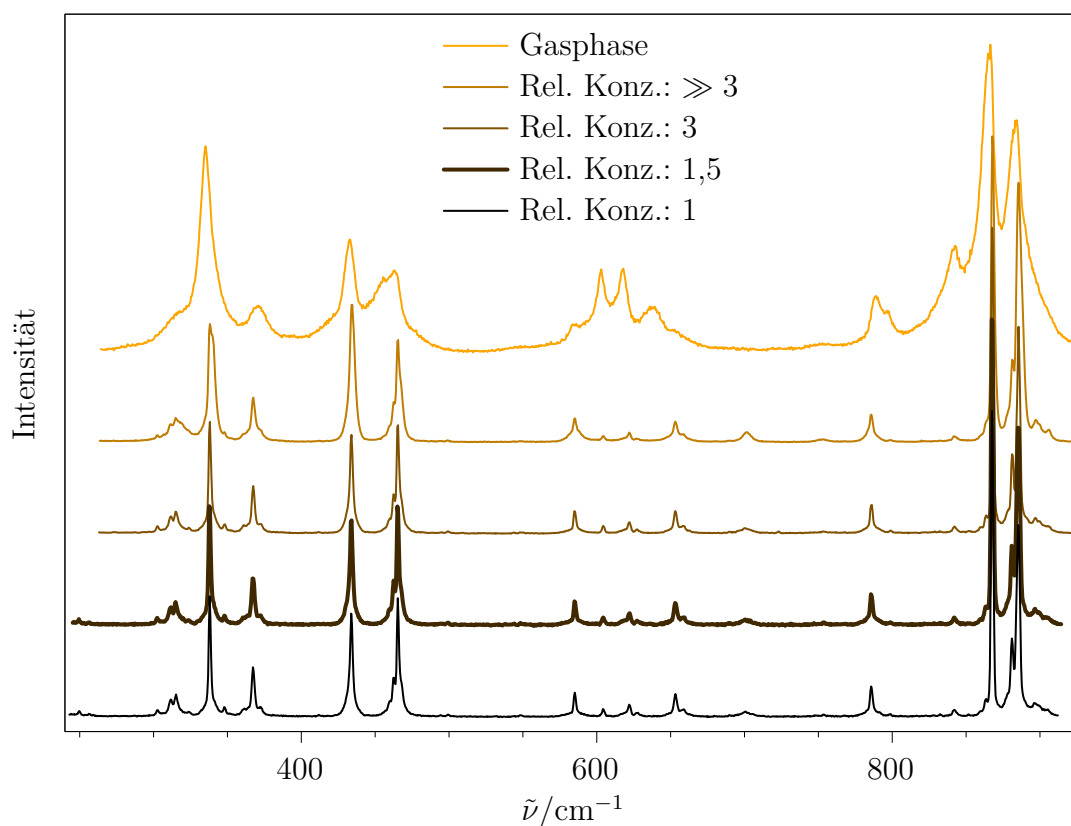


Abb. 6.2.2: Raman-Spektren von C_1OC_4 in der Gasphase (0,7 bar) bzw. in der Jetexpansion mit unterschiedlicher Substanzkonzentration, intensitätsnormiert auf 868 cm^{-1} (Bedingungen identisch zu Abb. 6.2.1). Besonderes Augenmerk verdient das sich ändernde Intensitätsverhältnis der Signale bei 434 und 465 cm^{-1} .

zu ttg; allerdings ist es wegen des ausgeprägten Überlapps der Rotationszweige nicht möglich, belastbare quantitative Aussagen zu formulieren. In der heißesten Expansion (a) sind die Signalprofile deutlich schärfer, und trotz einer Düsentemperatur von 150°C ist offensichtlich, dass die effektive Rotationstemperatur unterhalb der Raumtemperatur liegen muss. Die zwei verschwindenden Signale bei 638 und 752 cm^{-1} könnten eventuell tgg zugeordnet werden, wo bereits eine geringe Kühlwirkung ausreicht, um es vollständig zu ttt relaxieren zu lassen.

Wird die Expansion in einer größeren Entfernung zur Düse (b) oder ohne geheizte Düse (c und d) gemessen, wird der Kühleffekt graduell verstärkt. Die partielle Relaxation von tgg zu ttg kann gut im Bereich um 600 cm^{-1} verfolgt werden: Die Intensität des tgg-Signals bei 604 cm^{-1} relativ zum ttg-Signal

6. QUANTIFIZIERUNG DER KONFORMERE VON C_1OC_4

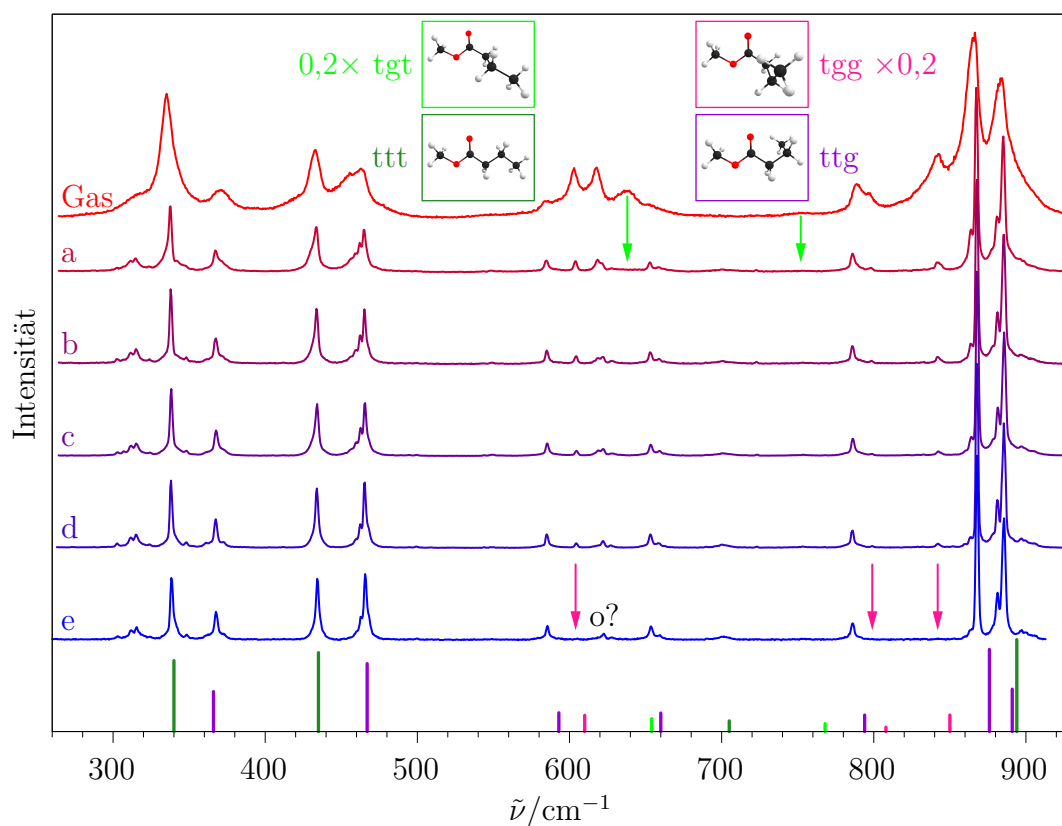


Abb. 6.2.3: Raman-Spektren von C_1OC_4 , sortiert nach absteigender Temperatur, intensitätsnormiert auf 868 cm^{-1} . Oben: Gasphase (0,7 bar) bei Raumtemperatur. a-e Jetspektren (rel. Konz. 1,5 aus Abb. 6.2.2) mit unterschiedlichen Expansionsbedingungen: a) $T_D = 150\text{ }^\circ\text{C}$, $r_D = 0,5\text{ mm}$. b) $T_D = 150\text{ }^\circ\text{C}$, $r_D = 1,0\text{ mm}$. c) $T_D = \text{RT}$, $r_D = 0,5\text{ mm}$. d) $T_D = \text{RT}$, $r_D = 1,0\text{ mm}$. e) wie d), 20% He ersetzt durch Ar. Senkrechte Striche unten: Ausgewählte intensive Linien der vier Konformere; relative Intensitäten von tgg und tgt mit 0,2 skaliert.

(585 cm^{-1}) nimmt von (a) bis (d) ab, verschwindet aber nicht vollständig, selbst wenn der Düsenabstand auf 2 mm erhöht wird (nicht dargestellt). Wird Argon zum Trägergas beigemischt, erhöht sich die Kühlwirkung, weil die Massen der Kollisionspartner ähnlicher werden oder auch weil Argon zeitweise an die Moleküle bindet.^[31] Zwar wird wie schon bei C_1OC_1 beobachtet das Rotationsprofil durch Ar-Beimischung nicht schmaler, aber bei einer Beimischung von 20% relaxiert tgg vollständig und es bleiben nur noch die zwei stabilsten Konformere ttt und ttg übrig.

Wird nur 15% Ar beigemischt, ist immer noch ein kleiner Rest tgg erkennbar, während ein noch höherer Beitrag zur Signalverbreiterung wegen

Bildung von Argonclustern und Dimeren führt (nicht dargestellt). Daher stellt (e) das einfachste Spektrum dar. Bereits diese einfache qualitative Auswertung zeigt eindrücklich, wie kleine Umwandlungsbarrieren in der Expansion überwunden werden können und hohe Barrieren zum konformationellen Einfrieren führen. Nur ein Signal(paar) (markiert mit o?) bleibt ohne Erklärung: In der Gasphase tritt es als vergleichsweise intensives Signal mit einem Maximum bei 618 cm^{-1} auf, welches mit zunehmender Kühlwirkung an Intensität verliert und ab (d) verschwindet. Ab (a) ist ein zweiter Peak bei 621 cm^{-1} erkennbar, der ab (b) intensiver als das Signal bei 618 cm^{-1} ist und selbst die kälteste Expansion (e) überlebt. Hierbei könnte es sich um den 1. Oberton der Beugeschwingung $\delta(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ von ttt bei $\sim 310\text{ cm}^{-1}$ oder auch andere Kombinationsmoden von ttt oder ttg handeln. Auch eine Raman-aktive Verunreinigung wäre denkbar, jedoch wies eine Kontrollmessung im OH-Streck-Bereich (3400 bis 3850 cm^{-1}) bis auf ein schwaches H_2O -Signal bei 3656 cm^{-1} kein anderes Signal auf, sodass die direkten Zerfallsprodukte des Esters, Methanol und Butansäure, als Ursache tendenziell ausgeschlossen werden können. Es wird angenommen, dass die Fundamentale der Hauptkonformere durch dieses Phänomen nicht signifikant beeinflusst werden.

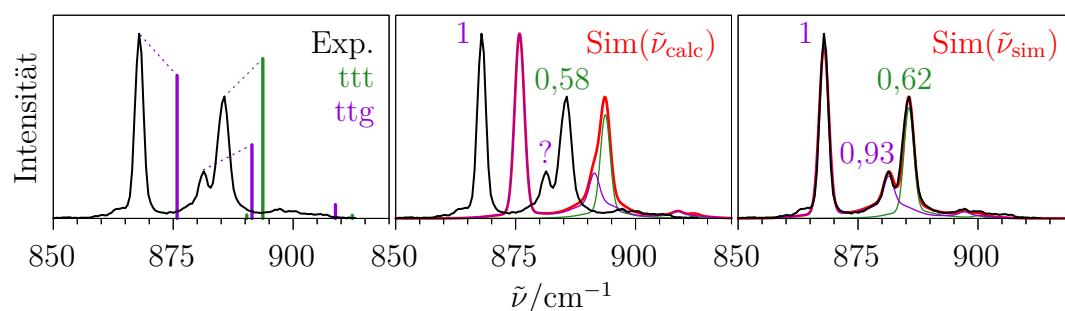


Abb. 6.2.4: Jetspektrum von C_1OC_4 (aus Abb. 6.2.3 (e)) und drei unterschiedlich simulierte Spektren. Links: Strichspektrum wie in Abb. 6.2.3. Mitte: Rovibrationssimulation auf Grundlage harmonischer Wellenzahlen mit Peakhöhenfaktoren für ttt und ttg. Für das mit ? gekennzeichnete Signal von ttg kann der Peakhöhenfaktor nicht sinnvoll bestimmt werden. In rot die gewichtete Summe der Konformere. Rechts: Verfeinerte Rovibrationssimulation mit an das Experiment angepassten Wellenzahlen.

Das kälteste Spektrum (e) wird nun für die Quantifizierung des Populationsverhältnisses von ttt und ttg verwendet. Ein vergrößerter Ausschnitt des Spektrums ist zusammen mit unterschiedlichen Simulationen in Abb. 6.2.4 dargestellt. Im linken Fenster ist zum Vergleich das Strichspektrum aus Abb. 6.2.3 wiederholt, im mittleren ist die Rovibrationssimulation der Kon-

formere unter Verwendung von harmonisch berechneten Wellenzahlen gezeigt. Wie schon bei C₁OC₁ sind die Zahlen die Peakhöhenfaktoren, mit denen die jeweilige Signalintensität multipliziert werden muss, um die experimentelle Peakhöhe zu erreichen. Für die beiden Hauptpeaks lassen sich auf diese Weise Peakhöhenfaktoren bestimmen, jedoch nicht für das schwächere ttg-Signal bei 881 cm⁻¹, weil die harmonische Rechnung das Signal als zu nah am benachbarten ttt-Signal liegend vorhersagt. In rot ist die mit diesen Faktoren gewichtete Summe dargestellt. Eine verbesserte Beschreibung wird erhalten, wenn statt der harmonischen die experimentellen bzw. an das Experiment angepassten Wellenzahlen als Zentralwellenzahl für die Simulation verwendet werden – dies ist im rechten Fenster dargestellt. Die auf diese Weise erzeugte Simulation ist kaum mehr vom Experiment unterscheidbar und es können auch individuelle Peakhöhenfaktoren für die beiden teilweise überlappenden Signale erhalten werden; die Summe ist hierbei für 0,93 ttg und 0,62 ttt gezeigt.

Daher wird das Gesamtspektrum in einem zweischrittigen Verfahren ausgewertet: Zunächst werden mithilfe der Rovibrationssimulation auf Grundlage harmonischer Wellenzahlen alle relevanten Signale den Konformeren zugeordnet; danach wird die Simulation mit experimentellen Wellenzahlen wiederholt und die Peakhöhenfaktoren werden für alle zugeordneten Signale bestimmt (Abb. 6.2.5). Hierbei sei erwähnt, dass obwohl das ttt-Signal bei 338 cm⁻¹ an der Kante des schlecht ausgeleuchteten Bereichs der CCD liegt und seine experimentelle Intensität folglich zu gering ausfallen könnte, es dennoch in die Auswertung aufgenommen wird, weil es nicht wesentlich verzerrt erscheint. Aus den 7 ttg- und 4 ttt-Peakhöhenfaktoren wird der Mittelwert und die Standardabweichung ($\sqrt{1/N \sum (x - \bar{x})^2}$) berechnet: ttg = 1,09 ± 0,39 und ttt = 0,92 ± 0,09. Diese werden auf 100 in Summe normiert und die Unsicherheit entsprechend fortgepflanzt, um die relative Population der Konformere zu erhalten: ttg = 54 ± 9, ttt = 46 ± 9.

Zum Vergleich ist in Abb. 6.2.5 (fett) auch das Verhältnis von berechnetem Streuquerschnitt und integrierter Intensität für die ausreichend separierten Signale angegeben. Die Unsicherheiten wurden wie in Kapitel 3 auf Seite 27 beschrieben ermittelt. Unter Ausschluss des besonders unsicheren ttg-Signals bei 868 cm⁻¹ ergibt der Mittelwert und die Standardabweichung der nun 5+3 Signale ein ttg:ttt-Verhältnis von 57:43; der Fehlerbalken beträgt ±5 ohne bzw. ±8 mit Berücksichtigung² der individuellen Integrationsfehler. Die einzelnen Intensitäten sind in Tab. 6.2.1 aufgeführt.

²Hierzu wurden zum Datensatz die Intensitätsverhältnisse ± individuelle Fehler als weitere Datenpunkte hinzugefügt und die Standardabweichung der nun 15 ttg- bzw. 9 ttt-Werte gebildet.

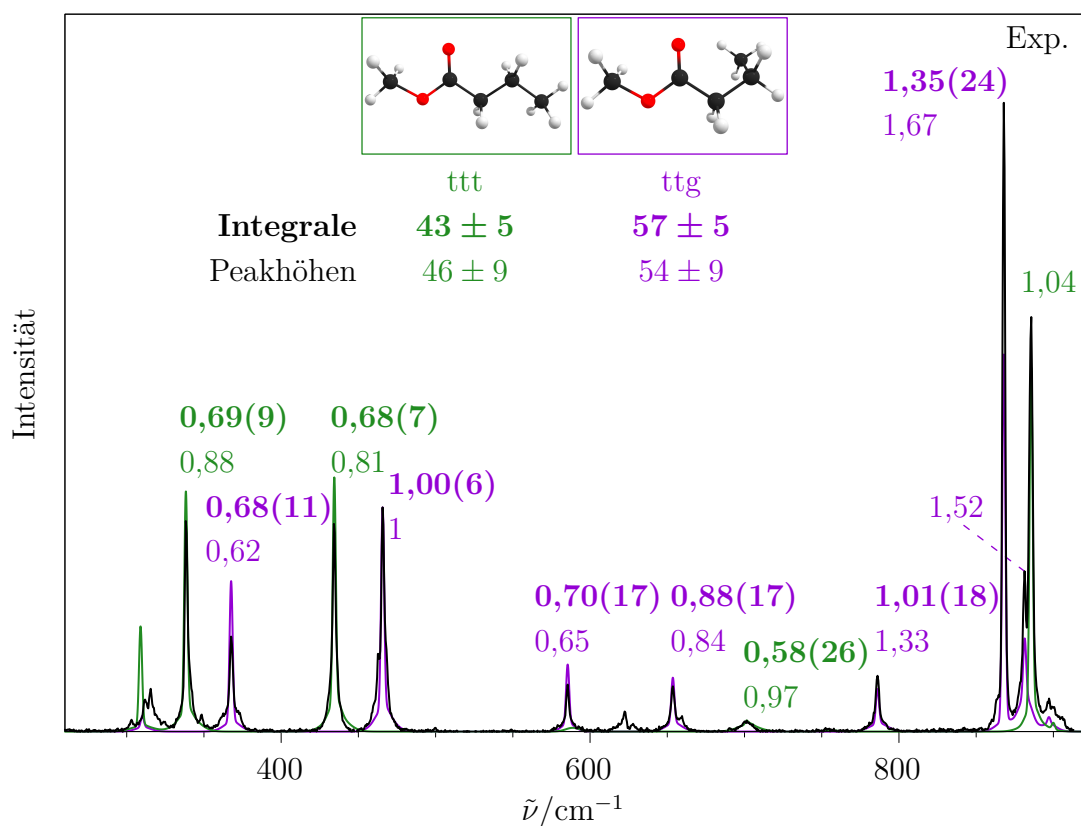


Abb. 6.2.5: Bestimmung des Konformerenverhältnisses von C_1OC_4 auf zwei unterschiedliche Arten. Schwarz: Jetspektrum (e) aus Abb. 6.2.3. Farbige: Rovibrationssimulation von ttt und ttg mit experimentellen Wellenzahlen (mit Ausnahme der Signale bei $\sim 300\text{ cm}^{-1}$, die ohnehin nicht ausgewertet werden). Normale Zahlen ohne Ungenauigkeit: Peakhöhenfaktoren. Fette Zahlen mit Ungenauigkeit: Verhältnis von integrierter Intensität und berechnetem Streuquerschnitt. Normiert auf ttg-Signal bei 466 cm^{-1} .

Die Peakhöhen- und die Integralmethode stimmen im Rahmen ihrer Genauigkeit überein, wobei die Integralmethode wie zu erwarten war eine geringere Unsicherheit aufweist. Beide Ergebnisse stimmen auch mit den Vergleichswerten aus der Mikrowellen-Jetspektroskopie überein, wo ein ttg:ttt-Verhältnis von $(59 \pm 6):(41 \pm 4)$ berichtet wurde.^[64] Damit ist gezeigt, dass am *Curry*-Jet Konformere nicht nur qualitativ unterschieden, sondern auch relative Populationen quantifiziert werden können. Eine analoge Auswertung des Ar-freien Spektrums (d in Abb. 6.2.3) mittels Peakhöhenmethode liefert ein Konformerenverhältnis von: ttg = 53 ± 9 , ttt = 45 ± 9 , tgg = $2,0 \pm 0,4$.

Festes C_1OC_4 wurde bereits vor etwa 20 Jahren von Oakes et al. mittels Raman-Spektroskopie untersucht,^[53] die entsprechenden Wellenzahlen sind

6. QUANTIFIZIERUNG DER KONFORMERE VON C₁OC₄

Tab. 6.2.1: Wellenzahlen $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ und relative (integrierte) Intensitäten I von ttt und ttg: experimentell (exp), B3LYP/def2-QZVPP (calc), Referenzwert aus Kristallphase (s). Intensitäten auf unterschiedliche Weise normiert: Intensität des ttg-Signals bei 465 cm^{-1} auf 100 gesetzt (ges), um Verhältnis zu bestimmen. Jeweils separat auf Summe 100 normiert (sep), um Übereinstimmung zwischen exp. und berechneten Intensitäten einzuschätzen. ^aBesonders große Unsicherheit wegen partiellem Überlapp mit Nachbarsignal.

Konformer	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}$	$\tilde{\nu}_{\text{calc}}$	$\tilde{\nu}_{\text{s}}^{[53]}$	$I_{\text{exp,ges}}$	$I_{\text{calc,ges}}$	$I_{\text{exp,sep}}$	$I_{\text{calc,sep}}$
ttt	338	340	344	$71,8 \pm 9,1$	104,5	$44,9 \pm 5,1$	44,2
	434	435	436	$79,2 \pm 8,1$	116,2	$49,5 \pm 4,4$	49,2
	701	705	705	$9,1 \pm 4,0$	15,7	$5,7 \pm 2,4$	6,6
ttg	368	366	375	$39,9 \pm 6,3$	58,9	$10,8 \pm 1,9$	16,4
	465	467	469	$100,0 \pm 5,9$	100	$26,9 \pm 3,2$	27,8
	585	593	591	$19,3 \pm 4,7$	27,7	$5,2 \pm 1,3$	7,7
	653	660	650	$24,0 \pm 4,6$	27,3	$6,5 \pm 1,3$	7,6
	786	794	786	$24,4 \pm 4,4$	24,3	$6,6 \pm 1,3$	6,8
	868	876	869	164 ± 29^a	121,1	$44,1 \pm 5,1$	33,7

in Tab. 6.2.1 denjenigen aus dieser Arbeit gegenübergestellt. Mithilfe von B3LYP/6-31G(d)-Rechnungen konnten die zwei Hauptkonformere ttt und ttg im Spektrum identifiziert werden, was für damalige Verhältnisse gerade in Anbetracht des unterschiedlichen Aggregatzustands durchaus als Pionierleistung angesehen werden kann. Die auf diesem Niveau erhaltenen Raman-Intensitäten waren aber zu erratisch, um eine quantitative Auswertung zu ermöglichen. Unter Verwendung des größeren pVTZ-Basissatzes von Sadlej^[93] konnten darüber hinaus Raman-Intensitäten erhalten werden, die zumindest qualitativ dem experimentellen Trend folgten. Dies deckt sich mit der eingangs erwähnten starken Abhängigkeit der Raman-Intensitäten von der Basissatzgröße. Der in dieser Arbeit verwendete, noch deutlich größere Basissatz def2-QZVPP zeigt ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment (Tab. 6.2.1, rechter Teil), aber eine quantitative Übereinstimmung wird nur unter Annahme einer vorteilhaften 20 %-igen Anharmonizitätskorrektur erhalten.

Wie bereits in Abschnitt 6.1 erläutert, kann die Konformationsverteilung mit theoretischen Methoden und für unterschiedliche Temperaturen vorhergesagt werden (Tab. 6.2.2). Dabei wird eine vollständige Relaxation des 2. Torsionswinkels (d.h. tgg relaxiert zu ttg; tgt zu ttt) und eine zumindest partielle Relaxation des 3. Winkels (d.h. zwischen ttg und ttt) angenommen, die unterhalb einer gewissen Temperatur einfriert. Die hierfür verwendeten relativen Gibbsenergien berücksichtigen Unterschiede in den

Tab. 6.2.2: Konformerenverhältnis von C_1OC_4 in Jets, auf unterschiedliche Weise bestimmt. Theoretische Populationen unter Verwendung von relativen Gibbsenergien (ΔG^\ominus) oder nullpunktskorrigierten Energien (ΔE_{ZPE}), berechnet für unterschiedliche Temperaturen des Einfrierens.

	Methode	ttt	ttg
Diese Arbeit	Raman-Integrale	43 ± 8	57 ± 8
	Raman-Peakhöhen	46 ± 9	54 ± 9
	CCSD(T)//B3LYP ΔG^\ominus (300 K)	51	49
	CCSD(T)//B3LYP ΔG^\ominus (200 K)	47	53
	CCSD(T)//B3LYP ΔG^\ominus (100 K)	40	60
	CCSD(T)//B3LYP ΔE_{ZPE} (300 K)	37	63
Ref. [64]	Mikrowelle	41 ± 4	59 ± 6
	B2PLYP ΔG^\ominus (300 K)	51	49
	B2PLYP ΔE_{ZPE} (300 K)	38	62
	MP2 ΔG^\ominus (300 K)	34	66
	MP2 ΔE_{ZPE} (300 K)	30	70

Rotations- und Vibrationszustandssummen. Wenn diese näherungsweise vernachlässigt werden, kann die Boltzmannverteilung auf Grundlage der relativen, nullpunktskorrigierten elektronischen Energien berechnet werden. In Ref. [64] wurde zwar ersteres beabsichtigt, aber letzteres publiziert, weshalb in Tab. 6.2.2 auch die von den Autoren erhaltenen Werte mit ΔG^\ominus aufgeführt sind.^[94]

Beide MP2-Vorhersagen widersprechen allen experimentellen Ergebnissen. CCSD(T)//B3LYP sagt für 300 K und ΔG^\ominus die selbe Verteilung wie B2PLYP vorher und stimmt nur mit einem der experimentellen Befunde überein. Die restlichen Modelle stimmen mit zwei oder drei der Ergebnissen überein, sodass kein klarer Favorit bestimmt werden kann.

Werden also die Unterschiede der Zustandssummen vernachlässigt (ΔE_{ZPE}), so würde die eingangs postulierte Unüberwindbarkeit der $>10 \text{ kJ mol}^{-1}$ -Barriere zwischen ttt und ttg vollständig bestätigt werden; werden sie aber berücksichtigt (ΔG^\ominus), so deuten die Ergebnisse auf einen zumindest partiellen Austausch der Populationen hin.

Faltung von langkettigen Estern

7.1 Änderungen gegenüber den Alkanen

Nachdem die Methode der Peakhöhenauswertung zur Bestimmung von Konformerenverhältnissen am Beispiel des C_1OC_4 eingeführt und verifiziert wurde, wird sie in diesem Kapitel zur Lösung der Kernfrage verwendet: Ab welcher Kettenlänge gewinnt die Haarnadel energetisch gegenüber dem gestreckten Konformer?

Diese Frage wurde am *Curry-Jet* bereits für lineare Alkane beantwortet: Das gestreckte Konformer ist bis zu einer Kettenlänge von ~ 17 C-Atomen das stabilste Konformer, die Haarnadel gewinnt jenseits von 17 oder 18 Atomen.^[5,6] Das dortige Vorgehen wird im Folgenden kurz zusammengefasst.^[4] Das Raman-Vibrationsspektrum von all-*trans*, der Haarnadel sowie allen Konformeren mit einem einzigen *gauche*-Winkel wurde auf B3LYP-D3/6-311++G**-Niveau berechnet. Um das berechnete Spektrum mit dem experimentellen zu vergleichen, wurden die gaußverbreiterten Vibrationsübergänge zu einem Summenspektrum zusammengefasst. Das Mischungsverhältnis von all-*trans* zu den single-*gauche* wurde als boltzmannverteilt angenommen, wofür die relativen, ZPE-korrigierten elektronischen Energien ΔE_{ZPE} , symmetriebedingte statistische Gewichte und eine frei wählbare Konformationstemperatur genutzt wurden. Diese Temperatur sowie der Beimischungsgrad der Haarnadel wurden visuell an das experimentelle Spektrum angepasst, und aus dem so bestimmten Beimischungsgrad wurde die kritische Länge der Haarnadelbildung geschlussfolgert. Um die Störung durch multi-*gauche*-Konformere zu simulieren, welche durch ein nicht aufgelöstes, breites Konglomerat an Signalen in Erscheinung traten, wurde zusätzlich eine einzelne, breite Gaußkurve an das Spektrum gefittet.

Dabei traten einige Schwierigkeiten auf, die hier aufgezählt werden sollen. Die energetische Präferenz zwischen zwei Konformeren kann nur dann aus der experimentell beobachteten Populationsverteilung bestimmt werden, wenn diese sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, verhindern bei den Alkanen jedoch hohe Umformungsbarrieren, dass sich in der Jetexpansion ein Gleichgewicht zwischen dem gestreckten *all-trans* und der Haarnadel bildet – die Boltzmannverteilung bei einer gewissen Temperatur wird kinetisch ausgefroren. Diese Temperatur ist experimentell nicht direkt zugänglich und wird nur nach oben durch die Düsentemperatur limitiert – wie schon beim sehr einfachen Fall von C_1OC_4 gezeigt, ist je nach quantenchemischer Methode ein sehr großer Temperaturbereich kompatibel mit dem Experiment. Außerdem muss für die Berechnung der Boltzmannverteilung bei einer gewissen Temperatur formal die relative Gibbs-Energie verwendet werden, welche aber aufgrund von numerischen Instabilitäten in der vorherigen Arbeit nicht verfügbar war und durch ΔE_{ZPE} (inklusive des statistischen Gewichts) genähert wurde. Das Ergebnis war folglich abhängig von der Qualität der berechneten elektronischen Energien, Schwingungsfrequenzen und Ramanintensitäten sowie von der Wahl der Konformationstemperatur; außerdem wurde eine zusätzliche Unsicherheit wegen der genäherten Gibbs-Energien und dem Weglassen von mehrfach gefalteten Alkanen eingeführt.

Bei der Untersuchung der Faltungspräferenz von linearen Estern werden zumindest einige der problematischen Aspekte umgangen. Die Estergruppe senkt manche der Torsionsbarrieren ab, sodass sich die Konformere bereitwilliger ineinander umwandeln sollten und das konformationelle Einfrieren erst bei tieferer Temperatur auftritt. Mehrfach gefaltete Konformere werden explizit in die Auswertung aufgenommen, und durch das Anwenden der Peakhöhenmethode für alle Konformere wird unmittelbar das Populationsverhältnis erhalten. Die quantitative Abhängigkeit des Ergebnisses von Konformationstemperaturen und Gibbs-Energien (und damit von theoretisch vorhergesagten elektronischen Energien und Schwingungswellenzahlen) wird damit auf eine rein qualitative Abhängigkeit reduziert. Für eine erfolgreiche Auswertung ist ausreichend, wenn die harmonischen Wellenzahlen verlässlich genug für eine korrekte Zuordnung der Signale sind. Relative Energien werden dann nur für eine Plausibilitätsprüfung verwendet. Jedoch bleibt die Quelle für die größte Unsicherheit, die Qualität der berechneten Raman-Intensitäten, unverändert bestehen.

7.2 Quantenchemische Vorhersage

7.2.1 Methoden

Bevor experimentelle Ergebnisse diskutiert werden, wird zunächst die Erwartung auf Grundlage quantenchemischer Vorhersagen formuliert.

Startstrukturen für die Minima wurden ausgehend von all-*trans* mithilfe des Skripts `Konformehr` (Quellcode ab Seite 182) erzeugt, welches für GNU Octave^[77] und OpenBabel^[95,96] geschrieben wurde. Diese Strukturen wurden auf RI-*J*-B97-3c/def2-mTZVP-Niveau^[97] voroptimiert, das restliche Vorgehen entspricht dem bei C₁OC₄. Vollständige Strukturoptimierung, Schwingungsfrequenz- und Ramanintensitätsrechnung wurden auf MARI-*JK*-B3LYP-D3(BJ,abc)/def2-QZVPP-Niveau unter Verwendung von Hauptisotopmassen, Integrationsgitter m5, SCF-Konvergenz $1 \cdot 10^{-9} E_h$, Strukturkonvergenz $1 \cdot 10^{-6} E_h$ durchgeführt. Auf den optimierten Strukturen wurden Singlepointenergien auf RI-*JK*-CCSD(F12*)(T*)/cc-pVTZ-F12-Niveau^[80-83] berechnet (SCF-Konvergenz $1 \cdot 10^{-9} E_h$, frozen core). Alle relativen Energien in diesem Kapitel sind die Summe aus CCSD(T)-Singlepointenergie und Nullpunktsenergie aus B3LYP (Hälfte der Summe aller nichtimaginären Frequenzen), stets bezogen auf das all-*trans*-Konformer. Startstrukturen für Übergangszustände wurden mittels `woelfling` generiert. Alle Minima wurden darauf verifiziert, keine imaginäre Frequenz aufzuweisen, Übergangszustände auf exakt eine. Sämtliche Rechnungen wurden mit Turbomole in den Versionen 7.3–7.5^[48,79] ausgeführt. Für alle nicht explizit benannten Parameter wurden die Standardeinstellungen verwendet.

7.2.2 Nomenklatur

Die unterschiedlich langen Ester werden mit einer verkürzten Summenformel C_xOC_y bezeichnet, die sich aus der IUPAC-Nomenklatur für Alkylalkanoate ableitet. *x* beziffert die Anzahl der C-Atome im Alkylrest (dem ehemaligen Alkohol), *y* die im Alkanoatrest (der ehemaligen Säure), das O ist das verbrückende Sauerstoffatom. Auf diese Weise kann die Länge der Kette direkt aus dem Kürzel abgeleitet werden: Propylbutanoat wird beispielsweise als C₃OC₄ abgekürzt und hat eine Länge von 8 Schweratomen.

Um die zahlreichen Esterkonformere zu unterscheiden, wird eine eindeutige, systematische Nomenklatur verwendet, die auf der Nomenklatur des vorherigen Kapitels aufbaut. Wie schon bei C₁OC₄ wird der Torsionswinkel von C–C- bzw. C–O-Einfachbindungen mittels Buchstaben kodiert: *trans*

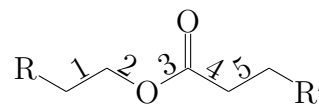


Abb. 7.2.1: Variierte Torsionswinkel.

(180°) mit *t*; *cis* (0°) mit *c*; die *gauche*-Stellung, die durch Winkelzunahme von *trans* ausgehend erreicht wird (300°) mit *g+*; und die entsprechend gegenläufige *gauche*-Stellung (60°) mit *g-*.¹ Im Gegensatz zu C_1OC_4 kann hier das \pm beim *g* nicht weggelassen werden, weil auch Konformere mit entgegengesetzt gedrehten *gauche*-Winkeln existieren. Die Bezugsatome für die Torsionswinkel sind stets das O- bzw. die C-Atome in der Kette. Jedes Konformer wird als 5-Buchstaben-Code dargestellt, der von links nach rechts gelesen die Stellung der Bindungen 1–5 in Abb. 7.2.1 kodiert. Wie später noch begründet, wird die Stellung der Reste (relevant ab $R=Et$) stets in *trans* festgehalten und daher nicht in die Bezeichnung aufgenommen. In dieser Nomenklatur wird all-*trans* folglich mit *ttttt* bezeichnet. Werden in einem Kürzel eines chiralen Konformers alle *gauche*-Vorzeichen umgedreht (also mit -1 multipliziert), wird das Kürzel des entsprechenden Enantiomers erhalten – analog zur Inversion der Atomkoordinaten im Raum.

7.2.3 Eigenschaften der Estergruppe

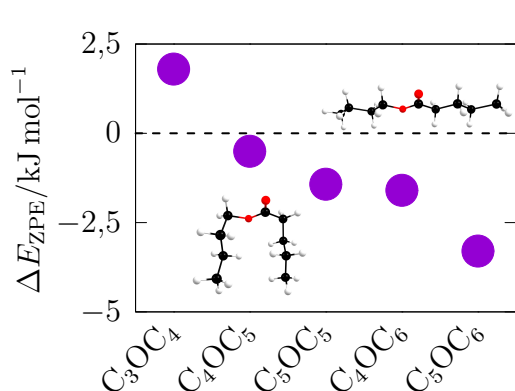


Abb. 7.2.2: Rel. Energie der Haarnadel im Vergleich zu all-*trans*.

Die Haarnadel wird durch das spezifische Faltungsmotiv *g+g+tg+g+* bzw. *g-g-tg-g-* gebildet, d.h. die vier *gauche*-Winkel müssen in die selbe Richtung gedreht und in der Mitte durch eine *trans*-Bindung getrennt sein. Der kürzeste Ester, für den die Haarnadel realisiert werden kann, ist C_3OC_4 , und ausgehend von dieser Länge ist eine erste energetische Abschätzung der Stabilität der Haarnadel bezogen auf *ttttt* in Abb. 7.2.2 dargestellt. Sofort fällt auf, dass der vorhergesagte Umschlagpunkt bei Estern bei einer deutlich kürzeren Kettenlänge liegt als bei Alkanen ($n \sim 18$): Bereits ab 10 Atomen scheint *g+g+tg+g+* konkurrenzfähig zu werden, und bei 12 Atomen zeigt sie einen deutlichen Vorteil.

Eine wichtige Frage bleibt aber: Kann *ttttt* überhaupt in die Haarnadel relaxieren? Bei den Alkanen waren diese beiden Konformere durch zu viele hochenergetische Barrieren voneinander getrennt, um dies zu einem dominanten Prozess in einer Überschallexpansion zu machen. Daher wird nun für die Ester der optimale Faltungspfad bestimmt. Sämtliche möglichen Pfade zu bestimmen würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen, weshalb

¹Die Winkelangaben beziehen sich auf den Startwert vor der Strukturoptimierung. Nach der Optimierung können die Torsionswinkel u.U. erheblich davon abweichen, wie später diskutiert.

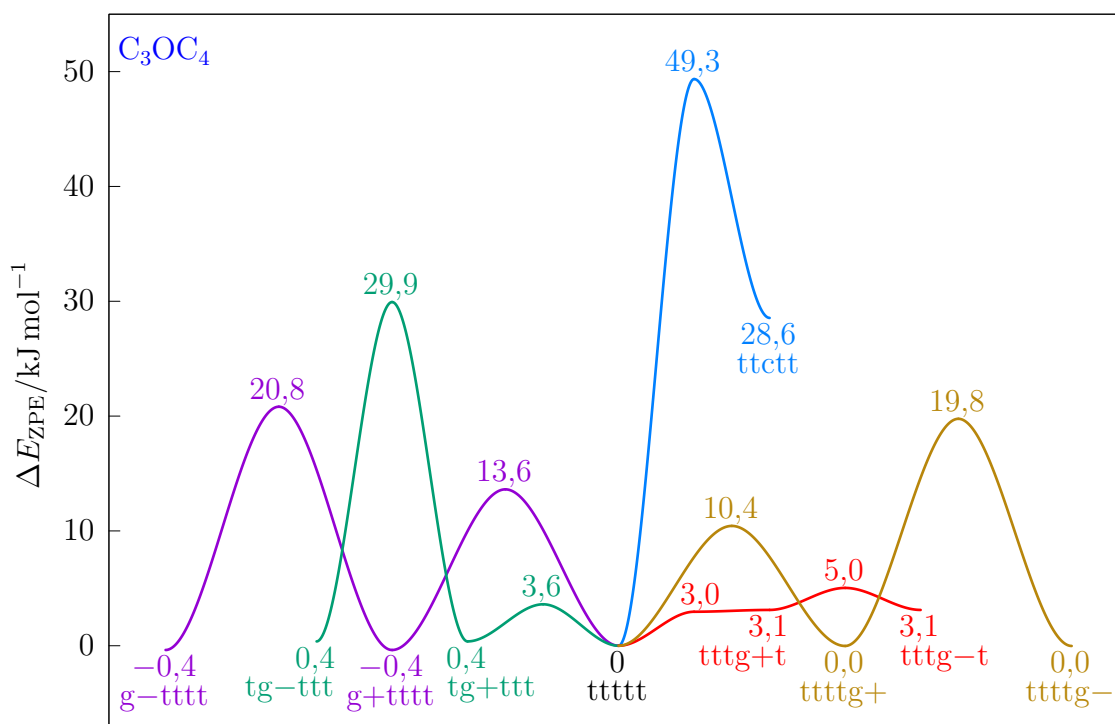


Abb. 7.2.3: Berechnete Minima und dazugehörige Übergangszustände für alle direkt mit ttttt verbundenen Konformere.

der Möglichkeitsraum durch geschickte Vorauswahl auf ein handhabbares Maß reduziert wird.

Es ist davon auszugehen, dass die Faltung in mehreren Einzelschritten geschieht und die Einfachbindungen nacheinander umklappen². Um die Steifheit aller Torsionen einzuschätzen, wurden ausgehend von ttttt die in einem Schritt erreichbaren Minima und dazugehörigen Übergangszustände berechnet (Abb. 7.2.3). Wie schon bei den kürzeren Estern beobachtet, ist auch hier die *cis*-Stellung der Estergruppe energetisch so ungünstig, dass sie ignoriert werden kann und es ausreichend ist, in der Mitte nur *trans* in die Betrachtung einzuschließen. Bei allen anderen Winkeln ist die direkte Umformung zwischen g+ und g- mit einer wesentlich höheren Barriere verbunden als der zweiseitige Weg über t. Sollte sich ein Estermolekül auf dem Faltungsweg von ttttt zu g+g+tg+g+ an einer Stelle zu g- falten, so wäre das kein produktiver Schritt, sondern eine Sackgasse und würde wahrscheinlich rückgängig gemacht werden. Katalytische Effekte durch eine temporäre g--Faltung wären zwar denkbar, jedoch würde eine umfassende

²Die Suche nach einem Sattelpunkt 1. Ordnung für eine synchrone Umwandlung zweier benachbarter Einfachbindungen mittels `woelfling` auf B97-3c-Niveau war erfolglos.

Betrachtung dieser den Rahmen dieser Arbeit übersteigen. Daher werden für die Suche nach dem optimalen Faltungspfad alle Konformere ausgeschlossen, die ein g- beinhalten; nur die produktiven Schritte zwischen t und g+ werden berücksichtigt. Auf diese Weise reduziert sich die Menge der zu berechnenden Torsionsbarrieren auf 28 und die der Konformere auf 16. Die ungewöhnlich niedrige Barriere von tttg+t zu ttttt folgt dem Trend, der schon bei C₁OC₄ für die Umwandlung von tg+t zu ttt beobachtet wurde: Sie wird (nach Addition der Nullpunktsenergie) als negativ vorhergesagt, diese Einfachbindung ist also besonders weich.

Im Folgenden werden nicht alle Barrieren einzeln diskutiert, sondern allgemeine Trends: Welchen Einfluss hat die Konformation des restlichen Moleküls auf eine Barriere? Gibt es Nachbarschaftseffekte? Wie verändern sich die Barrieren mit zunehmender Kettenlänge?

Die energetische Verteilung der Barrieren ist in Abb. 7.2.4 dargestellt (die Werte sind in Tab. 9.1.2 auf Seite 146 aufgeführt). Die Torsionen um die beiden inneren Bindungen, die direkt an die Estergruppe angrenzen (2 und 4), sind bei allen Kettenlängen deutlich weicher und haben niedrigere Barrieren als um die außen liegenden, rein alkyischen Einfachbindungen. Wie bereits bei C₁OC₄ diskutiert, wird für Expansionen am *Curry*-Jet erwartet, dass Barrieren <5 kJ mol⁻¹ problemlos überwunden werden, während Barrieren >10 kJ mol⁻¹ effektiv unüberwindbar sind. Daher kann an dieser Stelle bereits abgeschätzt werden, dass die inneren Bindungen sich eher in der Expansion umwandeln können, während die Konformation der äußeren Bindungen eingefroren wird. Die Kettenlänge hat dabei nur einen vernachlässigbaren Effekt auf die Barrierenhöhe: Einzig die alkyischen Barrieren sinken um ca. 1 kJ mol⁻¹ von C₃OC₄ zu C₄OC₅ ab, sinken aber nicht deutlich unter 10 kJ mol⁻¹ ab. Darüber hinaus gibt es keine wesentlichen Änderungen für die Torsionen von t zu g+, die Unterschiede zwischen C₄OC₅ und C₅OC₆ liegen im sub-kJ mol⁻¹-Bereich. Obwohl nicht explizit berechnet, so kann dennoch davon ausgegangen werden, dass auch für die Kettenlänge von 11 das gleiche Verhalten vorhergesagt wird.

Das Bild könnte aber zu Trugschlüssen führen: Die Barrieren in Abb. 7.2.4 sind bezogen auf ttttt gezeichnet. Ein Molekül in der Expansion „sieht“ aber diesen Referenzpunkt nicht, wenn es versucht, eine Barriere zu überwinden: Stattdessen befindet es sich in einem lokalen Minimum und muss nur die Energiedifferenz der Barriere bezogen auf seine aktuelle Konformation überwinden. Daher sind in Abb. 7.2.5 für diese alternative Perspektive die Barrieren jeweils bezogen auf das Startkonformer gezeichnet.

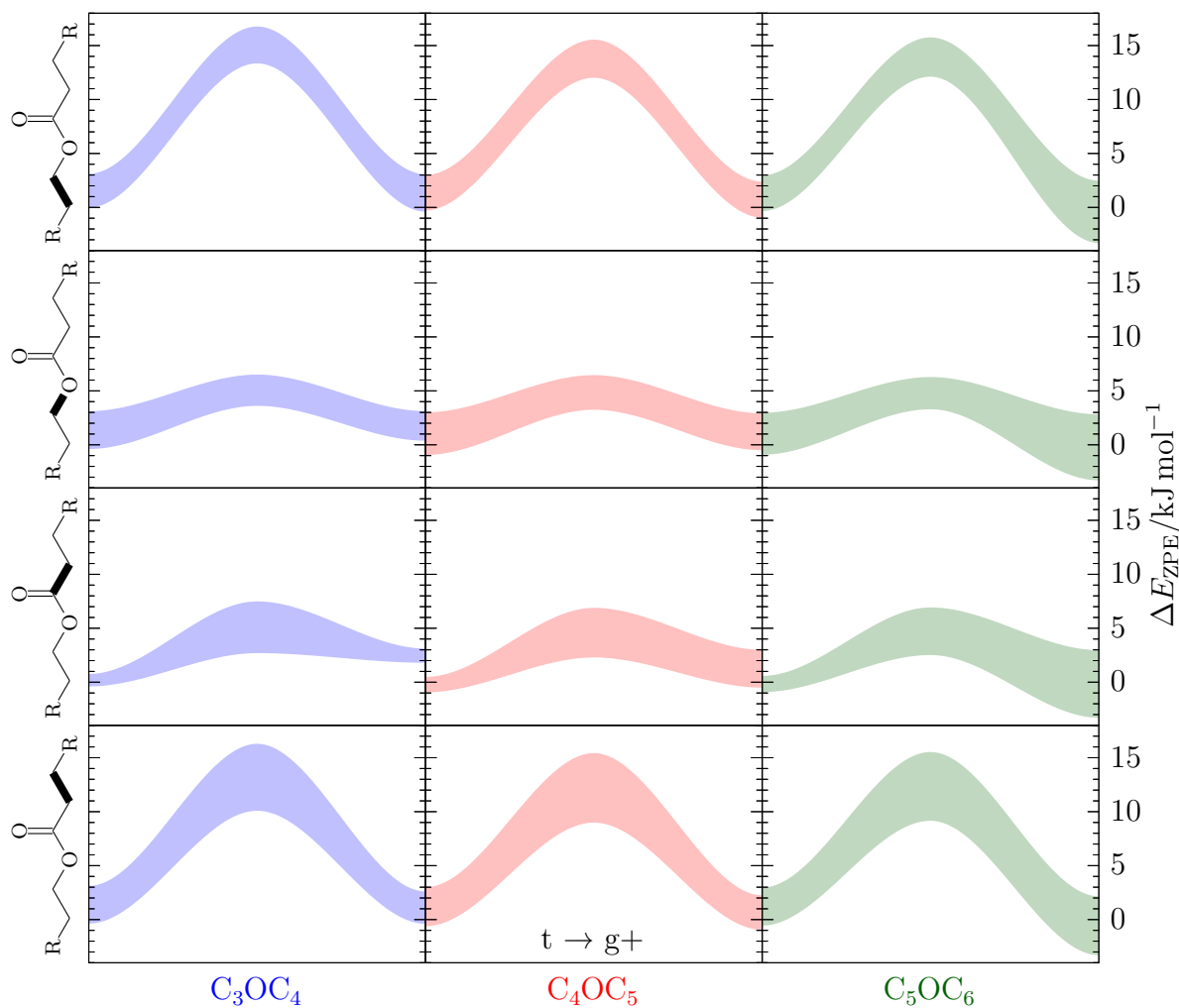


Abb. 7.2.4: Torsionsbarrieren der Ester bei der Faltung von *trans* zu *gauche+*, sortiert nach dem veränderten Winkel (hervorgehoben am linken Rand), für unterschiedliche Kettenlängen. Der ausgefüllte Streifen umfasst jeweils den Bereich zwischen minimaler und maximaler Energie der Minima und Übergangszustände (je 8 Pfade pro Einzelbild). Relative Energien bezogen auf tttt.

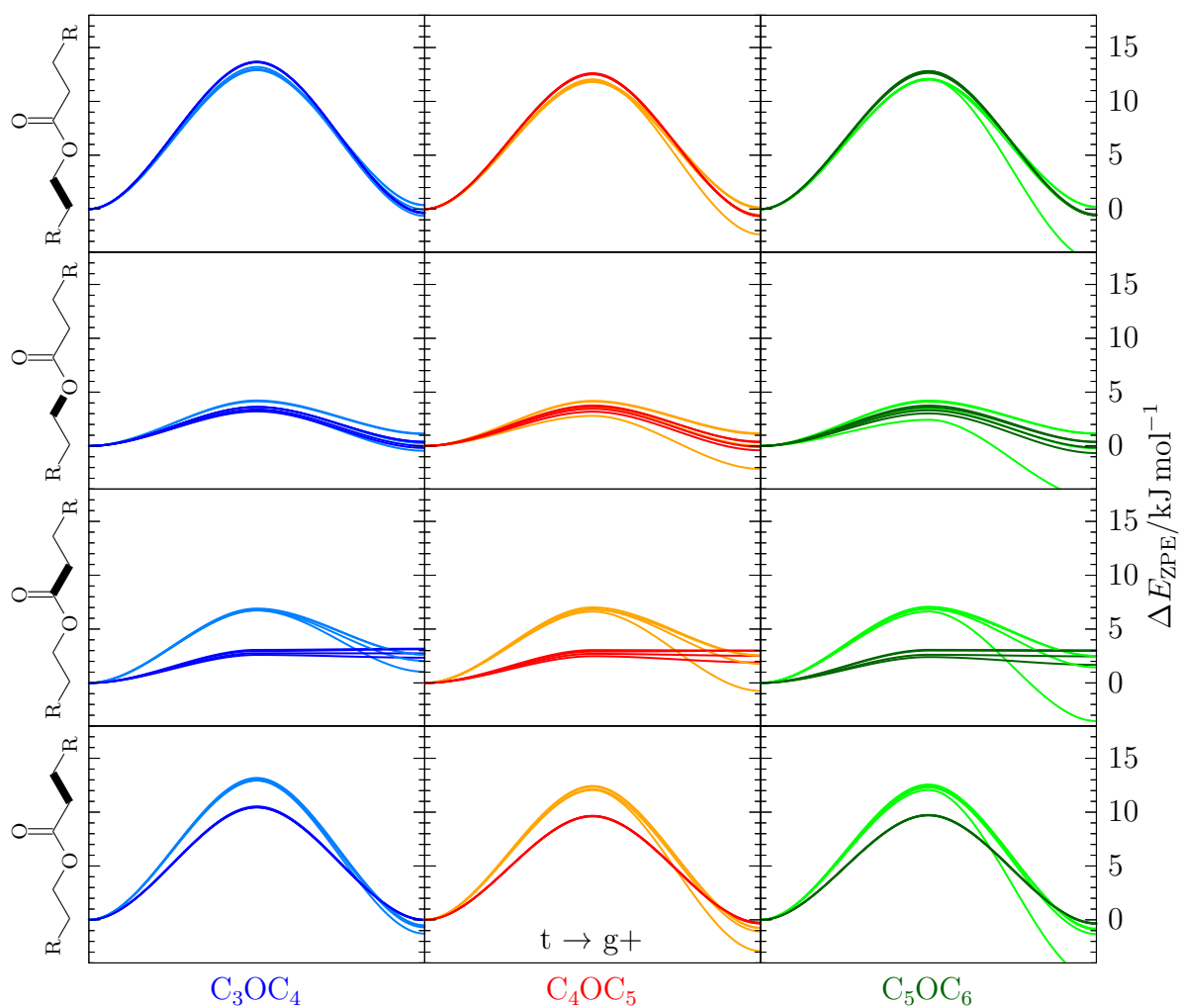


Abb. 7.2.5: Torsionsbarrieren der Ester bei der Faltung von *trans* zu *gauche+*, sortiert nach dem veränderten Winkel (hervorgehoben am linken Rand), für unterschiedliche Kettenlängen. Dunklerer/kräftigerer Farbton, wenn benachbarter Torsionswinkel *trans* ist, heller/blasser wenn *gauche+*. Jeweils 8 Pfade pro Bild. Relative Energien bezogen auf den jeweiligen Startpunkt.

Der Zustand der direkt benachbarten Bindung ist in Abb. 7.2.5 farblich kodiert: Steht die Bindung noch in *trans*, so ist der Pfad dunkel; steht sie schon in *gauche+*, ist der Pfad hell gezeichnet³. Auf diese Weise werden Nachbarschaftseffekte deutlich: Die Torsionsbarrieren der 4. und 5. Bindung steigen deutlich, wenn die jeweils andere Bindung bereits zu *gauche+* gefaltet ist – auf der Säureseite stoßen sich zwei gleichgerichtete *gauche*-Positionen sozusagen ab. Die Barriere der 4. Bindung steigt dabei um bis zu 4 kJ mol^{-1} , die der 5. um bis zu $2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Andererseits wird ein *g+* an 4. Stelle erst durch ein benachbartes *g+* an 5. Stelle stabilisiert – für alle $\square\square\text{tg}+\text{t}$ ist die Umwandlung zu $\square\square\text{ttt}$ mit einer verschwindend geringen Barriere verbunden. Auf der Alkylseite hingegen sind die Effekte umgedreht, aber deutlich schwächer ausgeprägt: Die Torsionsbarriere der 1. Bindung wird um ca. $0,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ abgesenkt, wenn die 2. Bindung schon in *gauche+* gefaltet ist; umgekehrt existiert aber keine Korrelation. Diese leicht katalysierende „Anziehung“ ist aber angesichts der Gesamthöhe der Barriere vernachlässigbar klein.

Zwischen den beiden Halbketten besteht kein Einfluss, die Alkyl- und die Säureseite falten unabhängig voneinander. Auch die Beobachtung, dass die Kettenlänge keinen nennenswerten Einfluss auf die Faltungskinetik hat, wiederholt sich hier. Bei C_4OC_5 und C_5OC_6 existiert in allen Teilbildern ein Pfad, der bei besonders tiefer Energie endet und dadurch heraussticht: Dies ist in allen Fällen der Faltungsschritt, bei dem die Haarnadel gebildet wird. Obwohl die thermodynamische Triebkraft zur Bildung der Haarnadel mit steigender Kettenlänge zunimmt, so bleibt die Barriere gleich hoch, wodurch die Faltungskinetik unbeeinflusst ist – der Übergangszustand „ahnt“ noch nicht, dass er zur Haarnadel führt.

Als optimaler Faltungspfad von ttttt zu $\text{g}+\text{g}+\text{tg}+\text{g}+$ wird an dieser Stelle der Pfad definiert, der die kleinste maximale Barriere aufweist. Auf diesem Pfad wird die 5. Bindung vor der 4. gedreht, und die 1. Bindung nach der 2. Es existieren mehrere Pfade, auf die diese Beschränkung zutrifft, wobei sie sich im Detail nur noch um $<0,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ unterscheiden, sodass die genaue Abfolge der Faltungsschritte irrelevant wird. Einer dieser Pfade ist beispielhaft in Abb. 7.2.6 für alle Kettenlängen dargestellt, sowie zum Vergleich der selbe Faltungspfad für Decan.

An dieser Stelle muss die Ausgangsfrage, ob ttttt in der Expansion zu $\text{g}+\text{g}+\text{tg}+\text{g}+$ relaxieren kann, verneint werden, weil selbst im Idealfall zwei Barrieren von etwa 10 kJ mol^{-1} überwunden werden müssten. Es ist daher

³An dieser Stelle sei wiederholt, dass die Estergruppe sowie die Alkylreste stets in *trans* stehen.

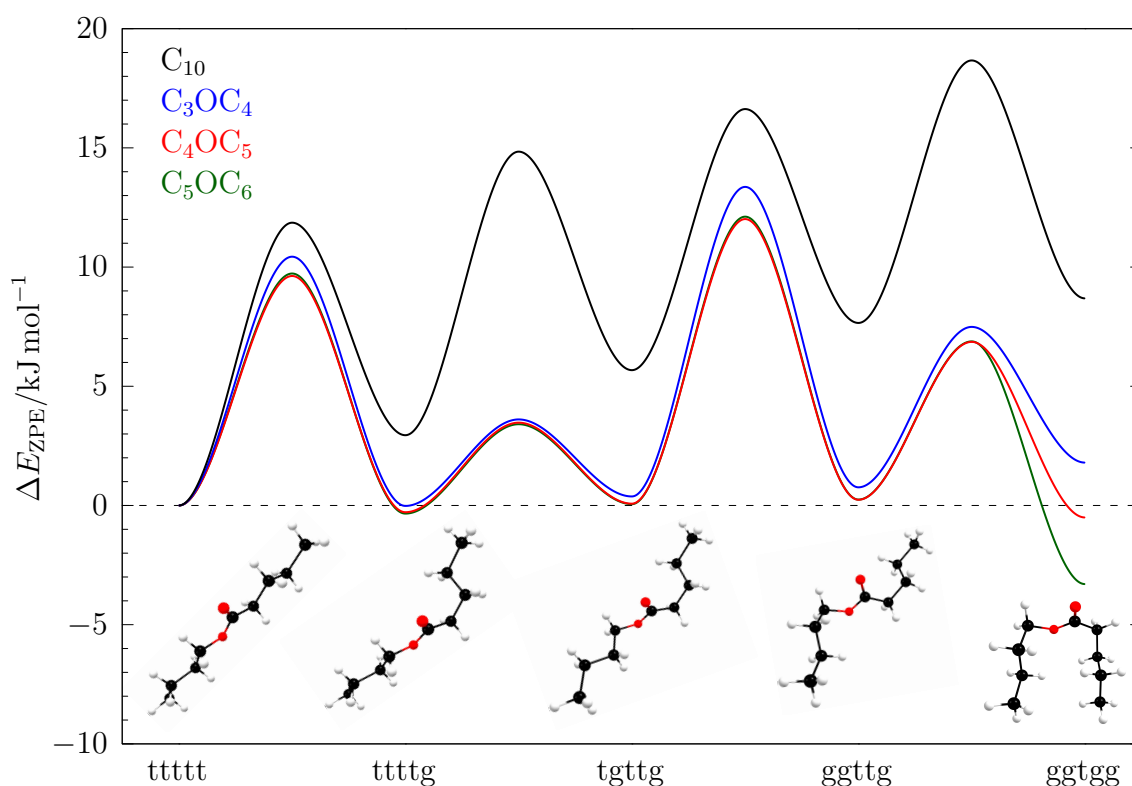


Abb. 7.2.6: Einer der wahrscheinlichen Faltungspfade von ttttt nach g+g+tg+g+, mit Bildern der Konformere für C_4OC_5 .

davon auszugehen, dass das Gleichgewicht zwischen diesen beiden Konformeren sehr früh in der Expansion einfriert. Dennoch zeigt der Vergleich der Esterfaltung mit der Alkanfaltung in Abb. 7.2.6 eindrucksvoll den Effekt der Estergruppe: Die Hälfte der Barrieren ist deutlich abgesenkt, und die Zwischenminima weisen keinen energetischen Nachteil auf. Für Decan hingegen führt jede Faltung durchschnittlich zu einer Strafe von $2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, was gut zur allgemein bei Alkanen assoziierten Faltungsstrafe von 2 kJ mol^{-1} passt.^[4,98] Die Stabilität der gefalteten Ester könnte dadurch erklärt werden, dass die *gauche*-Faltung die Bildung von stabilisierenden, intramolekularen H-Brücken zwischen dem Carbonyl-O und den H in γ -Position begünstigt.

7.2.4 Konformerenfamilien

Auf Grundlage der in Abb. 7.2.5 dargestellten Torsionsbarrieren kann eine Erwartungshaltung an das Experiment formuliert werden: Die äußeren Einfachbindungen (1 und 5) werden sich nicht substantiell umwandeln, die

Populationen werden vergleichsweise früh einfrieren, sodass die Verteilung in der Expansion mehr oder weniger unverändert gegenüber der bei Raumtemperatur sein wird. Die inneren Torsionen (2 und 4) hingegen sind weich genug, um sich auch spät in der Expansion umzuwandeln, sodass sich zumindest zwischen manchen Konformeren ein Gleichgewicht einstellen sollte. Auf diese Weise können Konformere mit gleichem Torsionswinkel an 1. und 5. Stelle zu „Familien“ zusammengefasst werden. Nah verwandte Konformere werden sich rege ineinander umwandeln, aber ein Austausch mit anderen Familien wird kaum stattfinden.

In Abb. 7.2.6 zeichnet sich darüber hinaus ab, dass zumindest manche der ein- und mehrfach gefalteten Ester energetisch stabil genug sind, um einen signifikanten Beitrag zum Spektrum zu leisten. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit alle relevanten Konformere explizit betrachtet. Auf den ersten Blick mag der Konformerenraum erschreckend groß erscheinen: Die Torsionswinkel 1, 2, 4 und 5 können drei Stellungen einnehmen (t, g+, g-), die Estergruppe zwei (t, c), was zu 162 möglichen Konformeren führt. Sehr viele davon können aber aus der Betrachtung ausgeschlossen werden. So ist die *cis*-Stellung in der Estergruppe wie schon in Abb. 7.2.3 gezeigt energetisch viel zu instabil, als dass sie einen relevanten Beitrag leisten würde. Folglich bleiben 81 Konformere mit einem t in der Mitte übrig.

Außerdem treten alle Konformere außer ttttt (C_s -symmetrisch) als Enantiomerenpaare auf, die in der klassischen Raman-Spektroskopie nicht unterscheidbar sind. Daher ist es ausreichend, aus jedem Paar immer nur ein Enantiomer zu betrachten, und in dieser Arbeit wird das Konformer genommen, dessen erster nicht-*trans*-Winkel ein g+ ist (daher wird z.B. die Haarnadel im Folgenden nur noch als g+g+tg+g+ bezeichnet). Auf diese Weise bleiben 41 Konformere übrig. Außerdem haben Strukturoptimierungen bei C_3OC_4 auf B97-3c/def2-mTZVP- sowie B3LYP/def2-QZVPP-Niveau gezeigt, dass zwei benachbarte, gegenläufige *gauche*-Winkel auf der Säureseite (Torsionswinkel 4 und 5, d.h. $\square\square tg\pm g\mp$) kein stabiles Minimum sind und stets zu $\square\square ttg\mp$ relaxieren. Bei den Alkanen führte eine solche Konformation zu einer als *x* bezeichneten Stellung ($\sim 95^\circ$).^[4] Nach Ausschluss dieser Kombinationen bleiben nur noch 32 relevante Konformere übrig.

Bei C_3OC_4 ist damit der Konformationsraum vollständig abgedeckt, bei den längeren Estern treten jedoch weitere Torsionsfreiheitsgrade in den verlängerten Alkylresten auf. Als Näherung werden in dieser Arbeit die restlichen Torsionswinkel stets als *trans* angenommen.

⁴Auf der Alkylseite führt ein g+g- zu Winkeln von etwa 295° und 105° .

Rein statistisch umfassen diese 32 Konformere nur etwa $1/9$ aller Möglichkeiten bei C_4OC_5 , $1/27$ bei C_4OC_6 und C_5OC_5 , und $1/81$ bei C_5OC_6 . Wegen der räumlichen Distanz zur Estergruppe kann davon ausgegangen werden, dass *gauche*-Winkel in den Alkylresten sich wie ihre Analoga in reinen Alkanen verhalten. Trotz der energetischen Strafe von $\sim 2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ pro *gauche*-Winkel (Abb. 7.2.6) ist die thermische Energie bei Raumtemperatur (bzw. der Gastemperatur vor der Expansion) ausreichend, um im Experiment derart fehlgefaltete Konformere zumindest teilweise zu populieren. Wegen der hohen Torsionsbarrieren ist damit zu rechnen, dass sie auch die Expansion überleben und auch im Spektrum sichtbar sind. Es wird jedoch als unwahrscheinlich erachtet, dass sie die Quantifizierung der 32 Konformere stören werden, wie in Abschnitt 7.3.4 detailliert begründet wird.

Die relative Energie der Konformere in Abhängigkeit von der Kettenlänge ist in Abb. 7.2.7 dargestellt, die Konformere sind dabei nach den Familien sortiert (die Werte sind in Tab. 9.1.1 auf Seite 145 aufgeführt). Als erstes fällt auf, dass das Referenzkonformer ttttt für keine der Kettenlängen das globale Minimum darstellt – ein- und zweifach gefaltete Konformere sind aufgrund von intramolekularen H-Brücken stets stabiler. Wie bereits festgestellt, ist ttttt ohnehin kein Konkurrenzkonformer zu $g+g+tg+g+$, stattdessen muss ein anderes Konformer zum Vergleich gewählt werden, das aus der selben Familie wie $g+g+tg+g+$ stammt.

Die ursprüngliche Fragestellung wird daher wie folgt geändert: Ab welcher Kettenlänge überwiegt die Haarnadel gegenüber $g+tttg+$? Laut quantenchemischer Vorhersage gewinnt erst bei 11 Kettengliedern die Haarnadel minimal ($-0,6 \text{ kJ mol}^{-1}$), bei 12 Atomen deutlich ($-2,4 \text{ kJ mol}^{-1}$). Daher ist auch der experimentelle Umbruchpunkt in diesem Bereich zu erwarten.

Die Relaxation von $g+tttg+$ zu $g+g+tg+g+$ kann über zwei Pfade erfolgen: Entweder wird erst auf der Alkohol-, dann auf der Säureseite gefaltet, d.h. über $g+g+ttg+$ als Zwischenschritt; oder umgekehrt über $g+ttg+g+$. Die hierfür zu überwindenden relativen (auf das Startkonformer, nicht ttttt bezogenen) Torsionsbarrieren betragen im ersten Fall 4,2 und $6,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, im zweiten Fall 7,0 und $2,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (für C_5OC_6). Für C_4OC_5 unterscheiden sich diese Werte nicht signifikant. Folglich können die beiden Pfade als näherungsweise gleich wahrscheinlich betrachtet werden. Diese Barrieren sind etwas größer als die zwischen tgg und ttg bei C_1OC_4 (Abb. 6.1.3 auf Seite 83) – dort war im Experiment eine vollständige Relaxation von tgg in ttg unter Beimischung von Argon zu beobachten. Daher ist zu erwarten, dass auch bei den längeren Estern unter Argonbeimischung $g+tttg+$ und $g+g+tg+g+$ wenn nicht vollständig, so zumindest in großem Maße ineinander umwandeln können.

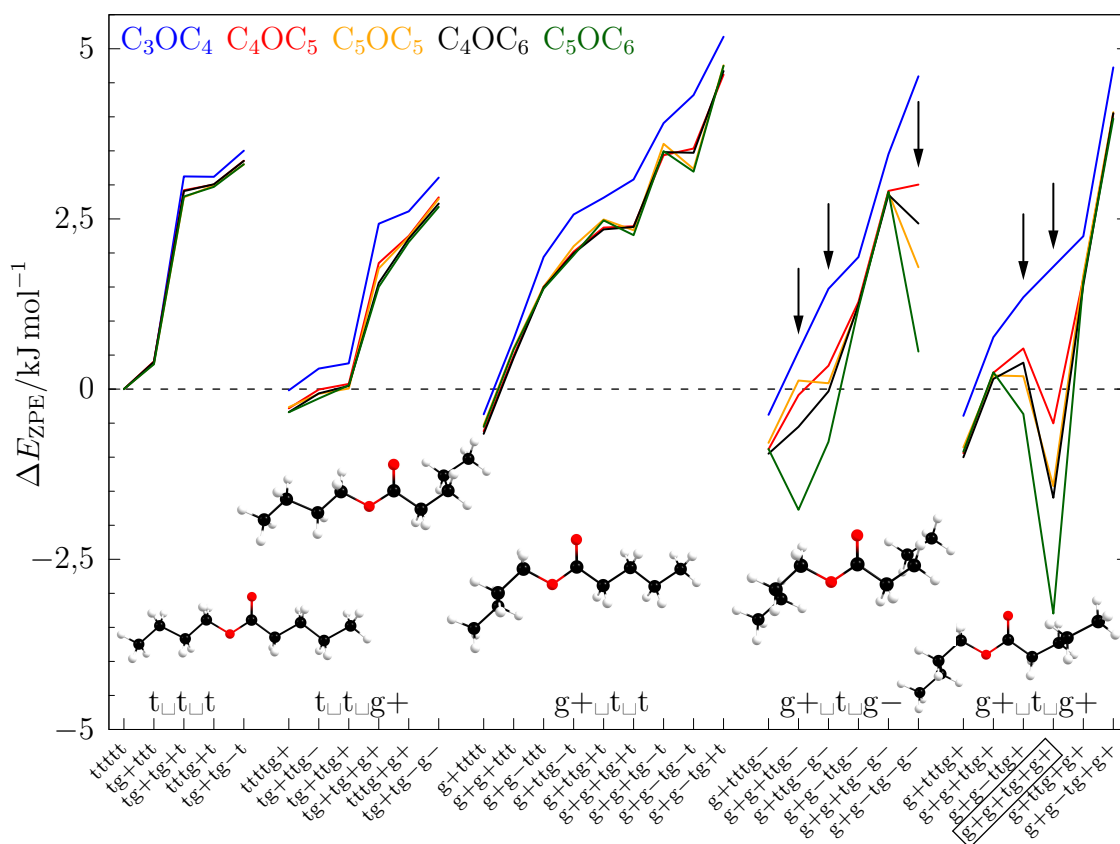


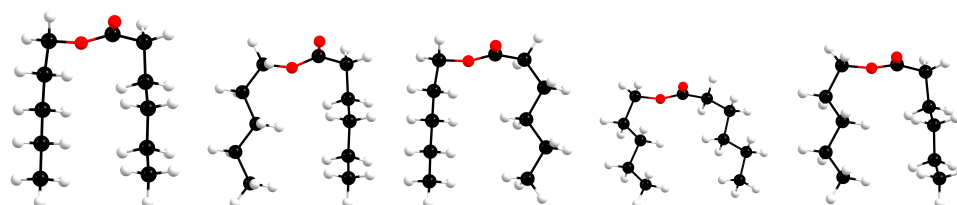
Abb. 7.2.7: Relative Energie aller betrachteten Konformere in Abhängigkeit von der Kettenlänge, gruppiert nach Familien; innerhalb der Familie aufsteigend nach der Energie bei C_3OC_4 sortiert. Darunter Bilder des jeweils ersten Konformers (für C_4OC_5). Pfeile markieren die Haarnadel sowie vier Pseudo-Haarnadeln (siehe Tab. 7.2.1).

In den ersten drei Familien (d.h. mit keinem oder einem *gauche*-Winkel an 1. oder 5. Stelle) ist für alle Kettenlängen stets das Konformer mit gestrecktem Zentralsegment das stabilste: ttttt in der ersten Familie, ttttg+ in der zweiten, g+tttt in der dritten. Es ist daher zu erwarten, dass diese drei Konformere in jeder Expansion vorhanden sind. Zusätzlich existieren in diesen Familien weitere Konformere, die energetisch nur geringfügig benachteiligt sind ($<0,5 \text{ kJ mol}^{-1}$), beispielsweise tg+ttt, tg+ttg+ und tg+ttg-. Je nach Expansionsbedingungen könnten solche Konformere ebenfalls auftreten.

Deutlich mehr Veränderungen werden für die letzten beiden Familien vorhergesagt. Hier gibt es weitere Konformere, die wie die Haarnadel mit zunehmender Kettenlänge stabilisiert werden: g+g+ttg-, g+ttg-g-, g+g-tg-g-

7. FALTUNG VON LANGKETTIGEN ESTERN

Tab. 7.2.1: Oben: Optimierte Struktur der Haarnadel ($g+g+tg+g+$) sowie der vier Pseudo-Haarnadeln für C_5OC_6 . Bilder von $g+ttg-g-$, $g+g-ttg+$ und $g+g-tg-g-$ gespiegelt für bessere Vergleichbarkeit. Unten: Torsionswinkel der nummerierten Einfachbindungen in $^\circ$, Abweichung vom Startwert in Klammern.



	$g+g+tg+g+$	$g+ttg-g-$	$g+g+ttg-$	$g+g-ttg+$	$g+g-tg-g-$
1	301 (+1)	296 (+4)	300 (+0)	297 (-3)	296 (-4)
2	279 (-21)	149 (-31)	278 (-22)	105 (+45)	113 (+53)
3	173 (-7)	185 (+5)	174 (-6)	182 (+2)	187 (+7)
4	303 (+3)	49 (-11)	247 (+67)	142 (-38)	73 (+13)
5	301 (+1)	59 (-1)	61 (+1)	294 (-6)	64 (+4)

und $g+g-ttg+$. Diese vier Konformere haben die gemeinsame Eigenschaft, dass ihre Alkylketten wie bei der Haarnadel näherungsweise parallel zueinander ausgerichtet sind (siehe Tab. 7.2.1).

Diese Pseudo-Haarnadeln bilden sich, indem die Torsionswinkel an 2. und 4. Stelle deutlich von den idealen Werten 60° , 180° bzw. 300° abweichen, wie im unteren Teil der Tab. 7.2.1 aufgeführt. Im Fall von $g+g+ttg-$ ist die Abweichung des 4. Winkels so groß, dass es streng genommen zu $g+g+tg+g-$ umbenannt werden müsste. Weil dieser Torsionswinkel bei den kürzeren Estern aber weniger stark verzerrt ist (bei C_3OC_4 203°), wird zum Zwecke der besseren Vergleichbarkeit $g+g+ttg-$ als Name beibehalten, zumal sich die Nomenklatur auf den Startwert vor der Strukturoptimierung bezieht. Dies betont erneut die Besonderheit der Estergruppe: Wie bereits gezeigt, ist die Torsion um die direkt angrenzenden Einfachbindungen sehr weich und erlaubt große Abweichungen vom Idealwert des Torsionswinkels. Die geringe energetische Strafe wird dabei leicht von der dispersiven Anziehung der parallelen Alkylketten überwogen.

Darüber hinaus ist die Abstoßung zwischen gegenläufigen *gauche*-Winkeln an 1. und 2. Stelle deutlich geringer ausgeprägt als im analogen Faltungsmotiv bei Alkanen. Bei Pentan liegt das $g+g--$ -Konformer (bzw. $g+x-$)

$7,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ auf CCSD(T)/CBS-Niveau über $g+g+$.^[99] Bei dem vergleichbaren Paar $g+g+ttt/g+g-ttt$ bei C_3OC_4 , das besonders wenig durch dispersive Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten beeinflusst wird, liegt diese Differenz bei nur $1,2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

7.2.5 Erwartungshaltung für das Experiment

Zusammengefasst werden folgende Beobachtungen für die Jetexpansion erwartet:

1. Unabhängig von der Kettenlänge wird aus jeder Konformerfamilie (Abb. 7.2.7) min. ein Konformer vorhanden sein.
2. Die Haarnadel $g+g+tg+g+$ wird ab einer Kettenlänge von 11 Atomen stärker populiert als $g+tttg+$ sein.
3. Energetisch höhere Vertreter aus den Familien könnten zu geringen Teilen ebenfalls auftreten, darunter bis zu vier Pseudo-Haarnadeln.
4. Konformere mit dem Muster $\square\square tg\pm t$ treten wahrscheinlich nicht auf, weil sie beinahe barrierefrei zu $\square\square ttt$ relaxieren.

7.3 Detaillierte Auswertung am Beispiel von C_3OC_4

7.3.1 Einleitung

Nachdem die Erwartungshaltung auf Grundlage quantenchemischer Vorhersagen formuliert wurde, werden in den folgenden Abschnitten die experimentellen Spektren für die Kettenlängen 8, 10, 11 und 12 ausgewertet. Die Quantifizierung der Konformere von langkettigen Estern und die Beantwortung der Frage, ab welcher Kettenlänge die Haarnadel gegenüber $g+tttg+$ gewinnt, ist ein mehrschrittiger, iterativer und teilweise repetitiver Prozess. Dieser wird detailliert am Beispiel des C_3OC_4 erläutert, wonach für die längeren Ketten nur noch die Ergebnisse und gegebenenfalls Besonderheiten dargestellt werden.

Im weiteren Verlauf werden diverse Schwingungswellenzahlen detailliert diskutiert. Zur Erleichterung des Verständnisses werden harmonisch berechnete Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{calc}}$ mit zwei Nachkommastellen, die Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{sim}}$, die für die Rovibrationssimulation verwendet werden, mit einer, und die aus dem experimentellen Spektrum ausgelesenen $\tilde{\nu}_{\text{exp}}$ ohne angegeben.

7.3.2 Erzeugung von Monomerspektren

Wie schon bei den kürzeren Estern müssen als erstes die optimalen Expansionsbedingungen bestimmt werden, wobei ein Kompromiss zwischen gegensätzlichen Anforderungen getroffen werden muss: Welche Einstellungen liefern ein Spektrum mit möglichst gutem S/R, wenig Verzerrung und Signalverbreiterung durch die Bildung von Di- und Oligomeren sowie Argonclustern, bei gleichzeitig möglichst stark ausgeprägter Relaxation? Ein gutes S/R wird mit hoher Esterkonzentration, hohem Stagnationsdruck und kleinem Düsenabstand erhalten; für möglichst geringe Oligomerbildung muss eine geringe Konzentration, geringer Stagnationsdruck und kleiner Düsenabstand gewählt werden. Eine starke Kühlwirkung wird durch hohen Stagnationsdruck, großen Düsenabstand und viel Argonbeimischung erreicht, wobei dies gleichzeitig auch die Oligomerbildung begünstigt und sich zusätzlich Ester-Argon-Komplexe bilden können.

In Analogie zu den vorherigen Kapiteln bietet sich die Carbonyl-Streckschwingung $\nu(\text{C}=\text{O})$ besonders gut an, um die Bildung von Dimeren zu verfolgen. In Abb. 7.3.1 sind Spektren mit unterschiedlicher Esterkonzentration dargestellt, die durch Variation der Sättigertemperatur und He-Beimischung erzeugt wurden. $\nu(\text{C}=\text{O})$ des Monomers liegt bei 1759 cm^{-1} , zwei tiefverschobene Signale bei 1735 und 1747 cm^{-1} verlieren bei abnehmender Esterkonzentration an Intensität und verschwinden ab einer Sättigertemperatur von -20°C und darunter im Rauschen – diese Einstellungen können daher als dimerfrei angesehen sehen.

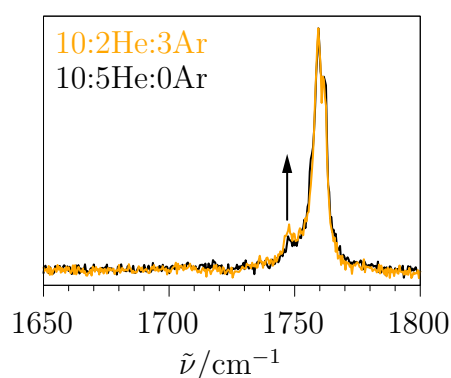


Abb. 7.3.2: C_3OC_4 , $T_S = -10^\circ\text{C}$, $p_s = 0,7\text{ bar}$, $r_D = 1\text{ mm}$, $T_D = \text{RT}$, normiert auf 1759 cm^{-1} .

Für die quantitative Auswertung wird der niederfrequente Bereich nahe der Rayleigh-Linie verwendet, sodass es wichtig ist, den Einfluss der Dimerbildung in diesem Bereich abzuschätzen. Zwei der Einstellungen aus Abb. 7.3.1, die ein dimerhaltiges bzw. -freies Spektrum erzeugt haben, wurden im Bereich $<800\text{ cm}^{-1}$ wiederholt (unteres Teilbild). Obwohl im $\text{C}=\text{O}$ -Bereich ein Dimersignal vorhanden war, ist im niederfrequenten Bereich kein Unterschied zu erkennen. Folglich beeinflussen bei C_3OC_4 kleine Dimerbeiträge Ramanintensitäten im niederfrequenten Bereich nicht und sollten daher die Quantifizierung der Monomerkonformationen nicht verzerren.

Eine verstärkte Kühlwirkung kann durch Beimischung von Argon erreicht werden, was zeitgleich jedoch auch die Bildung von Dimeren begünstigt: Bei gleichbleibender Esterkonzentration steigt der Dimeranteil (Abb. 7.3.2). Alternativ lässt sich für eine Ar-haltige Expansion auch eine passende Ar-freie Expansion finden, die wegen höherer Esterkon-

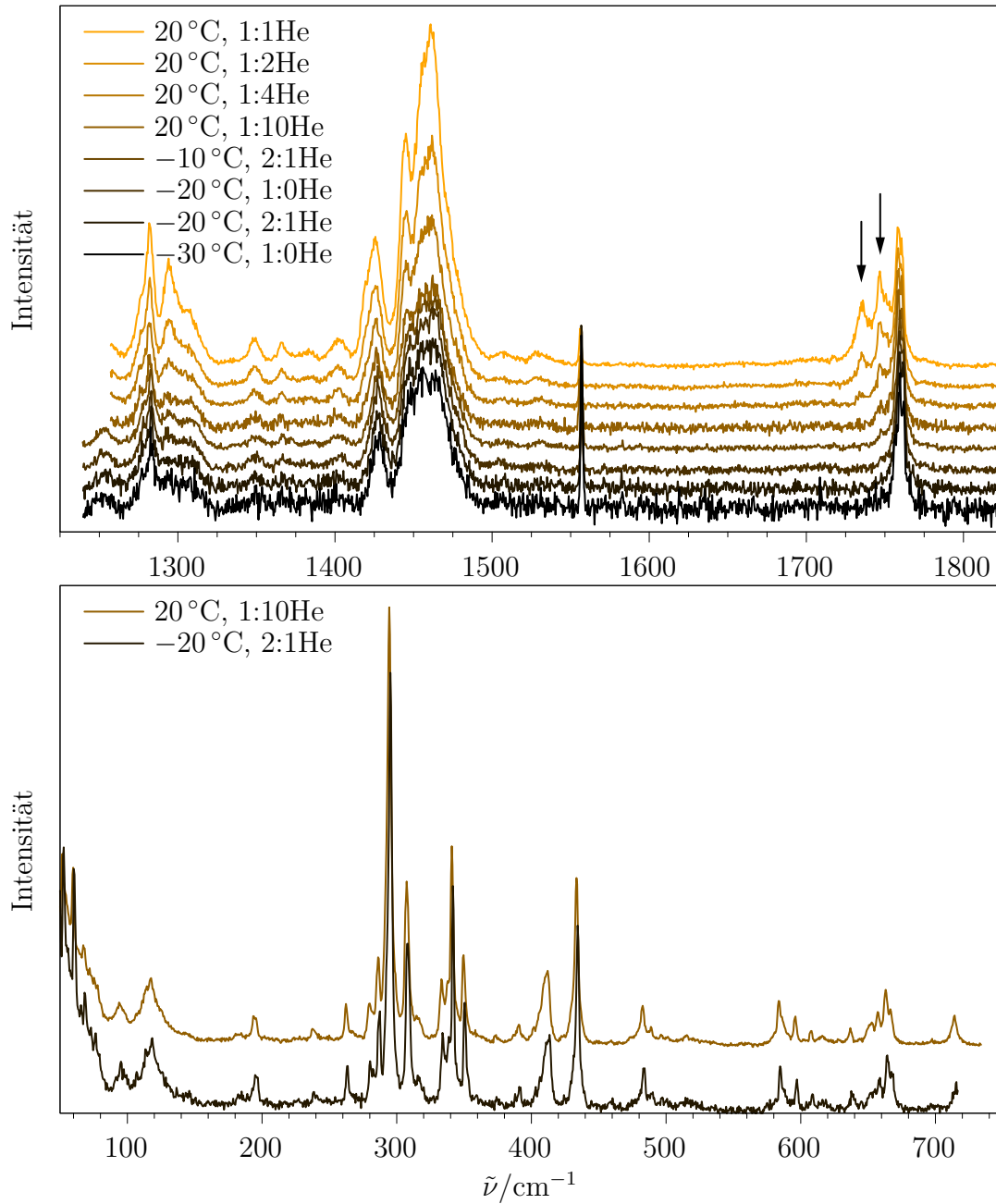


Abb. 7.3.1: C_3OC_4 bei unterschiedlichen T_S und Verdünnung durch He. $p_s = 0,7$ bar, $T_D = RT$, $r_D = 1$ mm. Intensitätsnormiert auf 1759 bzw. 295 cm^{-1} . Pfeile markieren charakteristische Dimersignale, die mit sinkender Konzentration abnehmen und in den untersten drei Spektren verschwinden. Keine Unterschiede im niederfrequenten Bereich erkennbar. Skalierungsfaktor des jeweils höherkonzentrierten Spektrums oben $1/2,4$, unten $1/2,8$.

7. FALTUNG VON LANGKETTIGEN ESTERN

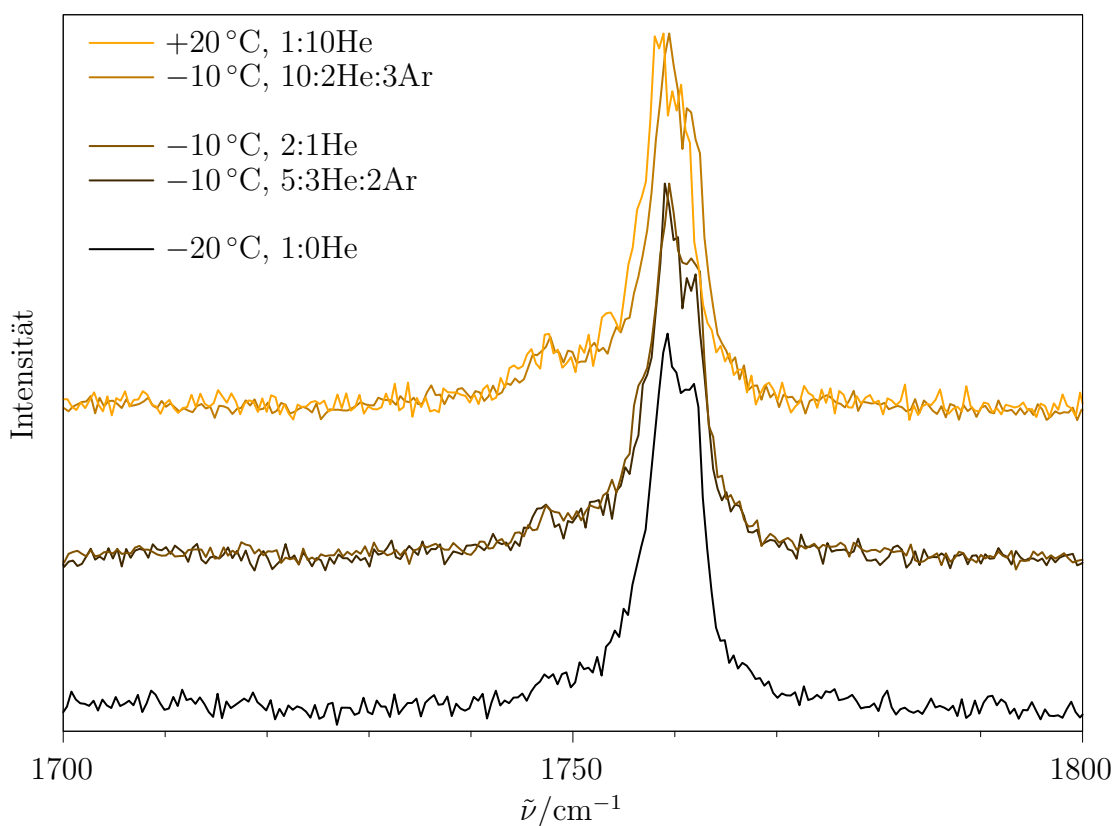


Abb. 7.3.3: C_3OC_4 bei unterschiedlichen T_S , Verdünnung und Ar-Beimischung, gruppiert nach vergleichbarem Dimergehalt. $p_s = 0,7$ bar, $T_D = RT$, $r_D = 1$ mm. Intensitätsnormiert auf Monomersignal bei 1759 cm^{-1} . Alle Arhaltigen Spektren weisen ein zumindest kleines Dimer-Signal auf, es gibt kein Pendant zum dimerfreien, untersten Spektrum. Der kleine Wellenzahl-drift des obersten Spektrums von etwa $1,2\text{ cm}^{-1}$ ist auf einen Eichfehler zurückzuführen.

zentration die gleiche Menge Dimere aufweist – eine solche Gruppierung ist in Abb. 7.3.3 dargestellt. Wie schon zuvor festgestellt, kann die Dimermenge im $T_S = 20\text{ °C}$, 1:10He-Spektrum toleriert werden, sodass auch das obere Spektrum in Abb. 7.3.3 für die Auswertung im niederfrequenten Bereich herangezogen werden kann.

Nachdem die Expansionsbedingungen festgestellt wurden, bei denen ein nicht durch Dimere verzerrtes Spektrum erhalten wird, kann nun betrachtet werden, wie sich die Signale im niederfrequenten Bereich unter zunehmender Kühlwirkung verhalten. Spektren mit variierender Düsentemperatur, -abstand, Stagnationsdruck und Argongehalt sind in Abb. 7.3.4 dargestellt.

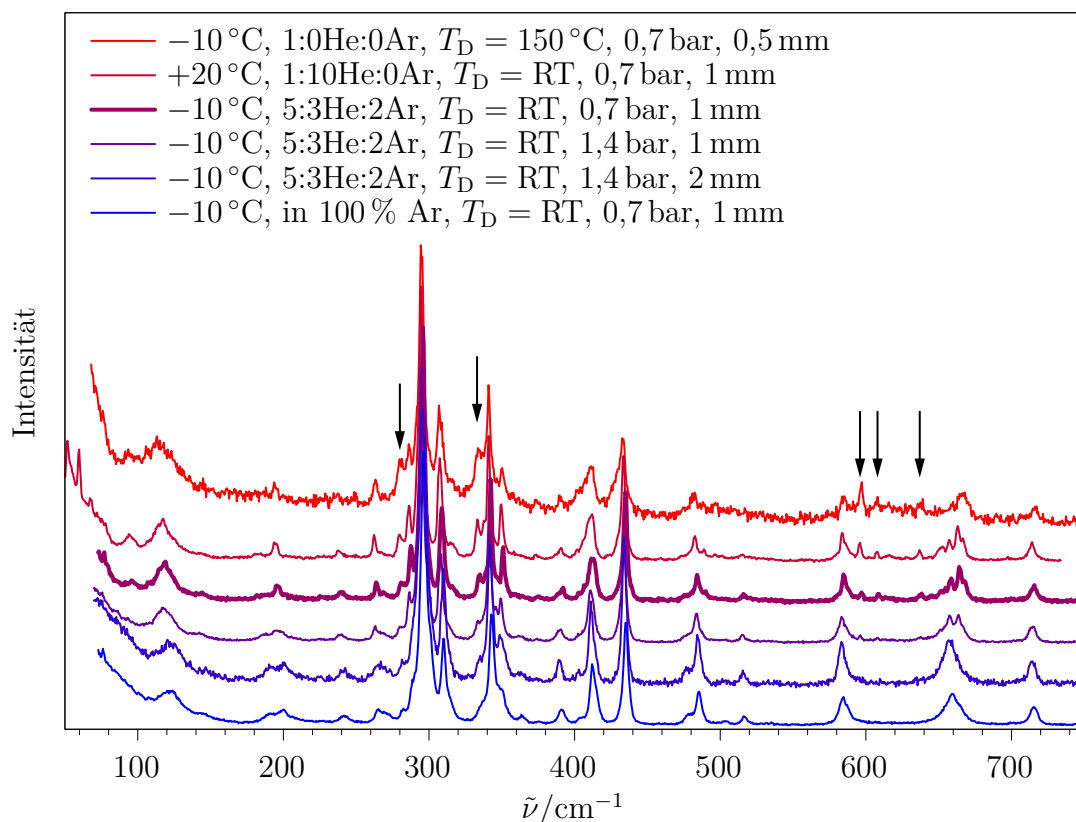


Abb. 7.3.4: C_3OC_4 bei unterschiedlicher T_S , Argongehalt, T_D , p_s und r_D , intensitätsnormiert auf 295 cm^{-1} . Von oben nach unten sortiert nach steigender Kühlwirkung. Unterstes Spektrum: Expansion in reinem Ar. Pfeile markieren Signale, die an Intensität verlieren. Das 3. Spektrum von oben (fett hervorgehoben) wird zur Quantifizierung der Konformere verwendet.

Mit zunehmender Kühlwirkung werden die Signale zunächst schärfer, bis sie aufgrund der Bildung von Argonclustern wieder verbreitert werden. Die Signale bei 281 und 334 cm^{-1} verlieren an Intensität, und die bei 596 , 608 und 637 cm^{-1} verschwinden komplett, wenn als Trägergas pures Argon verwendet wird – diese Signale werden im nächsten Abschnitt energetisch höheren Konformeren zugeordnet, die aufgrund der stärkeren Kühlwirkung in stabilere Minima relaxieren.

Aus dieser Spektrenserie wird das 3. Spektrum von oben (fett hervorgehoben) zur Interpretation der Peakhöhen herangezogen, weil es die stärkste Abkühlung aufweist, die noch nicht mit einer Verbreiterung durch Ar-Cluster einhergeht. Auf analoge Art und Weise werden auch optimale Bedingungen für die anderen Kettenlängen ausgewählt.

7.3.3 Zuordnung der Hauptkonformere

Die Arbeitshypothese ist, dass die Familien untereinander nicht signifikant relaxieren, was bedeutet, dass aus jeder Familie zumindest das energetisch niedrigste Mitglied im Spektrum vorhanden sein muss. Als erster Schritt werden daher nur die Konformere ttttt, ttttg+, g+tttt, g+tttg+, g+tttg– sowie g+g+tg+g+ im Spektrum zugeordnet. In den meisten Fällen erlauben die berechneten Wellenzahlen eine direkte Zuordnung, weil die harmonische Rechnung die Wellenzahl üblicherweise nur um bis zu 6 cm^{-1} überschätzt, und nur in wenigen Ausnahmen um wenige cm^{-1} unterschätzt.

Dies ist exemplarisch für ttttt in Abb. 7.3.5 dargestellt, wobei die Spektren der längeren Ester an dieser Stelle schon vorgegriffen werden. Im Spektrum von C_3OC_4 sind die Signale noch separiert genug, dass auch schwache Moden zugeordnet werden können; bei den längeren Estern wird nur noch die intensive Akkordeon-Streckschwingung zugeordnet.

Für eine erste grobe Abschätzung des Faltungstrends ist in Abb. 7.3.5 zusätzlich eine charakteristische Schwingung der Haarnadel (g+g+tg+g+) bei $\sim 620\text{ cm}^{-1}$ in Blau eingetragen. Dies entspricht einer Akkordeonschwingung des mittleren kurzen Abschnitts. Die im 90° -Winkel abgelenkten Ketten bewegen sich dabei nicht mit, sodass ihre Länge keinen Einfluss auf die Wellenzahl hat – diese Schwingung tritt auch bei den längeren Ketten bei der ungefähr gleichen Wellenzahl auf. Es fällt direkt auf, dass bei C_3OC_4 noch keine Haarnadel zu beobachten ist, aber schon ab C_4OC_5 tritt an dieser Stelle ein Signal auf und wird zunehmend intensiver. Um aber zu bestimmen, ab wann genau die Haarnadel das häufigste Konformer ist, müssen die Peakhöhen quantitativ ausgewertet werden.

Die charakteristische Akkordeon-Mode von ttttt tritt bei den symmetrischen, geradzahligem Estern als eine einzelne Schwingung auf und ist effektiv die einzige sichtbare Schwingung in diesem Spektralbereich. Bei der Kettenlänge von 11 Atomen (C_4OC_6 und C_5OC_5) tritt aber laut harmonischer Vorhersage eine Aufspaltung dieser Schwingung auf, weil sie mit einer in-plane-Beugeschwingung koppelt, die Intensität von der Akkordeonschwingung „klaut“.

Damit unterschiedliche Bewegungsmuster sich in einer harmonischen Beschreibung vermischen können, müssen (mindestens) drei Voraussetzungen erfüllt sein: Sie müssen die selbe Symmetrie haben, sie müssen eine ähnliche Energie haben, und sie müssen ähnliche Atomauslenkungen aufweisen. Die erste Voraussetzung ist in diesem Fall erfüllt, weil beide Schwingungen totalsymmetrisch (a') sind. Der energetische Verlauf der Schwingungen ist in Abb. 7.3.6 dargestellt: Demzufolge sind sich die Energien bei 10 Kettenglie-

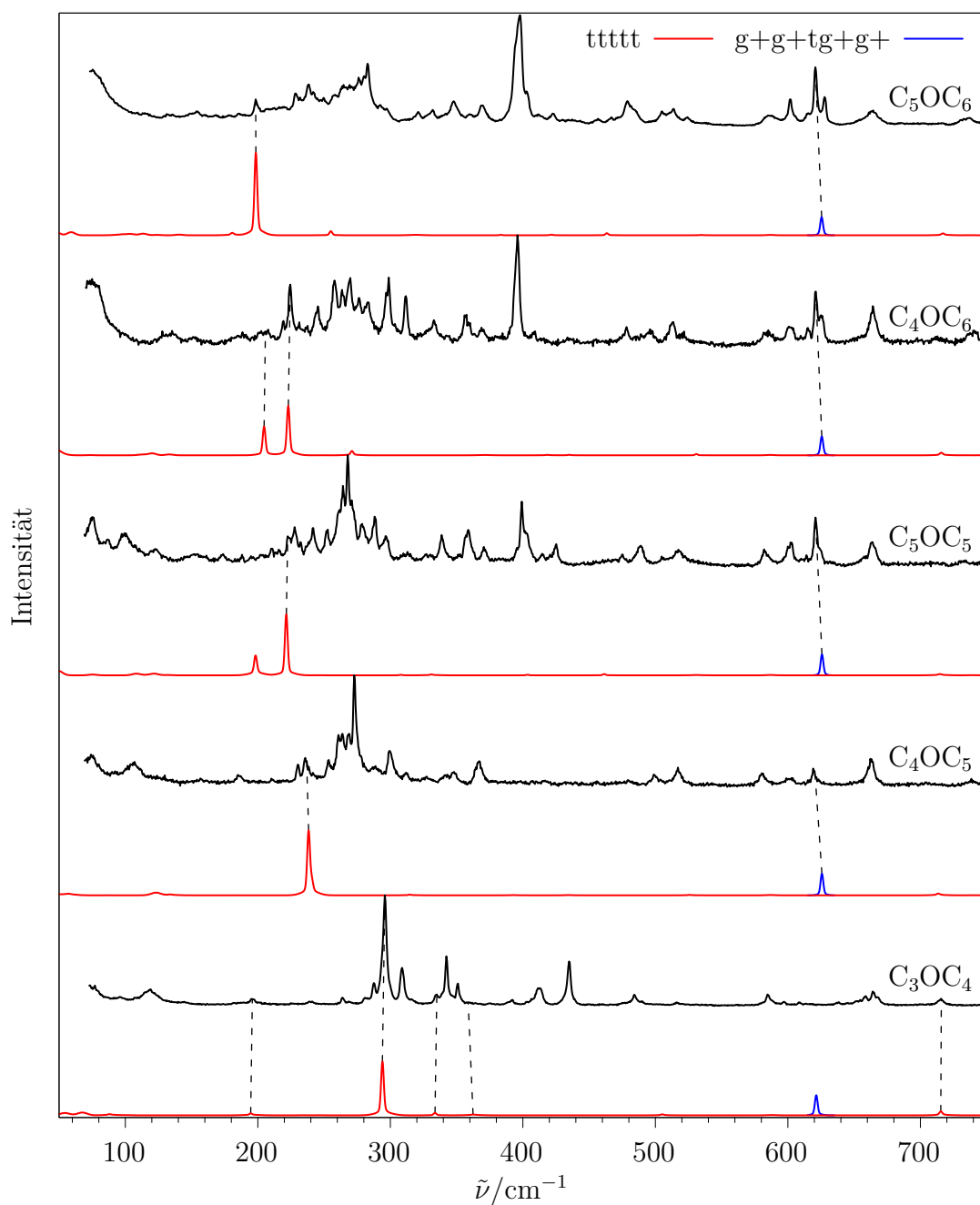


Abb. 7.3.5: Jetspektren, die für die Quantifizierung der Esterkonformere ausgewählt wurden (schwarz) und jeweils darunter das simulierte Spektrum von ttttt (rot) und eine spezifische Haarnadelschwingung (blau; für das vollständige Spektrum von g+g+tg+g+ siehe Abb. 9.2.4). Gestrichelte Linien zeigen die (vorläufige) Zuordnung der Signale an.

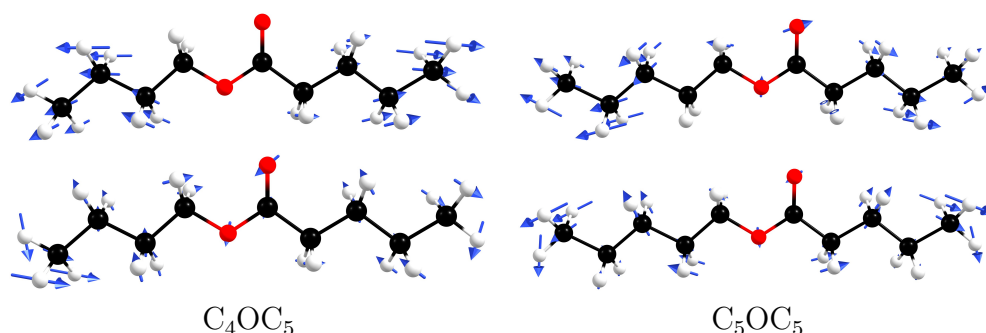


Abb. 7.3.7: Bewegungsmuster der Akkordeon- (oben) und Beugeschwingung (unten) des ttttt von C_4OC_5 und C_5OC_5 . Pfeillängen symbolisieren die Amplitude.

dern (C_4OC_5) mit einer Differenz von nur $2,46\text{ cm}^{-1}$ am ähnlichsten – da wird jedoch harmonisch keine Kopplung vorhergesagt.

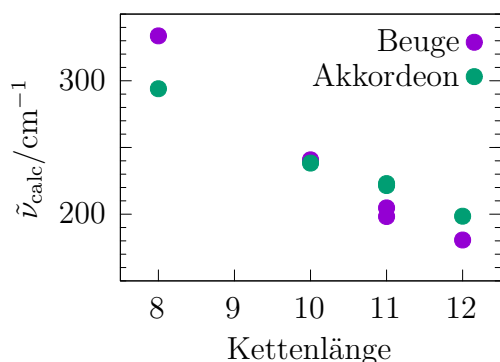


Abb. 7.3.6: Harmonische Wellenzahl von Beuge- und Akkordeonschwingung in Abhängigkeit von der Kettenlänge.

Erst bei einer Kettenlänge von 11 Atomen tritt eine Vermischung auf, sodass die Normalmoden nicht mehr als reine Akkordeon- oder Beugeschwingung klassifiziert werden können – zur Visualisierung dieser sind in Abb. 7.3.7 die Bewegungsmuster dieser Schwingungen für C_4OC_5 und C_5OC_5 dargestellt. Besonders deutlich zeigt sich die (fehlende) Separation der Bewegungsmuster an der Carbonylgruppe.

Bei der Akkordeonschwingung von C_4OC_5 (auch bei C_3OC_4 und C_5OC_6) bewegt sich die Carbonylgruppe praktisch nicht, sie hat keine Auslenkungskomponente entlang der Längsachse der Kette. Das kann dadurch erklärt werden, dass das C=O nah am Schwerpunkt des

Moleküls liegt und daher weder zur einen noch zur anderen Seite ausgelenkt wird. Bei der Beugeschwingung hingegen hat das C=O eine longitudinale Auslenkungskomponente. Wird der Ester asymmetrisch verlängert (C_5OC_5 oder C_4OC_6), verschiebt sich der Schwerpunkt des Moleküls, und das C=O erhält sowohl in der eher Akkordeon-artigen als auch in der eher Beuge-artigen Schwingung eine longitudinale Auslenkungskomponente.

Eine genaue mechanistische Untersuchung dieser Kopplung würde sehr viel weitergehende Berechnungen erfordern, die den Rahmen dieser Arbeit übersteigen würden. Es scheint sich jedoch abzuzeichnen, dass eine ausgeprägte Symmetrie des Esters (d.h. gleiche Anzahl von Methylengruppen auf beiden Seiten der Estergruppe) zu einer klareren Differenzierung der Normalmoden

von ttttt führt. Bei den Alkanen war ein ähnlicher Effekt besonders stark beim gleich langen Undecan ausgeprägt.^[4]

Den anderen Hauptkonformeren ttttg+, g+tttt, g+tttg+ und g+tttg− können ebenfalls bei jeder Kettenlänge Signale zugeordnet werden, sodass bereits jetzt bestätigt werden kann, dass jede Konformerenfamilie im Experiment populiert ist. Die Zuordnung für diese Konformere sowie das vollständige Spektrum von g+g+tg+g+ sind in den Abb. 9.2.1 bis 9.2.4 im Anhang ab Seite 149, die Wellenzahlen für C₃OC₄ in Tab. 9.2.1 aufgeführt. Die Zuordnung der Signale zu Konformeren ist an dieser Stelle noch als vorläufig zu betrachten; wie später noch ausgeführt wird, müssen manchmal ausgehend von der Interpretation der Intensitäten einige Zuordnungen revidiert werden. Hierbei fällt auf, dass die berechneten Wellenzahlen von g+tttg+ und g+tttg− so ähnlich sind, dass sie spektral ununterscheidbar sind. Daher werden sie gemeinsam ausgewertet, die Peakhöhenfaktoren beziehen sich stets auf die Summe von g+tttg+ und g+tttg−. Aus diesem Grund ist das Verhältnis von g+tttg+ zu g+tttg− nicht experimentell zugänglich, sondern fest als 1:1 definiert.

7.3.4 Auswertung der Peakhöhen

Häufig überlappen einige Schwingungen mit denen von anderen Konformeren, weshalb eine eindeutige oder auch einschrittige Quantifizierung nicht möglich ist. Hier wird folgender, schrittweiser Ansatz verfolgt: Zunächst werden die Peakhöhenfaktoren P des Konformers mit den meisten isolierten Signalen bestimmt, wobei wie schon bei C₁OC₄ experimentelle Wellenzahlen als Schwingungswellenzahl für die Simulation verwendet werden. Von diesen Faktoren wird der kleinste weiterverwendet, was als maximaler Beitrag des Konformers interpretiert werden kann. Dann wird das nächste Konformer, welches noch über isolierte Signale verfügt, zum Spektrum des ersten Konformers hinzugefügt, seine Peakhöhenfaktoren werden bestimmt und wiederum der kleinste davon behalten. Dies wird analog für die übrigen Konformere fortgesetzt. Die Wellenzahlen, die jeweils für die Rovibrationssimulation verwendet werden, sind in Tab. 9.2.1 auf Seite 153 aufgeführt.

Die Art, wie die Intensität des simulierten Spektrums (Größenordnung von 10^{-34} m^2) auf die des experimentellen Spektrums (Größenordnung von einigen $1000 \text{ counts/cm}^{-1}$) normiert wird, kann willkürlich gewählt werden, hat aber direkten Einfluss auf die absolute Größe der Peakhöhenfaktoren. Zum Zwecke der Reproduzierbarkeit wird im Folgenden stets die Art der Normierung angegeben, bei C₃OC₄ wurde die Peakintensität der Akkordeonschwingung von ttttt bei $294,03 \text{ cm}^{-1}$ auf die exp. Intensität bei 296 cm^{-1} normiert. Auf

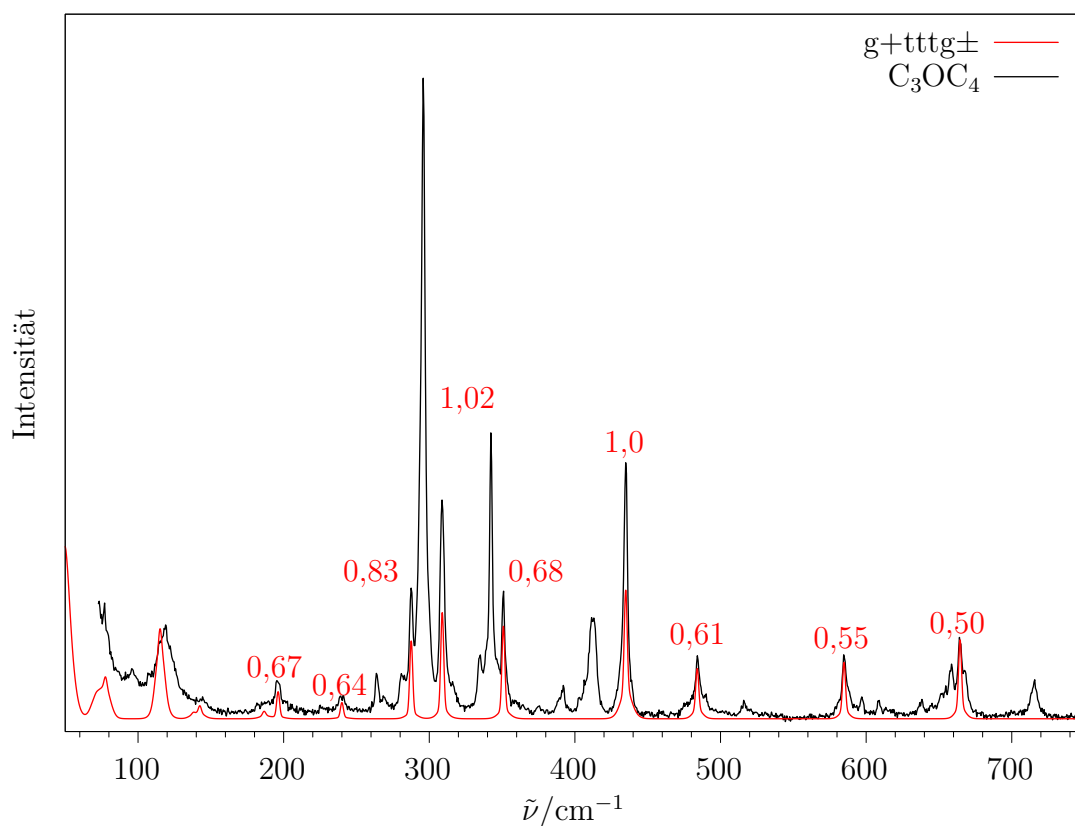


Abb. 7.3.8: Jetspektrum von C_3OC_4 (schwarz), simuliertes Spektrum von $g+tttg+$ und $g+tttg-$ (rot), skaliert mit dem kleinsten Peakhöhenfaktor ($P = 0,5$)

das Verhältnis der Konformere hat die Wahl der Intensitätsnormierung aber keinen Einfluss, weil zum Schluss erneut so normiert wird, dass $tttt$ die relative Menge von 1 erhält.

Das erste Konformer, das angepasst wird, ist das Paar $g+tttg\pm$. Weil sie spektral ununterscheidbar sind, wird eine (1+1)-Summe an das Spektrum angepasst. Die Peakhöhenfaktoren von $g+tttg\pm$ sind in Abb. 7.3.8 dargestellt. Diese streuen vergleichsweise stark, was u.a. daran liegt, dass zu manchen Signalen auch noch andere Konformere beitragen, die an dieser Stelle noch nicht in die Simulation eingeschlossen sind. Für die weitere Analyse wird der kleinste Faktor (0,5) verwendet.

Unter Beibehaltung dieses konstanten Faktors wird das nächste Konformer ($g+tttt$) zur Simulation hinzugefügt und dessen Peakhöhen werden angepasst (Abb. 9.2.5 auf Seite 153). Auch hier wird wieder das kleinste P (0,73) für die weiteren Schritte behalten. An dieser Stelle muss betont werden,

dass die „absolute“ Intensität eines Signals bei der Wahl des kleinsten Faktors nicht berücksichtigt wird – sollte (zufällig) das schwächste aller zugeordneten Signale zugleich auch das limitierende sein, so würde dennoch dessen Peakhöhenfaktor verwendet werden. Bis auf sehr wenige Ausnahmen, die an entsprechender Stelle kommentiert sind, tritt dieser Fall aber nicht auf.

Dann wird $ttttg+$ hinzugefügt (Abb. 9.2.6 auf Seite 154) – hier sind die Faktoren für $584,8$ und $664,5\text{ cm}^{-1}$ $0,07$ und 0 , weil beide Signale bereits $g+tttg\pm$ zugeordnet wurden und letzteres sogar das limitierende Signal von $g+tttg\pm$ ist, sodass dort kein „Platz“ mehr für $g+tttt$ ist. Weil $g+tttt$ aber für andere Signale im Spektrum notwendig ist, wird der kleinste der sinnvollen Faktoren ($0,91$) behalten. Als letztes Konformer wird $tttt$ hinzugefügt (Abb. 9.2.7 auf Seite 154), der kleinste Faktor ist hierbei $0,19$. Für ein schwaches Signal bei $505,16\text{ cm}^{-1}$ kann keine Entsprechung im Spektrum gefunden werden, jedoch reicht bei einer Verschiebung auf $501,0\text{ cm}^{-1}$ ein Peakhöhenfaktor $<0,7$ aus, damit dieses Signal im Rauschen der Basislinie verschwindet.

Die Reihenfolge, in der die Konformere in diesem schrittweisen Verfahren zur Simulation hinzugefügt werden, wurde willkürlich gewählt und kann einen Einfluss auf das Ergebnis haben. Um diesen Einfluss zu verringern, wird die Peakhöhenbestimmung iterativ angewendet: Nachdem für das letzte Konformer der minimale Faktor bestimmt wurde, wird wieder von vorne das erste Konformer angepasst, wobei nun aber die anderen Konformere von vornherein eingeschlossen sind. Die Peakhöhenfaktoren aus dieser zweiten Iteration sind in Tab. 9.2.2 auf Seite 155 aufgeführt: Die Streuung hat sich teilweise verringert, ist jedoch immer noch stark ausgeprägt, und für $584,8$ und $664,5\text{ cm}^{-1}$ werden immer noch Faktoren von 0 erhalten. Das liegt daran, dass für die Simulation von $g+tttg+$ und $g+tttg-$ stets die selbe Wellenzahl $\tilde{\nu}_{\text{sim}}$ eingesetzt wurde, und in Überlappsituationen mit weiteren Konformeren wurde für diese ebenfalls die selbe Wellenzahl verwendet.

Eine verfeinerte Simulation kann erhalten werden, indem leicht unterschiedliche Wellenzahlen für die überlappenden Konformere eingesetzt werden (exemplarisch dargestellt in Abb. 7.3.9). Die Simulation mit gleicher Wellenzahl (rot, $240,0\text{ cm}^{-1}$) ist deutlich schmaler als das experimentelle Spektrum und liefert ein $P = 0,62$. Mit $238,7\text{ cm}^{-1}$ für $g+tttg+$ und $241,2\text{ cm}^{-1}$ für $g+tttg-$ wird $P = 1,04$ erhalten (blau). Die Wahl, welches der Konformere nieder- bzw. höherfrequenter eingestellt wird, ist willkürlich,

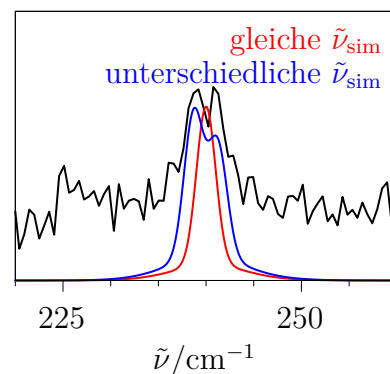


Abb. 7.3.9: Vergrößerter Ausschnitt des Spektrums von C_3OC_4 (schwarz) und der Simulation von $g+tttg\pm$ mit gleicher (rot) bzw. unterschiedlicher (blau) Wellenzahl für beide Konformere.

hat an dieser Stelle aber keinen Effekt auf das Ergebnis. Sofern keine anderen Gründe vorliegen, wird in analogen Fällen die Reihenfolge beibehalten, die sich aus der harmonischen Rechnung ergibt.

Überlappen drei oder mehr Konformere, ist das Finetunen mit mehr Willkür verbunden – beispielsweise im Bereich von 580 bis 680 cm^{-1} , wo für P von $g+tttg\pm$ und $ttttg+$ teilweise noch 0 erhalten wurde. In derartigen Fällen werden $g+tttg+$ und $g+tttg-$ nur so viel wie nötig auseinandergezogen, während für die anderen Konformere größere Separationen zugelassen werden (Abb. 9.2.8 auf Seite 155). Sofern es sehr schwache Signale gibt, die das minimale P eines Konformers diktieren würden, werden sie bei diesem Schritt so verschoben, dass sie im Rauschen verschwinden und dadurch nicht mehr limitierend sind – das ist bei C_3OC_4 noch nicht notwendig, wird aber bei den längeren Estern angewandt. Auch wenn nicht jede Verschiebung im Detail diskutiert wird, so sind in jedem Fall stets alle manipulierten $\tilde{\nu}_{\text{sim},f}$ im Anhang dokumentiert.

Nach Finetunen aller Überlappsituationen ergibt sich das folgende Konformerenverhältnis: $ttttt$ (1), $ttttg+$ (0,6), $g+tttt$ (1,3), $g+tttg+$ (1,1), $g+tttg-$ (1,1), das Summenspektrum ist in Abb. 7.3.10 dargestellt. An dieser Stelle muss wiederholt werden, dass $g+tttg+$ und $g+tttg-$ nur gemeinsam angepasst werden können daher ihre relative Mengen immer gleich sind. Dies wird im Folgenden verkürzt als $g+tttg\pm$ (1,1) dargestellt. Aufgrund der Streuung der einzelnen Peakhöhenfaktoren ist jedoch davon auszugehen, dass die Unsicherheit mit mindestens Faktor 2 angegeben werden muss. Einige Signale sind an dieser Stelle noch unerklärt, jedoch verlieren, wie bereits in Abb. 7.3.4 dargestellt, die Signale bei 281, 334, 596, 608 und 637 cm^{-1} mit zunehmender Kühlwirkung an Intensität, was mit metastabilen Konformeren erklärt werden kann, die in die bereits zugeordneten Konformere relaxieren.

Für 596 cm^{-1} kommen drei Kandidaten infrage: $g+ttg-g-$ (599,07 cm^{-1} , 1,5 kJ mol^{-1}), $g+ttg+g+$ (601,01 cm^{-1} , 2,2 kJ mol^{-1}) und $g+g-tg+g+$ (600,89 cm^{-1} , 4,7 kJ mol^{-1}). In allen drei Fällen handelt es sich um die jeweils intensivste Schwingung $<800 \text{ cm}^{-1}$. Das simulierte Spektrum muss mit einem so geringen P multipliziert werden, dass die jeweils anderen Schwingungen im Rauschen verschwinden. Folglich kann rein spektral nicht entschieden werden, welches der drei Konformere zur Erklärung des Signals bei 597 cm^{-1} verwendet wird. Aufgrund der energetischen Präferenz wird die Pseudo-Haarnadel $g+ttg-g-$ diesem Signal zugeordnet.

In analoger Weise existieren für 609 cm^{-1} ebenfalls drei Kandidaten: $tttg+g+$ (608,19 cm^{-1} , 2,6 kJ mol^{-1}), $g+g+tg-g-$ (607,25 cm^{-1} , 3,5 kJ mol^{-1}) und $g+g-tg-g-$ (607,60 cm^{-1} , 4,6 kJ mol^{-1}). Hier wird die bisher angewandte

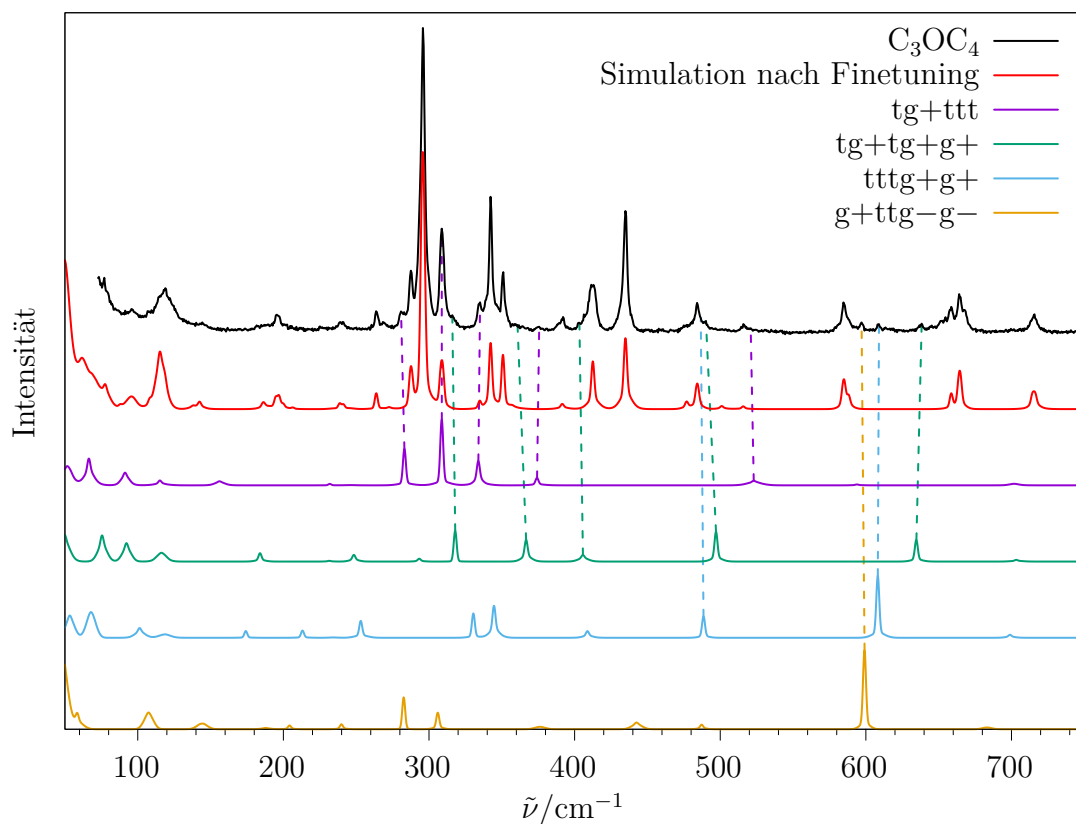


Abb. 7.3.10: Gesamtansicht des Spektrums von C_3OC_4 (schwarz) und der Simulation unter Verwendung der jeweils minimalen Faktoren für die fünf Hauptkonformere (rot). Den bislang noch nicht erklärten Signalen können vier weitere, sekundäre Konformere zugeordnet werden.

Regel des Downshifts nicht erfüllt, jedoch liegt das auf der Wellenzahlachse nächste Konformer $tg+tg-g-$ bereits bei $618,53\text{ cm}^{-1}$ und damit zu weit entfernt. Aus den gleichen Gründen wie zuvor wird rein aufgrund der energetischen Präferenz $tttg+g+$ zugeordnet.

Für 638 cm^{-1} stehen nur wenig überzeugende Kandidaten zur Auswahl (Tab. 7.3.1). Für alle bis auf $tg+tg+g+$ ist die Relaxation an der 4. Stelle von *gauche* zu *trans* praktisch barrierefrei, sodass sie in der Expansion nicht beobachtbar sein sollten. Folglich bleibt nur $tg+tg+g+$ trotz des ungewöhnlichen Upshifts die einzige Erklärung für dieses Signal. Ein Oberton eines der Hauptkonformere oder eine Verunreinigung eignen sich nicht zur Erklärung, weil diese nicht durch Ar-Beimischung an Intensität verlieren würden.

Die Signale bei 281 cm^{-1} und 334 cm^{-1} lassen sich tg+ttt zuordnen, welches bei zunehmender Kühlung zu ttttt relaxiert. Die Zuordnung dieser Konformere ist ebenfalls in Abb. 7.3.10 dargestellt. Diese sekundären Konformere werden nun nach etabliertem Schema zur Simulation hinzugefügt, und die P aller Konformere werden erneut zwei Mal iterativ bestimmt. Die Werte der Hauptkonformere ändern sich jedoch nur wenig, einzig die größten Ausreißer (nach oben) werden abgeglättet – die minimalen P bleiben aber unberührt.

Tab. 7.3.1: Kandidaten für 638 cm^{-1}

Konformer	$\tilde{\nu}_{\text{calc}}$ / cm^{-1}	ΔE_{ZPE} / kJ mol^{-1}
tg+tg+g+	634,65	2,4
g+g-tg-t	644,22	4,3
g+g-tg+t	644,69	5,2
g+ttg+t	647,28	2,8
g+ttg-t	648,22	2,6
g+g+tg-t	649,51	3,9

Weitere Konformere sind zur Erklärung des Spektrums nicht notwendig, jedoch kann die Anwesenheit nie zu 100 % ausgeschlossen werden. Stattdessen kann nur ein oberes Limit der relativen Menge bestimmt werden, indem das simulierte Spektrum des jeweiligen Konformers mit einem so kleinen Faktor multipliziert wird, bis es im Rauschen bzw. in einer Flanke verschwindet. Auf diese Weise wären zusätzlich noch Beiträge von bis zu 0,35 tg+ttg- und 0,27 tg+ttg+ mit dem Spektrum vereinbar. Auch für g+g+tg+t betrüge der größte zulässige Anteil 0,27, jedoch ist davon auszugehen, dass durch die freie

Relaxation an der 4. Position dieses Konformer nicht vorhanden ist. Die maximal möglichen Beiträge aller restlichen Konformere sind noch geringer und werden daher nicht detailliert aufgeführt. In jedem Fall hätte deren Beimischung zur Gesamtsimulation keinen Effekt auf den jeweils minimalen Faktor der Hauptkonformere und folglich auch nicht auf das Ergebnis. Wie später noch gezeigt wird, können die bislang zugeordneten sekundären Konformere auch bei den längeren Estern zugeordnet werden, was die Auswahl unterstützt.

Die finale Konformerenzusammenstellung ist in Tab. 7.3.2 aufgeführt, das simulierte Spektrum ist in Abb. 7.3.11 dargestellt. Aufgrund der Streuung der einzelnen Peakhöhenfaktoren (Tab. 9.2.3 auf Seite 156) muss immer noch davon ausgegangen werden, dass jedes Verhältnis von zwei Konformeren mindestens mit einer Unsicherheit von Faktor 2 belegt ist. An dieser Stelle muss außerdem betont werden, dass keine Aussage über den globalen Anteil eines Konformers, im Stile von „der Ester liegt zu $x\%$ als Konformer Y vor“, möglich ist: Kleine Beiträge höherenergetischer Konformere könnten ohne Widerspruch zum experimentellen Spektrum zur Simulation hinzugefügt werden, wodurch die Summe der Konformere wachsen würde. Das Verhältnis zweier Konformere hingegen ist eine robuste Größe.

Nachdem die Peakhöhenmethode vollständig eingeführt ist, kann der Einfluss einer der grundlegenden Näherungen auf die Auswertung abgeschätzt werden. Für alle Ester, die länger als C_3OC_4 sind, wurde angenommen, dass

die Torsionswinkel an den Kettenenden (d.h. mehr als zwei Einfachbindungen von der Estergruppe entfernt) in *trans* stehen, obwohl Konformere mit einem *gauche* an diesen Positionen wahrscheinlich auch in der Expansion auftreten. Die Frage, die sich stellt, ist: Verzerrt die Anwesenheit von solchen fehlgefalteten Konformeren im experimentellen Spektrum (bzw. das Weglassen derselben in der Simulation) das finale Konformerenverhältnis? Damit beispielsweise bei C₄OC₅ ein ttttg+ mit einem *gauche*-Winkel am Alkohol-Ende (g+–tttg+–t) den Beitrag des „echten“ ttttg+ (t–tttg+–t) überhöht, müsste es spektral identisch zu diesem sein, damit alle Peakhöhenfaktoren davon betroffen sind. Eine vollständige spektrale Identität ist aber als sehr unwahrscheinlich anzusehen, sodass es zumindest ein Signal geben wird, das nur vom „echten“ Konformer stammt – dieses würde dann auch das minimale *P* diktieren. Folglich wäre die relative Menge durch eine Fehlfaltung wahrscheinlich nicht beeinflusst. Speziell bei all-*trans* würde eine Fehlfaltung dazu führen, dass die prominente Akkordeonschwingung nicht mehr auftreten kann, sodass bei ttttt mit Sicherheit nur das vollkommen gestreckte Konformer zum Signal beiträgt.

Darüber hinaus wäre denkbar, dass die fehlgefalteten Konformere in Summe – wie ein Grundrauschen – zu allen Signalen im Spektrum beitragen, was dazu führen würde, dass alle Peakhöhenfaktoren überhöht wären. Dies lässt sich nicht experimentell ausschließen, es wird aber als Näherung davon ausgegangen, dass ein solcher globaler Intensitätszugewinn gleichmäßig verteilt sein wird und daher im Mittel kein Konformer besonders begünstigen oder benachteiligen wird (bis auf ttttt). Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, sollten die relativen Mengen der Konformere, wie sie z.B. in Tab. 7.3.2 gelistet sind, als Maximalwerte interpretiert werden, sodass sie alle mit einem < versehen werden könnten – zum Zwecke der Lesbarkeit wird darauf aber im Folgenden verzichtet. Im Angesicht des Fehlerfaktors 2, der auf der Unsicherheit der berechneten Ramanintensitäten basiert, tritt der Effekt der fehlgefalteten Konformere ohnehin in den Hintergrund.

Tab. 7.3.2: Finales Konformerenverhältnis für C₃OC₄, mit klassischen Ramanintensitäten und denen aus der Kompositmethode.

Konformer	klass.	komposit
g+tttg±	1,09	0,95
g+tttt	1,33	1,17
ttttg+	0,58	0,58
ttttt	1	1
g+ttg–g–	0,11	0,10
tttg+g+	0,12	0,10
tg+tg+g+	0,27	0,25
tg+ttt	0,47	0,38
tg+ttg+	0,27	0,26
tg+ttg–	0,35	0,26

Komposit-Raman-Intensitäten

Wie schon im Fall von C₁OC₁ festgestellt, hat die Wahl des Basissatzes bei der Berechnung von Ramanintensitäten einen großen Einfluss auf die Qualität der Vorhersage: Diffuse Basisfunktionen verbessern die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Bereits bei C₁OC₄ lieferte eine Frequenz-

rechnung mit dem diffusen Basissatz def2-QZVPPD imaginäre Frequenzen für alle Konformere – das selbe Problem tritt auch bei C_3OC_4 auf. Um diese numerische Instabilität zu umschiffen, wird eine Kompositmethode getestet: Auf der mit def2-QZVPP optimierten Struktur werden die Ableitungen der Polarisierbarkeit mit def2-QZVPPD berechnet (Turbomole-Modul `egrad`), und mit den „nicht-diffusen“ Normalmoden und den feingetunten Wellenzahlen zur Komposit-Simulation verschmolzen. Damit wurde die quantitative Auswertung des Spektrums wiederholt, die Ergebnisse sind denen aus der klassischen Methode in Tab. 7.3.2 und Abb. 7.3.11 gegenübergestellt.

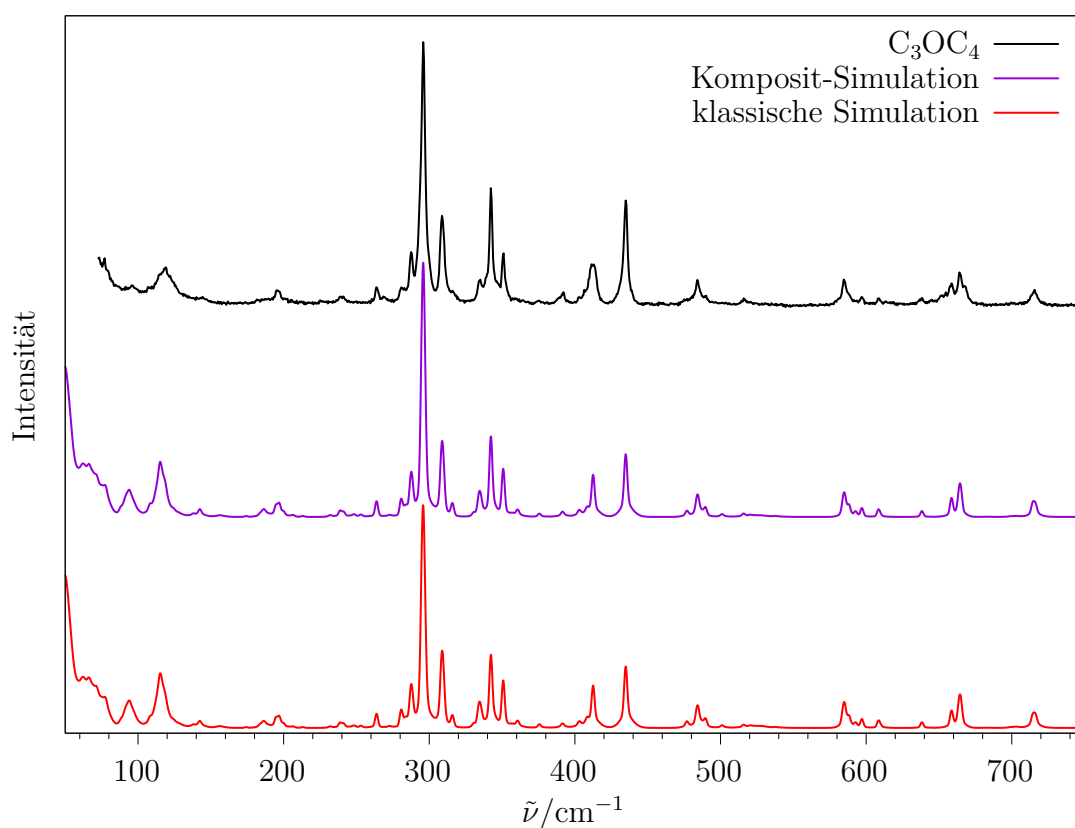


Abb. 7.3.11: Simulation von C_3OC_4 mit klassischer und Komposit-Methode im Vergleich.

Die einzelnen Peakhöhenfaktoren und die finale Zusammenstellung verändern sich nur wenig (Tab. 9.2.3 auf Seite 156), eine eindeutige Verbesserung des Ergebnisses (z.B. durch eine verringerte Streuung der Faktoren oder eine visuell bessere Übereinstimmung) lässt sich nicht erkennen. Das Verwenden eines diffusen Basissatzes allein zur Berechnung der Übergangspolarisierbarkeit ist anscheinend nicht ausreichend, um die Probleme der quantenchemischen

Vorhersagen auszugleichen. Im Folgenden wird daher nur die „klassische“ Methode verwendet.

7.4 C₄OC₅

Als nächstes wird C₄OC₅ in gleicher Art und Weise analysiert. Die Optimierung der experimentellen Parameter ist in Abb. 9.2.9 bis 9.2.12 auf den Seiten 158–161 dargestellt. Die sechs schwer ineinander umwandelbaren Hauptkonformere werden in zwei Iterationen quantifiziert; dann werden die Wellenzahlen verfeinert, um die Linienbreite in Überlappsituationen besser zu beschreiben; anschließend werden weitere Konformere zur Simulation hinzugefügt. An dieser Stelle werden nur noch Details von besonderem Interesse näher erläutert.

Die zwei Konformere g+tttg± waren bei C₃OC₄ spektral praktisch identisch, sodass es nicht möglich war, ihre individuellen Mengen zu bestimmen, und daher ein 1:1-Verhältnis angenommen werden musste. Bei C₄OC₅ gibt es hingegen eine Schwingung bei ~300 cm⁻¹, bei der für diese Konformere eine Aufspaltung vorhergesagt wird (Abb. 7.4.1). Auf den ersten Blick erscheint die direkte Zuordnung von g+tttg- (301,08 cm⁻¹) zu 301 cm⁻¹ und g+tttg+ (303,80 cm⁻¹) zu 304 cm⁻¹ naheliegend – dies würde die Bestimmung eines Mischungsverhältnisses von annähernd 1:1 erlauben und somit die vorherige Annahme bestätigen.

Bei näherer Betrachtung erweist sich der Doppelpeak bei ~300 cm⁻¹ jedoch als Stolperfalle: Zu 301 cm⁻¹ trägt laut harmonischer Rechnung nicht nur g+tttg- bei, sondern auch die Pseudo-Haarnadel g+g+ttg- (300,72 cm⁻¹), welche u.a. zum Erklären eines Signals bei 604 cm⁻¹ benötigt wird (nicht dargestellt). Die gleichzeitige Zuordnung von Pseudo-Haarnadel und g+tttg- zu 301 cm⁻¹ würde den Anteil von g+tttg- verringern und das Mischungsverhältnis von g+tttg+ zu g+tttg- sehr stark zu Gunsten von g+tttg+ auf über 5:1 verschieben.

Gleichzeitig ist die Zuordnung bei ~370 cm⁻¹ nicht eindeutig – unter Verwendung des fünffachen Gewichts von g+tttg+ (371,17 cm⁻¹) müsste es dem Hauptpeak bei 368 cm⁻¹ zugeordnet werden, aber das scheinbar weniger populierte g+tttg- (371,41 cm⁻¹) könnte sowohl zur Schulter bei 371 cm⁻¹ als mit g+tttg+ überlappend bei 368 cm⁻¹ zugeordnet werden. Durch Beimischung von Ar verliert jeweils der hochfrequente Peak bei 304 und 371 cm⁻¹ an Intensität, was auf eine Relaxation eines Konformers zurückgeführt werden muss. Hierbei handelt es sich tatsächlich um thermische Effekte und nicht nur um Argon-Umhüllungseffekte, weil der gleiche Trend auch im

7. FALTUNG VON LANGKETTIGEN ESTERN

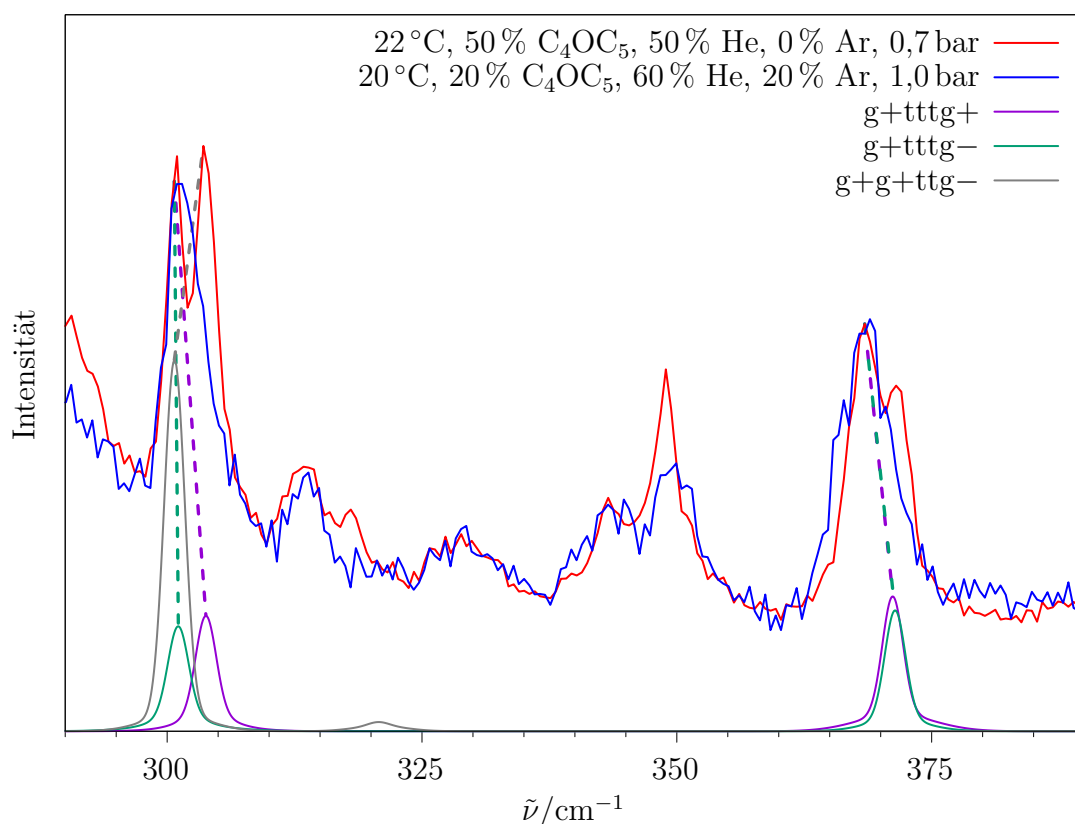


Abb. 7.4.1: Zwei Spektren von C₄OC₅ mit unterschiedlich starker Abkühlung, und harmonische Simulation dreier Konformere. Gestrichelte Linien stellen die nichtintuitive Zuordnung dieser Konformere dar. Exp. Intensitäten normiert auf das Haarnadel-Signal bei 621 cm⁻¹. Das rote (Ar-freie) Spektrum wird quantitativ ausgewertet.

Vergleich mit dem heißesten (ebenfalls Ar-freien) Spektrum in Abb. 9.2.12 auf Seite 161 beobachtet wird.

Da also die Signale bei 304 cm⁻¹ und 371 cm⁻¹ gleichzeitig an Intensität verlieren, müssten sie dem selben Konformer zugeordnet werden: g+tttg+. Dies stünde im genauen Widerspruch zum vorherigen Absatz, wo g+tttg+ dem Hauptpeak bei 368 cm⁻¹ zugeordnet wurde. Außerdem würde in diesem Fall der vergleichsweise geringe Anteil von g+tttg- (erzwungen durch das Signal bei 301 cm⁻¹) nicht mehr ausreichen, um die Intensität bei 368 cm⁻¹ zu erklären. Zudem wird g+tttg+ nicht nur als energetisches Minimum innerhalb seiner Familie, sondern sogar als globales Minimum vorhergesagt, sodass es durch Relaxationseffekte nur an Intensität gewinnen dürfte.

Darüber hinaus nimmt der Anteil von $g+g+ttg-$ in der Ar-Expansion ab, was am abnehmenden charakteristischen Signal bei 604 cm^{-1} zu erkennen ist (nicht dargestellt). Würde es sich 1:1 in $g+tttg-$ umwandeln (das erreichbare Minimum innerhalb dieser Familie), so müsste das gemeinsame Signal bei 301 cm^{-1} ebenfalls etwas an Intensität verlieren, weil $g+tttg-$ bei dieser Wellenzahl ungefähr um den Faktor 3 weniger sichtbar ist als $g+g+ttg-$. Experimentell bleibt die Intensität aber annähernd gleich.

Diese Widersprüche können durch eine andere, nichtintuitive Zuordnung aufgelöst werden: Die harmonisch vorhergesagte Aufspaltung von $g+tttg+$ und $g+tttg-$ wird aufgehoben und beide Konformere werden überlappend 301 cm^{-1} und 368 cm^{-1} zugeordnet, während $g+g+ttg-$ einen Upshift in Kauf nehmend dem abnehmenden Signal bei 304 cm^{-1} zugeordnet wird. Die Schulter bei 371 cm^{-1} wird wahrscheinlich von einem anderen hochenergetischen Konformer verursacht, wobei von den 32 Standardkonformeren laut harmonischer Vorhersage keines eine adäquate Erklärung liefert.

Für die Signale bei 263 und 265 cm^{-1} (Abb. 7.4.2) muss ebenfalls eine unintuitive Signalmzuordnung getroffen werden: Harmonisch werden $ttttg+$ ($265,86\text{ cm}^{-1}$) und $g+tttt$ ($266,11\text{ cm}^{-1}$) genau überlappend vorhergesagt, sodass auf den ersten Blick beide zum Signal bei 265 cm^{-1} beitragen könnten. Für das Signal bei 263 cm^{-1} bliebe in dem Fall als einzig mögliche Erklärung $tg+ttt$ ($261,29\text{ cm}^{-1}$), welches schon bei C₃OC₄ zugeordnet wurde. Jedoch sprechen zwei Beobachtungen gegen eine solche Zuordnung.

Erstens verliert das Signal bei 263 cm^{-1} in der kälteren Expansion nicht an Intensität, d.h. es muss von einem Konformer stammen, das nicht in ein energetisch tieferes relaxieren kann. $tg+ttt$ kann jedoch zu $tttt$ relaxieren, wie bereits bei C₃OC₄ gezeigt. Zweitens ergibt die quantitative Auswertung von $g+tttt$ und $ttttg+$ an dieser Stelle Peakhöhenfaktoren, die deutlich kleiner sind als die jeweils restlichen – die Peakhöhe dieses Signals wäre folglich ein Ausreißer nach unten für beide Konformere. Daher wird an dieser Stelle die harmonisch vorhergesagte Überlappung aufgelöst und stattdessen eines der Konformere 263 cm^{-1} zugeordnet. Es gibt kein starkes Argument, ob $ttttg+$ oder $g+tttt$ zur tieferen Wellenzahl verschoben werden muss; hier wurde $ttttg+$ gewählt, weil es harmonisch bei minimal geringerer Wellenzahl vorhergesagt wurde. $tg+ttt$ wird hingegen der niederfrequenten Flanke zugeordnet.

Insgesamt können 13 Konformere zugeordnet werden, das Gesamtspektrum ist in Abb. 7.4.3 dargestellt, die relativen Mengen sind in Tab. 7.8.1 auf Seite 138 aufgeführt. Zusätzlich zu den aus C₃OC₄ bereits bekannten tauchen hier noch zusätzlich die Haarnadel $g+g+tg+g+$ (das charakteristische Signal

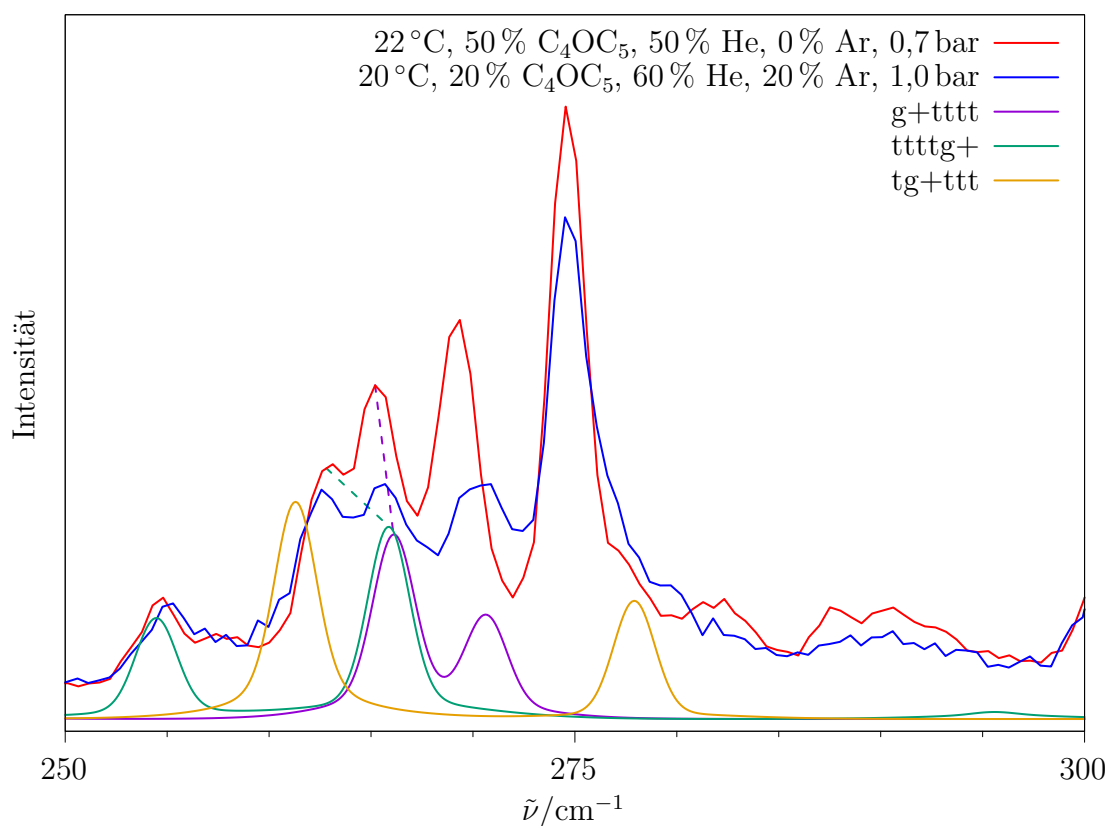


Abb. 7.4.2: Zwei Spektren von C₄OC₅ mit unterschiedlich starker Abkühlung, und harmonische Simulation dreier Konformere. Gestrichelte Linien stellen die nichtintuitive Zuordnung von g+tttt und ttttg+ dar. Exp. Intensitäten normiert auf das Haarnadel-Signal bei 621 cm⁻¹.

bei 621 cm⁻¹ und ein zweites Signal bei 314 cm⁻¹) sowie eine weitere Pseudo-Haarnadel g+g+ttg- auf. Die Haarnadel überlebt die Expansion mit Ar, ist jedoch noch nicht das dominante Konformer. Die beiden Pseudo-Haarnadeln aus der g+_□t_□g--Familie wandeln sich bei der Beimischung von Argon aber in das im Mittelteil gestreckte g+tttg- um. Die vollständige Liste aller verfeinerten Wellenzahlen und Peakhöhenfaktoren ist in Tab. 9.2.4 auf Seite 161 aufgeführt.

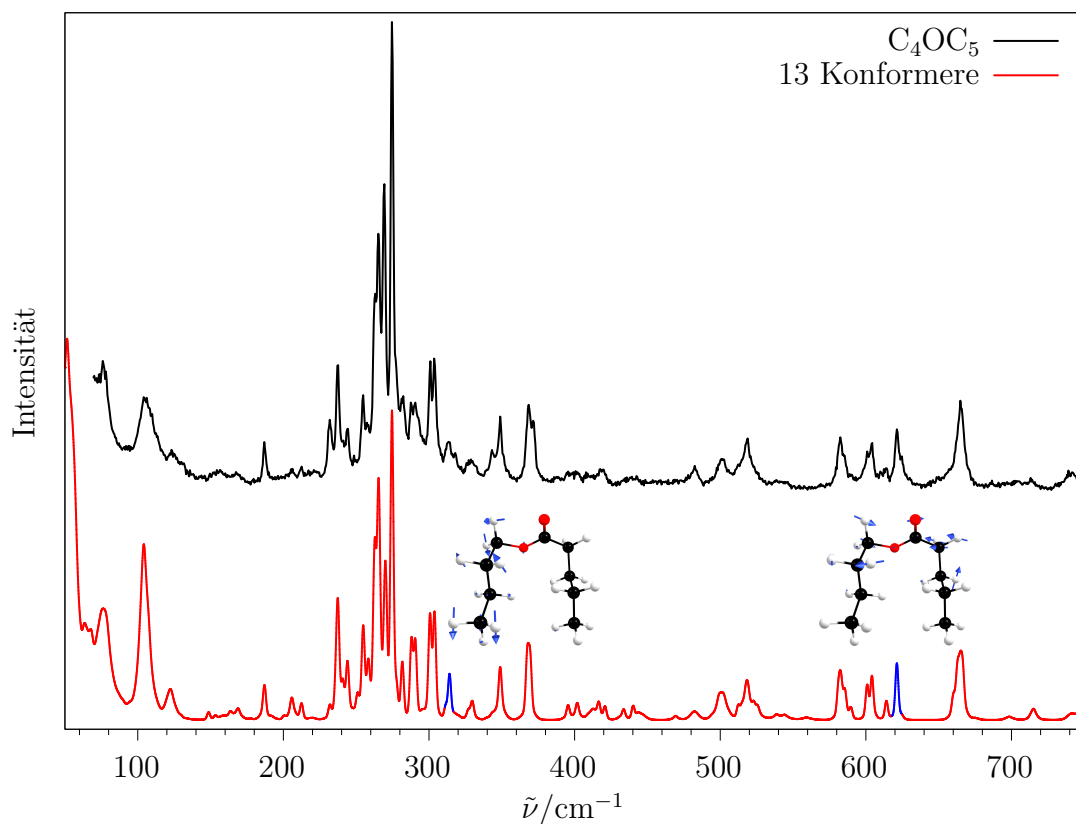


Abb. 7.4.3: Ar-freies Spektrum von C_4OC_5 aus Abb. 9.2.12 auf Seite 161 und die endgültige Simulation aller 13 zugeordneter Konformere. Die zwei intensivsten Schwingungen von $g+g+tg+g+$ sind blau hervorgehoben.

7.5 C_5OC_5

Die Optimierung der experimentellen Parameter bei C_5OC_5 ist in Abb. 9.2.13 bis 9.2.15 auf den Seiten 163–165 dargestellt. Ungewöhnlich hierbei ist, dass das dimerhaltige, niederfrequente Spektrum im Vergleich zu einem Monomerspektrum eine lokalisierte Signalzunahme bei 224 cm^{-1} zeigt, und keine Verbreiterung wie beim gleich langen C_4OC_6 oder den anderen Estern. Wird 20% Ar beigemischt und durch die Wahl der Parameter eine besonders kalte Expansion erzeugt, treten ungewöhnliche Effekte auf, die bei den anderen Estern nicht beobachtet werden. Erwartet würde, dass manche Signale mit zunehmender Kühlwirkung an Intensität verlieren, weil sie zu höherenergetischen Konformeren gehören, die in tieferliegende relaxieren. Entsprechend sollten andere Signale, die den energetisch tieferen Konformeren zugeordnet werden, an Intensität zunehmen. Ab einem gewissen Punkt

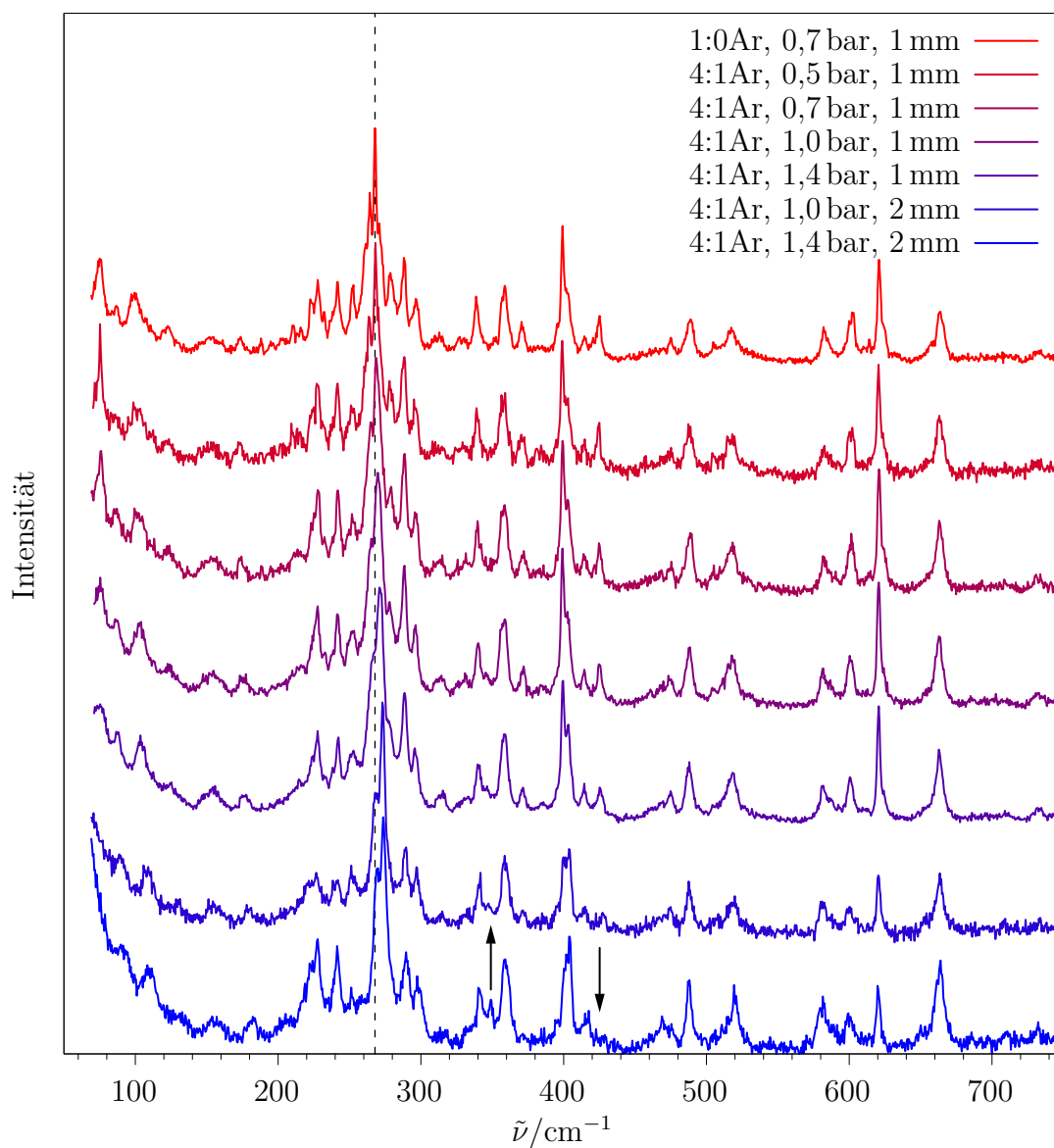


Abb. 7.5.1: C_5OC_5 bei unterschiedlichen Expansionsbedingungen, von oben nach unten nach zunehmender Kühlwirkung sortiert. Intensitätsnormiert auf Signal bei 268 cm^{-1} . 22°C , $T_D = \text{RT}$.

würden sich alle oder zumindest die meisten Signale verbreitern, was durch die Umhüllung mit Ar hervorgerufen wird. Auch Di- und Oligomere würden sich bilden, was durch eine Intensitätszunahme bei 224 cm^{-1} erkennbar wäre (Abb. 9.2.14 auf Seite 164).

Tatsächlich ändern sich fast alle Intensitäten, jedoch nicht zwingend in eine eindeutige Richtung (Abb. 7.5.1). So nimmt beispielsweise das Haarnadel-Signal bei 620 cm^{-1} mit steigender Kühlwirkung zunächst zu, verliert dann aber wieder an Intensität. Das intensivste Signal bei 268 cm^{-1} erfährt einen Shift nach 274 cm^{-1} , bleibt dabei aber erstaunlich scharf. Ein neues Signal entsteht bei 349 cm^{-1} , während das bei 425 cm^{-1} lange unbeeinflusst bleibt, aber im untersten Spektrum verschwindet. Insgesamt sind die hier beobachteten Effekte sonderbar und lassen eine einfache Interpretation im Rahmen von relaxierenden Konformeren nicht zu. Daher wird für C_5OC_5 nur das Ar-freie Spektrum analysiert.

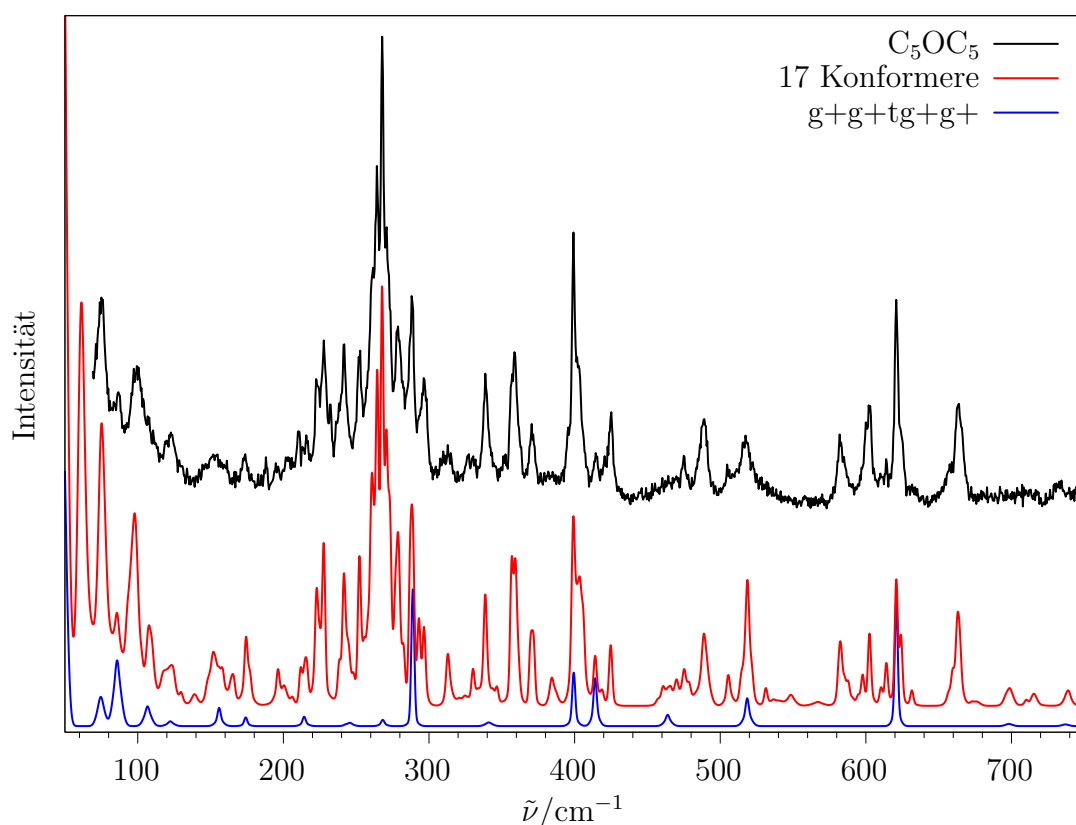


Abb. 7.5.2: Ar-freies Spektrum von C_5OC_5 , endgültige Simulation aller 17 zugeordneter Konformere und Einzelspektrum der Haarnadel.

Neben den zuvor schon beobachteten Hauptkonformeren können noch mehr energetisch höhere Konformere als bei C_4OC_5 zugeordnet werden (insgesamt 17). Die Gesamtsimulation ist in Abb. 7.5.2 dargestellt, die vollständige Liste aller verfeinerten Wellenzahlen und Peakhöhenfaktoren von C_5OC_5 ist in Tab. 9.2.5 aufgeführt.

Das intensive Signal bei 397 bis 405 cm^{-1} und das breitere Konglomerat bei 509 bis 527 cm^{-1} können nicht zur quantitativen Auswertung verwendet werden, weil beinahe alle zugeordneten Konformere eine Raman-aktive Schwingung in diesen Bereichen aufweisen und daher stark überlappen. Zum Signal bei $\sim 400\text{ cm}^{-1}$ tragen alle Konformere mit einem *gauche*-Winkel an 1. Stelle bei, hierbei handelt es sich um eine Akkordeon-artige Schwingung der abgeknickten Alkohol-Teilkette. Die harmonischen Wellenzahlen wurden hier pauschal um $-0,8\text{ cm}^{-1}$ verschoben, damit das isolierte Signal bei 414 cm^{-1} , das der Haarnadel zugeordnet wird, ohne Verzerrung ausgewertet werden kann.

Das Bewegungsmuster für die Schwingungen bei $\sim 520\text{ cm}^{-1}$ ist weniger spezifisch: Es handelt sich um eine in-plane-Knickschwingung der Estergruppe, die je nach Konformer mit unterschiedlichen Methylengruppenbewegungen mischt und daher über einen breiteren Wellenzahlbereich verteilt auftritt. Aus analogen Gründen wie zuvor wurden diese Schwingungen pauschal um $-2,4\text{ cm}^{-1}$ verschoben. Das Auftreten von solchen konformationsunabhängigen Schwingungen wiederholt sich auch bei C_4OC_6 und C_5OC_6 , wie im Folgenden gezeigt wird. Auch dort wird – bei Bedarf – das gesamte Konglomerat um einen konstanten Wert verschoben. In solchen Fällen wird kein Feintuning der Wellenzahlen betrieben und es werden keine Peakhöhenfaktoren bestimmt, sodass an diesen Stellen das simulierte Gesamtspektrum eine höhere Peakintensität als das Experiment aufweisen kann.

7.6 C_4OC_6

Die Optimierung der experimentellen Parameter bei C_4OC_6 ist in Abb. 9.2.16 bis 9.2.18 auf den Seiten 167–169 dargestellt. Im Gegensatz zum gleich langen C_5OC_5 treten hier keine ungewöhnlichen Effekte bei Ar-Beimischung auf.

Bei C_4OC_6 wird für die zuvor ununterscheidbaren Konformere $g+tttg+$ und $g+tttg-$ an mehreren Stellen eine spektrale Separation vorhergesagt (Abb. 7.6.1). Für das Signal bei $\sim 360\text{ cm}^{-1}$ wird ebenfalls eine Aufspaltung angenommen, weil kein anderes Konformer mehr hierfür infrage kommt. Wird das leicht intensivere $g+tttg+$ ($360,14\text{ cm}^{-1}$) dem niederfrequenten, etwas intensiveren Peak bei 357 cm^{-1} zugeordnet und $g+tttg-$ ($360,38\text{ cm}^{-1}$)

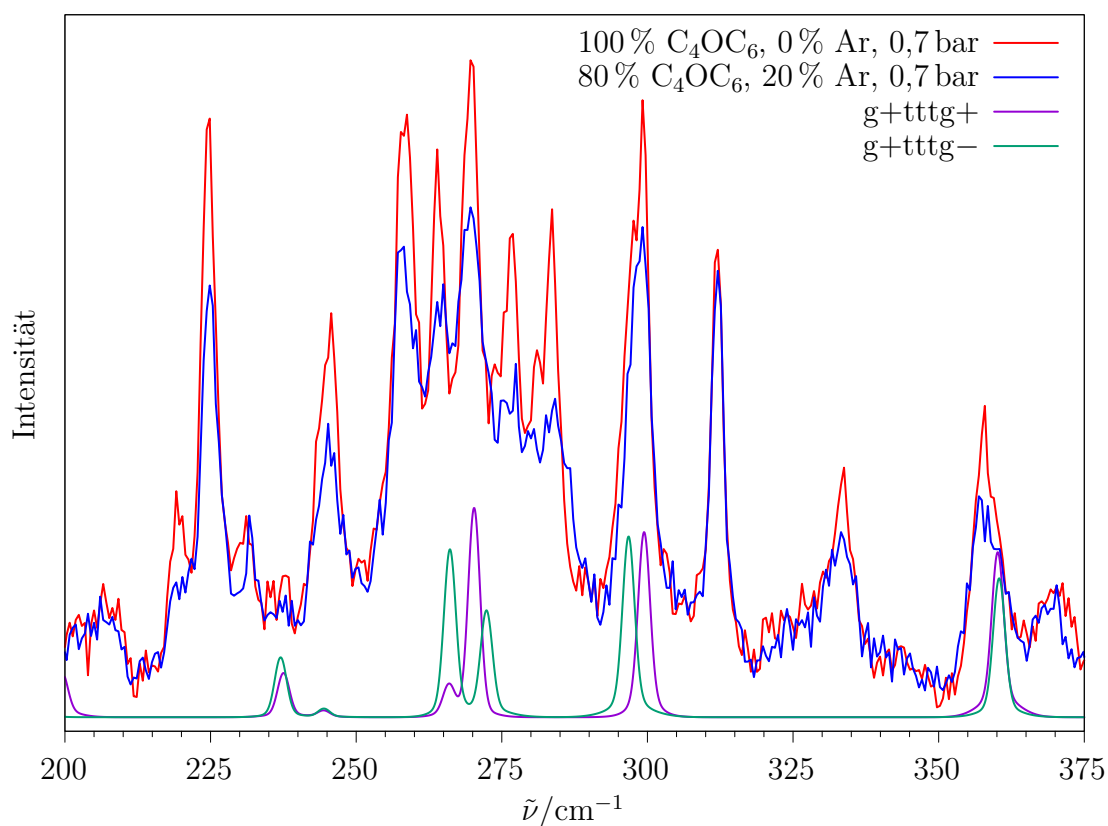


Abb. 7.6.1: Zwei Spektren von C₄OC₆ aus Abb. 9.2.18 auf Seite 169, intensitätsnormiert auf das Haarnadel-Signal bei 621 cm⁻¹, sowie die harmonische Simulation von g+tttg+ und g+tttg-.

dem etwas schwächeren bei 360 cm⁻¹, so ergibt sich ein Verhältnis von 8 g+tttg+ zu 6,5 g+tttg-. Wird diese Zuordnung umgedreht, so wird ein Verhältnis von 5,8 g+tttg+ zu 9,3 g+tttg- erhalten. Beides ist im Rahmen der Genauigkeit kompatibel mit dem für die anderen Kettenlängen angenommenen Verhältnis von 1:1, wodurch diese Annahme bekräftigt wird. Hier wird die erste Zuordnung weiterverwendet, weil sie näher an der 1:1-Mischung ist.

Dieses Signal ist zeitgleich auch das limitierende Signal für die beiden Konformere. Es ist daher unerheblich, ob bei 299 cm⁻¹ die beiden Konformere exakt überlappend oder verbreitert zugeordnet werden, und ob das harmonisch bei 266,09 cm⁻¹ vorhergesagte Signal von g+tttg- separat zu 264 cm⁻¹ oder mit g+tttg+ überlappend zu 269 cm⁻¹ zugeordnet wird – das endgültige Konformerenverhältnis bleibt dadurch unbeeinflusst.

7. FALTUNG VON LANGKETTIGEN ESTERN

Bemerkenswert sind die deutlichen Relaxationseffekte in diesem Bereich (Abb. 7.6.1): Fast alle Signale verlieren an Intensität, mit Ausnahme des Signals bei 312 cm^{-1} , welches der echten Haarnadel $g+g+tg+g+$ und der Pseudo-Haarnadel $g+g+ttg-$ zugeordnet wird. Dieser Umstand erleichtert zwar nicht die Zuordnung von einzelnen Signalen, aber er kann zumindest so interpretiert werden, dass bei C_4OC_6 die Haarnadel ein attraktives Minimum für zumindest manche Konformere darstellt und es durch verstärkte Ar-Kühlung an Population gewinnt.

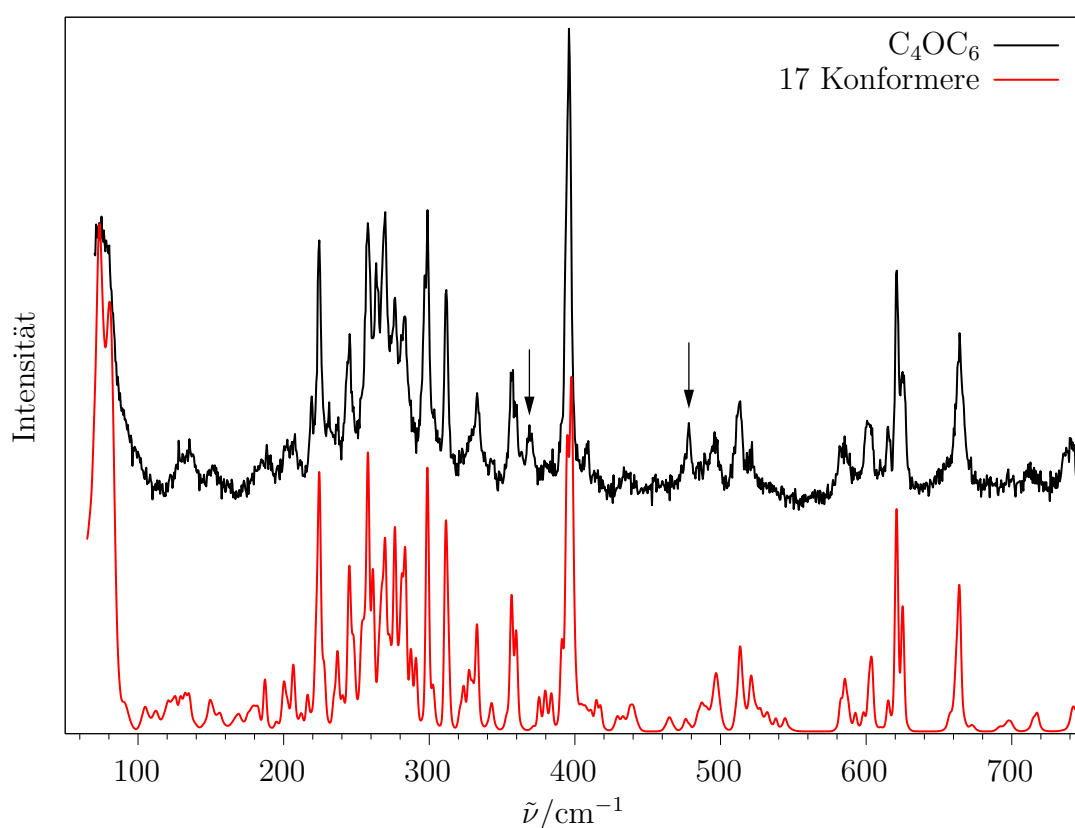


Abb. 7.6.2: Spektrum von C_4OC_6 (10% Ar, 0,7 bar, siehe Abb. 9.2.18 auf Seite 169) und die endgültige Simulation aller 17 zugeordneter Konformere. Pfeile bei 369 und 478 cm^{-1} markieren nicht zugeordnete Signale.

Insgesamt können min. 17 Konformere zugeordnet werden (Abb. 7.6.2), die vollständige Liste aller verfeinerten Wellenzahlen und Peakhöhenfaktoren ist in Tab. 9.2.6 auf Seite 170 aufgeführt. Es bleiben aber mehrere Signale, für die kein passendes Konformer zugeordnet werden kann (369 und 478 cm^{-1}), und im Bereich 250 bis 300 cm^{-1} fehlt es an Gesamtintensität. Dieses Fehlen könnte zu einem guten Teil durch eine größere Beimischung von $g+tttg\pm$

ausgeglichen werden, wofür aber eine überhöhte Simulation des Signals bei 360 cm⁻¹ in Kauf genommen werden müsste. Das wäre nur unter der Annahme möglich, dass die quantenchemische Rechnung für diese Schwingung eine deutlich zu große Intensität vorhersagt.

Das intensivste Signal bei 396 cm⁻¹ kann nicht zur Auswertung verwendet werden, weil es wie schon bei C₅OC₅ ein Überlapp fast aller Konformere ist, auch hier mit sehr ähnlichem Bewegungsmuster. Handelte es sich bei C₅OC₅ um die Akkordeonschwingung des abgenickten Alkoholrests bei allen Konformeren mit einem *gauche* an 1. Position; so ist es bei C₄OC₆ die Akkordeonschwingung des abgeknickten Säurerests bei allen Konformeren mit einem *gauche* an 5. Position. Zum Vergleich: Auch die Akkordeonschwingung des all-*trans*-Konformers von Pentan liegt bei 396 cm⁻¹.^[4] Die Wellenzahlen sind sich so ähnlich, weil in jedem Fall eine 5-gliedrige Kette in all-*trans*-Stellung schwingt. Alternativ könnten auch Konformere mit nicht-*trans*-Kettenenden, die bislang aus der Betrachtung ausgeschlossen wurden, für diese Signale verantwortlich sein.

Darüber hinaus wurde bei C₄OC₆ zusätzlich zum Ar-haltigen Spektrum auch ein Ar-freies Spektrum ausgewertet, um zu untersuchen, wie gut die spektral beobachtbare Relaxation von der Peakhöhenmethode reproduziert wird. Die Konformerenverhältnisse sind im Anhang in Tab. 9.2.7 auf Seite 172 gegenübergestellt. Wird Ar beigemischt, so verschiebt sich das Verhältnis Haarnadel:g+tttg+ leicht zugunsten der Haarnadel (6,7:7,1 ohne Ar, 7,8:6,7 mit Ar), was im Einklang zur Beobachtung steht, dass im Spektrum bei Ar-Beimischung alle Signale bis auf die der Haarnadel abnehmen. Außerdem sinkt der tg+ttt-Anteil von 2,2 auf 1,6, weil es zu tttt relaxiert. Die restlichen Konformerenverhältnisse ändern nur wenig. In Anbetracht des allgemeinen Unsicherheitsfaktors von 2 für Konformerenverhältnisse könnten diese Änderungen als nicht signifikant erscheinen, jedoch ist davon auszugehen, dass die Unsicherheit nur die absolute Lage eines Konformerenverhältnisses betrifft, nicht aber Änderungen derselben (gewissermaßen die Ableitung). Experimentell ist eindeutig eine Abnahme der Peakhöhen zu beobachten, und da die Quantifizierungsmethode diese Peakhöhen verwendet, folgt sie direkt dem experimentellen Trend und profitiert wahrscheinlich von Fehlerkompensation.

7.7 C₅OC₆

Die Optimierung der experimentellen Parameter bei C₅OC₆ ist in Abb. 9.2.19 bis 9.2.21 auf den Seiten 173–175 dargestellt. Insgesamt können 17 Konforme-

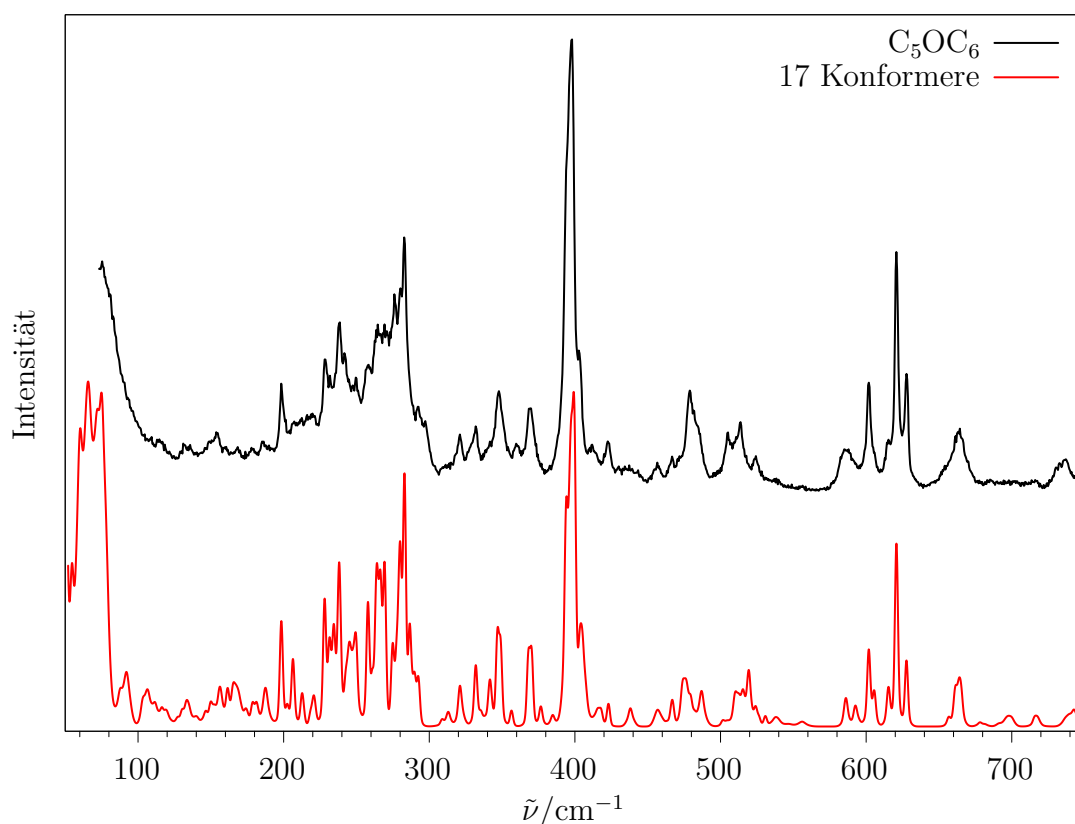


Abb. 7.7.1: Spektrum von C_5OC_6 (40°C , 10% Ar in He als Trägergas, $p_s = 0,9$ bar, $T_D = 60^\circ\text{C}$, $r_D = 1$ mm) und die endgültige Simulation aller 17 zugeordneten Konformere.

re zugeordnet werden, die Gesamtsimulation ist in Abb. 7.7.1 dargestellt. Die vollständige Liste aller verfeinerten Wellenzahlen und Peakhöhenfaktoren ist in Tab. 9.2.8 auf Seite 175 aufgeführt. Bei dieser Kettenlänge bilden sich schon drei Signalkonvolute, die nicht ausgewertet werden können: Bei 398, 478 und 510 cm^{-1} überlappen zu viele Konformere, als dass individuelle Peakhöhen noch bestimmbar wären.

Das Konvolut bei $\sim 398\text{ cm}^{-1}$ folgt dem Trend von C_4OC_6 und C_5OC_5 in noch gesteigerter Form: Die Akkordeon-Schwingung der abgeknickten (fünfgliedrigen) Teilkette auf der Alkoholseite liegt bei durchschnittlich 399 cm^{-1} , die auf der Säureseite bei durchschnittlich 395 cm^{-1} . Folglich trägt jedes Konformer, das einen *gauche*-Winkel an 1. oder 5. Position hat, zu diesem Signal mit einer oder zwei Schwingungen bei.

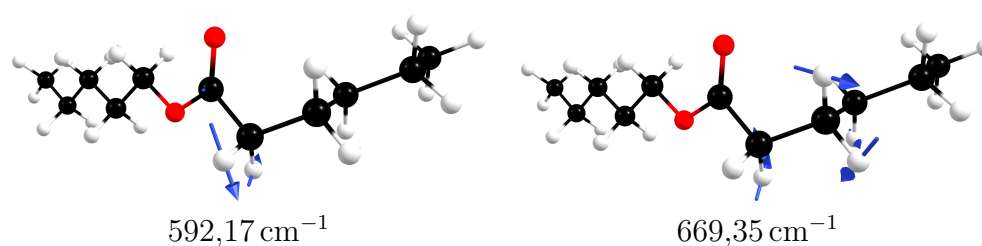


Abb. 7.7.2: Bewegungsmuster zweier Schwingungen, die bei allen Kettenlängen bei ungefähr 585 cm^{-1} und 665 cm^{-1} beobachtet werden, beispielhaft dargestellt am $\text{tttg}+$ (für C_5OC_6).

Auffällig ist außerdem das Signalpaar bei ungefähr 585 und 665 cm^{-1} , das gewissermaßen das Haarnadelsignal ($\sim 620\text{ cm}^{-1}$) „einrahmt“: Es tritt bei allen Kettenlängen bei ungefähr der selben Wellenzahl auf, und das Signal bei 665 cm^{-1} ist stets das etwas intensivere der beiden. Zu beiden Signalen tragen Konformere mit dem Faltungsmotiv $\square\text{ttg}\pm$ bei, die gleichzeitig keine Pseudo-Haarnadel sind – d.h. hauptsächlich $\text{g}+\text{tttg}\pm$, $\text{tttg}+$ und $\text{tg}+\text{ttg}+$ (bei $\text{tg}+\text{ttg}-$ treten diese Schwingungen bei anderen Wellenzahlen auf). Es handelt sich hierbei um lokalisierte Torsionsschwingungen in der Knickstelle auf der Säureseite, das Bewegungsmuster ist beispielhaft für $\text{tttg}+$ in Abb. 7.7.2 dargestellt. Bei der niederfrequenten Schwingung vollführt die direkt an die Estergruppe angrenzende CH_2 -Gruppe eine Torsion, die mit einer out-of-plane-Deformation der Carbonylgruppe koppelt. Bei der höherfrequenten ist die eine Bindung weiter entfernte CH_2 -Gruppe involviert, die mit einer in-plane-Beugung der Carbonylgruppe koppelt. Weil in beiden Fällen die restlichen Alkylketten nicht beteiligt sind, tritt diese Schwingung unabhängig von der Esterlänge bei einer nahezu konstanten Wellenzahl auf.

7.8 Ergebnisse und Diskussion






Die Ergebnisse der quantitativen Auswertung der Esterspektren sind in Tab. 7.8.1 aufgeführt. Die Kernfrage, ab wann die Haarnadel $\text{g}+\text{g}+\text{tg}+\text{g}+$ das dominante Konformer ist, lässt sich nun definitiv beantworten: Spätestens bei einer Kettenlänge von 12 Atomen überwiegt die Haarnadel – selbst die Unsicherheit von Faktor 2 berücksichtigend – alle anderen Konformere. Bei 10 Atomen ist sie nicht das globale Energieminimum und ihr Auftreten im Spektrum ist auf kinetisches Einfrieren zurückzuführen.

Die Situation bei den ungeraden Ketten von 11 Atomen ist weniger eindeutig zu interpretieren. Bei C_4OC_6 ist der Anteil der Haarnadel zwar etwas größer als der jedes anderen Konformers, aber wegen des Unsicherheitsfaktors von

7. FALTUNG VON LANGKETTIGEN ESTERN

Tab. 7.8.1: Relative Mengen der Konformere, gruppiert nach Familien. Der laut Rechnung vorhergesagte energetische Gewinner jeder Familie ist fett hervorgehoben. Struktur visualisiert durch Symbole: — gestrecktes all-*trans*, \sqsubset echte Haarnadel, \supset Pseudo-Haarnadel. $I_{\text{sim}}/I_{\text{exp}}$: Verhältnis der simulierten und experimentellen Intensität im Bereich von 150 bis 750 cm^{-1} . Veränderte Expansionsparameter, die einen Einfluss auf die Kühlwirkung haben (Argon-Beimischung, Stagnationsdruck p_s , und Düsentemperatur T_D) sind im oberen Teil angegeben (Düsenabstand $r_D = 1\text{ mm}$ in allen Fällen).

Früchte symbolisieren das subjektive Geruchsempfinden des Autors.

	 C ₃ OC ₄	 C ₄ OC ₅	 C ₅ OC ₅	 C ₄ OC ₆	 C ₅ OC ₆	
Ar /%	20	0	0	10	10	
p_s /bar	0,7	1	0,7	0,7	0,9	
T_D	RT	RT	RT	RT	60 °C	
Konformer	Relative Menge					Form
ttttt	1	1	1	1	1	—
tg+ttt	0,5	0,8	1,8	1,6	1,8	
ttttg+	0,6	3,3	2,0	3,6	2,1	
tg+ttg-	0,4	1,3	3,5	2,8	2,1	
tg+ttg+	0,3	1,4	2,3	2,8	2,4	
tg+tg+g+	0,3	0,4	1,2			
tttg+g+	0,1	0,9	1,6	1,5	2,2	
g+tttt	1,3	4,8	4,1	5,1	2,7	
g+g+ttt			3,9	1,0	2,4	
g+g-ttt			1,2	0,7	1,5	
g+tttg-	1,1	4,6	4,6	5,4	3,1	
g+g+ttg-		2,7	2,0	4,7	3,1	\supset
g+ttg-g-	0,1	1,3	2,4	1,6	2,8	\supset
g+g-ttg-			1,5	1,3	1,5	
g+tttg+	1,1	4,6	4,6	6,7	3,1	
g+g-ttg+			1,9	1,7	2,1	\supset
g+g+tg+g+		1,9	3,5	7,8	7,8	\sqsubset
g+ttg+g+				2,4	1,5	
$\Sigma(\text{nicht-ttttt})$	5,8	28,0	42,1	50,7	42,2	
$I_{\text{sim}}/I_{\text{exp}}$	0,60	0,63	0,69	0,64	0,57	

2 kann nicht ausgeschlossen werden, dass nicht doch $g+tttg\pm$ das häufigste Konformer ist. Für die Stabilität der Haarnadel spricht jedoch, dass bei dieser Kettenlänge unter Beimischung von Argon alle Konformere bis auf die Haarnadel an Intensität verlieren. Es wäre daher mit dem Experiment vereinbar, wenn die Haarnadel auch bei C_4OC_6 das stabilste Konformer wäre.

Für C_5OC_5 lässt sich nur feststellen, dass das Molekül nah am Umbruchpunkt zwischen gestreckter Konformation und der Haarnadel ist, wegen der Unsicherheit der Quantifizierung und der unverstandenen Argoneffekte lässt das Ergebnis jedoch keine Aussage über die Lage des Gleichgewichts zu.

Das Ergebnis ist im Einklang mit der quantenchemischen Vorhersage: Die energetische Präferenz zwischen $g+tttg+$ und $g+g+tg+g+$ liegt bis $n = 10$ auf der Seite des gestreckten Esters, ab $n = 11$ gewinnt die Haarnadel.

Die auffällig große Menge an gefalteten Konformeren von C_4OC_6 bedarf eines Kommentars: Dies ist das Ergebnis einer numerischen Instabilität. Bei dieser Kettenlänge überlappen zufällig die jeweils limitierenden Schwingungen von $ttttt$ und $g+tttt$ (bei $\sim 224\text{ cm}^{-1}$), sodass eine lineare Abhängigkeit entsteht. Wegen der Normierung der relativen Mengen auf $ttttt$ ist die scheinbar größere Population der gefalteten Konformere kein echter Faltungseffekt, sondern vielmehr ein Artefakt, das aus einer wahrscheinlich zu klein bestimmten Menge von $ttttt$ erwächst. In jedem Fall hat dieses Artefakt keinen Einfluss auf das Verhältnis von $g+tttg+$ zu $g+g+tg+g+$.

Die relativen Mengen der energetisch höheren, sekundären Konformere sind mit größeren Unsicherheiten verbunden. Bei einzelnen Kettenlängen wären u.U. Zuordnungen weiterer Konformere möglich, jedoch sind in Tab. 7.8.1 nur diejenigen aufgeführt, die verlässlich bei mehreren Kettenlängen zugeordnet werden können. Allerdings ist auffällig, dass nicht nur $g+g+tg+g+$ mit zunehmender Kettenlänge an Population gewinnt, sondern auch die Pseudo-Haarnadeln $g+g+ttg-$, $g+ttg-g-$ und $g+g-ttg+$. Bei C_5OC_6 ließe sich auch die vierte Pseudo-Haarnadel $g+g-tg-g-$ mit einer relativen Menge von bis zu 1,2 mit dem Spektrum vereinen. Weil dieses Konformer bei den kürzeren Estern aber nicht in einer nennenswerten Menge auftritt, wurde es nicht zur Gesamtsimulation hinzugefügt.

Als Maß dafür, wie groß der Einfluss der nicht in die Betrachtung einbezogenen fehlgefalteten Konformere ist, kann das Verhältnis von integrierter simulierter und experimenteller Gesamtintensität dienen (begrenzt auf den für die Auswertung verwendeten Bereich von 150 bis 750 cm^{-1}) – dies ist in Tab. 7.8.1 in der untersten Zeile dargestellt. Bei allen Kettenlängen werden ungefähr 60% der experimentellen Intensität von der Simulation erfasst,

selbst beim längsten untersuchten Ester C_5OC_6 , bei dem die explizit berücksichtigten 32 Konformere statistisch nur etwa 1 % des Konformerenraums abdecken. Würden die fehlgefalteten Konformere einen signifikanten Beitrag ausmachen, so müsste das Verhältnis von simulierter und experimenteller Intensität mit zunehmender Kettenlänge abnehmen. Das Ausbleiben eines deutlichen Trends unterstützt daher die Hypothese, dass das Weglassen der fehlgefalteten Konformere das Ergebnis nur unwesentlich verzerrt; sei es, weil diese im Experiment kaum populiert sind, oder weil ihr spektraler Beitrag in den nicht aufgelösten, breiten Flanken der ausgewerteten Signale verborgen bleibt.

Darüber hinaus deutet der Umstand, dass selbst bei C_3OC_4 nur 60 % der Intensität beschrieben werden, obwohl der komplette Konformationsraum berücksichtigt wurde, erneut darauf hin, dass die größte Quelle für Unsicherheiten bei den berechneten Ramanintensitäten liegt.

Auf experimenteller Seite hat sich gezeigt, dass die Beimischung von Argon die Relaxation der Konformere antreibt und die Zuordnung von Signalen wesentlich vereinfacht. Jedoch steigt mit zunehmender Kettenlänge die Neigung der Ester, Ar-Komplexe zu bilden, die meist mit einer deutlichen Signalverbreiterung einhergehen, die nicht von der Rotationssimulation beschrieben werden kann. Daher sind Spektren mit hohem Ar-Gehalt (oder sogar mit reinem Ar als Trägergas) zwar für die qualitative Auswertung gut geeignet, für die quantitative Auswertung ist jedoch nur eine kleine Beimischung von Argon zulässig.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Faltungspräferenz von linearen Alkylestern in Abhängigkeit von der Kettenlänge ($n = 8 - 12$) wurde mittels Raman-Spektroskopie in der Überschall-expansion untersucht. Besonderes Augenmerk wurde auf die Frage gerichtet, ab welcher Länge die Haarnadelkonformation bevorzugt wird, die durch das Faltungsmotiv $g+g+tg+g+$ in der Mitte und eine nahezu parallele Anordnung der Kettenreste gekennzeichnet ist. Die Estergruppe senkt einige der Torsionsbarrieren im Vergleich zu reinen Alkylketten ab, sodass in der Überschall-expansion eine teilweise Relaxation zu beobachten ist. Jedoch ist die Haarnadel durch zu viele hohe Barrieren von all-*trans* getrennt, als dass die beiden Konformere sich signifikant ineinander umwandeln könnten. Stattdessen wurde $g+tttg+$ als Konkurrenzkonformer der Haarnadel identifiziert. Der Umbruchpunkt, ab dem die Haarnadel stabiler als $g+tttg+$ ist, wurde sicher auf $n = 12$ (Pentylhexanoat), eventuell auf $n = 11$ (Pentylpentanoat und Butylhexanoat) bestimmt. Bei $n = 10$ kann die Haarnadel zwar im Spektrum beobachtet werden, jedoch ist sie signifikant weniger populiert als $g+tttg+$; bei $n = 8$ wird die Haarnadel nicht detektiert. Gleichzeitig wurden vier weitere Konformere beobachtet, die trotz eines anderen Faltungsmotivs ebenfalls eine haarnadelähnliche Form annehmen. Damit steht ein neuer experimenteller Referenzwert für zukünftige Benchmarks von relativen Energien und dispersiven Wechselwirkungen zur Verfügung.

Um eine genauere Aussage über das Verhalten der 11er-Ester zu erhalten, wären Jetexpansionen mit beigemischem Neon statt Argon geeignet: Neon erhöht wie Argon die Kühlwirkung im Vergleich zu reinem Helium, ist aber schlechter polarisierbar als Argon und daher weniger zur Clusterbildung geneigt. Zwar können auch Neoncluster in einer Überschall-expansion beobachtet werden,^[100] jedoch ist wegen des vergleichsweise geringen Abstands zwischen Düse und Laserstrahl am *Curry-Jet* davon auszugehen, dass diese

eine untergeordnete Rolle spielen werden. Gerade bei C_5OC_5 verdienen die unverständenen Relaxationseffekte eine tiefere Untersuchung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zum ersten Mal Intensitäten am *Curry-Jet* quantitativ ausgewertet und die relevanten Korrekturen und Fehlerquellen charakterisiert. Dadurch wird die Möglichkeit eröffnet, in Zukunft experimentelle Referenzdaten für Benchmarks von (relativen) Raman-Intensitäten zu erzeugen. Der Einfluss mancher Fehlerquellen (CCD-Ausleuchtung, Polarisationsabhängigkeit der Sensitivität...) wurde dabei eher konservativ abgeschätzt und könnte durch genauere Charakterisierungen verringert werden. Weil für das verwendete Testmolekül Methylmethanoat nur unzuverlässige Referenzdaten zur Verfügung stehen, wären Messungen von anderen Molekülen mit bekannten Intensitäten, wie z.B. Methylchlorid,^[101] Ethan^[102] oder Benzen,^[103] interessant, um anhand von Experiment-Experiment-Vergleichen die Zuverlässigkeit von *Curry-Jet*-Intensitäten zu verifizieren. Ebenfalls könnte der *Curry-Jet* dazu genutzt werden, um die eingangs erwähnte systematische Abweichung zwischen Theorie und Experiment bei niederfrequenten Schwingungen von aromatischen Molekülen zu bestätigen oder zu widerlegen.^[26]

Ein erster eigener Intensitätsbenchmark für Methylmethanoat auf B3LYP-Niveau bestätigte den allgemeinen Trend, dass Basissätze mit diffusen Funktionen die Vorhersage von Raman-Intensitäten signifikant verbessern, allerdings blieben auch da deutliche Diskrepanzen im Rayleigh-nahen Bereich. Dennoch wurde gezeigt, dass berechnete Raman-Intensitäten zur Quantifizierung von Konformationsverhältnissen verwendet werden können, weil das am *Curry-Jet* bestimmte Verhältnis von ttg:ttt bei Methylbutanoat mit den Referenzmessungen in einer Mikrowellenstudie übereinstimmt. Die größere Unsicherheit der Raman-Ergebnisse ist zum großen Teil auf die Schwäche der theoretischen Vorhersage zurückzuführen, sodass es interessant wäre, die Auswertung auf Grundlage zukünftiger, zuverlässigerer quantenchemischer Rechnungen zu wiederholen.

Für Fälle, wo Signale partiell überlappen und Intensitäten nicht mehr mittels Integration bestimmbar sind, wurde eine neue Auswertemethode auf Grundlage von Peakhöhen entwickelt. Hierfür wird die Rotationsverbreiterung von asymmetrischen Molekülen in der Näherung von symmetrischen Kreiseln auf Grundlage des harmonischen Oszillators/starren Rotators simuliert. Im Vergleich zur Integralethode führt die Auswertung von Peakhöhen einen zusätzlichen Fehler ein, der aber in Anbetracht der Problematik der Qualität von berechneten Raman-Streuquerschnitten zumindest bei Methylmethanoat kaum ins Gewicht fällt. Sollten in Zukunft anharmonische Raman-Rechnungen breiter verfügbar werden, so wäre eine explizite Inklusion von

Rovibrationskopplungen und anderen anharmonischen Effekten denkbar, die eine realistischere Beschreibung gerade des zentralen Q^0 -Zweigs ermöglichen würden.

Die Rovibrationssimulation wurde asymptotisch korrekt für den symmetrischen Grenzfall geschrieben. Es wäre daher lohnenswert, symmetrische Moleküle wie z.B. Benzen (D_{6h}) oder S_8 (D_{4d}) am *Curry*-Jet zu messen und mit der Simulation zu vergleichen. Hierfür müsste noch die Kernspin-statistik implementiert werden, die bei den Estern keine Rolle spielte. Die dafür notwendige theoretische Herleitung wurde bereits in einer Reihe von Publikationen von Weber veröffentlicht.^[104–106] Für S_8 sind bislang nur die Schwingungswellenzahlen aus der Gasphase bekannt,^[107,108] Intensitätsdaten stehen bislang nur für die Kristallphase zur Verfügung.^[109] Daher wäre Schwefel darüber hinaus als anorganisches Molekül ein geeigneter Kandidat für Raman-Intensitätsbenchmarks.

Anhang

9.1 Langkettige Ester – Quantenchemische Rechnungen

Tab. 9.1.1: Relative Energien einschließlich Nullpunktsenergie der 32 Esterkonformere in kJ mol^{-1} auf CCSD(T)//B3LYP-Niveau, gruppiert nach Konformationsfamilien, aufsteigend sortiert nach der Reihenfolge bei C_3OC_4 .

Konformer	C_3OC_4	C_4OC_5	C_5OC_5	C_4OC_6	C_5OC_6
ttttt	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
tg+ttt	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
tg+tg+t	3,1	2,9	2,8	2,9	2,8
tttg+t	3,1	3,0	3,0	3,0	3,0
tg+tg-t	3,5	3,4	3,3	3,4	3,3
ttttg+	0,0	-0,3	-0,3	-0,3	-0,3
tg+ttg-	0,3	0,0	-0,1	-0,1	-0,1
tg+ttg+	0,4	0,1	0,0	0,0	0,1
tg+tg+g+	2,4	1,9	1,8	1,6	1,5
tttg+g+	2,6	2,2	2,2	2,2	2,2
tg+tg-g-	3,1	2,8	2,8	2,7	2,7
g+tttt	-0,4	-0,6	-0,5	-0,7	-0,6
g+g+ttt	0,7	0,5	0,6	0,5	0,6
g+g-ttt	1,9	1,5	1,5	1,5	1,5
g+ttg-t	2,6	2,0	2,1	2,0	2,0
g+ttg+t	2,8	2,4	2,5	2,3	2,5
g+g+tg+t	3,1	2,4	2,3	2,4	2,3
g+g+tg-t	3,9	3,4	3,6	3,5	3,5

Tab. 9.1.1: (fortgesetzt)

Konformer	C ₃ OC ₄	C ₄ OC ₅	C ₅ OC ₅	C ₄ OC ₆	C ₅ OC ₆
g+g-tg-t	4,3	3,5	3,2	3,5	3,2
g+g-tg+t	5,2	4,6	4,8	4,7	4,7
g+tttg-	-0,4	-0,9	-0,8	-0,9	-0,9
g+g+ttg-	0,6	-0,1	0,1	-0,6	-1,8
g+ttg-g-	1,5	0,3	0,1	0,0	-0,8
g+g-ttg-	1,9	1,3	1,2	1,2	1,2
g+g+tg-g-	3,4	2,9	2,9	2,9	2,9
g+g-tg-g-	4,6	3,0	1,8	2,4	0,6
g+tttg+	-0,4	-0,9	-0,9	-1,0	-0,9
g+g+ttg+	0,8	0,2	0,2	0,2	0,2
g+g-ttg+	1,3	0,6	0,2	0,4	-0,4
g+g+tg+g+	1,8	-0,5	-1,4	-1,6	-3,3
g+ttg+g+	2,2	1,6	1,7	1,5	1,6
g+g-tg+g+	4,7	4,0	4,1	4,1	4,0

Tab. 9.1.2: Relative Energien der Torsionsbarrieren der Ester in kJ mol⁻¹, bezogen auf tttt, gruppiert nach dem sich ändernden Torsionswinkel (fett hervorgehoben).

Übergangszustand	C ₃ OC ₄	C ₄ OC ₅	C ₅ OC ₆
tg+tg+g+g+g+tg+g+	15,6	13,9	13,6
tg+tg+t+g+g+tg+t	16,0	14,7	14,8
tg+ttg+g+g+ttg+	13,4	12,0	12,1
tg+ttt+g+g+ttt	13,3	12,3	12,4
tttg+g+g+ttg+g+	16,3	14,9	15,0
tttg+t+g+ttg+t	16,8	15,5	15,8
tttg+g+g+tttg+	13,6	12,3	12,4
tttt+g+tttt	13,6	12,5	12,6
g+ ttg+g+g+g+tg+g+	5,5	4,4	4,0
g+ ttg+t+g+g+tg+t	6,4	5,9	5,9
g+ tttg+g+g+ttg+	3,8	3,2	3,3
g+ tttt+g+g+ttt	3,8	3,5	3,6
tttg+g+ tg+tg+g+	5,8	5,4	5,2
tttg+t+ tg+tg+t	6,5	6,5	6,3
tttg+ tg+ttg+	3,6	3,5	3,4
tttt+ tg+ttt	3,6	3,7	3,6
g+g+ ttg+g+g+tg+g+	7,5	6,9	6,9
g+g+ ttt+g+g+tg+t	3,3	3,0	3,0

Tab. 9.1.2: (fortgesetzt)

Übergangszustand	C ₃ OC ₄	C ₄ OC ₅	C ₅ OC ₆
g+tttg+g+ttg+g+	6,5	6,1	6,1
g+tttt-g+ttg+t	2,7	2,3	2,5
tg+ttg+g+tg+g+	7,1	6,9	6,9
tg+ttt-g+tg+t	3,1	3,1	3,0
ttttg+g+ttg+g+	6,8	6,5	6,6
ttttt-tttg+t	3,0	3,0	3,0
g+g+tg+t-g+g+tg+g+	16,0	14,4	14,3
g+g+ttt-g+g+ttg+	11,3	10,1	10,3
g+ttg+t-g+ttg+g+	15,9	14,7	14,9
g+tttt-g+ttg+	10,1	9,0	9,2
tg+tg+t-g+tg+g+	16,1	15,0	15,1
tg+ttt-g+ttg+	10,8	10,1	10,1
tttg+t-tttg+g+	16,3	15,4	15,5
ttttt-tttg+	10,4	9,6	9,7

9.2 Langkettige Ester – Spektren

9.2.1 C_3OC_4

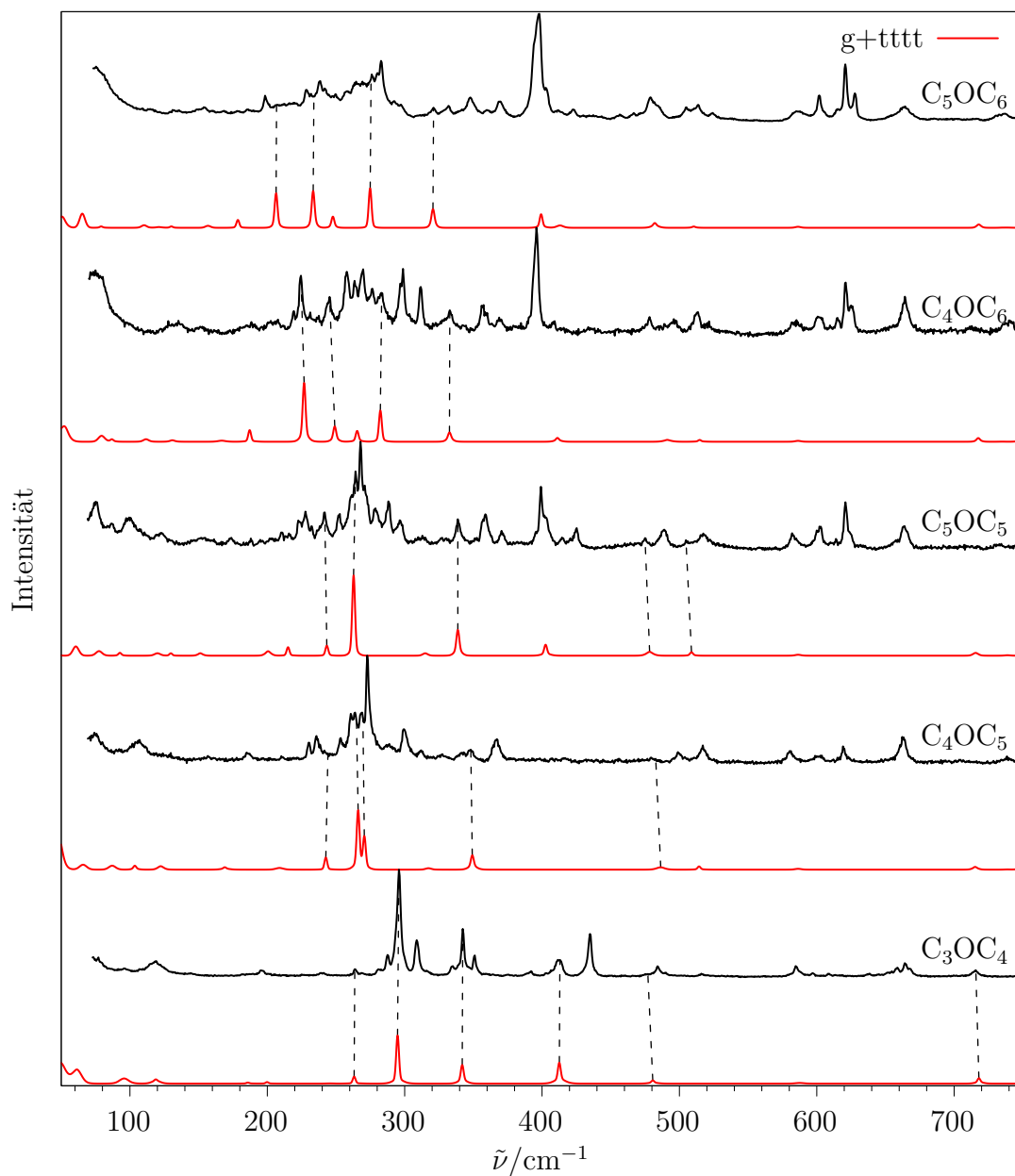


Abb. 9.2.1: Jetspektren, die für die Quantifizierung der Esterkonformere ausgewählt wurden (schwarz) und jeweils darunter das simulierte Spektrum eines Konformers (rot). Die berechneten Intensitäten sind untereinander vergleichbar, Experiment und Theorie hingegen sind nicht korreliert. Gestrichelte Linien zeigen die (vorläufige) Zuordnung der Signale an, die für die quantitative Auswertung verwendet wurden.

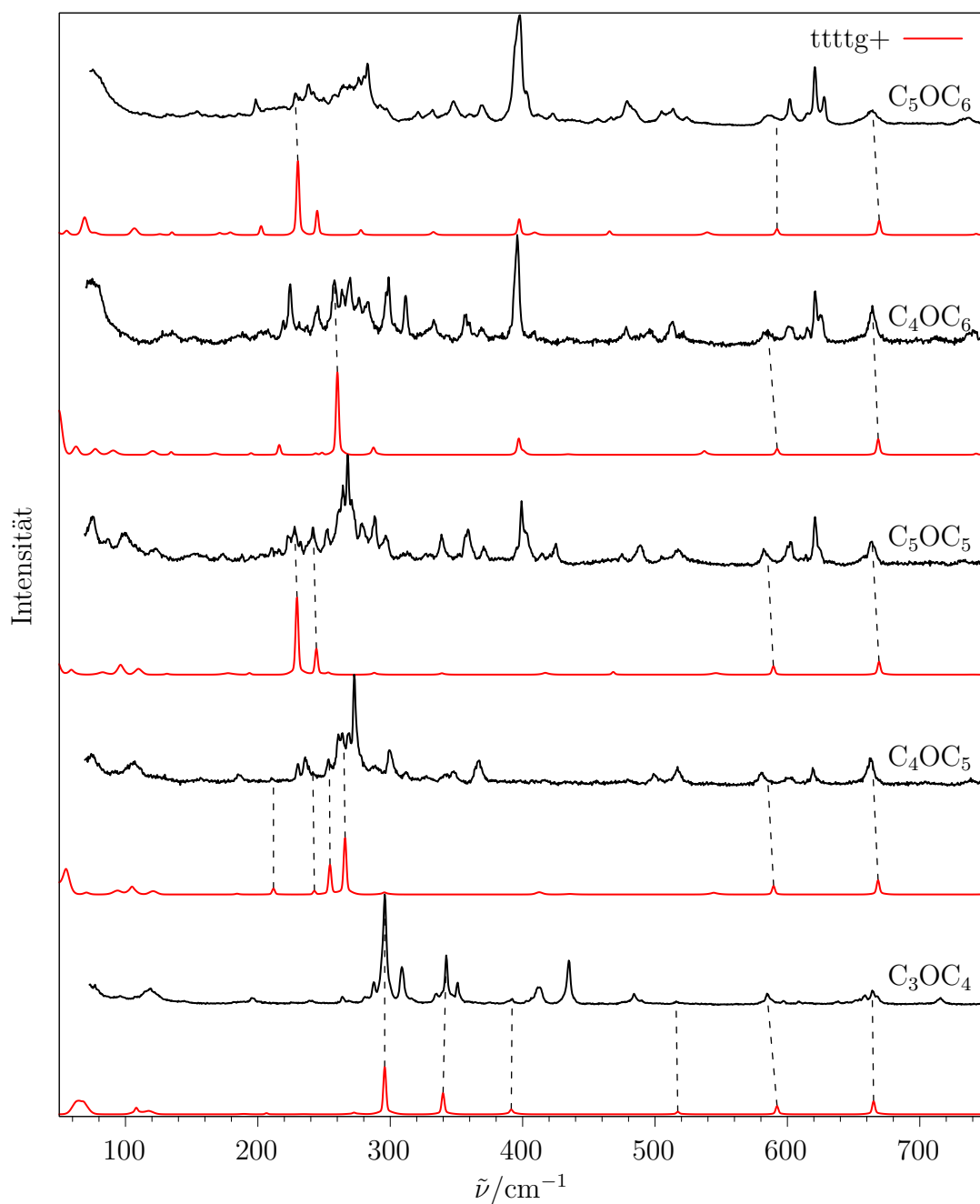


Abb. 9.2.2: Jetspektren, die für die Quantifizierung der Esterkonformere ausgewählt wurden (schwarz) und jeweils darunter das simulierte Spektrum eines Konformers (rot). Die berechneten Intensitäten sind untereinander vergleichbar, Experiment und Theorie hingegen sind nicht korreliert. Gestrichelte Linien zeigen die (vorläufige) Zuordnung der Signale an, die für die quantitative Auswertung verwendet wurden.

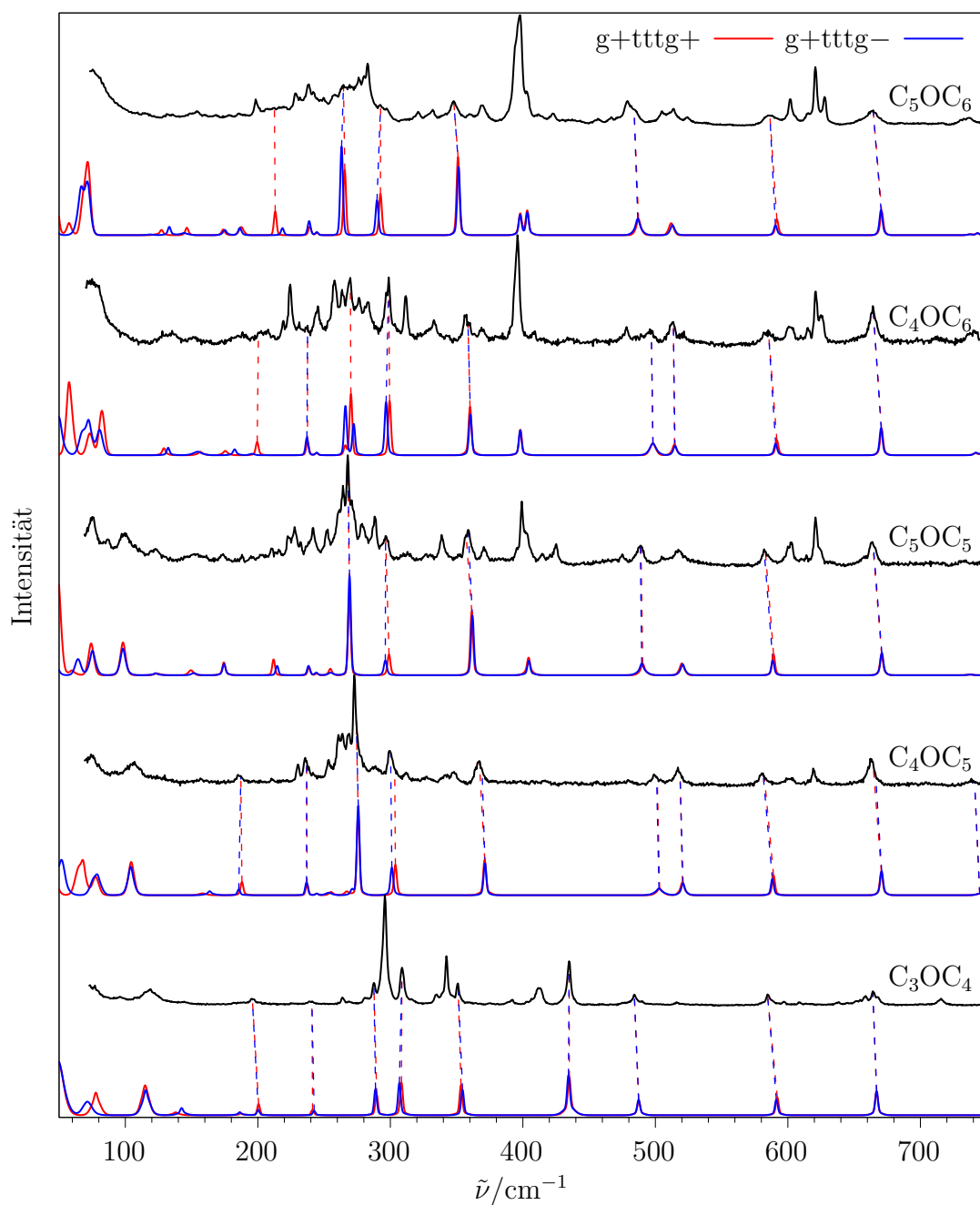


Abb. 9.2.3: Jetspektren, die für die Quantifizierung der Esterkonformere ausgewählt wurden (schwarz) und jeweils darunter das simulierte Spektrum von $g+tttg+$ (rot) und $g+tttg-$ (blau). Die berechneten Intensitäten sind untereinander vergleichbar, Experiment und Theorie hingegen sind nicht korreliert. Gestrichelte Linien zeigen die (vorläufige) Zuordnung der Signale an, die für die quantitative Auswertung verwendet wurden.

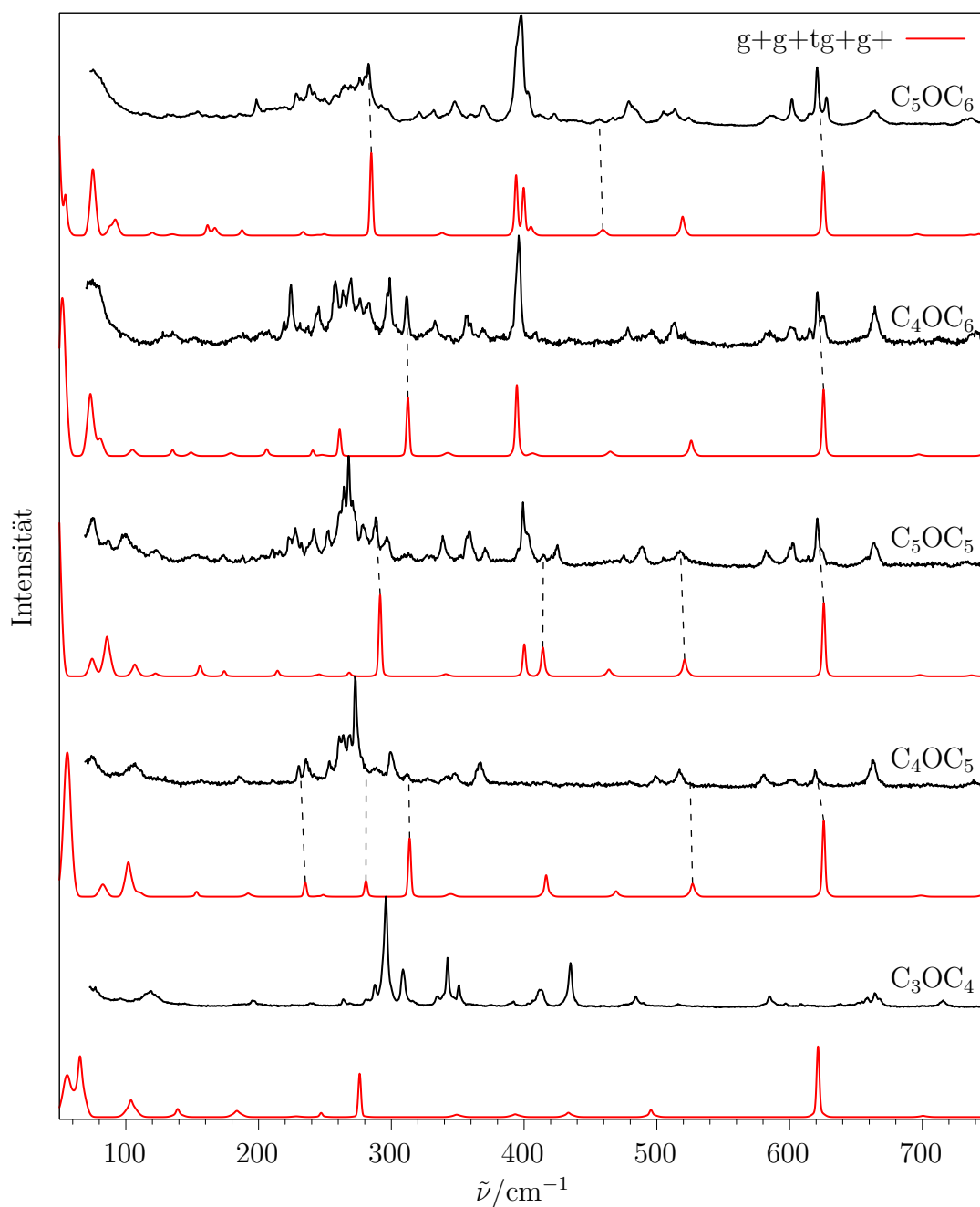
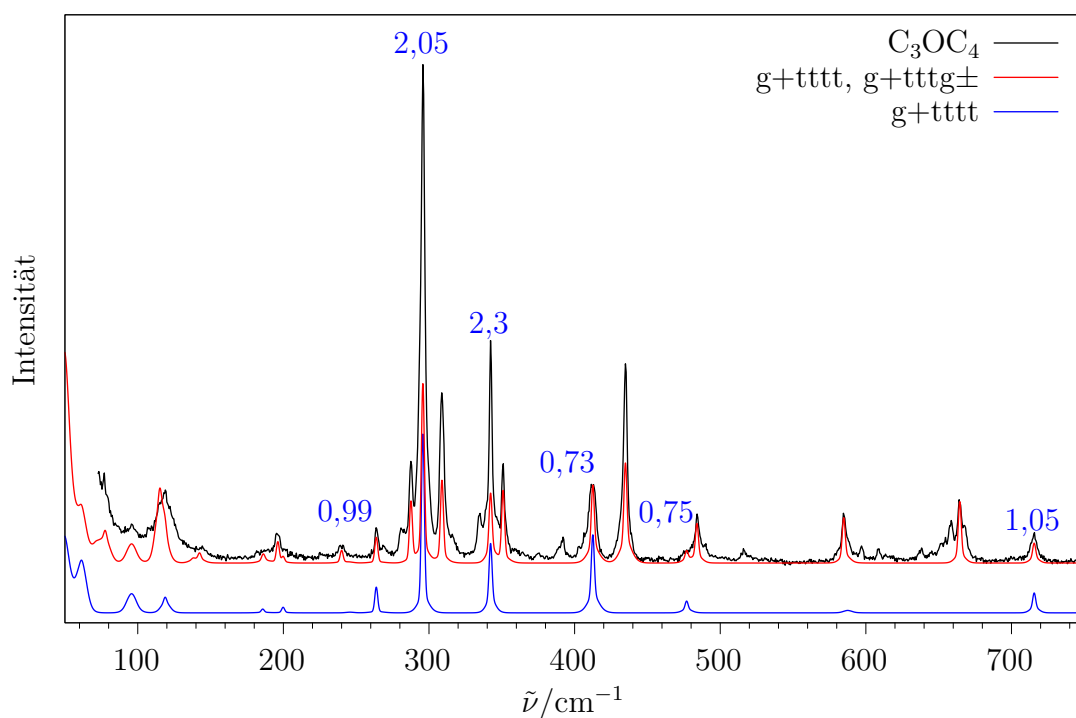


Abb. 9.2.4: Jetspektren, die für die Quantifizierung der Esterkonformere ausgewählt wurden (schwarz) und jeweils darunter das simulierte Spektrum eines Konformers (rot). Die berechneten Intensitäten sind untereinander vergleichbar, Experiment und Theorie hingegen sind nicht korreliert. Gestrichelte Linien zeigen die (vorläufige) Zuordnung der Signale an, die für die quantitative Auswertung verwendet wurden.

Tab. 9.2.1: (Vorläufige) Zuordnung der fünf Hauptkonformere für C_3OC_4 , experimentelle ($\tilde{\nu}_{\text{exp}}$) und berechnete ($\tilde{\nu}_{\text{calc}}$) Wellenzahlen / cm^{-1} .

tttt		tttg+		g+tttt		g+tttg+		g+tttg-
$\tilde{\nu}_{\text{exp}}$	$\tilde{\nu}_{\text{calc}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}$	$\tilde{\nu}_{\text{calc}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}$	$\tilde{\nu}_{\text{calc}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}$	$\tilde{\nu}_{\text{calc}}$	$\tilde{\nu}_{\text{calc}}$
196	194,57	296	295,84	264	263,22	196	200,58	200,28
296	294,03	342	339,87	296	294,84	240	241,28	242,48
335	333,67	392	391,39	342	341,89	288	289,65	288,80
359	362,27	516	517,22	413	412,55	309	308,39	306,80
501	505,16	585	592,17	477	480,63	351	353,30	354,46
716	715,42	665	665,10	716	718,03	435	435,04	434,42
						484	487,47	487,34
						585	591,97	591,31
						665	666,88	666,98

**Abb. 9.2.5:** Peakhöhenfaktoren für g+tttt in der ersten Iteration, noch ohne Finetuning der Wellenzahlen.

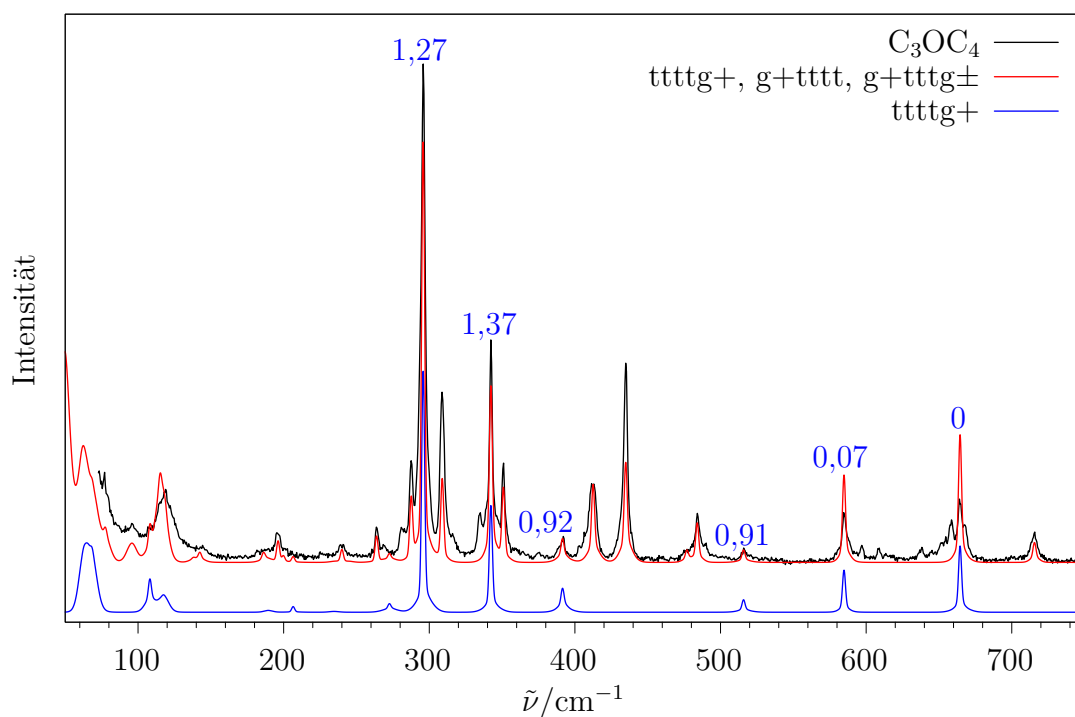


Abb. 9.2.6: Peakhöhenfaktoren für $ttttg+$ in der ersten Iteration, noch ohne Finetuning der Wellenzahlen.

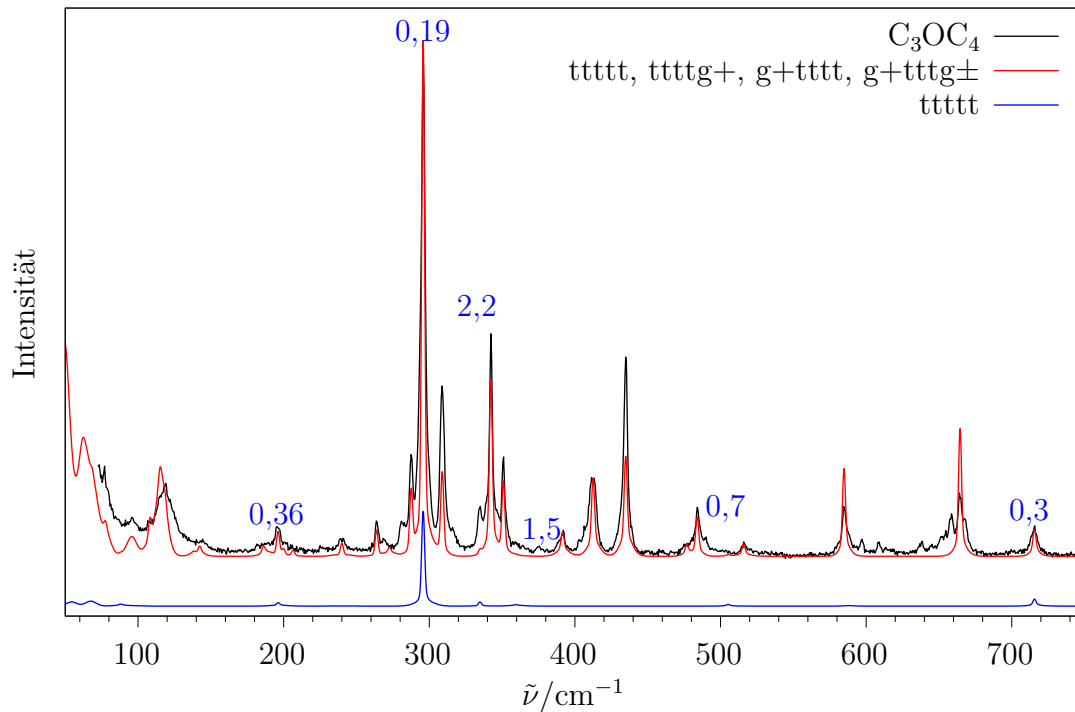


Abb. 9.2.7: Peakhöhenfaktoren für $ttttt$ in der ersten Iteration, noch ohne Finetuning der Wellenzahlen.

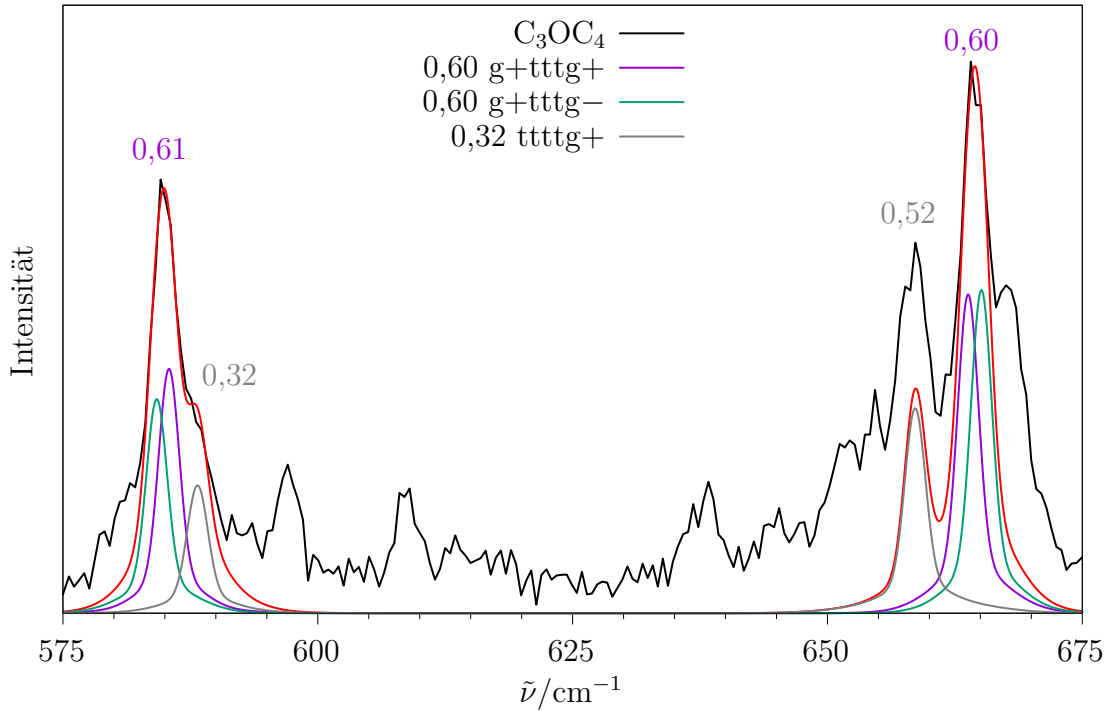


Abb. 9.2.8: Vergrößerter Ausschnitt des Spektrums von C_3OC_4 sowie die Simulation nach dem Feintunen der Schwingungswellenzahlen. Die Zahlen geben den Peakhöhenfaktor für $g+tttg\pm$ bzw. $ttttg+$ an. Die Schulter bei 668 cm^{-1} liegt oberhalb der harmonischen Vorhersage für diese drei Konformere (Tab. 9.2.1) und bleibt daher ohne Zuordnung.

Tab. 9.2.2: Erster Teil der quantitativen Analyse von C_3OC_4 : Für die Simulation verwendete Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{sim}}/\text{cm}^{-1}$ und Peakhöhenfaktoren P für die fünf Hauptkonformere, aus der ersten (1) und der zweiten (2) Iteration. Der jeweils beibehaltene Faktor ist fett hervorgehoben.

g+tttg±			g+tttt			ttttg+			ttttt		
$\tilde{\nu}_{\text{sim}}$	P_1	P_2	$\tilde{\nu}_{\text{sim}}$	P_1	P_2	$\tilde{\nu}_{\text{sim}}$	P_1	P_2	$\tilde{\nu}_{\text{sim}}$	P_1	P_2
196,2	0,67	0,57	263,8	0,99	0,99	295,8	1,27	0,92	196,2	0,36	0,19
240,0	0,64	0,62	295,8	2,05	0,67	342,3	1,37	1,35	295,8	0,19	0,19
287,6	0,83	0,76	342,3	2,3	1,2	391,5	0,92	0,92	334,8	2,2	2,2
308,9	1,02	1,01	412,5	0,73	0,73	515,8	0,91	0,91	359,2	1,5	1,5
350,9	0,68	0,65	476,9	0,75	0,75	584,8	0,07	0	501,0	0,7	0,7
434,9	1,00	0,99	715,6	1,05	0,78	664,5	0	0	715,6	0,3	0,3
484,0	0,61	0,60									
584,8	0,55	0,05									
664,5	0,50	0									

Tab. 9.2.3: Berechnete Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{calc}}$, verfeinerte Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{sim,f}}/\text{cm}^{-1}$ für alle zugeordneten Konformere von C_3OC_4 , und die finalen Peakhöhenfaktoren P : „klassisch“ (klass) unter Verwendung der Intensitäten aus B3LYP/def2-QZVPP, „komposit“ (komp) bei Verwendung der kompositen Methode aus Frequenzen mit def2-QZVPP und Polarisierbarkeiten mit def2-QZVPPD.

Konformer	$\tilde{\nu}_{\text{calc}}$	$\tilde{\nu}_{\text{sim,f}}$	P_{klass}	P_{komp}
g+tttg+	200,58	197,0	0,74	0,64
	241,28	238,7	1,1	0,9
	289,65	288,3	0,78	0,78
	308,39	309,6	0,78	0,82
	353,30	350,7	0,66	0,68
	435,04	435,2	1,02	1,04
	487,47	484,8	0,67	0,72
	591,97	585,4	0,61	0,65
	666,88	663,8	0,6	0,62
g+tttg-	200,28	194,7	0,74	0,64
	242,48	241,2	1,1	0,9
	288,8	287,1	0,78	0,78
	306,8	308,1	0,78	0,82
	354,46	350,9	0,66	0,68
	434,42	434,6	1,02	1,04
	487,34	483,7	0,67	0,72
	591,31	584,2	0,61	0,65
	666,98	665,1	0,6	0,62
g+tttt	263,22	263,8	0,97	0,9
	294,84	294,8	1,1	0,8
	341,89	342,3	1,6	1,45
	412,55	412,5	0,73	0,76
	480,63	476,9	0,75	0,85
	718,03	716,3	0,79	0,77
ttttg+	295,84	297,2	0,6	0,5
	339,87	342,3	0,5	0,97
	391,39	391,5	0,98	0,97
	517,22	515,8	0,92	0,95
	592,17	588,2	0,32	0,38
	665,10	658,6	0,45	0,47
ttttt	194,57	194,8	1,03	0,96
	294,03	296,0	0,7	0,68
	333,67	334,8	0,55	0,65

Tab. 9.2.3: (fortgesetzt)

Konformer	$\tilde{\nu}_{\text{calc}}$	$\tilde{\nu}_{\text{sim,f}}$	P_{klass}	P_{komp}
	362,27	357,1	1,3	1,7
	505,16	501,0	0,7	0,8
	715,42	714,4	0,55	0,65
tg+ttt	283,12	280,7	0,26	0,25
	308,75	308,7	0,41	0,38
	333,86	335,6	0,44	0,27
	374,15	375,6	0,39	0,41
	522,80	520,5	0,45	0,5
tg+tg+g+	317,99	316,0	0,26	0,18
	366,69	360,7	0,15	0,16
	405,68	403,2	0,7	0,3
	497,07	489,7	0,16	0,16
	634,65	638,3	0,21	0,22
tttg+g+	488,52	487,3	0,15	0,13
	608,19	608,5	0,07	0,068
g+ttg-g-	599,07	597,1	0,064	0,063
tg+ttg+	284,17		0,3	0,3
	315,62		0,29	0,23
	341,38	342,3	0,61	0,55
	402,14	402,9	0,24	0,25
	541,61	537,6	0,35	0,4
	592,79		0,15	0,17
	661,63	658,6	0,75	0,65
tg+ttg-	287,76		0,5	0,43
	311,58	310,1	0,45	0,6
	333,49	333,9	0,19	0,17
	527,89		0,25	0,35
	609,00	610,1	0,4	0,3
	658,66		0,55	0,44

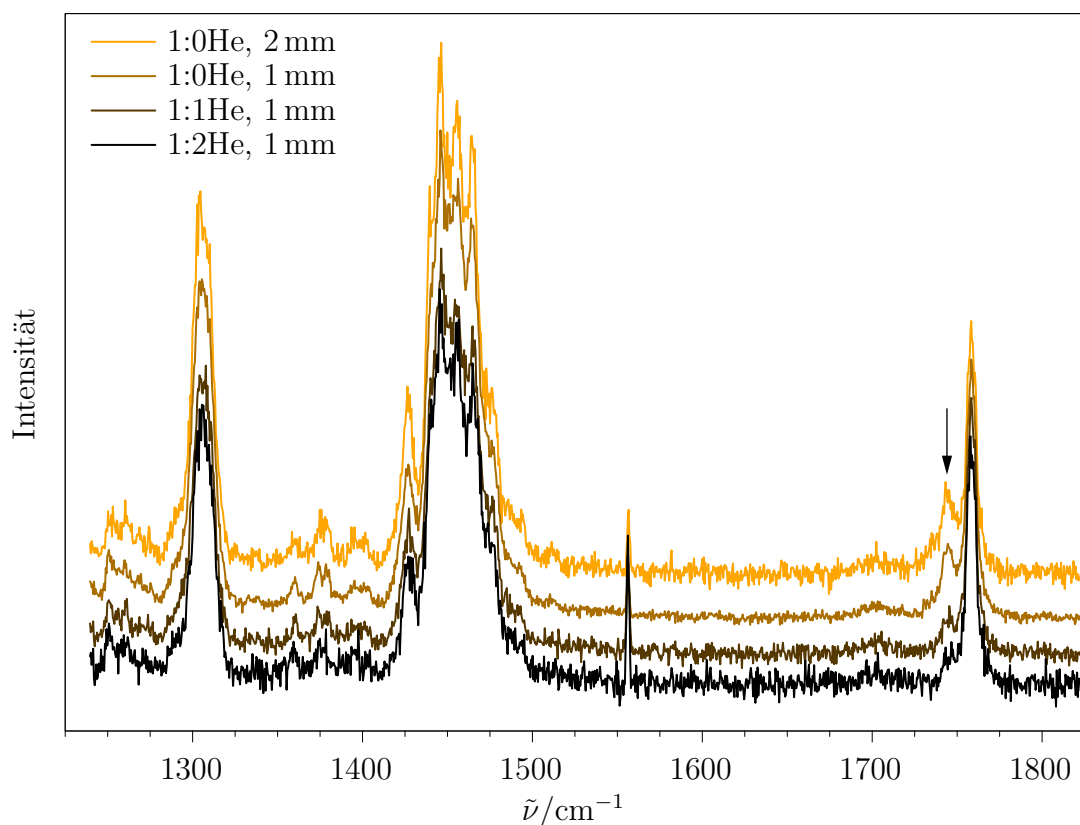
9.2.2 C_4OC_5 

Abb. 9.2.9: C_4OC_5 bei $T_S = 20^\circ C$, $p_s = 0,7$ bar, $T_D = RT$, unterschiedlicher Beimischung von Helium und unterschiedlichem Düsenabstand. Intensitätsnormiert auf Monomersignal bei 1758 cm^{-1} . Das Signal bei 1744 cm^{-1} nimmt mit weniger Kühlung und geringerer Konzentration ab, verschwindet aber nicht vollständig – zwischen den untersten beiden Spektren ist kein Unterschied erkennbar. Dies kann als Überlapp aus Dimer-Fundamentalen und Monomer-Kombinationsmoden interpretiert werden. Die untersten beiden Spektren sind Monomerspektren.

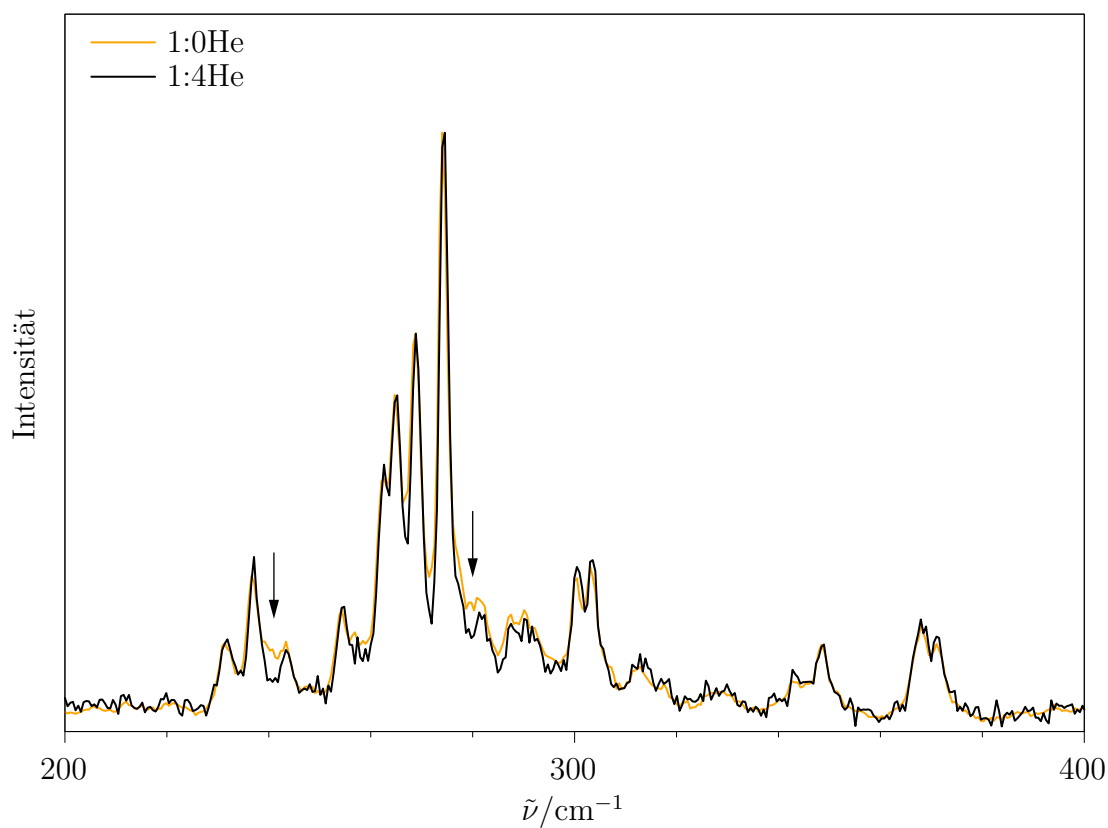


Abb. 9.2.10: C_4OC_5 bei $T_S = 22^\circ\text{C}$, $p_s = 0,7\text{ bar}$, $T_D = \text{RT}$, $r_D = 1\text{ mm}$, unterschiedliche Verdünnung mit He. Die einzigen erkennbaren Unterschiede sind mit Pfeilen gekennzeichnet und werden Dimeren zugeordnet, im restlichen Spektralbereich von 50 bis 750 cm^{-1} sind keine Unterschiede erkennbar (nicht dargestellt). Daher sollten kleine Dimerbeiträge Ramanintensitäten nicht verzerren.

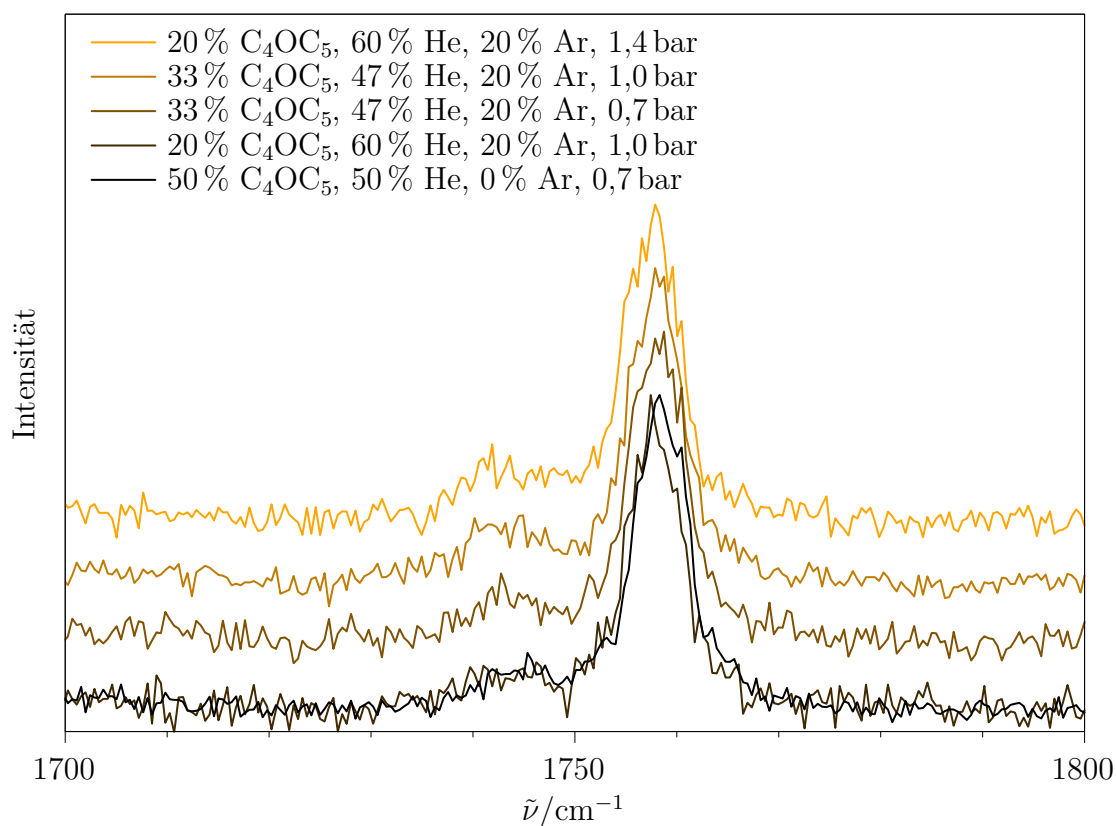


Abb. 9.2.11: C₄OC₅ bei $T_S = 20^\circ\text{C}$, $r_D = 1\text{ mm}$, $T_D = \text{RT}$. Änderung von p_s und Beimischung von Ar erhöht den Dimeranteil, welcher durch größere Verdünnung kompensiert werden kann. Das unterste Ar-Spektrum ist in diesem Bereich ununterscheidbar von einem reinen He-Spektrum, welches in Abb. 9.2.9 als dimerfrei interpretiert wurde. Folglich ist auch dieses Ar-Spektrum dimerfrei, und diese Bedingungen können im niederfrequenten Bereich eingesetzt werden.

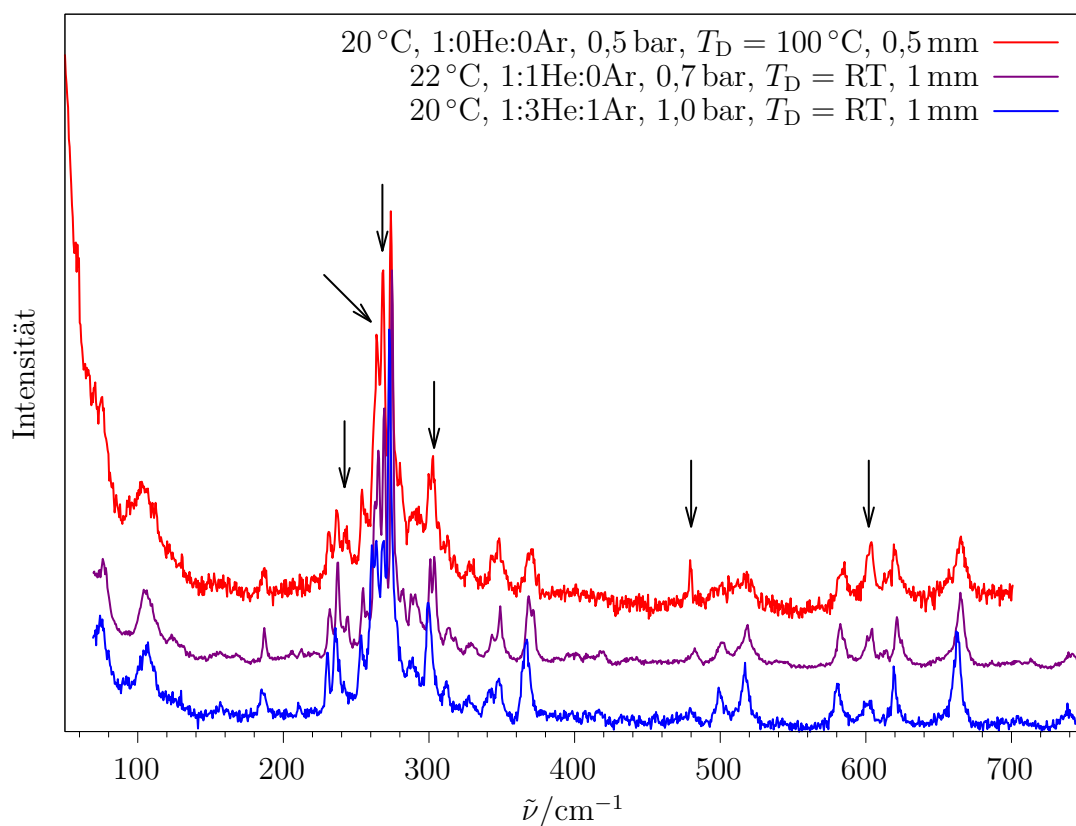


Abb. 9.2.12: Dimerfreies C_4OC_5 , intensitätsnormiert auf Signal bei 274 cm^{-1} . Durch Variieren zahlreicher Parameter kann Abkühlung verfolgt werden. Signale bei 242 und 480 cm^{-1} verschwinden komplett, bei 264 , 268 , 304 und 602 cm^{-1} verlieren an Intensität, wenn mit Ar expandiert. Das Ar-Spektrum zeigt einen ungewöhnlichen Drift von $-1,8\text{ cm}^{-1}$, selbst im Vergleich zu anderen Spektren, die am selben Tag aufgenommen wurden (nicht gezeigt), welcher nicht mit thermischen Effekten erklärt werden kann, und wahrscheinlich auf eine Instabilität der Laserwellenlänge zurückzuführen ist (aufgenommen im Juli 2020, d.h. ein halbes Jahr vor Aussetzen des Lasers). Das mittlere Spektrum wird quantitativ ausgewertet.

Tab. 9.2.4: Berechnete Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{calc}}$, verfeinerte Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{sim,f}}/\text{cm}^{-1}$ für alle zugeordneten Konformere von C_4OC_5 , und die finalen Peakhöhenfaktoren P . ^a Exp. Intensität ist an dieser Stelle 0, die Rechnung sagt ein schwaches, sehr breites Signal vorher. Weil die anderen Moden gut zum Spektrum passen, wird tg+tttg+ dennoch als vorhanden interpretiert.

Konformer	$\tilde{\nu}_{\text{calc}}$	$\tilde{\nu}_{\text{sim,f}}$	P	Konformer	$\tilde{\nu}_{\text{calc}}$	$\tilde{\nu}_{\text{sim,f}}$	P
g+tttg+	187,98	187,1		g+tttg-	185,58	186,9	1,15

Tab. 9.2.4: (fortgesetzt)

Konformer	$\tilde{\nu}_{\text{calc}}$	$\tilde{\nu}_{\text{sim,f}}$	P	Konformer	$\tilde{\nu}_{\text{calc}}$	$\tilde{\nu}_{\text{sim,f}}$	P
	237,15	237,3			236,73	236,1	0,93
	275,69	274,6			275,75	274,6	1,33
	303,80	300,7			301,08	300,7	1,05
	371,17	367,5			371,41	369,5	0,93
	503,12	502,7			502,54	501,3	0,9
	520,39	517,6			520,87	519,0	1,08
	589,17	582,9			588,30	581,2	0,88
	670,50	664,8			670,75	666,5	1,1
	744,53	741,0			744,70	741,0	2,3
g+tttt	208,71	206,0	0,92	g+g+ttg-	300,72	303,8	0,61
	242,61	244,0	0,97		403,50	401,8	0,51
	266,11	265,4	2		499,91	499,1	0,53
	270,66	270,1	1,23		525,72	523,0	0,55
	349,23	348,9	1,95		609,85	604,2	0,52
	486,10	482,1	1,5		664,68	660,0	0,55
g+g+tg+g+	235,18	231,9	2,1	g+ttg-g-	244,00	242,0	
	280,89	281,7	1,4		284,83	281,7	0,43
	313,79	314,1	0,36		395,52		<0,26
	526,91	525,7	0,36		520,08	514,8	<0,55
	625,70	621,3	0,37		606,00	600,9	0,24
tg+tg+g+	312,34	311,5	0,23	tg+ttg+	291,27	290,6	0,28
	344,51	343,3	0,74		330,58	329,8	0,4
	435,97	433,7	0,07		440,41	443,6	<0,4
	506,69	505,8	0,4		558,99		0 ^a
	633,42	624,0	0,65		590,44	589,8	0,27
tg+ttt	261,29	258,3	0,16	tg+ttg-	287,97	287,9	0,24
	277,91	277,6	0,65		326,94	326,8	0,85
	434,80	431,0			544,79	538,6	0,31
ttttg+	211,79	212,5	0,8	tttg+g+	254,22	250,9	0,19
	242,68	240,8	1		425,44	420,9	0,17
	254,46	254,8	0,62		440,15		0,13
	265,86	262,7	0,66		615,74	614,1	0,17
	435,43	432,8		ttttt	238,29	237,5	0,19
	589,55	585,6	0,62				
	668,47	662,9	0,62				

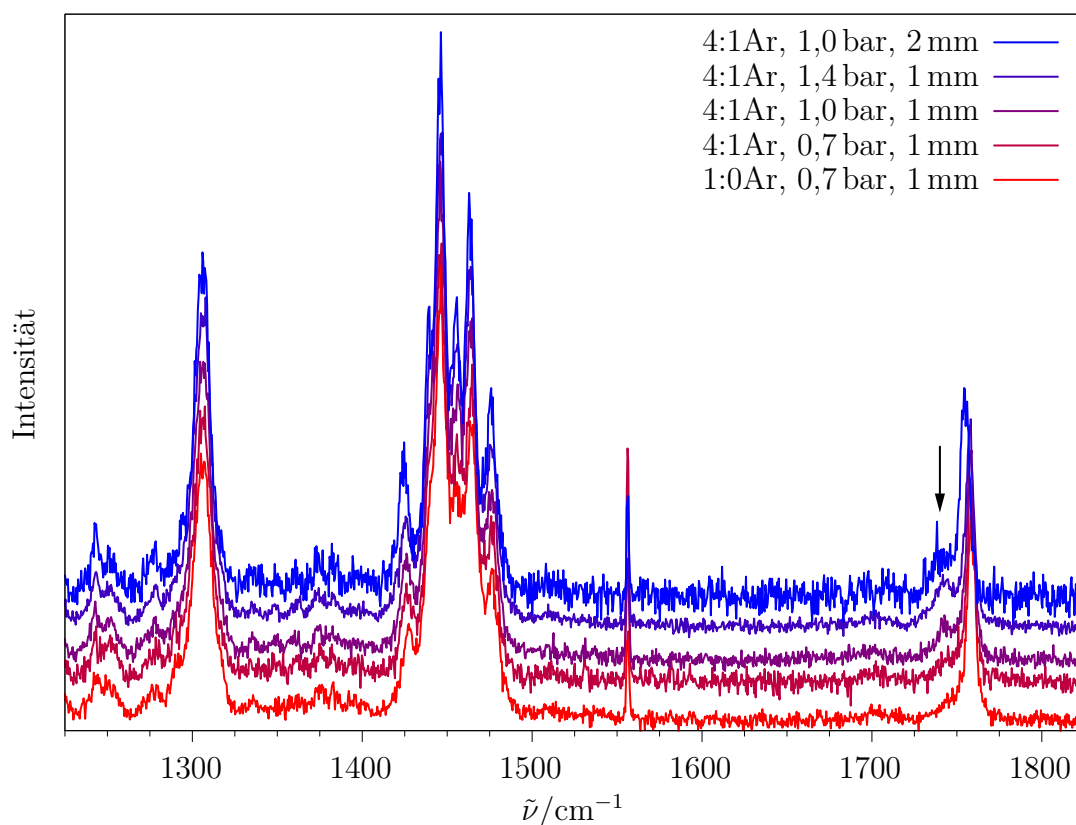
9.2.3 C_5OC_5 

Abb. 9.2.13: C_5OC_5 bei $T_S = 22^\circ C$, $T_D = RT$, unterschiedlicher Argonbeimischung, p_s und r_D , ohne He-Verdünnung. Sortiert nach abnehmender Kühlwirkung, intensitätsnormiert auf das C=O-Signal des Monomers bei 1758 cm^{-1} . Im obersten Spektrum ist es zu 1754 cm^{-1} verschoben. Das Signal bei 1742 cm^{-1} kann Dimeren zugeordnet werden. Nur das unterste der Ar-Spektren sowie das He-Spektrum können als größtenteils dimerfrei interpretiert werden.

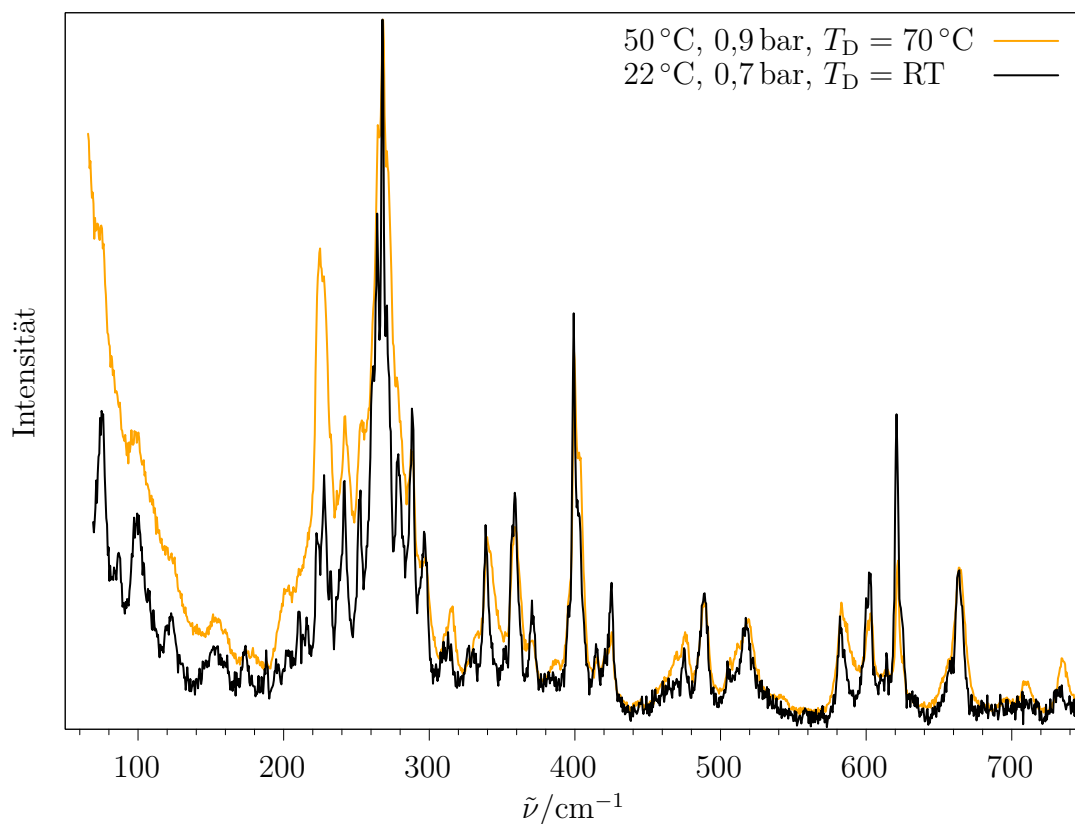


Abb. 9.2.14: C_5OC_5 in He (ohne Verdünnung) bei deutlich unterschiedlicher Substanzkonzentration, $r_D = 1 \text{ mm}$, intensitätsnormiert auf 268 cm^{-1} . Bei 22 °C (entspricht Raumtemperatur und damit der maximalen Temperatur im kühlbaren Sättiger) ist die Konzentration gerade so ausreichend, um ein Spektrum mit akzeptablem S/R aufzunehmen; 50 °C sind nah am unteren Limit des heizbaren Sättigers, der keine Verdünnung durch He-Beimischung erlaubt. Zwischenwerte sind daher experimentell nicht leicht zugänglich. Der größte Unterschied ist bei 224 cm^{-1} zu beobachten.

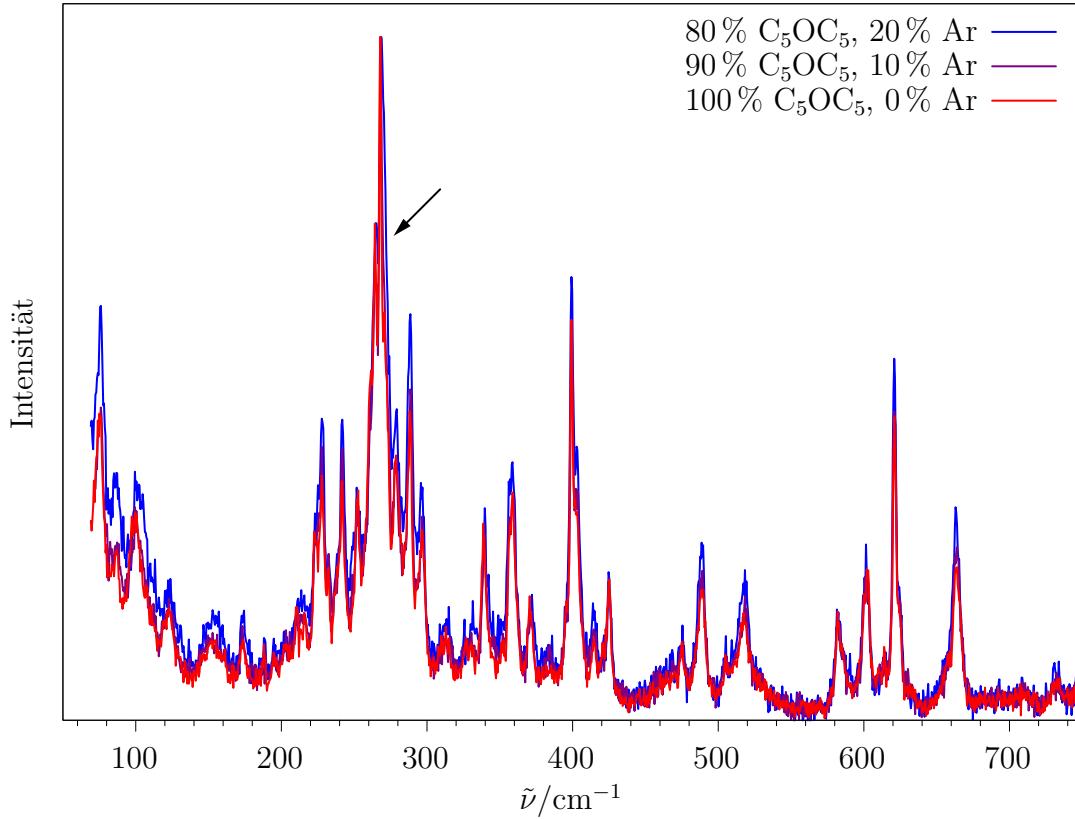


Abb. 9.2.15: C_5OC_5 bei unterschiedlicher Ar-Beimischung. $T_S = 22^\circ C$, ohne He-Verdünnung, $p_s = 0,7$ bar, $T_D = RT$, $r_D = 1$ mm. Intensitätsnormiert auf 268 cm^{-1} . Bei 20 % Ar bildet sich auf der hochfrequenten Seite dieses Signals eine Schulter (Pfeil), die auf Ar-Clusterung zurückzuführen ist. Zwischen 0 und 10 % Ar ist kein Unterschied erkennbar. Wegen eines besseren S/R wird das reine He-Spektrum quantitativ ausgewertet. Bei größerer Kühlwirkung nehmen ungewöhnliche Ar-Clusterungseffekte zu (Abb. 7.5.1), sodass die Spektren für die Konformerenbestimmung nicht mehr verwendbar sind.

Tab. 9.2.5: Berechnete Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{calc}}$, verfeinerte Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{sim,f}}/\text{cm}^{-1}$ für alle zugeordneten Konformere von C_5OC_5 , und die finalen Peakhöhenfaktoren P .

Konformer	$\tilde{\nu}_{\text{calc}}$	$\tilde{\nu}_{\text{sim,f}}$	P	Konformer	$\tilde{\nu}_{\text{calc}}$	$\tilde{\nu}_{\text{sim,f}}$	P
g+tttg-	670,93	664,5		g+tttg+	670,67	663	0,82
	588,61	581,5			589,17	582,9	0,83
	520,58	518,1			519,98	517,5	
	489,69	487,9			490,45	489	0,99
	404,48	403,7			404,3	403,5	

Tab. 9.2.5: (fortgesetzt)

Konformer	$\tilde{\nu}_{\text{calc}}$	$\tilde{\nu}_{\text{sim,f}}$	P	Konformer	$\tilde{\nu}_{\text{calc}}$	$\tilde{\nu}_{\text{sim,f}}$	P
	361,94	359,3			361,38	356,8	0,78
	296,21	296,6			298,97	296,6	1,25
	269,21	267,8			269,11	267,8	0,88
g+ttg-g-	606,3	602,5	0,53	ttttg+	669,21	662,5	0,42
	516,85	514,4			589,44	585,4	0,6
	483,15		1,3		545,64	540,6	
	406,73	405,9			244,21	241,5	0,5
	284,38	278,9	0,4		229,55	227,7	0,34
g+g+tg+g+	625,74	620,9	0,98	g+g+ttt	521,37	519	
	520,92	518,5			477,4	475,2	0,98
	463,88		1		399,5	398,7	
	414,14	414,1	0,6		317,5	312,9	0,73
	400,17	399,4			278,09	277	0,7
	291,55	288,9	0,63		262,54	260,5	0,66
g+g+ttg-	630,85	624,1	0,34	tg+ttg+	662,83	659,6	0,5
	509,67	505,5	0,45		591,15	587,9	0,4
	460,6		0,47		566,71		0,5
	418,96		0,9		474,14	470,2	0,39
	400,07	399,3			401,95	401,1	
	332,23	330,2	0,44		276,92	273	0,42
	280,36		0,5		263,67	262,5	0,8
	276,61	274,1	0,5		244,08		1,1
g+tttt	630,85	505,5	1,1	tg+ttg-	660,43	659,6	0,7
	509,67	475,2	1		611,02	610,4	0,9
	460,6	401,8			548,48		0,3
	418,96	338,6	0,82		478,72		0,5
	400,07	264,5	0,69		399,99	399,1	
	332,23	241,6	1,05		272,07	270,7	0,59
	280,36	216,1	1,1		263,48	262,1	0,6
g+g-ttg+	596,4	597,8	0,4	g+g-ttg-	538,67	531,3	0,31
	492,1	490,7	0,5		484,07	488,8	0,42
	404,96	404,1			405,04	404,2	
	373,89	371,8	0,33		368,73	369,8	0,25
	290,09	287,7	0,35		283,67	282,5	0,52
tg+ttt	541,45	536,4		g+g-ttt	524,3	521,9	
	273,86	270,8	0,29		469,83		0,2
	251,02	252,2	0,31		402,12	401,3	
	243,79	241,6	0,6		361,12	361,1	0,3

Tab. 9.2.5: (fortgesetzt)

Konformer	$\tilde{\nu}_{\text{calc}}$	$\tilde{\nu}_{\text{sim,f}}$	P	Konformer	$\tilde{\nu}_{\text{calc}}$	$\tilde{\nu}_{\text{sim,f}}$	P
tttg+g+	614,93	614,1	0,28	ttttt	221,46	222,8	0,18
	430,33	425,1	0,52		198,25	196,3	0,17
	361,81	361,9	1,2	tg+tg+g+	636,06	631,6	0,24
	260,9	259,1	0,5		424,34		0,44
	226,34	225	0,45		292,67	293,1	0,21

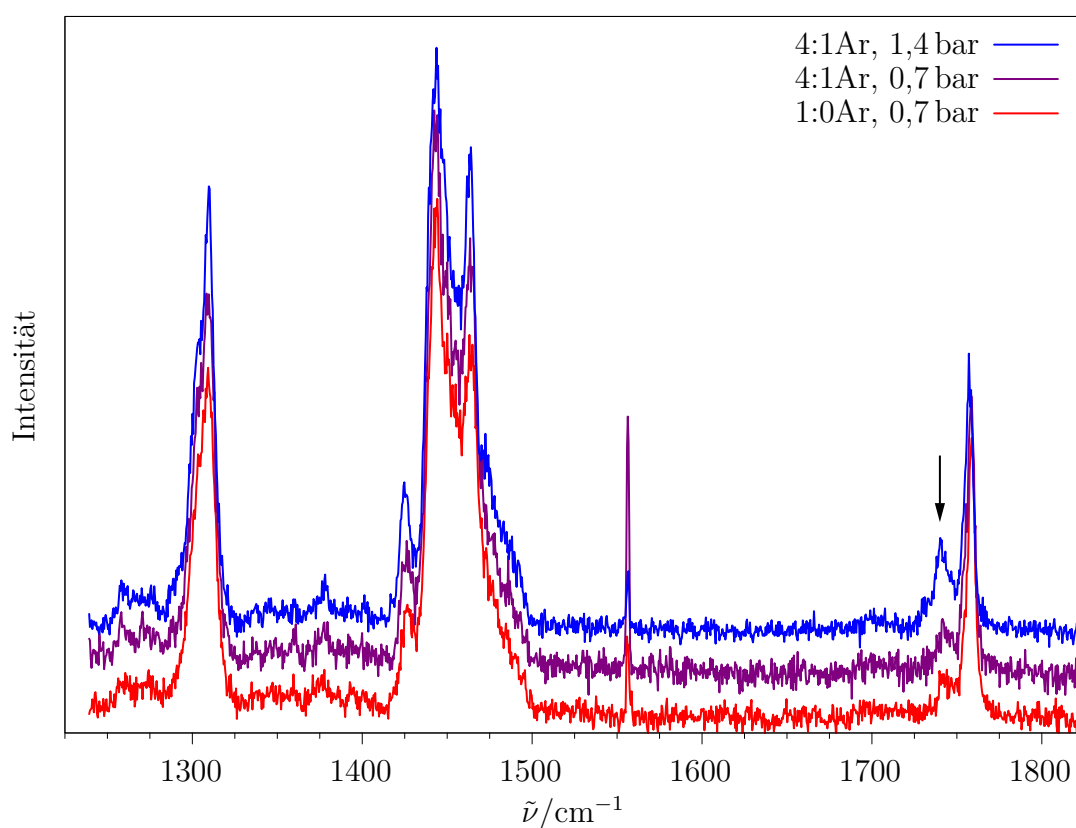
9.2.4 C₄OC₆

Abb. 9.2.16: C₄OC₆, $T_S = 22^\circ\text{C}$, $r_D = 1\text{ mm}$, bei unterschiedlicher Kühlwirkung, intensitätsnormiert auf das C=O-Signal des Monomers bei 1759 cm^{-1} . Im obersten Spektrum ist es zu 1757 cm^{-1} verschoben. Das Signal bei 1740 cm^{-1} kann Dimeren zugeordnet werden. Zwischen den unteren beiden Spektren ist in diesem Bereich kein Unterschied zu erkennen.

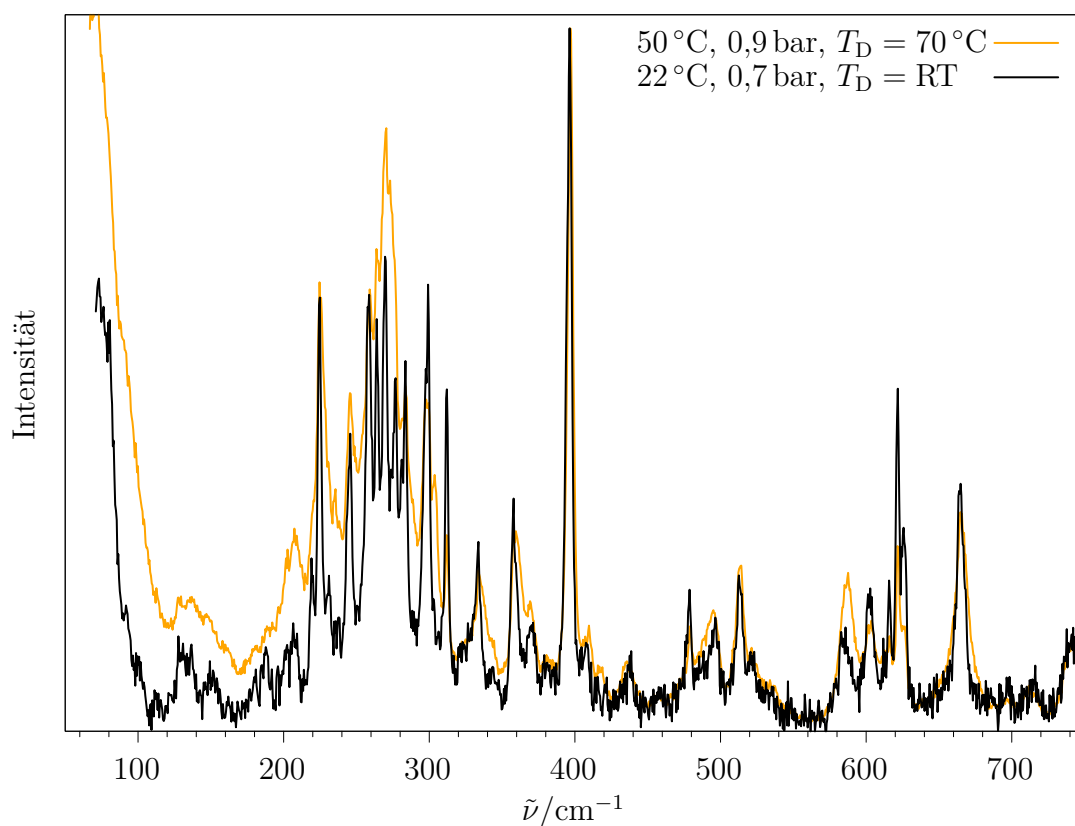


Abb. 9.2.17: C_4OC_6 bei deutlich unterschiedlicher Substanzkonzentration, intensitätsnormiert auf 396 cm^{-1} (schwarz) bzw. 399 cm^{-1} (orange). Bei 22 °C (entspricht Raumtemperatur und damit der maximalen Temperatur im kühlbaren Sättiger) ist die Konzentration gerade so ausreichend, um ein Spektrum mit akzeptablem S/R aufzunehmen; 50 °C sind nah am unteren Limit des heizbaren Sättigers, der keine Verdünnung durch He-Beimischung erlaubt. Zwischenwerte sind daher experimentell nicht leicht zugänglich.

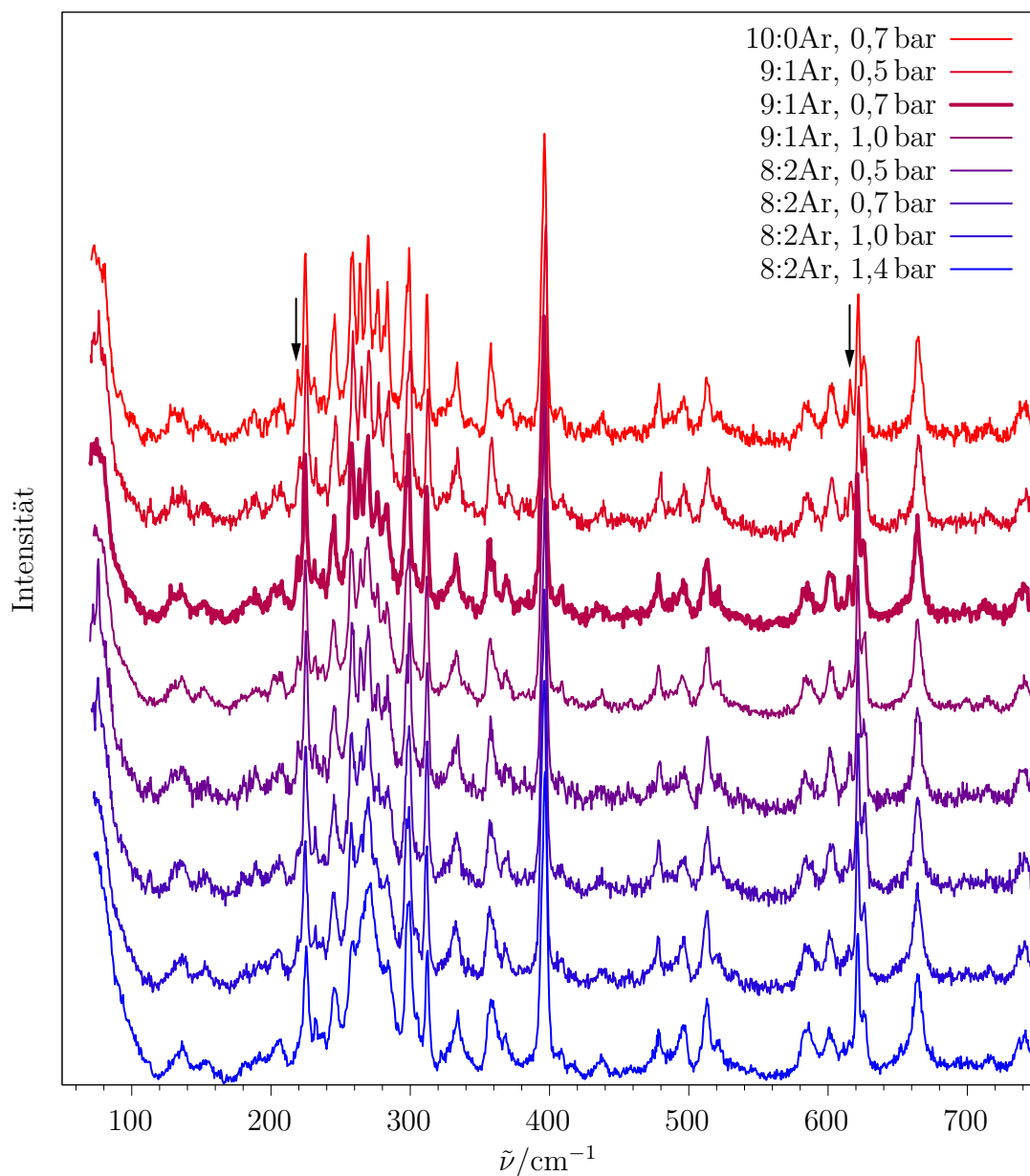


Abb. 9.2.18: C_4OC_6 , $T_S = 22^\circ C$, $T_D = RT$, $r_D = 1\text{ mm}$; sortiert nach Argonbeimischung und Stagnationsdruck, intensitätsnormiert auf 396 cm^{-1} . (10 % Ar, 0,7 bar) und (20 % Ar, 0,5 bar) ergeben das gleiche Spektrum. Die Signale bei 218 und 615 cm^{-1} (Pfeil) verschwinden bei der stärksten Kühlung. Das Spektrum mit 10 % Ar und 0,7 bar (fett) weist die stärkste Relaxation auf, die noch nicht mit Verbreiterung durch Ar-Clustering einhergeht (besonders gut im Bereich 250 bis 300 cm^{-1} sichtbar), und wird daher für die Quantifizierung verwendet.

9. ANHANG

Tab. 9.2.6: Berechnete Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{calc}}$, verfeinerte Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{sim,f}}/\text{cm}^{-1}$ für alle zugeordneten Konformere von C_4OC_6 , und die finalen Peakhöhenfaktoren P .

Konformer	$\tilde{\nu}_{\text{calc}}$	$\tilde{\nu}_{\text{sim,f}}$	P	Konformer	$\tilde{\nu}_{\text{calc}}$	$\tilde{\nu}_{\text{sim,f}}$	P
g+g+tg+g+	625,59	620,9	0,97	g+tttt	332,63	329,6	0,9
	525,88	520,9	1		282,31	281,1	0,64
	394,56				265,40		1,6
	312,50	311,3	0,94		249,08	248,0	0,62
	261,08		0,94		226,80	224,6	0,61
g+g+ttg-	632,61	625,1	0,58	ttttg+	668,60	662,1	0,6
	518,60	513,6	0,83		592,28	587,5	0,6
	444,15	440,1	0,6		537,23	532,2	
	420,53	417,6	0,6		434,20	430,2	
	397,36				397,07		
	335,09	332,8	0,56		287,32		0,7
	312,71	313,1	0,58		260,09	257,9	0,43
	227,38	227,8	0,8		216,15	216,4	0,45
g+tttg-	670,35	664,1		g+tttg+	670,72	664,1	1,15
	590,75	582,5			591,67	585,3	1,2
	514,83	513,2			514,41	513,2	1,3
	498,03	496,9			497,99	496,9	1,1
	397,99				398,14		
	360,38	359,7			360,14	356,5	1
	296,76	298,7			299,43	298,7	1,1
	266,09	267,5			270,25	269,7	1,5
	237,03	237,0			237,52	237,0	1,05
	195,49				199,48	200,4	1,15
g+ttg-g-	672,10		2	tg+ttg+	662,07	658,0	1,3
	605,83	602,0	0,23		592,57		0,7
	520,61	515,6			554,29	544,3	0,35
	489,03		1		433,10	429,1	0,5
	398,70				407,23		1
	379,65		0,19		397,58		
	302,55		0,8		327,19		0,35
	281,04	279,0	0,4		284,27	283,5	0,335
262,81		0,4	205,24	202,9			
tg+ttt	537,76	532,7	0,19	tg+ttg-	660,46		1,3
	437,63	433,6	0,8		537,55	527,5	0,2
	321,05		0,6		441,86	437,8	0,33
	244,12	245,1	0,19		397,49		

Tab. 9.2.6: (fortgesetzt)

Konformer	$\tilde{\nu}_{\text{calc}}$	$\tilde{\nu}_{\text{sim,f}}$	P	Konformer	$\tilde{\nu}_{\text{calc}}$	$\tilde{\nu}_{\text{sim,f}}$	P
	212,24		0,65		323,67		0,4
	204,74	202,3	0,5		279,15	276,4	0,33
g+g-ttg+	598,14		0,45	g+g-ttg-	656,69		0,8
	522,64		0,4		538,01		0,2
	486,94		0,35		484,45		0,4
	383,91		0,21		378,78	375,4	0,15
	343,01		0,4		342,63		0,5
	290,86		0,2		287,42		0,2
tttg+g+	616,16	615,1	0,45	g+g+ttt	528,79	524,8	0,15
	495,10	490,1	0,8		416,89		0,15
	436,61	432,6	0,5		261,57		0,12
	417,20	414,7	0,18		247,82	246,3	0,15
	395,89			ttttt	222,94	222,5	0,12
	322,68		0,28		204,72	204,9	0,12
	255,56		0,2	g+g-ttt	529,74	526,8	0,08
g+ttg+g+	608,95	603,9	0,29		481,24	478,6	1,9
	390,97				414,06	409,1	1,1
	302,73		0,75		353,78	353,1	0,4
	276,32	274,1	0,85		255,67	253,6	0,08
	256,89	253,6	0,3		234,72		0,2

Tab. 9.2.7: Konformerenverhältnisse von C_4OC_6 , ausgewertet für ein Spektrum mit 10 % Ar bzw. mit 0 %, gruppiert nach Konformerenfamilien. Restliche Expansionsparameter identisch: $T_S = 22^\circ C$, $p_s = 0,7 \text{ bar}$, $T_D = RT$, $r_D = 1 \text{ mm}$. Trotz spektral deutlich erkennbarer Relaxationseffekte ändern sich die relativen Mengen kaum.

Konformer	ohne Ar	mit Ar
ttttt	1	1
tg+ttt	2,2	1,6
ttttg+	3,9	3,6
tg+ttg-	3,3	2,8
tg+ttg+	3,1	2,8
tttg+g+	1,4	1,5
g+tttt	5,8	5,1
g+g+ttt	0,8	1,0
g+g-ttt	0,7	0,7
g+tttg-	5,4	5,4
g+g+ttg-	5,0	4,7
g+ttg-g-	1,8	1,6
g+g-ttg-	1,1	1,3
g+tttg+	7,1	6,7
g+g-ttg+	1,7	1,7
g+g+tg+g+	6,7	7,8
g+ttg+g+	2,9	2,4

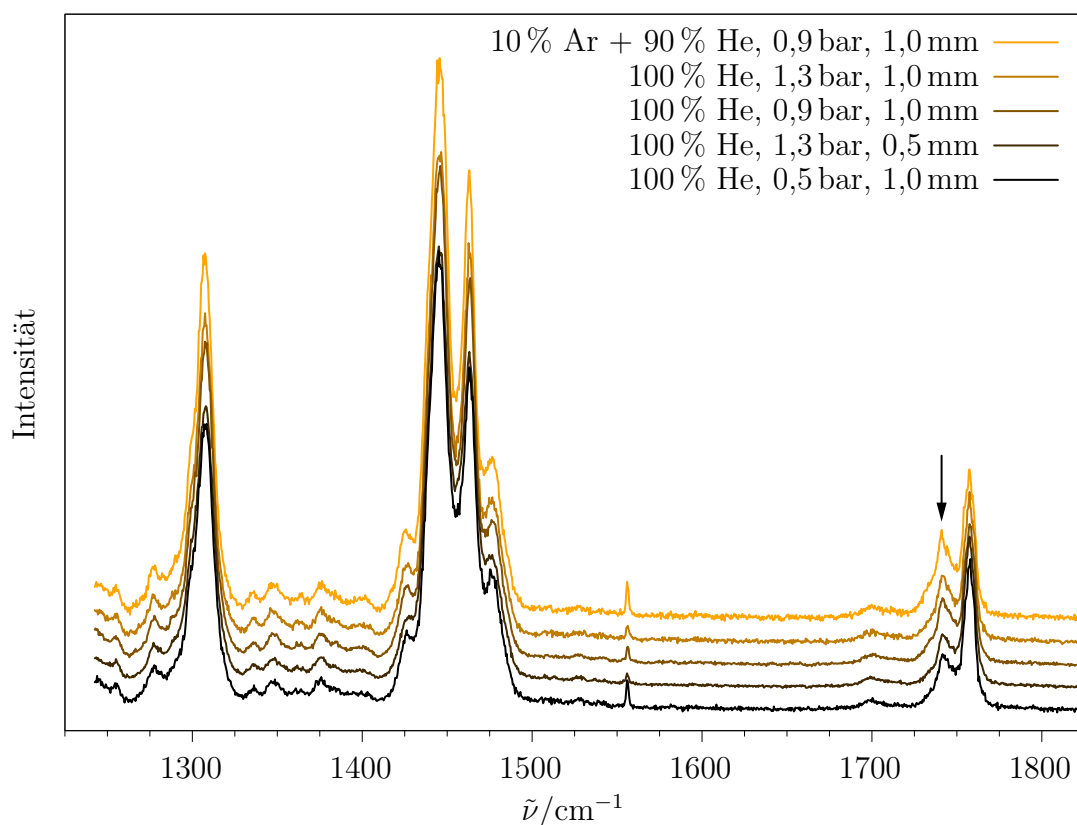
9.2.5 C_5OC_6 

Abb. 9.2.19: C_5OC_6 , $T_S = 40^\circ C$, $T_D = 60^\circ C$, bei unterschiedlichem Trägergas, Stagnationsdruck und Düsenabstand. Intensitätsnormiert auf Monomersignal bei 1758 cm^{-1} , sortiert nach aufsteigendem Dimergehalt (Signal bei 1741 cm^{-1}). Wie auch bei den kürzeren Estern wahrscheinlich auch hier Überlapp aus Dimer- und Monomersignal; die untersten beiden Spektren weisen keine Unterschiede auf und können als Monomerspektren interpretiert werden.

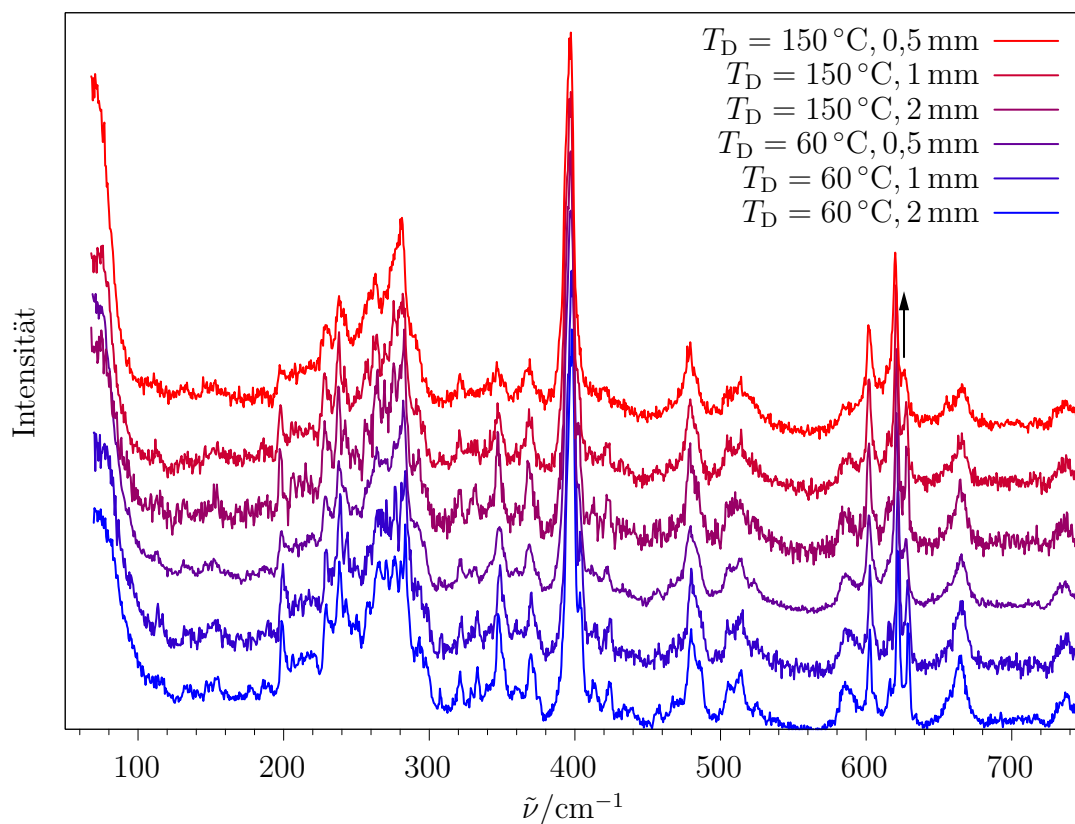


Abb. 9.2.20: C_5OC_6 , $T_S = 40^\circ\text{C}$, in He, $p_s = 0,9 \text{ bar}$, bei unterschiedlichen Düsenabständen und -temperaturen, und folglich unterschiedlich ausgeprägter Kühlung. Intensitätsnormiert auf 397 cm^{-1} . Der einzige deutliche Unterschied ist das zunehmende Signal bei 626 cm^{-1} , der Rest wird nur „schärfer“. Analoge Messreihen bei 0,5, 0,7 und 1,0 bar zeigen den gleichen Trend (nicht dargestellt)

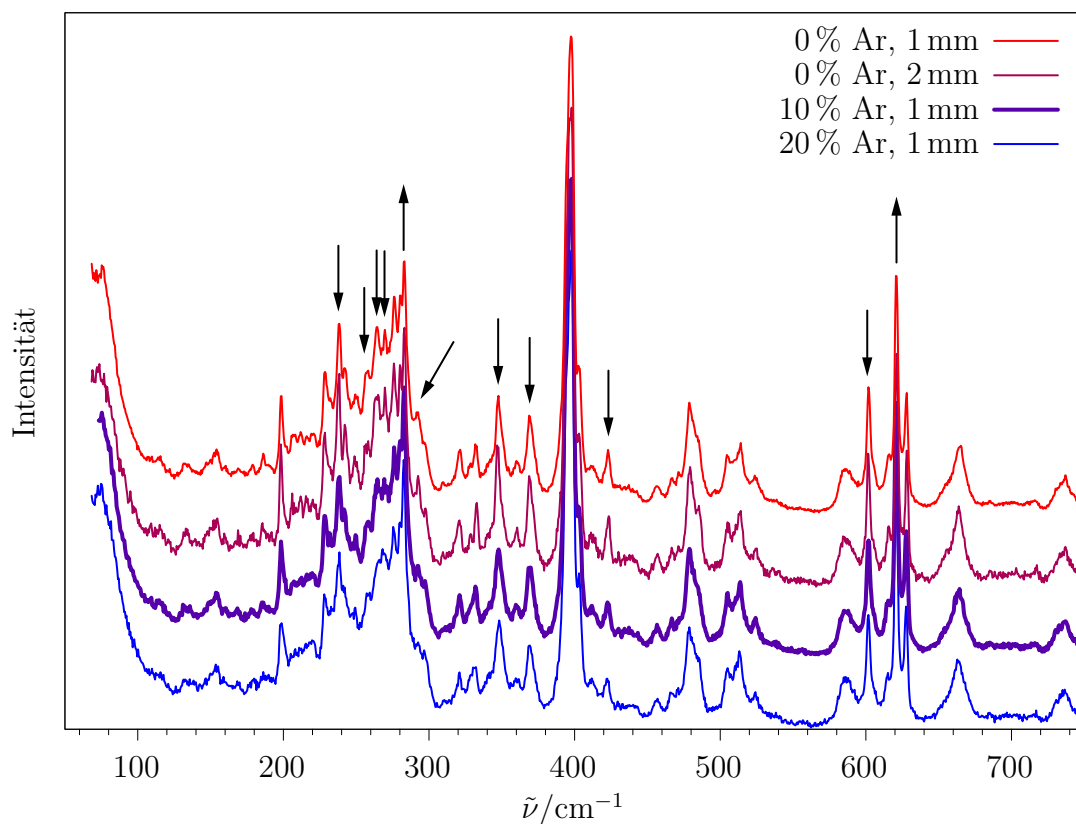


Abb. 9.2.21: C_5OC_6 , $T_S = 40^\circ C$ mit unterschiedlicher Ar-Beimischung im Trägergas, $p_s = 0,9$ bar, $T_D = 60^\circ C$, unterschiedlicher Düsenabstand, intensitätsnormiert auf 397 cm^{-1} . Pfeile zeigen an, wenn Signalintensität sich von oben nach unten verändert. Zwischen 10 und 20 % Ar keine Änderung der Intensitäten beobachtbar, nur die Signale werden breiter (Ar-Clustering).

Daher wird das 10 %-Spektrum ausgewertet (fett hervorgehoben).

Tab. 9.2.8: Berechnete Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{calc}}$, verfeinerte Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{sim,f}}/\text{cm}^{-1}$ für alle zugeordneten Konformere von C_5OC_6 , und die finalen Peakhöhenfaktoren P .

Konformer	$\tilde{\nu}_{\text{calc}}$	$\tilde{\nu}_{\text{sim,f}}$	P	Konformer	$\tilde{\nu}_{\text{calc}}$	$\tilde{\nu}_{\text{sim,f}}$	P
g+g+tg+g+	284,91	283,0	0,76	tttg+	230,23	228,1	0,20
	459,30	456,7	1,20		592,17		0,31
	625,47	620,8	0,99		669,35	661,3	0,30
g+ttg-g-	279,09		0,40	g+tttt	206,40		0,26
	291,13	286,5	0,27		233,36	231,5	0,35
	376,61		0,32		274,85		0,56

Tab. 9.2.8: (fortgesetzt)

Konformer	$\tilde{\nu}_{\text{calc}}$	$\tilde{\nu}_{\text{sim,f}}$	P	Konformer	$\tilde{\nu}_{\text{calc}}$	$\tilde{\nu}_{\text{sim,f}}$	P
	606,68	601,8	0,41		320,61	321,0	0,35
ttttt	198,49	198,4	0,10	g+tttg+	213,13	212,5	0,74
g+tttg-	263,19	263,5			265,56	264,5	0,30
	289,94	289,9			292,53	292,5	0,45
	351,48	349,0			351,06	346,8	0,30
	590,64	585,4			591,68	586,4	0,42
	670,30	663,8			670,82	665,3	0,37
tg+ttt	235,61	238,1	0,17	g+g+ttt	257,38	257,9	0,23
	468,05	466,7	0,27		525,33	524,2	0,40
tttg+g+	233,51	234,6	0,21	g+g+ttg-	281,09	280,1	0,38
	246,15		0,35		332,98	331,9	0,30
	281,84	280,0	0,31		418,04		0,48
	356,48		0,42		439,96	438,1	0,35
	423,07		0,45		633,08	627,7	0,52
	615,35		0,27				
tg+ttg+	272,77	269,3	0,23	tg+ttg-	265,06	266,5	0,20
	343,76	340,7			346,49	343,1	
	563,66	555,9	0,15		542,46	537,4	0,22
g+g-ttg+	284,75	280,1	0,25	g+g-ttg-	278,09	277,5	0,38
	372,55	370,3	0,20		365,45	368,1	0,15
	601,52	601,8	0,49		535,79	530,8	0,17
g+g-ttt	249,13	249,7	0,19	g+ttg+g+	264,51	260,9	0,36
	346,42	341,7	0,15		608,65	605,6	0,15

9.3 Spektrenverzeichnis

Tab. 9.3.1: Spektrenverzeichnis. Bei mehreren Spektren in einer Abb. üblicherweise sortiert von oben nach unten (v.o.n.u.). Dateipfad ausgehend von `Dokumente/aaa_Projekte/`, * symbolisiert Platzhalter. Spektren liegen in 4 Versionen vor: Rohdaten in `Messdaten/`, despiked und gemittelt in `Despike/`, kalibriert in `Kalib/` und intensitätskorrigiert in `Corrected/`.

Abb.	Details	Dateipfad
Abb. 2.3.3	mit Strahlteiler	<code>Methoxyethanol/Corrected/2019_03/20190321_a*</code>
	ohne Strahlteiler	<code>Methoxyethanol/Corrected/2019_02/20190229_f*</code>
Abb. 2.3.4	oben frei	<code>Curry-Charakterisierung/Abbildungsverhältnis/20190402_b_Ne_0,5mMC_KPF_3D_1s_sort.dat</code>

	oben Nadel	Curry-Charakterisierung/Abbildungsverhältnis/ 20190402_a_Ne_0,4mmSpitze_0,5mMC_KPF_3D_1s_ sort.dat
	unten frei	Curry-Charakterisierung/Abbildungsverhältnis/ 20190402_b_Ne_1mMC_KPF_M580_3D_10s_sort.dat
	unten Nadel	Curry-Charakterisierung/Abbildungsverhältnis/ 20190402_a_Ne_0,4mmSpitze_1mMC_KPF_M580_3D_ 10s_sort.dat
Abb. 2.3.5	1 m Dimer	Methoxyethanol/Corrected/2019_04/20190401_a_ MeOEtOH_OC_1,9bar_He_0,7bar_1mm_DRT_lam90_KPF_ 1m_75µm_M542,6_10min_cor.dat
	1 m Monomer	Methoxyethanol/Corrected/2019_03/20190327_a_ MeOEtOH_-15C_1,8bar_He_0,7bar_1mm_DRT_lam90_ KPF_1m_75µm_M542,6_10min_cor.dat
	0,5 m Dimer	Methoxyethanol/Kalib/2019_04/20190401_a_ MeOEtOH_OC_1,9bar_He_0,7bar_1mm_DRT_lam90_KPF_ 0,5m_100µm_M320,0_10min_cal.dat
	0,5 m Monomer	Methoxyethanol/Corrected/2019_03/20190327_a_ MeOEtOH_-15C_1,8bar_He_0,7bar_1mm_DRT_lam90_ KPF_0,5m_100µm_M320,0_10min_cal.dat
Abb. 2.4.3	Reservoir	Curry-Umbauten/Reservoirrückbau/Corrected/ 20201030_[a-i]_*
	Kreuzstück	Curry-Umbauten/Reservoirrückbau/Corrected/ 20201102_[a-i]2_*
Abb. 2.4.4	Reservoir	Curry-Umbauten/Reservoirrückbau/Corrected/ 20201105_[b-m]_*
	Kreuzstück	Curry-Umbauten/Reservoirrückbau/Corrected/ 20201104_[b-m]_*
Abb. 2.4.5	100 % EtOH in He	Curry-Umbauten/Reservoirrückbau/Corrected/ 20201104_b_EtOH_-30C_He_2bar_0,85bar_DRT_1mm_ M660_75µm_1min_cor.dat"
	50 % EtOH in He + 50 % Ar	Curry-Umbauten/Reservoirrückbau/Corrected/ 20201104_m_EtOH_-30C_He_2bar_100p_Ar_2bar_ 109,7p_0,85bar_DRT_1mm_M660_75µm_1min_cor.dat
	50 % EtOH in Ar + 50 % He	Curry-Umbauten/Reservoirrückbau/Corrected/ 20201104_n_EtOH_-30C_Ar_2bar_109,7p_He_2bar_ 100p_0,85bar_DRT_1mm_M660_75µm_1min_cor.dat
Abb. 2.4.6		Curry-Charakterisierung/ Position-Stokes-Filter/Corrected/2021_ 03/20210319_g_Stokesfilter_vor_Sammellinse_ 75µm_M542,6_1s_cor.dat

9. ANHANG

		Curry-Charakterisierung/ Position-Stokes-Filter/Corrected/2021_03/20210319_h_Stokesfilter_vor_MCSpalt_75µm_M542,6_0,5s_cor.dat
Abb. 2.4.7		7.12.2018, Curry-Logbuch
Abb. 2.4.2		ab 30.10.2020, pers. Laborbuch
Abb. 2.4.1		Curry-Charakterisierung/Druckabfall/Druck_Düse.dat
Abb. 3.2.3		Curry-Charakterisierung/Polarisation/horvert.dat
Abb. 3.2.4		Curry-Charakterisierung/Polarisation/mfof.dat
Abb. 3.2.5		Curry-Charakterisierung/Polarisation/polratio.dat
Abb. 3.2.6	Spektrum	Curry-Charakterisierung/Dunkelstrom/Dunkelstrom_mean_manual.dat
	Bezier-geglättet	Curry-Charakterisierung/Dunkelstrom/Dunkelstrom_bezier.dat
Abb. 3.2.7	N ₂	Curry-Charakterisierung/Ausleuchtung/Expansion/N2_NSI.dat
	O ₂	Curry-Charakterisierung/Ausleuchtung/Expansion/O2_NSI.dat
	Rayleigh	Curry-Charakterisierung/Ausleuchtung/Expansion/Rayleigh_NSI.dat
Abb. 3.3.1	v.o.n.u.	Ester/Corrected/2020_11/20201118_d* Ester/Corrected/2020_11/20201118_c* Ester/Corrected/2020_11/20201118_b* Ester/Corrected/2020_07/20200715_d* Ester/Corrected/2020_11/20201118_a* Ester/Corrected/2020_11/20201120_c*
Abb. 4.1.1	Einzelpektren Gas (nicht intensitätskorrigiert)	Ester/Kalib/2021_03/*gas*
	Gesamtspektrum Gas (intensitätskorrigiert)	../Dissertation/Plots/C10C1_gas/Gasphase.dat
	Jet	Ester/Corrected/2020_07/20200714_p*
Abb. 4.1.2	v.o.n.u.	Ester/Corrected/2020_11/20201118_f* Ester/Corrected/2020_11/20201118_e* Ester/Corrected/2020_11/20201118_d* Ester/Corrected/2020_11/20201118_c* Ester/Corrected/2020_11/20201118_b*

		Ester/Corrected/2020_11/20201118_a*
		Ester/Corrected/2020_11/20201120_c*
Abb. 4.1.3	oben: v.o.n.u.	Ester/Corrected/2020_07/20200717_g*
		Ester/Corrected/2020_07/20200717_h*
		Ester/Corrected/2020_07/20200717_i*
		Ester/Corrected/2020_07/20200717_j*
		Ester/Corrected/2020_07/20200714_h*
		Ester/Corrected/2020_07/20200714_e*
	unten: v.o.n.u	Ester/Corrected/2020_07/20200716_g*
		Ester/Corrected/2020_07/20200716_h*
		Ester/Corrected/2020_07/20200716_i*
		Ester/Corrected/2020_07/20200716_j*
		Ester/Corrected/2020_07/20200715_j*
		Ester/Corrected/2020_07/20200717_e*
		Ester/Corrected/2020_11/20201123_a*
Abb. 4.2.1	Gesamtspektrum	../Dissertation/Plots/C10C1_overview/C10C1_
	Jet	jet_fullspec.dat
	Einzelpektren	Ester/Corrected/2021_03/20210319_e*
	Jet	
		Ester/Corrected/2021_03/20210319_c*
		Ester/Corrected/2021_03/20210319_a*
		Ester/Corrected/2020_07/20200714_p*
		Ester/Corrected/2020_08/20200817_a*
Abb. 5.1.1		Ester/Corrected/2020_07/20200715_d*
Abb. 6.2.1	v.o.n.u.	Ester/Corrected/2020_07/20200716_a*
		Ester/Corrected/2018_03/20180320_b*
		Ester/Corrected/2018_02/20180226_y*
		Ester/Corrected/2020_07/20200713_a*
		Ester/Corrected/2020_07/20200713_e*
		Ester/Corrected/2020_07/20200713_d*
Abb. 6.2.2	v.o.n.u.	Ester/Corrected/2018_03/20180321_d*
		Ester/Corrected/2018_03/20180320_h*
		Ester/Corrected/2018_03/20180323_b*
		Ester/Corrected/2020_07/20200713_m*
		Ester/Corrected/2020_07/20200714_a*
Abb. 6.2.3	v.o.n.u.	Ester/Corrected/2018_03/20180321_d*
		Ester/Corrected/2018_03/20180322_c*
		Ester/Corrected/2018_03/20180322_b*
		Ester/Corrected/2018_03/20180321_b*
		Ester/Corrected/2018_03/20180323_b*
		Ester/Corrected/2020_07/20200716_a*

9. ANHANG

Abb. 7.3.1	oben: v.o.n.u.	Ester/Corrected/2020_03/20200305_a* Ester/Corrected/2020_03/20200305_b* Ester/Corrected/2020_03/20200305_c* Ester/Corrected/2020_03/20200305_d* Ester/Corrected/2020_07/20200721_a* Ester/Corrected/2020_07/20200720_b* Ester/Corrected/2020_07/20200720_d* Ester/Corrected/2020_07/20200720_a*
	unten: v.o.n.u	Ester/Corrected/2020_03/20200305_f* Ester/Corrected/2020_07/20200720_e*
Abb. 7.3.2	10:5He:0Ar 10:2He:3Ar	Ester/Corrected/2020_07/20200721_a* Ester/Corrected/2020_07/20200721_b*
Abb. 7.3.3	v.o.n.u.	Ester/Corrected/2020_03/20200305_d* Ester/Corrected/2020_07/20200721_b* Ester/Corrected/2020_07/20200721_a* Ester/Corrected/2020_07/20200721_c* Ester/Corrected/2020_07/20200720_b*
Abb. 7.3.4	v.o.n.u.	Ester/Corrected/2018_06/20180613_j* Ester/Corrected/2020_03/20200305_f* Ester/Corrected/2020_07/20200721_e* Ester/Corrected/2020_07/20200727_b* Ester/Corrected/2020_07/20200727_c* Ester/Corrected/2020_07/20200722_a*
Abb. 7.3.5 und 9.2.1 bis 9.2.4	C ₅ OC ₆ C ₄ OC ₆ C ₅ OC ₅ C ₄ OC ₅ C ₃ OC ₄	Ester/Corrected/2020_08/20200812_g* Ester/Corrected/2020_08/20200805_c* Ester/Corrected/2020_08/20200804_b* Ester/Corrected/2020_07/20200724_c* Ester/Corrected/2020_07/20200721_e*
Abb. 7.3.8 bis 7.3.11 und 9.2.5 bis 9.2.8	C ₃ OC ₄	Ester/Corrected/2020_07/20200721_e*
Abb. 7.4.1 und 7.4.2	ohne Ar	Ester/Corrected/2020_08/20200811_a*
	mit Ar	Ester/Corrected/2020_07/20200724_c*
Abb. 7.4.3		Ester/Corrected/2020_07/20200724_c*
Abb. 7.5.1	v.o.n.u.	Ester/Corrected/2020_08/20200804_b* Ester/Corrected/2020_08/20200806_d* Ester/Corrected/2020_08/20200804_a* Ester/Corrected/2020_08/20200803_h* Ester/Corrected/2020_08/20200803_g*

		Ester/Corrected/2020_08/20200804_c*
		Ester/Corrected/2020_08/20200804_d*
Abb. 7.5.2		Ester/Corrected/2020_08/20200804_b*
Abb. 7.6.1	ohne Ar mit Ar	Ester/Corrected/2020_07/20200730_b*
		Ester/Corrected/2020_07/20200730_a*
Abb. 7.6.2		Ester/Corrected/2020_08/20200805_c*
Abb. 7.7.1		Ester/Corrected/2020_08/20200812_g*
Abb. 9.2.9	v.o.n.u.	Ester/Corrected/2020_07/20200723_a*
		Ester/Corrected/2020_07/20200723_b*
		Ester/Corrected/2020_07/20200723_c*
		Ester/Corrected/2020_07/20200723_d*
Abb. 9.2.10	1:0He	Ester/Corrected/2020_08/20200810_d*
	1:4He	Ester/Corrected/2020_08/20200811_b*
Abb. 9.2.11	v.o.n.u.	Ester/Corrected/2020_07/20200723_h*
		Ester/Corrected/2020_07/20200723_f*
		Ester/Corrected/2020_07/20200723_e*
		Ester/Corrected/2020_07/20200723_g*
		Ester/Corrected/2020_07/20200723_c*
Abb. 9.2.12	v.o.n.u.	Ester/Corrected/2018_06/20180628_g*
		Ester/Corrected/2020_08/20200811_a*
		Ester/Corrected/2020_07/20200724_c*
Abb. 9.2.13	v.o.n.u.	Ester/Corrected/2020_08/20200803_e*
		Ester/Corrected/2020_08/20200803_c*
		Ester/Corrected/2020_08/20200803_d*
		Ester/Corrected/2020_08/20200803_b*
		Ester/Corrected/2020_08/20200803_a*
Abb. 9.2.14	große Konz. kleine Konz.	Ester/Corrected/2018_11/20181123_c*
Abb. 9.2.15	v.o.n.u.	Ester/Corrected/2020_08/20200804_b*
		Ester/Corrected/2020_08/20200804_a*
		Ester/Corrected/2020_08/20200807_c*
		Ester/Corrected/2020_08/20200804_b*
Abb. 9.2.16	v.o.n.u.	Ester/Corrected/2020_07/20200729_d*
		Ester/Corrected/2020_07/20200729_c*
		Ester/Corrected/2020_07/20200729_b*
Abb. 9.2.17	große Konz. kleine Konz.	Ester/Corrected/2018_11/20181120_c*
		Ester/Corrected/2020_07/20200730_b*
Abb. 9.2.18	v.o.n.u.	Ester/Corrected/2020_07/20200730_b*
		Ester/Corrected/2020_08/20200806_a*
		Ester/Corrected/2020_08/20200805_c*
		Ester/Corrected/2020_07/20200731_a*
		Ester/Corrected/2020_08/20200805_a*

Abb. 9.2.19 v.o.n.u. Ester/Corrected/2020_07/20200730_a*
Ester/Corrected/2020_07/20200731_b*
Ester/Corrected/2020_07/20200729_f*
Ester/Corrected/2020_08/20200812_e*
Ester/Corrected/2020_08/20200812_b*
Ester/Corrected/2020_08/20200812_a*
Ester/Corrected/2020_08/20200812_c*
Ester/Corrected/2020_08/20200812_d*

Abb. 9.2.20 v.o.n.u. Ester/Corrected/2018_07/20180719_m*
Ester/Corrected/2018_07/20180719_h*
Ester/Corrected/2018_07/20180719_e*
Ester/Corrected/2018_07/20180718_d*
Ester/Corrected/2018_07/20180717_d*
Ester/Corrected/2018_07/20180717_h*

Abb. 9.2.21 v.o.n.u. Ester/Corrected/2020_08/20200813_a*
Ester/Corrected/2020_08/20200813_b*
Ester/Corrected/2020_08/20200812_g*
Ester/Corrected/2020_08/20200813_c*

9.4 Skripte

9.4.1 Konformmehr

```
clear all; close all; clc

#### Skript zum Erzeugen von 32 Ester-Startstrukturen, ausgehend von all-trans.
#### openbabel http://openbabel.org/wiki/Main\_Page wird benötigt

#### In einem Ordner muss die Datei ttttt.xyz vorhanden sein, ggfs. Pfad anpassen
cd ~/Dokumente/aaa_Projekte/Ester/Koordinaten/C50C5/

#### openbabel konvertiert .xyz in ein anderes Koordinatenformat (sdf), das Atombindungen
↳ beinhaltet - das wird später genutzt, um Einfachbindungen zu drehen. Bei einem so
↳ einfachen Molekül wie einem Ester ist die automatische Erkennung zuverlässig.
system(["obabel -ixyz ttttt.xyz -osdf > ttttt.sdf"]);

#### Alle Kombinationen von "g+", "g-" und "t" werden mittels ndgrid erzeugt und als Cell
↳ Arrays gespeichert. Diese eingebaute Funktion ist schneller als entsprechend
↳ geschachtelte for-Loops. Da der mittlere Torsionswinkel immer "t" sein soll, wird
↳ dieser erst hinterher eingeschoben.
#### Zur Vereinfachung werden die Label durch g=-1, t=0 und g+=1 ersetzt. Bei der
↳ Eliminierung von Dopplungen durch Enantiomerenpaare kann so mit -1 multipliziert
↳ werden, um das Spiegelbild zu erhalten, ohne komplizierte Stringersetzungen vornehmen
↳ zu müssen.
namebib = struct ("0", "t", "1", "g+", "-1", "g-");

[t u v w] = ndgrid([-1, 0, 1]);
names=sortrows([t(:), u(:), zeros(length(t(:)),1), v(:), w(:)]);
```

```

#### Durch die Sortierung sind die ersten Einträge die mit g-; gewünscht ist, dass der
↳ erste g-Winkel immer ein + ist. Daher wird zeilenweise verglichen, ob der mit -1
↳ multiplizierte Eintrag später nochmal auftaucht, und wenn ja, wird er durch 00000
↳ (d.h. all-trans) ersetzt. Folglich bleiben nur Einträge mit g+ am Anfang übrig.

for i = 1:rows(names)
  if ismember((names(i,:).*-1),names(i+1:end,:),"rows")
    names(i,:)=0;
  endif
endfor

#### Die Kombination von g+g- bzw. g-g+ am Carbonsäurerest ist chronisch instabil,
↳ weshalb diese Einträge gelöscht werden (genauer gesagt erst zu tttt geändert, und
↳ dann werden Duplikate entfernt)
names(names(:,4) == 1 & names(:,5) == -1 | names(:,4) == -1 & names(:,5) == 1, :) = 0;
namelist = num2cell(unique(names,"rows"));

#### Eine "Bibliothek" bzw. Struktur wird erzeugt, die den Indizes t, g+ und g- die Werte
↳ 180, 300 und 60 als Strings und nicht als Zahlen zuordnet, damit später ein
↳ sinnvoller bash-Befehl erzeugt werden kann.
confs = struct ("t", "180", "g+", "300", "g-", "60");

ang = cell(1,columns(namelist));
for i = 1:rows(namelist)
  #### Name des Konformers und eine Zelle mit den Sollwerten der Torsionswinkel wird
  ↳ erzeugt
  name_ind = "";
  for j = 1:columns(namelist)
    name_ind = [name_ind getfield(namebib,num2str(namelist{i,j}))];
    ang {j} = getfield(confs,getfield(namebib,num2str(namelist{i,j})));
  endfor
  #### obrotate aus dem openbabel-Paket dreht schrittweise die Torsionswinkel auf die
  ↳ Sollwerte. Aufruf wird über bash abgehandelt.
  system(["obrotate 'CCOC(=O)CCC' tttt.sdf 1 2 3 4 " ang{1} " > tmp1.sdf"]);
  system(["obrotate 'CCOC(=O)CCC' tmp1.sdf 2 3 4 5 " ang{2} " > tmp2.sdf"]);
  # system(["obrotate 'CCOC(=O)CCC' tmp.sdf 3 4 5 7 " ang{3} " > tmp.sdf"]); #mittlere
  ↳ verbleibt in trans
  system(["obrotate 'CCOC(=O)CCC' tmp2.sdf 4 5 7 8 " ang{4} " > tmp3.sdf"]);
  system(["obrotate 'CCOC(=O)CCC' tmp3.sdf 5 7 8 9 " ang{5} " > " name_ind ".sdf"]);
  system(["obabel -isdf " name_ind ".sdf -oxyz > " name_ind ".xyz"]);
endfor
#### Aufräumen am Ende
delete ("*.sdf")

#### Sanity check:
#### Es wird getestet, ob es Abstände kleiner als 0.6 Ångström gibt, also ob im Molekül
↳ Kollisionen auftreten. Wenn ja, wird die .xyz gelöscht.

#### Zur einfachen Berechnung von Abständen wird das geometry-Paket geladen
pkg load geometry;
#### alle Koordinatendateien werden eingelesen, die Kommentare in den ersten zwei Zeilen
↳ werden übersprungen. a enthält die Elemente (C,H,O...; wird nicht benötigt), b,c,d
↳ jeweils die x,y,z-Koordinaten.
filelist = glob("*.xyz");
for i = 1:length(filelist)
  [a, b, c, d] = textread(filelist{i}, "%s %f %f %f", "headerlines", 2);
  #### Die Abstände zwischen allen Atomen werden bestimmt und als Abstandsmatrix
  ↳ gespeichert; da die Matrix auf der Diagonalen aus Nullen besteht, wird eine
  ↳ Einheitsmatrix aufaddiert, um die Überprüfung nicht zu stören.
  dist_mat = distancePoints([b,c,d],[b,c,d])+eye(length(b));

```

9. ANHANG

```
### Da "any" die Matrix Spaltenweise überprüft, kommt beim ersten Aufruf noch ein Vektor
↳ als Resultat. Der zweite Aufruf schrumpft dies zu einer einzigen 0 zusammen, wenn
↳ alles in Ordnung ist. Wenn die Bedingung erfüllt wird, wird die xyz-Datei gelöscht.
if (any(any(dist_mat < 0.6)))
  unlink filelist{i};
endif
endfor
```

9.4.2 raman_intense

```
#!/bin/bash

#####
↳ #####
# Dieses Skript transformiert berechnete Ramanaktivitäten in Ramanstreuquerschnitte,
↳ #
# die mit am Curry-Jet mit dem 1-m-MC und Pylon CCD aufgenommenen Ramanspektren
↳ #
# vergleichbar sind. Dafür wird eine Laserwellenlänge von 532,27nm, eine mittlere
↳ Temperatur #
# von 100K und die Curry-spezifische polarisationsabhängige Detektionsempfindlichkeit
↳ #
# verwendet.
↳ #
# Es erkennt selbständig, ob Output von Turbomole, Orca oder Gaussian vorliegt.
↳ #
# Der Aufruf erfolgt ohne Optionen auf dem Cluster im Projektordner mit der Output-Datei.
↳ #
# Es dürfen nicht mehrere .out-Dateien im selben Ordner vorliegen! Es wird auch nicht
↳ #
# getestet, ob die Raman-Rechnung erfolgreich war.
↳ #
#
↳ #
# Als Output erhält man die Datei Raman_spec.dat mit drei Spalten: Wellenzahl, Intensität
↳ #
# bei 90° Laserpolarisation, Intensität bei 0° Laserpolarisation in Meter-2. Für
↳ #
# eine "normale" Curry-Messung ohne lamda/2-Plättchen ist daher die zweite Spalte direkt
↳ mit #
# dem Experiment vergleichbar. Wurde das lamda/2-Plättchen verwendet, nimmt man je nach
↳ #
# Einstellung die 2. oder 3. Zeile. Benötigt man das Depolarisationsverhältnis, so teilt
↳ man #
# die 2. durch die 3. Spalte.
↳ #
#
↳ #
# Zuletzt bearbeitet von Maxim Gawrilow, 16.03.2021
↳ #
#####
↳ #####

# Versionsgeschichte
# 13.03.2019: Erste Version
# 03.04.2019: Für Konsistenz mit altem Verfahren wird der parallele Teil durch die Curry-
# Funktion geteilt, anstelle der Multiplikation des orthogonalen wie in der ersten
↳ Version
# 24.05.2019: Im Orca-Teil fehlte beim Octave-Aufruf die Fehlerunterdrückung
```

```

# 10.07.2019: Tippfehler im Teil für Messungen bei  $\lambda/2=0^\circ$  behoben
# 06.08.2019: Weiteren Tippfehler im Gaussian/ORCA-Teil behoben
# 24.10.2019: Eine Neon-Linie war falsch zugeordnet, refit
# 05.02.2020: In der Kalibrierkurve waren noch einige Neon-Linien falsch zugeordnet.
↳ Außerdem wurde
# der Stützpunkt von 0 auf 2000cm-1 verschoben, was die Mitte des Definitionsbereichs
↳ (0:4000)
# ist. Kurve wurde daher neu gefittet.
# 22.04.2020: Im Orca-Teil fehlte die Klammer um den Temperaturterm, weshalb damit
↳ fälschlicher-
# weise multipliziert wurde. Absolute Streuquerschnitte waren daher falsch. Für relative
# Streuquerschnitte >300cm-1 ist das irrelevant, alle darunter wurden deutlich zu schwach
# ausgegeben.
# 10.06.2020: Neuschreiben des Skripts, Octave durch Python ersetzt und Struktur verändert
# Extraktion der Zahlen erfolgt mit bash, Berechnung mit Python
# 19.06.2020: Testversion mit über Raumwinkel integrierter Intensität
# 15.07.2020: Anpassen des Skripts für GWDG-Cluster, wo python3 erst noch geladen werden
↳ muss
# 11.03.2021: Python-Version aktualisiert für GWDG-Cluster
# 16.03.2021: Änderung des Temperaturfaktors, jetzt Mittelwert von 20K und 180K verwendet.
# 17.08.2021: Raumwinkel-Korrektur übernommen, Teststatus aufgehoben

# Die Erkennungsreihenfolge ist Turbomole -> Orca -> Gaussian. Bei Turbomole muss die
↳ Datei
# control vorhanden sein, für Orca/Gaussian wird die Datei, die mit .out endet, auf einen
# charakteristischen String durchsucht.

# Turbomole gibt als Output die Wellenzahlen, alpha und gamma aus (Ableitungen der
↳ isotropen
# und anisotropen Polarisierbarkeit in au, d.h.  $\text{bohr}^2/\sqrt{\text{Elektronenmasse}}$  aus, die in
↳ der Datei
# control stehen.

# ORCA und Gaussian haben einen anderen Output, sie geben die Aktivität in Angstrom4/u
↳ (atomare
# Masseneinheit) und das Depolarisationsverhältnis aus, die jedoch leicht in  $\alpha^2$  und
↳  $\gamma^2$ 
# umgerechnet werden können. Aus diesem Grund wird die Variable FORMAT angelegt,
# aus der Python später auslesen kann, wie die Zahlen zu verarbeiten sind.

#####
# TURBOMOLE #
#####

# Wenn es eine Datei (-f file) "control" gibt, handelt es sich um TURBOMOLE.

if [ -f control ]; then
  echo "TURBOMOLE recognized"
  export FORMAT="TURBOMOLE"

# Das Auslesen der relevanten Zahlen erfolgt mittels bash-Piping, d.h., der Output eines
# Programms wird mittels | als Input des nachfolgenden Programms weiterverwendet. Zum
↳ Schluss
# wird der Output in eine Datei mittels > geschrieben (stillschweigend überschrieben).

# awk gibt alle Zeilen zwischen "raman spectrum" und "the polarizability anisotropy..."
↳ aus
# der Datei control aus. tail schneidet dann die ersten 13 Zeilen weg, damit in der ersten
# Zeile direkt die erste sinnvolle Schwingung steht. tr (translate) -s (squeeze repeats)
↳ fasst
# mehrfachen Zeichen (hier Leerzeichen) zu jeweils einem einzigen zusammen. cut verwendet
↳ die

```

9. ANHANG

```
# Leerzeichen als Feldtrenner zwischen den Spalten und gibt die 4., 6. und 7. Spalte aus,
↳ die
# die Wellenzahl, die Ableitung der isotropen und anisotropen Polarisierbarkeit enthalten.
# Dies wird in die Datei raman.tmp geschrieben.

awk '/raman spectrum/{f=1} /the polarizability anisotropy is commonly referred/{f=0} f'
↳ control | tail -n+13 | tr -s ' ' | cut -d" " -f4,6,7 > raman.tmp

#####
# ORCA #
#####

elif grep -q ORCA /*.out; then
  echo "ORCA recognized"
  export FORMAT="ORCA"

# Für den Fall, dass die Datei mit Windows in Berührung gekommen ist, werden die
↳ Zeilenenden auf
# Unix konvertiert und alle Rückmeldungen unterdrückt.

dos2unix *.out >/dev/null 2>/dev/null

# In Orca sind die Zahlen schön als Tabelle angeordnet. awk gibt alle Zeilen aus, die sich
# zwischen "RAMAN SPECTRUM" und "The first frequency considered" befinden. tail schneidet
↳ die
# ersten 6 Zeilen ab, head die letzte Zeile, tr -s fasst alle mehrfachen Leerzeichen
↳ zusammen,
# sed (stream editor) ersetzt jeden String, der besteht aus: Leerzeichen, eine beliebige
↳ Ziffer ([0-9])
# beliebig häufig (*), gefolgt von Doppelpunkt und Leerzeichen; durch nichts. Das Resultat
# wird in raman.tmp geschrieben.
awk '/RAMAN SPECTRUM/{f=1} /The first frequency considered/{f=0} f' *.out | tail -n+6 |
↳ head -n-1 | tr -s ' ' | sed "s/[0-9]*: //" > raman.tmp

#####
# Gaussian #
#####

elif grep -q "Gaussian, Inc." /*.out; then
  echo "Gaussian recognized"
  export FORMAT="Gaussian"
  dos2unix *.out >/dev/null 2>/dev/null

# Gaussian-Output ist für unsere Zwecke unpassender formatiert und benötigt mehr Arbeit.
# Es wird die Funktion "process substitution" von bash verwendet: Alles, was in <(...)
↳ steht,
# wird separat voneinander aufgerufen und der Output wird dann an diese Stelle des Befehls
# eingefügt. grep gibt zunächst alle Zeilen aus der out-Datei aus, die mit dem String
# "[Leerzeichen]Frequencies" anfangen (markiert durch ^). sed ersetzt den String, der
↳ besteht
# aus: beliebiges Zeichen (.) beliebig oft (*), gefolgt von zwei Bindestrichen (--) und
# beliebig vielen Leerzeichen; durch nichts. tr -s fasst alle mehrfachen Leerzeichen zu
↳ einem
# zusammen, dann ersetzt tr alle Leerzeichen durch einen Zeilenumbruch. Genauso werden
↳ Zeilen
# behandelt, die mit " Raman Activ" bzw. " Depolar (P)" anfangen.
# Jeder der drei Aufrufe liefert als Output die relevanten Zahlen in Form einer Spalte.
# paste nimmt diese drei Spalten und setzt sie zeilenweise hintereinander.
# Der Output wird als raman.tmp gespeichert.
```

```

paste <(grep "^ Frequencies" *.out | sed "s/.*-- */" | tr -s ' ' | tr ' ' '\n') <(grep
↪  "^ Raman Activ" *.out | sed "s/.*-- */" | tr -s ' ' | tr ' ' '\n') <(grep "^
↪  Depolar (P)" *.out | sed "s/.*-- */" | tr -s ' ' | tr ' ' '\n') > raman.tmp;

#####
# Sonst #
#####

# Wurde keins der drei Programme erkannt, ist etwas falsch gelaufen, und es wird
↪  abgebrochen.
else
  echo "No Output recognized, aborting..."
  exit 1
fi

# Gibt es python3?

if ! command -v python3 &> /dev/null
then
  module load python
fi

# Ab hier bis zum wiederholten String PYTHON-CODE steht Python-Syntax

python3 - << PYTHON-CODE
import os
import sys
import numpy as np
from numpy import (exp, sqrt, pi, array)

# Zahlenwerte von Naturkonstanten in SI
h = 6.62607015e-34; c = 2.99792458e8; a0 = 5.29177210903e-11 ; me = 9.1093837015e-31 ;
↪  kB = 1.380649e-23; u = 1.66053906660e-27;
# Laserwellenlänge
laser = 532.27e-9;

# Einlesen der Datei als array
Input = np.loadtxt('raman.tmp')
ny = Input[:,0]

# Einheitenkonvertierung in Abhängigkeit davon, welches Programm genutzt wurde.
# Die Variable FORMAT wurde zuvor von bash definiert und wird hier aufgerufen

if os.environ['FORMAT'] == 'TURBOMOLE':
  alpha_sq = a0**4/me*Input[:,1]**2
  gamma_sq = a0**4/me*Input[:,2]**2
elif os.environ['FORMAT'] in ['ORCA', 'Gaussian']:
  alpha_sq = 1e-40/u*(Input[:,1]/45)*(1-7*Input[:,2]/(3*Input[:,2]+3))
  gamma_sq = 1e-40/u*Input[:,1]*Input[:,2]/(3*Input[:,2]+3)

# Definition der Curry-Polarisationskurve (in Wellenzahlen)
def curry_func(ny):
  return (
    1.7654
    +2.6970e-10*(ny-2000)**3
    +0.4316e-13*(ny-2000)**4
    -1.1285e-16*(ny-2000)**5
    -0.1278e-19*(ny-2000)**6
    +0.1926e-22*(ny-2000)**7
    +0.1029e-26*(ny-2000)**8
    -1.1527e-30*(ny-2000)**9
  )

```

9. ANHANG

```
    )

# Präfaktor als Abkürzung
fact = 2*pi**2*h/(45*c*laser)

# Temperatur-Faktor
def exp_func(ny,T):
    return (
        1/(1-exp(-h*c*ny*100/(kB*T)))
    )

# Intensität wird multipliziert mit Mittelwert aus 20 und 180 K
def T_func(ny):
    return (
        (exp_func(ny,20) + exp_func(ny,180))/2
    )

# Jetzt kann alles zusammengerechnet werden. Zunächst für die Messung bei 90°
↳ Laserpolarisation.

raman_cross_ortho = fact*(1/laser-100*ny)**3 / (100*ny)*T_func(ny) *(45*alpha_sq +
↳ 4.113304*gamma_sq + (0.042325*alpha_sq + 3.114244*gamma_sq)/curry_func(ny))

# Für lamda/2-Platte = 0°

raman_cross_para = fact*(1/laser-100*ny)**3 / (100*ny)*T_func(ny) *(1.699557*alpha_sq +
↳ 3.151072*gamma_sq + (1.617074*alpha_sq + 3.149239*gamma_sq)/curry_func(ny))

# Ergebnisse speichern

np.savetxt('Raman_spec.dat', np.vstack((ny,raman_cross_ortho,raman_cross_para)).T,
↳ delimiter='\t')

PYTHON-CODE

# Jetzt wieder in Bash: Die Zwischendatei wird aufgeräumt
rm raman.tmp

# Have a nice day!
```

9.4.3 raman_calibrate

```
function Raman_Calibrate_New (Neon_filename,Spec_filename="")

%Wenn nur eine Datei angegeben wurde, wird die Wellenlänge bestimmt und ausgegeben, es
↳ werden aber keine Dateien geschrieben.
test_run=0;
if (isempty(Spec_filename))
    printf ("Octave: No spectrum loaded, running calibration test.\n")
    test_run=1;
end

% Um zu bestimmen, an welchem Pixel ein Signal ist, wird die Funktion findpeaks aus dem
↳ Paket signal verwendet.
pkg load signal;

% Das Vollspektrum von Neon mit aufaddierten Pixeln (1.Spalte) und zugeordneten
% Wellenlängen (2. Spalte)
% liegt in der Datei Ne_full.dat, die sich im selben Ordner wie die Funktionen befindet.
% Octave warnt dabei, dass die Datei sich nicht im aktuellen Arbeitsverzeichnis,
```



```

% sondern im allgemeinen Suchpfad befindet: diese sinnlose Warnung wird ausgeschaltet.

warning("off", "Octave:data-file-in-path");
Ne_full = load("Ne_full.dat");

% Alle Linie-zu-Linie-Abstände werden berechnet und als Abstandsmatrix gespeichert
Ne_dist_mat = -(Ne_full(:,1)-Ne_full(:,1)');

% Jetzt wird die Neon-Datei eingelesen, deren Position bestimmt werden soll.
Ne_input = load (Neon_filename);

%Das Konzept des Peakfindings: Nur Signale, die um einen bestimmten Faktor aus dem
↳ Rauschen rausragen, werden verwendet.
%Das Rauschen ist definiert als der Median des Absolutwerts der Peak-zu-Peak-Schwankung
↳ (Ein Mittelwert wäre durch die
%Neosignale ("Ausreißer") überhöht). Empirisch hat sich ein Faktor von 10 als günstig
↳ ergeben.
%Das Spektrum wird außerdem so präpariert, dass es um die Baselinehöhe (Median der
↳ Intensität) nach unten verschoben
%wird und alle negativen Intensitäten gleich 0 gesetzt werden. Letzteres ist notwendig,
↳ damit die Funktion findpeaks
%nur nach Maxima und nicht auch nach Minima sucht.
med = median(Ne_input(:,2));
Ne_spec = [Ne_input(:,1), Ne_input(:,2)-med];
Ne_spec(Ne_spec(:,2)<0,2) = 0;
peak_height = 10*median(abs(diff(Ne_input(:,2)))));

%Die Position der Neonlinien wird nun bestimmt.
[int,pos_max]=findpeaks(Ne_spec(:,2),"MinPeakHeight",peak_height,"MinPeakWidth",0,"MinPe
↳ akDistance",10);
%printf("Found %u peaks in Ne spectrum\n",length(pos_max))
%Mindestens 3 Signale sind zum (linearen) Kalibrieren erforderlich. Sollte es nicht genug
↳ geben, wird abgebrochen. Wahrscheinlich stimmt dann mit dem Spektrum irgendwas nicht.
if (length(pos_max)<3)
    error("Less than 3 neon lines found, aborting.")
endif
%Die Peaks werden nach absteigender Intensität sortiert
Ne_peaks=sortrows([pos_max,int],-2);
%Die Abstände zur intensivsten Linie (das erste Element in Ne_peaks) als Zeilenvektor
Ne_peaks_dist=- (Ne_peaks(1,1)-Ne_peaks(:,1)');

%Grundidee: Es liegt die vollständige Abstandsmatrix vor. Zunächst werden die Abstände
↳ der drei intensivsten Linien zur groben Positionsbestimmung verwendet. In der
↳ Abstandsmatrix wird die Zeile gesucht, in der beide gefundenen Abstände vorhanden
↳ sind.

%Die Zeile mit korrekten Abständen:
%Zwei Bedingungen müssen erfüllt sein: Der Abstand der zweitintensivsten zur intensivsten
↳ Linie darf nicht um mehr als 5 vom passendsten Referenzabstand abweichen, und genauso
↳ der Abstand der drittintensivsten zur intensivsten Linie.
%Dazu wird der Absolutwert der Differenz der Abstände verwendet (d.h. die Richtung des
↳ Abstandes spielt eine Rolle!). Die Funktion min angewandt auf eine Matrix würde
↳ spaltenweise den kleinsten Wert ausgeben; durch die Option "[,],2" wird hingegen
↳ zeilenweise der Minimalwert bestimmt.

correct_rows=find(min(abs(Ne_peaks_dist(2)-Ne_dist_mat),[],2) <= 5 &
↳ min(abs(Ne_peaks_dist(3)-Ne_dist_mat),[],2) <= 5);

% Fallunterscheidung: Wurde keine passende Zeile gefunden, wird hier abgebrochen, da
↳ irgendwas schiefgelaufen ist.
% Wurde exakt eine Reihe gefunden, ist alles super, und die Zeile kann weiterverwendet
↳ werden.

```

9. ANHANG

```
% Wurden mehr gefunden, müssen weitere Linien hinzugenommen werden, bis das Ergebnis
↪ eindeutig ist. Dafür wird für jeden Eintrag in correct_rows geschaut, ob die Abstände
↪ der nächstintensiven Linie auch noch passen. Wenn nicht, wird die entsprechende Zeile
↪ gelöscht. Es werden so lange weitere Linien hinzugenommen, bis nur noch eine korrekte
↪ Zeile übrig geblieben ist.
switch length(correct_rows)
  case 0
    error("Bad line distances, aborting")
  case 1
    final_row=correct_rows;
  otherwise
    j=0;
    while (length(correct_rows)>1)
      j++;
      for row = correct_rows'
        if (min(abs(Ne_peaks_dist(3+j)-Ne_dist_mat(row,:)),[],2) > 5)
          correct_rows(correct_rows==row)=[];
        endif
      endfor
    endwhile
    final_row=correct_rows;
endswitch

% Zur Sicherheit wird nochmal überprüft, ob wirklich exakt eine Zeile gefunden wurde.
if (length(final_row) != 1)
  error("No position found, aborting")
endif

% Für jedes gefunde Maximum wird innerhalb der korrekten Zeile geschaut, in welcher
↪ Spalte der passendste Abstand zum intensivsten Signal steht. Diese Spaltennummer wird
↪ als idx (Index) gespeichert und entspricht in Ne_full der Zeile, die die passende
↪ Wellenlänge enthält.
difference=zeros(length(Ne_peaks),1);
idx=zeros(length(Ne_peaks),1);
for i=1:length(Ne_peaks_dist)
  [difference(i),idx(i)]=min(abs(Ne_peaks_dist(i)-Ne_dist_mat(final_row,:)));
endfor

% Die Signale, für die kein sinnvoller Abstand (d.h. Abweichung größer als 5) gefunden
↪ werden konnte, sind offensichtlich Rauschen oder Störsignale, die gelöscht werden.
Ne_lines_correct=[Ne_peaks(:,1),idx,difference];
Ne_lines_correct(Ne_lines_correct(:,3)>5,:)=[];

% Ne_lines enthält die Pixel der Signalmaxima und die zugehörigen Wellenlängen.
Ne_lines=sortrows([Ne_lines_correct(:,1),Ne_full(Ne_lines_correct(:,2),2)],1);

% Bandenschwerpunkte (Centroiden) anstatt der Peakmaxima werden zur Kalibrierung
↪ verwendet: Summe (Pixel*Intensität) / Summe(Intensität) im Bereich Peakmaximum ±5
↪ Pixel. Tests haben eine Konvergenz ab einer Breite von 4-5 ergeben.
pos=Ne_lines(:,1);
width_c = 5;
i_min = 1;
i_max = length(pos);
% Liegt der erste Peak zu nah am unteren Rand des Messbereichs, so würde Peakmaximum-5
↪ null oder gar negativ und damit "out of bound" werden. Das wird hier abgefangen und
↪ der Centroid wird daher stattdessen von 1 bis Peakmaximum+5 berechnet. Danach wird
↪ der Laufindex der nachfolgenden Iteration um eins erhöht, damit dieser Peak
↪ übersprungen wird.
if ((pos(i_min)-width_c) < 1)
  pos(i_min) = sum(Ne_spec(1:pos(i_min)+width_c,1).*Ne_spec(1:pos(i_min)+width_c,2))/sum(
  ↪ (Ne_spec(1:pos(i_min)+width_c,2)));
```

```

    i_min+=1;
end

% Das gleiche analog für den Fall, dass der letzte Peak zu nah am oberen Rand liegt.
if ((pos(i_max)+width_c) > length(Ne_spec))
    pos(i_max) = sum(Ne_spec(pos(i_max)-width_c:end,1).*Ne_spec(pos(i_max)-width_c:end,2))
    ↪ /sum(Ne_spec(pos(i_max)-width_c:end,2));
    i_max-=1;
end

% Jetzt können die übrigen Maxima normal bearbeitet werden.
for i = i_min:i_max
    pos(i) = sum(Ne_spec(pos(i)-width_c:pos(i)+width_c,1).*Ne_spec(pos(i)-width_c:pos(i)+w
    ↪ idth_c,2))/sum(Ne_spec(pos(i)-width_c:pos(i)+width_c,2));
end

Ne_kalib = [pos, Ne_lines(:,2)];

printf("Using %u signals for calibration\n",length(pos))

%% Wenn nur drei Linien vorhanden sind, wird linear gefittet, ansonsten quadratisch. Man
↪ erhält ein Polynom a+b*x bzw. a+b*x+c*x^2. Dies wird als Funktion P(x) gespeichert.
↪ Ein linearer Fit würde besonders im niederfrequenten Bereich zu Verzerrungen führen.
linear=1;
if length(Ne_kalib(:,1)) > 3;
    linear=0;
endif

% höhere numerische Genauigkeit für Fit
format long

if linear;
    Pkoeff=polyfit(Ne_kalib(:,1),Ne_kalib(:,2),1);
    P = @(x) Pkoeff(2) + Pkoeff(1).*x;
else
    Pkoeff=polyfit(Ne_kalib(:,1),Ne_kalib(:,2),2);
    P = @(x) Pkoeff(3) + Pkoeff(2)*x + Pkoeff(1)*x.^2;
endif

printf ('Calculated wavelength at pixel 670: %.1f nm\n',P(670))

if test_run
    printf ('Difference between max und min pixel: %.1f nm\n',
    ↪ P(Ne_input(end,1))-P(Ne_input(1,1)))
endif

%% Korrektur der Intensität wegen der nichtlinearen Transformation Pixel --> Wellenzahl.
↪ Nach der Korrektur sind Peakhöhen und Integrale korrekt miteinander vergleichbar.
%% wurde linear kalibriert, sind innerhalb eines Spektrums natürlich alle Pixel gleich
↪ breit, jedoch ist die Korrektur dennoch nötig, um mehrere Spektralbereiche
↪ miteinander vergleichen zu können.

% spektrale Breiten eines Pixels in nm, jeweils als halber Abstand zu den Nachbarpixeln
↪ berechnet
wlp = @(x) (P(x+1) - P(x))/2;
wlm = @(x) (P(x) - P(x-1))/2;

% spektrale Gesamtbreite eines Pixels in cm^-1 (unabhängig von Laserwellenlänge, diese
↪ kürzt sich weg)
wnu = @(x) 1e7*(1./(P(x)-wlm(x)) - 1./(P(x)+wlp(x)));

```

9. ANHANG

```
% absoluter Korrekturfaktor ist Kehrwert der Breite
corr = @(x) 1./wnu(x);

### Korrekturfaktor wird in Datei geschrieben
### Monochromatoreinstellung wird mittels regex aus Ne-Dateinamen ausgelesen (Buchstabe
↳ M, dann 3 Ziffern, dann eventuell Komma, dann eventuell eine Ziffer)
##[-, ~, ~, date] = regexp(Neon_filename, '\d{6,8}_[a-z]_');
##[-, ~, ~, monochromator] = regexp(Neon_filename, 'M\d{3},?\d?');
##corfilename = [date{:}, "cor_", monochromator{:}];
##fid = fopen(corfilename, 'wt');
##fprintf(fid, '# Pixel Factor \n');
##fclose(fid);
##dlmwrite(corfilename, [Ne_input(:,1), corr(Ne_input(:,1))], "\t", '-append');

% Korrektur auf Intensität angewandt

CCD = load("Dunkelstrom.dat")(:,2);

%% Die Laserwellenlänge steht in einer separaten Datei im Format "Datum" "Tab"
↳ "Wellenlänge"; der letzte (neueste) Eintrag wird verwendet.
laser=load("000_Laserwellenlänge_Logbuch.txt");
laser=laser(end,2);
%% Für jedes zugehörige Messspektrum wird eine separate Iteration durchgeführt, bei der
↳ die x-Werte von Pixel auf Wellenzahl umgerechnet und in einer neuen Datei mit der
↳ Endung _calib gespeichert werden. Außerdem wird die Intensität um die Basislinie
↳ korrigiert und durch die Pixelbreite geteilt.

if (test_run==0)
    Spektrum_Datei=strsplit(Spec_filename);
    for ii=1:length(Spektrum_Datei)
        spektrum{ii}=load(Spektrum_Datei{ii});
        # Korrekturfaktor als letzte Spalte, falls man manuell korrigieren will
        spektrum_calib{ii}=[1e7.*(1/laser-1./P(spektrum{ii}(:,1))), spektrum{ii}(:,2:end),
↳ corr(spektrum{ii}(:,1))];
        dlmwrite (strrep(strrep(strrep(Spektrum_Datei{ii}, "_dsp", ""), "_avg", ""), ".dat", "_cal
↳ .dat"), spektrum_calib{ii},
↳ "\t");
        # Automatische Korrektur, erstmal nur wenn eine einzelne Intensitätsspalte
        if size(spektrum{ii},2) == 2
            spektrum{ii}(:,2) -= CCD;
            min_tmp = min(spektrum{ii}(:,2));
            noise = 2.5*median(abs(diff(spektrum{ii}(:,2))));
            spektrum{ii}(:,2) -= (min_tmp+noise);
            spektrum{ii}(:,2) .*= corr(spektrum{ii}(:,1));
            spektrum_cor{ii}=[1e7.*(1/laser-1./P(spektrum{ii}(:,1))), spektrum{ii}(:,2) ];
            dlmwrite (strrep(strrep(strrep(Spektrum_Datei{ii}, "_dsp", ""), "_avg", ""), ".dat", "_c
↳ or.dat"), spektrum_cor{ii},
↳ "\t");
        else
            printf("Intensity correction not yet implemented for unstacked spectra.\n")
        endif
    end
end
endfunction
```

9.4.4 rotvib

```

function rotvib_int(varargin)

% Es wird min. Octave Version 4 benötigt
if compare_versions (version, "4.0.0", "<")
    error("Octave Version 4 or newer required. Aborting.\n");
end

% Rotationssimulation mit korrigierten alpha-/gamma-Beiträgen aus Raumwinkelintegration;
↳ mit verbesserter Kontrolle der Inputs

p = inputParser();
p.FunctionName = "rotvib_parser";
% Test der Inputfiles: Sind sie in der richtigen Reihenfolge gegeben (anhand des
↳ Dateinamens geprüft) und sind das überhaupt Dateien (isfile)
val_wn = @(x) strfind(x, "wavenumber") && isfile(x);
p.addRequired("Wavenumbers_filename", val_wn);
val_vibmodes = @(x) strfind(x, "vibmode") && isfile(x);
p.addRequired("Vibmodes_filename", val_vibmodes);
val_masses = @(x) strfind(x, "masses") && isfile(x);
p.addRequired("Reduced_masses_filename", val_masses);
val_dxyz = @(x) strfind(x, "dxyz") && isfile(x);
p.addRequired("dxyz_filename", val_dxyz);
val_rotconst = @(x) strfind(x, "rot") && isfile(x);
p.addRequired("Rotconst_filename", val_rotconst);

% Rotationstemperatur und Gaußbreite zur Glättung/Verbreiterung als Parameter, können in
↳ beliebiger Reihenfolge nach den Dateinamen angegeben werden
p.addParameter("Trot", 30, @isnumeric);
p.addParameter("sig", 1.0, @isnumeric);

% Sollen Rotationslinien ohne Glättung ausgegeben werden?
% Sollen die Komponenten des Tensors ohne Rovibsimulation ausgegeben werden?
% Sollen die Linien nicht gerundet (und zusammengefasst) werden? Standard ist runden,
↳ damit die Gaußverbreiterung schneller geht (per default sind switches immer false,
↳ daher die doppelte Verneinung)
p.addSwitch("print_lines");
p.addSwitch("print_tensor");
p.addSwitch("dont_round");

% alle Inputs checken
p.parse(varargin{:});
% einzelne Elemente können nun z.B. mit p.Results.Wavenumbers_filename aufgerufen werden

% Zeitmessung, am Ende des Skripts steht das dazugehörige 'toc'
tic;

% Nervige Warnung ausschalten
warning("off", "Octave:divide-by-zero");
warning("off", "Octave:broadcast");

% Naturkonstanten und konstante Vorfaktoren in SI
h = 6.62607015e-34; c = 2.99792458e8; a0 = 5.29177210903e-11; me = 9.1093837015e-31; kb
↳ = 1.380649e-23; mu = 1.66053906660e-27;
amu2au=mu/me;
laser = 532.27e-9;
# Vibrationstemperatur als Mittelwert von 20 und 180K
fact = 2*pi^2*h*a0^4/(45*c*me*laser);
exp_fact = h*c/(kb);

```

9. ANHANG

```
% Einlesen der reduzierten Massen, die zur Rückrechnung der massengewichteten Normalmoden
↳ benötigt werden
reduced_masses_input=load(p.Results.Reduced_masses_filename);

% Reduzierte Massen sind ein Zeilenvektor
reduced_masses=sqrt(reduced_masses_input*amu2au);

% Einlesen der Normalmoden, die Spalten sind x1 y1 z1 x2 y2..., die Zeilen sind die
↳ jeweiligen Normalmoden vib1 vib2...
vibmodes_input=load(p.Results.Vibmodes_filename);

% Zu jeder Schwingung gibt es eine eigene red. Masse, daher werden alle Elemente einer
↳ Zeile durch den selben Wert dividiert
vibmod=(vibmodes_input./reduced_masses');

% Die Komponenten der kartesischen Ableitung der Polarisierbarkeit werden eingelesen.
↳ Diese enthält 6 Zeilen in der Reihenfolge xx, yy, zz, xy, xz, yz. In den Spalten
↳ stehen x1 y1 z1 x2 y2 z2...
dxyz = load(p.Results.dxyz_filename);

% Die Ableitungen werden mit den Normalmoden multipliziert. In dxyz stehen die
↳ Kernkoordinaten in einer Zeile, weshalb sie in vibmod in einer Spalte stehen müssen -
↳ daher die Invertierung von vibmod. Das Ergebnis wird wiederum invertiert, sodass in
↳ jeder Zeile die Komponenten einer Schwingung stehen. Außerdem werden die ersten 6
↳ Zeilen übersprungen, da diese Rot + Trans sind.
Poltensors=((dxyz*vibmod')')(7:end,:);

% Schwingungswellenzahlen und Komponenten der Übergangspolarisierbarkeit werden
↳ zusammengeführt.
Vibrations = [load(p.Results.Wavenumbers_filename), Poltensors];

% wenn Poltensoren ausgegeben werden soll, wird er in eine Datei geschrieben und die
↳ Funktion hier beendet

if p.Results.print_tensor
    dlmwrite("poltensors.out", Vibrations, "\t");
    return
end

% Rotationskonstanten werden eingelesen und aufsteigend sortiert (für den Fall, dass sie
↳ im Input falsch sortiert sind - da gab's bei Turbomole wohl in der Vergangenheit mal
↳ Probleme mit)
% Rays Kappa liegt zwischen -1 und +1 und gibt die Natur des Kreisels an: -1 = prolate
↳ (gestreckt), +1 = oblate (abgeplattet). prolate hat eine große Rotkonstante (A) und
↳ zwei identische kleine (B). Da hier als Näherung für asymmetrische Kreisel, wird B
↳ als Durchschnitt aus zwei kleineren berechnet. Umgekehrt für oblate.

Rotconst = sort(load(p.Results.Rotconst_filename));
A_inp = Rotconst(3);
B_inp = Rotconst(2);
C_inp = Rotconst(1);
Rays_kappa = (2*B_inp-A_inp-C_inp)/(A_inp-C_inp);
oblate=prolate=0;
if Rays_kappa<0
    % prolate, d.h. B=C
    prolate=1;
    A = A_inp;
    B = (B_inp+C_inp)/2;
else
    % oblate, d.h. A=B. Für die Formeln muss A durch C ersetzt werden (wie im Long)
    oblate=1;
```

```

A = C_inp;
B = (A_inp+B_inp)/2;
endif

% Haufen an "anonymen Funktionen": name = @(Variable(n)) Ausdruck
% Aufruf einfach als name(Wert)
% Dabei überall elementweise Operationen, damit kein Murks rauskommt, wenn Vektor
↪ eingesetzt

% Beitrag der Schwingungszustandssumme, ohne alpha und gamma und auch ohne
↪ ny_scattered^3. Da aus Vibrationstheorie, bleibt als ny die Fundamentalschwingung in
↪ cm-1; Faktor 100 wegen Umrechnung in m^-1.

raman_vib_cross = @(ny) fact./(100*ny) .*0.5 .* (1./(1-exp(-exp_fact.*100*ny/180)) +
↪ 1./(1-exp(-exp_fact.*100*ny/20)));

% Zusammenrechnen mit Streuwellenzahl^3
raman_cross = @(ny_rotvib,ny_vib) (1/laser-100*ny_rotvib).^3.*raman_vib_cross(ny_vib);

% Bei Bedarf können aus den Komponenten des Pol-Tensors die Invarianten alpha^2 und
↪ gamma^2 wieder berechnet werden:

alpha_sq = @(xx,yy,zz) 1/9*(xx+yy+zz).^2;
gamma_sq = @(xx,yy,zz,xy,xz,yz) 1/2*((xx-yy).^2 + (xx-zz).^2 + (yy-zz).^2) + 3*(xy.^2 +
↪ xz.^2 + yz.^2);

% Die einzelnen Summanden in gamma^2 tragen zu unterschiedlichen dK-Übergängen bei: xz
↪ und yz zu dK=1, Terme mit zz zu dK=0, xy zu dK=2. xx^2, yy^2 und xxy sind nicht
↪ sauber separiert und tragen sowohl zu dK=0 und dK=2 bei. Das Verhältnis der Beiträge
↪ zu dK0 und dK=2 wird durch einen obskuren Faktor gebildet; R0 und R2 ergeben in Summe
↪ wieder 1. Negative Vorzeichen sind böse! Daher 1+ unterm Bruchstrich und die
↪ Betragsstriche.

R0 = @(xx,yy,zz) max(1./(1+abs((sqrt(3)*(xx-yy))./(2*zz-xx-yy))),0);
R2 = @(xx,yy,zz) 1-R0(xx,yy,zz);

gamma_sq_dK0 = @(xx,yy,zz) zz.*(zz-xx-yy) + R0(xx,yy,zz).*(xx.^2+yy.^2-xx.*yy);
gamma_sq_dK1 = @(xz,yz) 3*(xz.^2 + yz.^2);
gamma_sq_dK2 = @(xx,yy,zz,xy) R2(xx,yy,zz).*(xx.^2+yy.^2-xx.*yy) + 3*xy.^2;

%[Vibrations(:,1), R0(Vibrations(:,2),Vibrations(:,3),Vibrations(:,4))]

% Korrekturfunktion der CCD
% Da dies von der real gestreuten Frequenz abhängt, wird später die exakte roivibronische
↪ Wellenzahl eingesetzt.
% Neue Kalibrierfunktion, die auf 2000px gestützt ist
curry_func = @(x) ...
(1.7654 ...
+2.6970e-10*(x-2000).^3 ...
+0.4316e-13*(x-2000).^4 ...
-1.1285e-16*(x-2000).^5 ...
-0.1278e-19*(x-2000).^6 ...
+0.1926e-22*(x-2000).^7 ...
+0.1029e-26*(x-2000).^8 ...
-1.1527e-30*(x-2000).^9); ...

% Placzek-Teller-Faktoren für unterschiedliche Delta K. Beachte: Im 0- und P-Zweig ist
↪ J>=2! (es gilt J'+J''>=2)
% Zur Nomenklatur: p2 bedeutet Delta K = +2, p1 = +1, p0 = 0, m1 = -1, m2 = -2.

```

9. ANHANG

```

% Es sind Tests eingebaut, die verhindern, dass durch den Übergang ein illegaler Zustand
↪ erreicht wird (z.B. mit  $K > J$  oder  $K < 0$ ). Ebenso wird getestet, dass der Ausgangszustand
↪ erlaubt ist ( $J = K$ ). Die Placzek-Teller-Faktoren tun das nicht alle intrinsisch.
% Manchmal tauchen Ausdrücke mit der Form  $0^2/0$  auf, die (analytisch) gekürzt werden
↪ könnten und dann 0 ergäben. Da Octave stupide rechnet, taucht an diesen Stellen NaN
↪ als Ergebnis auf. Das wird durch den Ausdruck  $\max(\dots, 0)$  ersetzt durch 0.
Pla_Op2 = @(J,K)
↪ max((J>=K+4) .* (J-K-3) .* (J-K-2) .* (J-K-1) .* (J-K) ./ (4 .* J .* (J-1) .* (2 .* J-1) .* (2 .* J+1)), 0);
Pla_Op1 = @(J,K) max((J>=K+3) .* ((J-1) .^2 - (K+1) .^2) .* ((J-K-1) .* (J-K)) ./ (J .* (J-1) .* (2 .* J-1)
↪ .* (2 .* J+1)), 0);
Pla_Op0 = @(J,K)
↪ max((J>=K+2) .* 3 .* ((J-1) .^2 - K .^2) .* (J .^2 - K .^2) ./ (2 .* J .* (J-1) .* (2 .* J-1) .* (2 .* J+1)), 0);
Pla_Om1 = @(J,K) max((J>=K+1) .* (K>=1) .* ((J-1) .^2 - (K-1) .^2) .* ((J+K-1) .* (J+K)) ./ (J .* (J-1) .
↪ .* (2 .* J-1) .* (2 .* J+1)), 0);
Pla_Om2 = @(J,K) max((J>=K) .* (K>=2) .* (J+K-3) .* (J+K-2) .* (J+K-1) .* (J+K) ./ (4 .* J .* (J-1) .* (2 .
↪ .* J-1) .* (2 .* J+1)), 0);

Pla_Pp2 = @(J,K)
↪ max((J>=K+3) .* (J .^2 - (K+1) .^2) .* (J-K-2) .* (J-K) ./ (2 .* J .* (J-1) .* (J+1) .* (2 .* J+1)), 0);
Pla_Pp1 = @(J,K)
↪ max((J>=K+2) .* (J+2 .* K+1) .^2 .* (J-K-1) .* (J-K) ./ (2 .* J .* (J-1) .* (J+1) .* (2 .* J+1)), 0);
Pla_Pp0 = @(J,K) max((J>=K+1) .* 3 .* K .^2 .* (J .^2 - K .^2) ./ (J .* (J-1) .* (J+1) .* (2 .* J+1)), 0);
Pla_Pm1 = @(J,K)
↪ max((J>=K) .* (K>=1) .* (J-2 .* K+1) .^2 .* (J+K-1) .* (J+K) ./ (2 .* J .* (J-1) .* (J+1) .* (2 .* J+1)), 0);
Pla_Pm2 = @(J,K) max((J>=K) .* (K>=2) .* (J .^2 - (K-1) .^2) .* (J+K-2) .* (J+K) ./ (2 .* J .* (J-1) .* (J+1)
↪ .* (2 .* J+1)), 0);

Pla_Qp2 = @(J,K) max((J>=K+2) .* 3 .* (J .^2 - (K+1) .^2) .* ((J+1) .^2 - (K+1) .^2) ./ (2 .* J .* (J+1) .* (2
↪ .* J-1) .* (2 .* J+3)), 0);
Pla_Qp1 = @(J,K)
↪ max((J>=K+1) .* 3 .* (2 .* K+1) .^2 .* (J-K) .* (J+K+1) ./ (2 .* J .* (J+1) .* (2 .* J-1) .* (2 .* J+3)), 0);
Pla_Qp0 = @(J,K)
↪ max((J>=K) .* (J>=1) .* (J .* (J+1) - 3 .* K .^2) .^2 ./ (J .* (J+1) .* (2 .* J-1) .* (2 .* J+3)), 0);
Pla_Qm1 = @(J,K) max((J>=K) .* (K>=1) .* 3 .* (2 .* K-1) .^2 .* (J+K) .* (J-K+1) ./ (2 .* J .* (J+1) .* (2 .* J
↪ -1) .* (2 .* J+3)), 0);
Pla_Qm2 = @(J,K) max((J>=K) .* (K>=2) .* 3 .* (J .^2 - (K-1) .^2) .* ((J+1) .^2 - (K-1) .^2) ./ (2 .* J .* (J+
↪ 1) .* (2 .* J-1) .* (2 .* J+3)), 0);

Pla_Rp2 = @(J,K) max((J>=K+1) .* ((J+1) .^2 - (K+1) .^2) .* (J+K+1) .* (J+K+3) ./ (2 .* J .* (J+1) .* (J+2)
↪ .* (2 .* J+1)), 0);
Pla_Rp1 = @(J,K)
↪ max((J>=K) .* (J>=1) .* (J-2 .* K) .^2 .* (J+K+1) .* (J+K+2) ./ (2 .* J .* (J+1) .* (J+2) .* (2 .* J+1)), 0);
Pla_Rp0 = @(J,K)
↪ max((J>=K) .* (J>=1) .* 3 .* K .^2 .* ((J+1) .^2 - K .^2) ./ (J .* (J+1) .* (J+2) .* (2 .* J+1)), 0);
Pla_Rm1 = @(J,K)
↪ max((J>=K) .* (K>=1) .* (J+2 .* K) .^2 .* (J-K+1) .* (J-K+2) ./ (2 .* J .* (J+1) .* (J+2) .* (2 .* J+1)), 0);
Pla_Rm2 = @(J,K) max((J>=K) .* (K>=2) .* ((J+1) .^2 - (K-1) .^2) .* (J-K+1) .* (J-K+3) ./ (2 .* J .* (J+1)
↪ .* (J+2) .* (2 .* J+1)), 0);

Pla_Sp2 = @(J,K) max((J>=K) .* (J+K+1) .* (J+K+2) .* (J+K+3) .* (J+K+4) ./ (4 .* (J+1) .* (J+2) .* (2 .* J
↪ +1) .* (2 .* J+3)), 0);
Pla_Sp1 = @(J,K)
↪ max((J>=K) .* ((J+1) .^2 - K .^2) .* (J+K+2) .* (J+K+3) ./ ((J+1) .* (J+2) .* (2 .* J+1) .* (2 .* J+3)), 0);
Pla_Sp0 = @(J,K) max((J>=K) .* 3 .* ((J+1) .^2 - K .^2) .* ((J+2) .^2 - K .^2) ./ (2 .* (J+1) .* (J+2) .* (2 .*
↪ J+1) .* (2 .* J+3)), 0);
Pla_Sm1 = @(J,K) max((J>=K) .* (K>=1) .* ((J+1) .^2 - K .^2) .* (J-K+2) .* (J-K+3) ./ ((J+1) .* (J+2) .* (
↪ 2 .* J+1) .* (2 .* J+3)), 0);
Pla_Sm2 = @(J,K) max((J>=K) .* (K>=2) .* (J-K+1) .* (J-K+2) .* (J-K+3) .* (J-K+4) ./ (4 .* (J+1) .* (J+2)
↪ .* (2 .* J+1) .* (2 .* J+3)), 0);

```



```

% Wellenzahl jedes J-Übergangs
ny_0 = @(J,ny) ny-4*B*(J-0.5);
ny_P = @(J,ny) ny-2*B*J;
ny_Q = @(ny) ny;
ny_R = @(J,ny) ny+2*B*(J+1);
ny_S = @(J,ny) ny+4*B*(J+1.5);

%Wellenzahl eines K-Übergangs
ny_Kp2 = @(K) 4*(A-B)*(K+1);
ny_Kp1 = @(K) 2*(A-B)*(K+0.5);
ny_Kp0 = @(K) 0;
ny_Km1 = @(K) -2*(A-B)*(K-0.5);
ny_Km2 = @(K) -4*(A-B)*(K-1);

% Definition der Besetzungszahlen

% Entartungsgrad in J ist (2*J+1) für J. In K ist er zwei wenn K>=1 und eins wenn K=0.
gJK = @(J,K) ((K>0)+1).*(2*J+1);

% Besetzungszahl im Verhältnis zum Grundzustand 0,0
% K kann nicht größer sein als J; Besetzungszahlen mit K>J sind exakt 0.
Nrot_rel = @(J,K,Trot)
  ⇨ (J>=K).*gJK(J,K).*exp(-(B*J.*(J+1)+(A-B).*K.^2)*100*h*c./(kb*Trot));

% Die Zweige sollen nur aus Linien mit den J und K bestehen, die wenigstens zu 0.01 des
⇨ Grundzustandes besetzt sind.
% Fallunterscheidung: Bei prolate steigt die Eigenenergie mit wachsendem K, d.h. kleine K
⇨ sind stärker besetzt. Für Jmax ist das der Zustand mit K=1, für Kmax ist das J=K. Das
⇨ Niveau Jmax,Kmax ist dann zwar definitiv weniger als zu 1% besetzt, aber allzu
⇨ tragisch ist das nicht.
% Bei oblate hingegen ist Jmax=Kmax
Trot = p.Results.Trot;
Jmax=Kmax=1;
if prolate
  while Nrot_rel(Jmax+1,1,Trot)>0.01; Jmax++; end
  while Nrot_rel(Kmax+1,Kmax+1,Trot)>0.01; Kmax++; end
endif
if oblate
  while Nrot_rel(Jmax+1,Jmax+1,Trot)>0.01; Jmax++; end
  Kmax=Jmax;
endif

% Die Rotationszustandsumme wird numerisch aufsummiert, um die Besetzungszahlen darauf zu
⇨ normieren. Damit ist sichergestellt, dass die Summe aller Besetzungszahlen wieder 1
⇨ ergibt.

Zrot = sum(sum(Nrot_rel([0:Jmax]',[0:Kmax],Trot)));

Nrot = @(J,K) Nrot_rel(J,K,Trot)/Zrot;

% Intensität der einzelnen Linien. Weil später alpha^2 und gamma^2 eingesetzt werden,
⇨ hier ohne Quadrierung geschrieben.
% Intensität bei lamda/2=90°: 4.113304+3.114244/curry_func gamma^2
% Im Qp0-Zweig wird zwischen dem alpha- und gamma-Beitrag unterschieden: Die Gewichtung
⇨ von Alpha beträgt immer 1, für die Gewichtung der Gamma-Beiträge zu den
⇨ unterschiedlichen dK-Zweigen ist es aber von Vorteil, erst zum Schluss das Alpha mit
⇨ einzurechnen.

Int_0p2 = @(J,K,ny,Gamma) Nrot(J,K).*raman_cross(ny_0(J,ny)+ny_Kp2(K),ny).*Pla_0p2(J,K).
⇨ *Gamma.*(4.113304+3.114244./curry_func(ny_0(J,ny)+ny_Kp2(K)));

```

9. ANHANG

```

Int_Op1 = @(J,K,ny,Gamma) Nrot(J,K).*raman_cross(ny_0(J,ny)+ny_Kp1(K),ny).*Pla_Op1(J,K).]
↳ *Gamma.*(4.113304+3.114244./curry_func(ny_0(J,ny)+ny_Kp1(K)));
Int_Op0 = @(J,K,ny,Gamma) Nrot(J,K).*raman_cross(ny_0(J,ny)+ny_Kp0(K),ny).*Pla_Op0(J,K).]
↳ *Gamma.*(4.113304+3.114244./curry_func(ny_0(J,ny)+ny_Kp0(K)));
Int_Om1 = @(J,K,ny,Gamma) Nrot(J,K).*raman_cross(ny_0(J,ny)+ny_Km1(K),ny).*Pla_Om1(J,K).]
↳ *Gamma.*(4.113304+3.114244./curry_func(ny_0(J,ny)+ny_Km1(K)));
Int_Om2 = @(J,K,ny,Gamma) Nrot(J,K).*raman_cross(ny_0(J,ny)+ny_Km2(K),ny).*Pla_Om2(J,K).]
↳ *Gamma.*(4.113304+3.114244./curry_func(ny_0(J,ny)+ny_Km2(K)));

Int_Pp2 = @(J,K,ny,Gamma) Nrot(J,K).*raman_cross(ny_P(J,ny)+ny_Kp2(K),ny).*Pla_Pp2(J,K).]
↳ *Gamma.*(4.113304+3.114244./curry_func(ny_P(J,ny)+ny_Kp2(K)));
Int_Pp1 = @(J,K,ny,Gamma) Nrot(J,K).*raman_cross(ny_P(J,ny)+ny_Kp1(K),ny).*Pla_Pp1(J,K).]
↳ *Gamma.*(4.113304+3.114244./curry_func(ny_P(J,ny)+ny_Kp1(K)));
Int_Pp0 = @(J,K,ny,Gamma) Nrot(J,K).*raman_cross(ny_P(J,ny)+ny_Kp0(K),ny).*Pla_Pp0(J,K).]
↳ *Gamma.*(4.113304+3.114244./curry_func(ny_P(J,ny)+ny_Kp0(K)));
Int_Pm1 = @(J,K,ny,Gamma) Nrot(J,K).*raman_cross(ny_P(J,ny)+ny_Km1(K),ny).*Pla_Pm1(J,K).]
↳ *Gamma.*(4.113304+3.114244./curry_func(ny_P(J,ny)+ny_Km1(K)));
Int_Pm2 = @(J,K,ny,Gamma) Nrot(J,K).*raman_cross(ny_P(J,ny)+ny_Km2(K),ny).*Pla_Pm2(J,K).]
↳ *Gamma.*(4.113304+3.114244./curry_func(ny_P(J,ny)+ny_Km2(K)));

Int_Qp2 = @(J,K,ny,Gamma) Nrot(J,K).*raman_cross(ny_Q(ny)+ny_Kp2(K),ny).*Pla_Qp2(J,K).*G]
↳ amma.*(4.113304+3.114244./curry_func(ny_Q(ny)+ny_Kp2(K)));
Int_Qp1 = @(J,K,ny,Gamma) Nrot(J,K).*raman_cross(ny_Q(ny)+ny_Kp1(K),ny).*Pla_Qp1(J,K).*G]
↳ amma.*(4.113304+3.114244./curry_func(ny_Q(ny)+ny_Kp1(K)));
Int_Qp0 = @(J,K,ny,Gamma) Nrot(J,K).*raman_cross(ny_Q(ny)+ny_Kp0(K),ny).*Pla_Qp0(J,K).*G]
↳ amma.*(4.113304+3.114244./curry_func(ny_Q(ny)+ny_Kp0(K)));
Int_Qp0_alpha = @(ny,Alpha)
↳ raman_cross(ny_Q(ny),ny).*Alpha.*(45+0.042325./curry_func(ny));
Int_Qm1 = @(J,K,ny,Gamma) Nrot(J,K).*raman_cross(ny_Q(ny)+ny_Km1(K),ny).*Pla_Qm1(J,K).*G]
↳ amma.*(4.113304+3.114244./curry_func(ny_Q(ny)+ny_Km1(K)));
Int_Qm2 = @(J,K,ny,Gamma) Nrot(J,K).*raman_cross(ny_Q(ny)+ny_Km2(K),ny).*Pla_Qm2(J,K).*G]
↳ amma.*(4.113304+3.114244./curry_func(ny_Q(ny)+ny_Km2(K)));

Int_Rp2 = @(J,K,ny,Gamma) Nrot(J,K).*raman_cross(ny_R(J,ny)+ny_Kp2(K),ny).*Pla_Rp2(J,K).]
↳ *Gamma.*(4.113304+3.114244./curry_func(ny_R(J,ny)+ny_Kp2(K)));
Int_Rp1 = @(J,K,ny,Gamma) Nrot(J,K).*raman_cross(ny_R(J,ny)+ny_Kp1(K),ny).*Pla_Rp1(J,K).]
↳ *Gamma.*(4.113304+3.114244./curry_func(ny_R(J,ny)+ny_Kp1(K)));
Int_Rp0 = @(J,K,ny,Gamma) Nrot(J,K).*raman_cross(ny_R(J,ny)+ny_Kp0(K),ny).*Pla_Rp0(J,K).]
↳ *Gamma.*(4.113304+3.114244./curry_func(ny_R(J,ny)+ny_Kp0(K)));
Int_Rm1 = @(J,K,ny,Gamma) Nrot(J,K).*raman_cross(ny_R(J,ny)+ny_Km1(K),ny).*Pla_Rm1(J,K).]
↳ *Gamma.*(4.113304+3.114244./curry_func(ny_R(J,ny)+ny_Km1(K)));
Int_Rm2 = @(J,K,ny,Gamma) Nrot(J,K).*raman_cross(ny_R(J,ny)+ny_Km2(K),ny).*Pla_Rm2(J,K).]
↳ *Gamma.*(4.113304+3.114244./curry_func(ny_R(J,ny)+ny_Km2(K)));

Int_Sp2 = @(J,K,ny,Gamma) Nrot(J,K).*raman_cross(ny_S(J,ny)+ny_Kp2(K),ny).*Pla_Sp2(J,K).]
↳ *Gamma.*(4.113304+3.114244./curry_func(ny_S(J,ny)+ny_Kp2(K)));
Int_Sp1 = @(J,K,ny,Gamma) Nrot(J,K).*raman_cross(ny_S(J,ny)+ny_Kp1(K),ny).*Pla_Sp1(J,K).]
↳ *Gamma.*(4.113304+3.114244./curry_func(ny_S(J,ny)+ny_Kp1(K)));
Int_Sp0 = @(J,K,ny,Gamma) Nrot(J,K).*raman_cross(ny_S(J,ny)+ny_Kp0(K),ny).*Pla_Sp0(J,K).]
↳ *Gamma.*(4.113304+3.114244./curry_func(ny_S(J,ny)+ny_Kp0(K)));
Int_Sm1 = @(J,K,ny,Gamma) Nrot(J,K).*raman_cross(ny_S(J,ny)+ny_Km1(K),ny).*Pla_Sm1(J,K).]
↳ *Gamma.*(4.113304+3.114244./curry_func(ny_S(J,ny)+ny_Km1(K)));
Int_Sm2 = @(J,K,ny,Gamma) Nrot(J,K).*raman_cross(ny_S(J,ny)+ny_Km2(K),ny).*Pla_Sm2(J,K).]
↳ *Gamma.*(4.113304+3.114244./curry_func(ny_S(J,ny)+ny_Km2(K)));

% Die gleichen Funktionen für parallele Eingangspolarisation: 3.151072gamma^2 +
↳ 3.149239gamma^2/curry_func

```

```

Int_Op2_para = @(J,K,ny,Gamma) max(Nrot(J,K).*raman_cross(ny_0(J,ny)+ny_Kp2(K),ny).*Pla_
↪ Op2(J,K).*Gamma.*(3.151072+3.149239./curry_func(ny_0(J,ny)+ny_Kp2(K))),0);
Int_Op1_para = @(J,K,ny,Gamma) max(Nrot(J,K).*raman_cross(ny_0(J,ny)+ny_Kp1(K),ny).*Pla_
↪ Op1(J,K).*Gamma.*(3.151072+3.149239./curry_func(ny_0(J,ny)+ny_Kp1(K))),0);
Int_Op0_para = @(J,K,ny,Gamma) max(Nrot(J,K).*raman_cross(ny_0(J,ny)+ny_Kp0(K),ny).*Pla_
↪ Op0(J,K).*Gamma.*(3.151072+3.149239./curry_func(ny_0(J,ny)+ny_Kp0(K))),0);
Int_Om1_para = @(J,K,ny,Gamma) max(Nrot(J,K).*raman_cross(ny_0(J,ny)+ny_Km1(K),ny).*Pla_
↪ Om1(J,K).*Gamma.*(3.151072+3.149239./curry_func(ny_0(J,ny)+ny_Km1(K))),0);
Int_Om2_para = @(J,K,ny,Gamma) max(Nrot(J,K).*raman_cross(ny_0(J,ny)+ny_Km2(K),ny).*Pla_
↪ Om2(J,K).*Gamma.*(3.151072+3.149239./curry_func(ny_0(J,ny)+ny_Km2(K))),0);

Int_Pp2_para = @(J,K,ny,Gamma) max(Nrot(J,K).*raman_cross(ny_P(J,ny)+ny_Kp2(K),ny).*Pla_
↪ Pp2(J,K).*Gamma.*(3.151072+3.149239./curry_func(ny_P(J,ny)+ny_Kp2(K))),0);
Int_Pp1_para = @(J,K,ny,Gamma) max(Nrot(J,K).*raman_cross(ny_P(J,ny)+ny_Kp1(K),ny).*Pla_
↪ Pp1(J,K).*Gamma.*(3.151072+3.149239./curry_func(ny_P(J,ny)+ny_Kp1(K))),0);
Int_Pp0_para = @(J,K,ny,Gamma) max(Nrot(J,K).*raman_cross(ny_P(J,ny)+ny_Kp0(K),ny).*Pla_
↪ Pp0(J,K).*Gamma.*(3.151072+3.149239./curry_func(ny_P(J,ny)+ny_Kp0(K))),0);
Int_Pm1_para = @(J,K,ny,Gamma) max(Nrot(J,K).*raman_cross(ny_P(J,ny)+ny_Km1(K),ny).*Pla_
↪ Pm1(J,K).*Gamma.*(3.151072+3.149239./curry_func(ny_P(J,ny)+ny_Km1(K))),0);
Int_Pm2_para = @(J,K,ny,Gamma) max(Nrot(J,K).*raman_cross(ny_P(J,ny)+ny_Km2(K),ny).*Pla_
↪ Pm2(J,K).*Gamma.*(3.151072+3.149239./curry_func(ny_P(J,ny)+ny_Km2(K))),0);

Int_Qp2_para = @(J,K,ny,Gamma) max(Nrot(J,K).*raman_cross(ny_Q(ny)+ny_Kp2(K),ny).*Pla_Qp
↪ 2(J,K).*Gamma.*(3.151072+3.149239./curry_func(ny_Q(ny)+ny_Kp2(K))),0);
Int_Qp1_para = @(J,K,ny,Gamma) max(Nrot(J,K).*raman_cross(ny_Q(ny)+ny_Kp1(K),ny).*Pla_Qp
↪ 1(J,K).*Gamma.*(3.151072+3.149239./curry_func(ny_Q(ny)+ny_Kp1(K))),0);
Int_Qp0_para = @(J,K,ny,Gamma) max(Nrot(J,K).*raman_cross(ny_Q(ny)+ny_Kp0(K),ny).*Pla_Qp
↪ 0(J,K).*Gamma.*(3.151072+3.149239./curry_func(ny_Q(ny)+ny_Kp0(K))),0);
Int_Qp0_para_alpha = @(ny,Alpha)
↪ raman_cross(ny_Q(ny),ny).*Alpha.*(1.699557+1.617074./curry_func(ny));
Int_Qm1_para = @(J,K,ny,Gamma) max(Nrot(J,K).*raman_cross(ny_Q(ny)+ny_Km1(K),ny).*Pla_Qm
↪ 1(J,K).*Gamma.*(3.151072+3.149239./curry_func(ny_Q(ny)+ny_Km1(K))),0);
Int_Qm2_para = @(J,K,ny,Gamma) max(Nrot(J,K).*raman_cross(ny_Q(ny)+ny_Km2(K),ny).*Pla_Qm
↪ 2(J,K).*Gamma.*(3.151072+3.149239./curry_func(ny_Q(ny)+ny_Km2(K))),0);

Int_Rp2_para = @(J,K,ny,Gamma) max(Nrot(J,K).*raman_cross(ny_R(J,ny)+ny_Kp2(K),ny).*Pla_
↪ Rp2(J,K).*Gamma.*(3.151072+3.149239./curry_func(ny_R(J,ny)+ny_Kp2(K))),0);
Int_Rp1_para = @(J,K,ny,Gamma) max(Nrot(J,K).*raman_cross(ny_R(J,ny)+ny_Kp1(K),ny).*Pla_
↪ Rp1(J,K).*Gamma.*(3.151072+3.149239./curry_func(ny_R(J,ny)+ny_Kp1(K))),0);
Int_Rp0_para = @(J,K,ny,Gamma) max(Nrot(J,K).*raman_cross(ny_R(J,ny)+ny_Kp0(K),ny).*Pla_
↪ Rp0(J,K).*Gamma.*(3.151072+3.149239./curry_func(ny_R(J,ny)+ny_Kp0(K))),0);
Int_Rm1_para = @(J,K,ny,Gamma) max(Nrot(J,K).*raman_cross(ny_R(J,ny)+ny_Km1(K),ny).*Pla_
↪ Rm1(J,K).*Gamma.*(3.151072+3.149239./curry_func(ny_R(J,ny)+ny_Km1(K))),0);
Int_Rm2_para = @(J,K,ny,Gamma) max(Nrot(J,K).*raman_cross(ny_R(J,ny)+ny_Km2(K),ny).*Pla_
↪ Rm2(J,K).*Gamma.*(3.151072+3.149239./curry_func(ny_R(J,ny)+ny_Km2(K))),0);

Int_Sp2_para = @(J,K,ny,Gamma) max(Nrot(J,K).*raman_cross(ny_S(J,ny)+ny_Kp2(K),ny).*Pla_
↪ Sp2(J,K).*Gamma.*(3.151072+3.149239./curry_func(ny_S(J,ny)+ny_Kp2(K))),0);
Int_Sp1_para = @(J,K,ny,Gamma) max(Nrot(J,K).*raman_cross(ny_S(J,ny)+ny_Kp1(K),ny).*Pla_
↪ Sp1(J,K).*Gamma.*(3.151072+3.149239./curry_func(ny_S(J,ny)+ny_Kp1(K))),0);
Int_Sp0_para = @(J,K,ny,Gamma) max(Nrot(J,K).*raman_cross(ny_S(J,ny)+ny_Kp0(K),ny).*Pla_
↪ Sp0(J,K).*Gamma.*(3.151072+3.149239./curry_func(ny_S(J,ny)+ny_Kp0(K))),0);
Int_Sm1_para = @(J,K,ny,Gamma) max(Nrot(J,K).*raman_cross(ny_S(J,ny)+ny_Km1(K),ny).*Pla_
↪ Sm1(J,K).*Gamma.*(3.151072+3.149239./curry_func(ny_S(J,ny)+ny_Km1(K))),0);
Int_Sm2_para = @(J,K,ny,Gamma) max(Nrot(J,K).*raman_cross(ny_S(J,ny)+ny_Km2(K),ny).*Pla_
↪ Sm2(J,K).*Gamma.*(3.151072+3.149239./curry_func(ny_S(J,ny)+ny_Km2(K))),0);

```

9. ANHANG

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Vorarbeit ist erledigt, jetzt kann über alle Zeilen in der Inputdatei (d.h. über alle
↪ Schwingungen) iteriert werden.

for ii = 1:size(Vibrations,1);
    ny = Vibrations(ii,1);
    Alpha = alpha_sq(Vibrations(ii,2),Vibrations(ii,3),Vibrations(ii,4));
    Gamma0 = gamma_sq_dK0(Vibrations(ii,2),Vibrations(ii,3),Vibrations(ii,4));
    Gamma1 = gamma_sq_dK1(Vibrations(ii,6),Vibrations(ii,7));
    Gamma2 =
    ↪ gamma_sq_dK2(Vibrations(ii,2),Vibrations(ii,3),Vibrations(ii,4),Vibrations(ii,5));

% [ny, sqrt(Gamma0+Gamma1+Gamma2)]

% Die Intensitäten aller Übergänge werden als Matrix geschrieben. Nach unten steigt J
↪ an, nach rechts steigt K an. Für dK=0 werden die Linien eines Js über alle K
↪ jeweils aufsummiert (d.h. für jede Zeile alle Spalten addiert, Ergebnis ist ein
↪ Spaltenvektor), weil sie die gleiche Wellenzahl haben. Für die Q-Zweige wird für
↪ jedes K über alle J aufsummiert (d.h. für jede Spalte über alle Zeilen addiert,
↪ Ergebnis ist ein Zeilenvektor, daher transponiert zu Spaltenvektor). Für Qp0 werden
↪ alle Linien aufsummiert.
% Außerdem gelten die Summationsregeln: Im echten symm. Kreisler sind für eine
↪ Schwingung je nach Symmetrie entweder dK=±2, ±1 oder 0 erlaubt. Die Summe aller
↪ möglichen Anregungen aus einem Zustand heraus muss 1 ergeben. Die Placzek-Faktoren
↪ erfüllen diese Regel jedoch nicht vollständig - die Summe über ein einzelnes dK
↪ (mit Vorzeichen) ergibt bereits 1, folglich ergeben beide Vorzeichen in Summe 2.
↪ Das wird normiert, indem die Zweige mit dk=±1 und ±2 durch 2 geteilt werden.
% Für Zustände ab K=2 ist das Verfahren gleich, jedoch stellen K=1 und K=0 Sonderfälle
↪ dar. Aus K=0 sind nur Übergänge mit positivem dK möglich, sodass keine Normierung
↪ notwendig ist. Für K=1 müssen die Zweige mit dK=±1 durch 2 geteilt werden, der
↪ Zweig mit dK=+2 wieder nicht.
% Zunächst folgt das generelle Verfahren für Zustände ab K=2, danach kommen die
↪ Sonderfälle.
% Ausnahme: Der Qp0-Zweig wird vollständig abgefrühstückt, weil da alle Linien
↪ zusammenaddiert werden können.

Branch_Op2 = [Int_Op2([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma2)]/2;
Branch_Op2_para = [Int_Op2_para([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma2)]/2;
Branch_Op1 = [Int_Op1([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma1)]/2;
Branch_Op1_para = [Int_Op1_para([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma1)]/2;
Branch_Op0 = [sum(Int_Op0([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma0), 2)];
Branch_Op0_para = [sum(Int_Op0_para([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma0), 2)];
Branch_Om1 = [Int_Om1([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma1)]/2;
Branch_Om1_para = [Int_Om1_para([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma1)]/2;
Branch_Om2 = [Int_Om2([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma2)]/2;
Branch_Om2_para = [Int_Om2_para([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma2)]/2;

Branch_Pp2 = [Int_Pp2([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma2)]/2;
Branch_Pp2_para = [Int_Pp2_para([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma2)]/2;
Branch_Pp1 = [Int_Pp1([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma1)]/2;
Branch_Pp1_para = [Int_Pp1_para([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma1)]/2;
Branch_Pp0 = [sum(Int_Pp0([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma0), 2)];
Branch_Pp0_para = [sum(Int_Pp0_para([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma0), 2)];
Branch_Pm1 = [Int_Pm1([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma1)]/2;
Branch_Pm1_para = [Int_Pm1_para([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma1)]/2;
Branch_Pm2 = [Int_Pm2([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma2)]/2;
Branch_Pm2_para = [Int_Pm2_para([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma2)]/2;

Branch_Qp2 = [sum(Int_Qp2([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma2), 1)]/2;

```

```

Branch_Qp2_para = [sum(Int_Qp2_para([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma2), 1)'] / 2;
Branch_Qp1 = [sum(Int_Qp1([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma1), 1)'] / 2;
Branch_Qp1_para = [sum(Int_Qp1_para([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma1), 1)'] / 2;
Branch_Qp0 = [sum(Int_Qp0([0:Jmax] ', [0:Kmax], ny, Gamma0(:)))] ;
Branch_Qp0_para = [sum(Int_Qp0_para([0:Jmax] ', [0:Kmax], ny, Gamma0(:)))] ;
Branch_Qm1 = [sum(Int_Qm1([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma1), 1)'] / 2;
Branch_Qm1_para = [sum(Int_Qm1_para([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma1), 1)'] / 2;
Branch_Qm2 = [sum(Int_Qm2([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma2), 1)'] / 2;
Branch_Qm2_para = [sum(Int_Qm2_para([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma2), 1)'] / 2;

Branch_Rp2 = [Int_Rp2([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma2)] / 2;
Branch_Rp2_para = [Int_Rp2_para([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma2)] / 2;
Branch_Rp1 = [Int_Rp1([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma1)] / 2;
Branch_Rp1_para = [Int_Rp1_para([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma1)] / 2;
Branch_Rp0 = [sum(Int_Rp0([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma0), 2)] ;
Branch_Rp0_para = [sum(Int_Rp0_para([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma0), 2)] ;
Branch_Rm1 = [Int_Rm1([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma1)] / 2;
Branch_Rm1_para = [Int_Rm1_para([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma1)] / 2;
Branch_Rm2 = [Int_Rm2([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma2)] / 2;
Branch_Rm2_para = [Int_Rm2_para([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma2)] / 2;

Branch_Sp2 = [Int_Sp2([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma2)] / 2;
Branch_Sp2_para = [Int_Sp2_para([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma2)] / 2;
Branch_Sp1 = [Int_Sp1([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma1)] / 2;
Branch_Sp1_para = [Int_Sp1_para([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma1)] / 2;
Branch_Sp0 = [sum(Int_Sp0([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma0), 2)] ;
Branch_Sp0_para = [sum(Int_Sp0_para([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma0), 2)] ;
Branch_Sm1 = [Int_Sm1([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma1)] / 2;
Branch_Sm1_para = [Int_Sm1_para([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma1)] / 2;
Branch_Sm2 = [Int_Sm2([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma2)] / 2;
Branch_Sm2_para = [Int_Sm2_para([0:Jmax] ', [2:Kmax], ny, Gamma2)] / 2;

% Dazugehörige Wellenzahlen

ny_0p2 = ny_0([0:Jmax] ', ny) + ny_Kp2([2:Kmax]);
ny_0p1 = ny_0([0:Jmax] ', ny) + ny_Kp1([2:Kmax]);
ny_0p0 = ny_0([0:Jmax] ', ny);
ny_0m1 = ny_0([0:Jmax] ', ny) + ny_Km1([2:Kmax]);
ny_0m2 = ny_0([0:Jmax] ', ny) + ny_Km2([2:Kmax]);

ny_Pp2 = ny_P([0:Jmax] ', ny) + ny_Kp2([2:Kmax]);
ny_Pp1 = ny_P([0:Jmax] ', ny) + ny_Kp1([2:Kmax]);
ny_Pp0 = ny_P([0:Jmax] ', ny);
ny_Pm1 = ny_P([0:Jmax] ', ny) + ny_Km1([2:Kmax]);
ny_Pm2 = ny_P([0:Jmax] ', ny) + ny_Km2([2:Kmax]);

ny_Qp2 = ny_Q(ny) + ny_Kp2([2:Kmax] ');
ny_Qp1 = ny_Q(ny) + ny_Kp1([2:Kmax] ');
ny_Qp0 = ny_Q(ny);
ny_Qm1 = ny_Q(ny) + ny_Km1([2:Kmax] ');
ny_Qm2 = ny_Q(ny) + ny_Km2([2:Kmax] ');

ny_Rp2 = ny_R([0:Jmax] ', ny) + ny_Kp2([2:Kmax]);
ny_Rp1 = ny_R([0:Jmax] ', ny) + ny_Kp1([2:Kmax]);
ny_Rp0 = ny_R([0:Jmax] ', ny);
ny_Rm1 = ny_R([0:Jmax] ', ny) + ny_Km1([2:Kmax]);
ny_Rm2 = ny_R([0:Jmax] ', ny) + ny_Km2([2:Kmax]);

ny_Sp2 = ny_S([0:Jmax] ', ny) + ny_Kp2([2:Kmax]);
ny_Sp1 = ny_S([0:Jmax] ', ny) + ny_Kp1([2:Kmax]);
ny_Sp0 = ny_S([0:Jmax] ', ny);
ny_Sm1 = ny_S([0:Jmax] ', ny) + ny_Km1([2:Kmax]);

```

9. ANHANG

```

ny_Sm2 = ny_S([0:Jmax] ',ny)+ny_Km2([2:Kmax]);

% Jetzt die Zustände mit K=1, hier müssen nur die Übergänge mit dK=±1 normiert werden.
↪ Die Summation über K bei dK=0 wie sie oben durchgeführt wurde entfällt hier
↪ naturgemäß. Übergänge mit dK=-2 entfallen. Q-Zweige wie oben über alle J summiert.
↪ Qp0-Zweig wurde bereits abgehandelt.

Branch_Op2_K1 = [Int_Op2([0:Jmax] ',1,ny,Gamma2)];
Branch_Op2_para_K1 = [Int_Op2_para([0:Jmax] ',1,ny,Gamma2)];
Branch_Op1_K1 = [Int_Op1([0:Jmax] ',1,ny,Gamma1)]/2;
Branch_Op1_para_K1 = [Int_Op1_para([0:Jmax] ',1,ny,Gamma1)]/2;
Branch_Op0_K1 = [Int_Op0([0:Jmax] ',1,ny,Gamma0)];
Branch_Op0_para_K1 = [Int_Op0_para([0:Jmax] ',1,ny,Gamma0)];
Branch_Om1_K1 = [Int_Om1([0:Jmax] ',1,ny,Gamma1)]/2;
Branch_Om1_para_K1 = [Int_Om1_para([0:Jmax] ',1,ny,Gamma1)]/2;

Branch_Pp2_K1 = [Int_Pp2([0:Jmax] ',1,ny,Gamma2)];
Branch_Pp2_para_K1 = [Int_Pp2_para([0:Jmax] ',1,ny,Gamma2)];
Branch_Pp1_K1 = [Int_Pp1([0:Jmax] ',1,ny,Gamma1)]/2;
Branch_Pp1_para_K1 = [Int_Pp1_para([0:Jmax] ',1,ny,Gamma1)]/2;
Branch_Pp0_K1 = [Int_Pp0([0:Jmax] ',1,ny,Gamma0)];
Branch_Pp0_para_K1 = [Int_Pp0_para([0:Jmax] ',1,ny,Gamma0)];
Branch_Pm1_K1 = [Int_Pm1([0:Jmax] ',1,ny,Gamma1)]/2;
Branch_Pm1_para_K1 = [Int_Pm1_para([0:Jmax] ',1,ny,Gamma1)]/2;

Branch_Qp2_K1 = sum([Int_Qp2([0:Jmax] ',1,ny,Gamma2)],1);
Branch_Qp2_para_K1 = sum([Int_Qp2_para([0:Jmax] ',1,ny,Gamma2)],1);
Branch_Qp1_K1 = sum([Int_Qp1([0:Jmax] ',1,ny,Gamma1)],1)/2;
Branch_Qp1_para_K1 = sum([Int_Qp1_para([0:Jmax] ',1,ny,Gamma1)],1)/2;
Branch_Qm1_K1 = sum([Int_Qm1([0:Jmax] ',1,ny,Gamma1)],1)/2;
Branch_Qm1_para_K1 = sum([Int_Qm1_para([0:Jmax] ',1,ny,Gamma1)],1)/2;

Branch_Rp2_K1 = [Int_Rp2([0:Jmax] ',1,ny,Gamma2)];
Branch_Rp2_para_K1 = [Int_Rp2_para([0:Jmax] ',1,ny,Gamma2)];
Branch_Rp1_K1 = [Int_Rp1([0:Jmax] ',1,ny,Gamma1)]/2;
Branch_Rp1_para_K1 = [Int_Rp1_para([0:Jmax] ',1,ny,Gamma1)]/2;
Branch_Rp0_K1 = [Int_Rp0([0:Jmax] ',1,ny,Gamma0)];
Branch_Rp0_para_K1 = [Int_Rp0_para([0:Jmax] ',1,ny,Gamma0)];
Branch_Rm1_K1 = [Int_Rm1([0:Jmax] ',1,ny,Gamma1)]/2;
Branch_Rm1_para_K1 = [Int_Rm1_para([0:Jmax] ',1,ny,Gamma1)]/2;

Branch_Sp2_K1 = [Int_Sp2([0:Jmax] ',1,ny,Gamma2)];
Branch_Sp2_para_K1 = [Int_Sp2_para([0:Jmax] ',1,ny,Gamma2)];
Branch_Sp1_K1 = [Int_Sp1([0:Jmax] ',1,ny,Gamma1)]/2;
Branch_Sp1_para_K1 = [Int_Sp1_para([0:Jmax] ',1,ny,Gamma1)]/2;
Branch_Sp0_K1 = [Int_Sp0([0:Jmax] ',1,ny,Gamma0)];
Branch_Sp0_para_K1 = [Int_Sp0_para([0:Jmax] ',1,ny,Gamma0)];
Branch_Sm1_K1 = [Int_Sm1([0:Jmax] ',1,ny,Gamma1)]/2;
Branch_Sm1_para_K1 = [Int_Sm1_para([0:Jmax] ',1,ny,Gamma1)]/2;

% Erneut die entsprechenden Wellenzahlen der Übergänge

ny_Op2_K1 = ny_0([0:Jmax] ',ny)+ny_Kp2(1);
ny_Op1_K1 = ny_0([0:Jmax] ',ny)+ny_Kp1(1);
ny_Op0_K1 = ny_0([0:Jmax] ',ny)+ny_Kp0(1);
ny_Om1_K1 = ny_0([0:Jmax] ',ny)+ny_Km1(1);

ny_Pp2_K1 = ny_P([0:Jmax] ',ny)+ny_Kp2(1);
ny_Pp1_K1 = ny_P([0:Jmax] ',ny)+ny_Kp1(1);
ny_Pp0_K1 = ny_P([0:Jmax] ',ny)+ny_Kp0(1);
ny_Pm1_K1 = ny_P([0:Jmax] ',ny)+ny_Km1(1);

```

```

ny_Qp2_K1 = ny_Q(ny)+ny_Kp2(1);
ny_Qp1_K1 = ny_Q(ny)+ny_Kp1(1);
ny_Qm1_K1 = ny_Q(ny)+ny_Km1(1);

ny_Rp2_K1 = ny_R([0:Jmax] ',ny)+ny_Kp2(1);
ny_Rp1_K1 = ny_R([0:Jmax] ',ny)+ny_Kp1(1);
ny_Rp0_K1 = ny_R([0:Jmax] ',ny)+ny_Kp0(1);
ny_Rm1_K1 = ny_R([0:Jmax] ',ny)+ny_Km1(1);

ny_Sp2_K1 = ny_S([0:Jmax] ',ny)+ny_Kp2(1);
ny_Sp1_K1 = ny_S([0:Jmax] ',ny)+ny_Kp1(1);
ny_Sp0_K1 = ny_S([0:Jmax] ',ny)+ny_Kp0(1);
ny_Sm1_K1 = ny_S([0:Jmax] ',ny)+ny_Km1(1);

% Übergänge aus K=0, hier muss nichts mehr durch 2 geteilt werden. Übergänge mit dK=-1
↳ und -2 entfallen.

Branch_Op2_K0 = [Int_Op2([0:Jmax] ',0,ny,Gamma2)];
Branch_Op2_para_K0 = [Int_Op2_para([0:Jmax] ',0,ny,Gamma2)];
Branch_Op1_K0 = [Int_Op1([0:Jmax] ',0,ny,Gamma1)];
Branch_Op1_para_K0 = [Int_Op1_para([0:Jmax] ',0,ny,Gamma1)];
Branch_Op0_K0 = [Int_Op0([0:Jmax] ',0,ny,Gamma0)];
Branch_Op0_para_K0 = [Int_Op0_para([0:Jmax] ',0,ny,Gamma0)];

Branch_Pp2_K0 = [Int_Pp2([0:Jmax] ',0,ny,Gamma2)];
Branch_Pp2_para_K0 = [Int_Pp2_para([0:Jmax] ',0,ny,Gamma2)];
Branch_Pp1_K0 = [Int_Pp1([0:Jmax] ',0,ny,Gamma1)];
Branch_Pp1_para_K0 = [Int_Pp1_para([0:Jmax] ',0,ny,Gamma1)];
% Pla_Pp0(K=0) ist immer 0

Branch_Qp2_K0 = sum([Int_Qp2([0:Jmax] ',0,ny,Gamma2)]);
Branch_Qp2_para_K0 = sum([Int_Qp2_para([0:Jmax] ',0,ny,Gamma2)]);
Branch_Qp1_K0 = sum([Int_Qp1([0:Jmax] ',0,ny,Gamma1)]);
Branch_Qp1_para_K0 = sum([Int_Qp1_para([0:Jmax] ',0,ny,Gamma1)]);

Branch_Rp2_K0 = [Int_Rp2([0:Jmax] ',0,ny,Gamma2)];
Branch_Rp2_para_K0 = [Int_Rp2_para([0:Jmax] ',0,ny,Gamma2)];
Branch_Rp1_K0 = [Int_Rp1([0:Jmax] ',0,ny,Gamma1)];
Branch_Rp1_para_K0 = [Int_Rp1_para([0:Jmax] ',0,ny,Gamma1)];
% Pla_Rp0(K=0) ist immer 0

Branch_Sp2_K0 = [Int_Sp2([0:Jmax] ',0,ny,Gamma2)];
Branch_Sp2_para_K0 = [Int_Sp2_para([0:Jmax] ',0,ny,Gamma2)];
Branch_Sp1_K0 = [Int_Sp1([0:Jmax] ',0,ny,Gamma1)];
Branch_Sp1_para_K0 = [Int_Sp1_para([0:Jmax] ',0,ny,Gamma1)];
Branch_Sp0_K0 = [Int_Sp0([0:Jmax] ',0,ny,Gamma0)];
Branch_Sp0_para_K0 = [Int_Sp0_para([0:Jmax] ',0,ny,Gamma0)];

% Wellenzahlen der Übergänge aus K=0

ny_Op2_K0 = ny_0([0:Jmax] ',ny)+ny_Kp2(0);
ny_Op1_K0 = ny_0([0:Jmax] ',ny)+ny_Kp1(0);
ny_Op0_K0 = ny_0([0:Jmax] ',ny)+ny_Kp0(0);

ny_Pp2_K0 = ny_P([0:Jmax] ',ny)+ny_Kp2(0);
ny_Pp1_K0 = ny_P([0:Jmax] ',ny)+ny_Kp1(0);

ny_Qp2_K0 = ny_Q(ny)+ny_Kp2(0);
ny_Qp1_K0 = ny_Q(ny)+ny_Kp1(0);

ny_Rp2_K0 = ny_R([0:Jmax] ',ny)+ny_Kp2(0);
ny_Rp1_K0 = ny_R([0:Jmax] ',ny)+ny_Kp1(0);

```

9. ANHANG

```
ny_Sp2_KO = ny_S([0:Jmax]',ny)+ny_Kp2(0);
ny_Sp1_KO = ny_S([0:Jmax]',ny)+ny_Kp1(0);
ny_Sp0_KO = ny_S([0:Jmax]',ny)+ny_Kp0(0);
```

*% Alle Linien eines K-Zweiges werden untereinander mit ihrer dazugehörigen Wellenzahl
↔ angeordnet. Die Indizierung (:) setzt die Spalten untereinander*

```
Br_Op2 = [ny_Op2_KO, Branch_Op2_KO, Branch_Op2_para_KO; ny_Op2_K1, Branch_Op2_K1,
↔ Branch_Op2_para_K1; ny_Op2(:), Branch_Op2(:), Branch_Op2_para(:)];
Br_Op1 = [ny_Op1_KO, Branch_Op1_KO, Branch_Op1_para_KO; ny_Op1_K1, Branch_Op1_K1,
↔ Branch_Op1_para_K1; ny_Op1(:), Branch_Op1(:), Branch_Op1_para(:)];
Br_Op0 = [ny_Op0_KO, Branch_Op0_KO, Branch_Op0_para_KO; ny_Op0_K1, Branch_Op0_K1,
↔ Branch_Op0_para_K1; ny_Op0(:), Branch_Op0(:), Branch_Op0_para(:)];
Br_Om1 = [ny_Om1_K1, Branch_Om1_K1, Branch_Om1_para_K1; ny_Om1(:), Branch_Om1(:),
↔ Branch_Om1_para(:)];
Br_Om2 = [ny_Om2(:), Branch_Om2(:), Branch_Om2_para(:)];
```

```
Br_Pp2 = [ny_Pp2_KO, Branch_Pp2_KO, Branch_Pp2_para_KO; ny_Pp2_K1, Branch_Pp2_K1,
↔ Branch_Pp2_para_K1; ny_Pp2(:), Branch_Pp2(:), Branch_Pp2_para(:)];
Br_Pp1 = [ny_Pp1_KO, Branch_Pp1_KO, Branch_Pp1_para_KO; ny_Pp1_K1, Branch_Pp1_K1,
↔ Branch_Pp1_para_K1; ny_Pp1(:), Branch_Pp1(:), Branch_Pp1_para(:)];
Br_Pp0 = [ny_Pp0_K1, Branch_Pp0_K1, Branch_Pp0_para_K1; ny_Pp0(:), Branch_Pp0(:),
↔ Branch_Pp0_para(:)];
Br_Pm1 = [ny_Pm1_K1, Branch_Pm1_K1, Branch_Pm1_para_K1; ny_Pm1(:), Branch_Pm1(:),
↔ Branch_Pm1_para(:)];
Br_Pm2 = [ny_Pm2(:), Branch_Pm2(:), Branch_Pm2_para(:)];
```

```
Br_Qp2 = [ny_Qp2_KO, Branch_Qp2_KO, Branch_Qp2_para_KO; ny_Qp2_K1, Branch_Qp2_K1,
↔ Branch_Qp2_para_K1; ny_Qp2(:), Branch_Qp2(:), Branch_Qp2_para(:)];
Br_Qp1 = [ny_Qp1_KO, Branch_Qp1_KO, Branch_Qp1_para_KO; ny_Qp1_K1, Branch_Qp1_K1,
↔ Branch_Qp1_para_K1; ny_Qp1(:), Branch_Qp1(:), Branch_Qp1_para(:)];
Br_Qp0 = [ny_Qp0(:), Branch_Qp0(:), Branch_Qp0_para(:)];
Br_Qm1 = [ny_Qm1_K1, Branch_Qm1_K1, Branch_Qm1_para_K1; ny_Qm1(:), Branch_Qm1(:),
↔ Branch_Qm1_para(:)];
Br_Qm2 = [ny_Qm2(:), Branch_Qm2(:), Branch_Qm2_para(:)];
```

```
Br_Rp2 = [ny_Rp2_KO, Branch_Rp2_KO, Branch_Rp2_para_KO; ny_Rp2_K1, Branch_Rp2_K1,
↔ Branch_Rp2_para_K1; ny_Rp2(:), Branch_Rp2(:), Branch_Rp2_para(:)];
Br_Rp1 = [ny_Rp1_KO, Branch_Rp1_KO, Branch_Rp1_para_KO; ny_Rp1_K1, Branch_Rp1_K1,
↔ Branch_Rp1_para_K1; ny_Rp1(:), Branch_Rp1(:), Branch_Rp1_para(:)];
Br_Rp0 = [ny_Rp0_K1, Branch_Rp0_K1, Branch_Rp0_para_K1; ny_Rp0(:), Branch_Rp0(:),
↔ Branch_Rp0_para(:)];
Br_Rm1 = [ny_Rm1_K1, Branch_Rm1_K1, Branch_Rm1_para_K1; ny_Rm1(:), Branch_Rm1(:),
↔ Branch_Rm1_para(:)];
Br_Rm2 = [ny_Rm2(:), Branch_Rm2(:), Branch_Rm2_para(:)];
```

```
Br_Sp2 = [ny_Sp2_KO, Branch_Sp2_KO, Branch_Sp2_para_KO; ny_Sp2_K1, Branch_Sp2_K1,
↔ Branch_Sp2_para_K1; ny_Sp2(:), Branch_Sp2(:), Branch_Sp2_para(:)];
Br_Sp1 = [ny_Sp1_KO, Branch_Sp1_KO, Branch_Sp1_para_KO; ny_Sp1_K1, Branch_Sp1_K1,
↔ Branch_Sp1_para_K1; ny_Sp1(:), Branch_Sp1(:), Branch_Sp1_para(:)];
Br_Sp0 = [ny_Sp0_KO, Branch_Sp0_KO, Branch_Sp0_para_KO; ny_Sp0_K1, Branch_Sp0_K1,
↔ Branch_Sp0_para_K1; ny_Sp0(:), Branch_Sp0(:), Branch_Sp0_para(:)];
Br_Sm1 = [ny_Sm1_K1, Branch_Sm1_K1, Branch_Sm1_para_K1; ny_Sm1(:), Branch_Sm1(:),
↔ Branch_Sm1_para(:)];
Br_Sm2 = [ny_Sm2(:), Branch_Sm2(:), Branch_Sm2_para(:)];
```

% Alle Zweige untereinander in einer 3xN-Matrix, gespeichert als Eintrag in einer Zelle

```
% Zunächst dK=±2
Br_all_dK2{ii} = [Br_Op2; Br_Om2; ...
Br_Pp2; Br_Pm2; ...
```



```

Br_Qp2; Br_Qm2; ...
Br_Rp2; Br_Rm2; ...
Br_Sp2; Br_Sm2];

% dK=±1
Br_all_dK1{ii} = [Br_Op1; Br_Om1; ...
Br_Pp1; Br_Pm1; ...
Br_Qp1; Br_Qm1; ...
Br_Rp1; Br_Rm1; ...
Br_Sp1; Br_Sm1];

% dK=0
Br_all_dK0{ii} = [Br_Op0; ...
Br_Pp0; ...
Br_Qp0; ...
Br_Rp0; ...
Br_Sp0];

% der Alpha-Anteil am Qp0-Zweig wurde vorhin ausgelassen, das wird jetzt nachgeholt.
↪ Für jede Schwingung ist das entsprechend eine einzige Zeile. Weil die Summe über
↪ alle Rotationszustände 1 ergibt, muss hierbei nicht nochmal explizit summiert
↪ werden. In der dritten Spalte steht die Intensität bei parallel polarisierter
↪ Eingangsstrahlung, wegen Integration über Raumwinkel ungleich 0.

Br_all_alpha{ii} = [ny_Q(ny), Int_Qp0_alpha(ny,Alpha), Int_Qp0_para_alpha(ny,Alpha)];

% % Schwingungen in einzelne Dateien schreiben
% dlmwrite(["ny_" num2str(size(Vibrations,1)-ii+1) ".dat"], [Br_all_dK2{ii};
↪ Br_all_dK1{ii}; Br_all_dK0{ii}; Br_all_alpha{ii}], "\t");

% Ende der Schleife über alle Schwingungen
endfor

% Die Cellarrays Br_all werden in eine Matrix überführt

Br_all_dK2 = cell2mat(Br_all_dK2');
Br_all_dK1 = cell2mat(Br_all_dK1');
Br_all_dK0 = cell2mat(Br_all_dK0');
Br_all_alpha = cell2mat(Br_all_alpha');

% Die Beiträge aus den unterschiedlichen dK-Zweigen werden zusammengetan.

Br_all = [Br_all_dK2; ...
Br_all_dK1; ...
Br_all_dK0; ...
Br_all_alpha];

% Einzelne Linien aus erlaubten Übergängen haben eine Intensität von ungefähr 1e-40 (die
↪ Summe landet bei ca. 1e-34), während verbotene/inaktive eher so bei 1e-55 - 1e-70
↪ liegen. Daher werden alle <1e-50 gelöscht, um unnötige Linien zu vermeiden.

cutoff=1e-50;
Br_all(Br_all(:,2)<=cutoff,:)=[];

# Alle Linien aufsteigend sortieren
Br_all = sortrows(Br_all,1);

%Checksum=cell2mat(Checksum_cell')

% Sofern nicht ausgeschaltet, wird auf 0.01cm-1 gerundet und dann jeweils aufsummiert, um
↪ die Gesamtmenge an Linien zu reduzieren
if p.Results.dont_round == 0

```

9. ANHANG

```
% Zunächst Wellenzahl runden
precision=0.01;
Br_all_round = [round(Br_all(:,1)/precision)*precision, Br_all(:,2:3)];
% einzigartige Wellenzahlen finden. unique_wn enthält die Wellenzahlen,
↳ identical_indices ist ein Vektor mit der gleichen Länge wie Br_all, der die
↳ Zuordnung der Einträge zu den Wellenzahlen beinhaltet. Sind z.B. die ersten drei
↳ Wellenzahlen in Br_all [10.00, 10.01, 10.01, ...], dann steht in identical_indices
↳ [1, 2, 2, ...].
[unique_wn,~,identical_indices] = unique(Br_all_round(:,1));
% Einträge mit identischer Wellenzahl summieren
Br_all = [unique_wn, accumarray(identical_indices, Br_all_round(:,2)),
↳ accumarray(identical_indices, Br_all_round(:,3)),];
endif

% Wenn angefordert, werden die einzelnen Linien als solche gespeichert und dann beendet,
↳ ohne Gaußglättung
if p.Results.print_lines
    dlmwrite(["Vibrot_" num2str(Trot) "K_raw.dat"], Br_all, "\t");
    return %Rest wird nicht mehr ausgeführt
endif

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%% Gaußverbreiterung/-glättung.

%% Auflösung von 0,1cm-1
%% Für Ester ist alles >2000cm-1 uninteressant
xmin=0;
xmax=2000;
res=0.1;
x = linspace (xmin, xmax, (xmax-xmin)/res+1);

%% Intensität zunächst als leerer Zeilenvektor angelegt
outdata_ortho = zeros(1,length(x));
outdata_para = zeros(1,length(x));

% Beschneiden der Daten, alle Linien außerhalb des Samplingbereichs werden weggeschnitten
Br_all(Br_all(:,1)>max(x),:)=[];

%% 2. Versuch der Gaußglättung
function retval = gauss(x,x0,I,sigma)
retval = I./(sigma.*sqrt(2*pi)).*exp(-0.5*((x-x0)./sigma).^2);
endfunction
% sig = 1.0; wird beim Input definiert
sig = p.Results.sig;

% Gaußkurve soll nur innerhalb ±5sigma berechnet werden, und nur in dem entsprechenden
↳ Bereich zum Ergebnisvektor addiert werden, d.h. es werden keine 0en woanders addiert.
% Mir ist noch keine gute Möglichkeit zum Vektorisieren/Parallelisieren eingefallen,
↳ daher individuell iterativ über alle Rotationslinien.
for i = 1:length(Br_all)
    % Vektor (genauso lang wie x) mit 0 und 1en, der anzeigt, wo die Gaußkurve berechnet
    ↳ werden soll.
    sampling_space=(x>=(Br_all(i,1)-5*sig) & x<=(Br_all(i,1)+5*sig));
    % Gaußkurve für 90° und 0° wird in diesem Bereich berechnet
    gauss_ortho = gauss(x(sampling_space), Br_all(i,1), Br_all(i,2), sig);
    gauss_para = gauss(x(sampling_space), Br_all(i,1), Br_all(i,3), sig);
    % jeweils zum Ergebnisvektor an der richtigen Stelle addiert
    outdata_ortho(sampling_space) += gauss_ortho;
    outdata_para(sampling_space) += gauss_para;
endfor

%% Transponieren der Daten
```

```

exportdata = [x', outdata_ortho', outdata_para'];

%% Speichern
dlmwrite(["Vibrot_" num2str(Trot) "K_" num2str(sig) "cm.dat"], exportdata, "\t");

% Ausgabe der Zeitstatistik, wird von Slurm aufgefangen
toc

endfunction

```

9.4.5 rotvib_prepare

raman_rotvib_prepare.sh

```

#!/bin/bash

# Wenn keine control-Datei vorhanden, wird abgebrochen.

if [ ! -f control ]; then
    echo "No control found, aborting..."
    echo "Run this script in a folder with TURBOMOLE Raman calculation results!"
    exit 1
fi

# Die Rotationskonstanten werden in eine separate Datei geschrieben, dafür wird das vom
↳ TURBOMOLE-Support zur Verfügung gestellte Tool rotconst verwendet.
rotconst_mainmass | awk '/rotational constants in cm/{getline; print}' >
↳ rot_constants.out

# Die Schwingungswellenzahlen werden aus control ausgelesen
awk '/raman spectrum/{flag=1} /the polarizability anisotropy is commonly
↳ referred/{flag=0} flag' control | tail -n+13 | tr -s ' ' | cut -d" " -f4 >
↳ wavenumbers.out

# Die Normalmoden in vib_normal_modes sind nicht brauchbar, da sie noch Rot + Trans
↳ beinhalten. Die korrekt projizierten müssen von tm2molden erzeugt werden.
# tm2molden fragt interaktiv, was in die Datei geschrieben werden soll, hier wird die
↳ Tastatureingabe als stdin eingegeben: Die geschriebene Datei heißt molden.tmp, es
↳ sollen keine MOs geschrieben werden (erstes n), die Frequenzen sollen geschrieben
↳ werden (y), keine Strukturoptimierungsinfo (zweites n). Immer jeweils getrennt durch
↳ Zeilenumbruch \n.
# Falls molden.tmp bereits aus einem vorherigen Aufruf vorhanden war, wird diese gelöscht.
if [ -f molden.tmp ]; then rm molden.tmp; fi

module load Turbomole
echo "$molden.tmp\n\n\n" | tm2molden > /dev/null

# Die Normalmoden werden von einem perl-Skript so umsortiert, dass alle Koordinaten (x1,
↳ y1, z1, x2, y2, z2...) hintereinander in einer Zeile stehen. Die Schwingungen stehen
↳ dann untereinander. Um am Ende der letzten Zeile noch einen Zeilenumbruch einzufügen,
↳ wird paste aufgerufen (somit gibt 'wc -l vibmodes.out' wieder die korrekte Anzahl
↳ Schwingungen aus).
perl $HOME/bin/vib-extract-perl molden.tmp | paste > vibmodes.out

# Die Schwingungen sind mit reduzierten Massen normiert, das muss rückgängig gemacht
↳ werden. (gilt auch für molden-Input)
# Die Massen stehen in control, awk gibt alle Zeilen zw. "vibrational reduced masses" und
↳ "nvibro" aus, paste entfernt alle Zeilenumbrüche bis auf den letzten. Am Ende gibt es
↳ eine Zeile mit den Einträgen  $\mu(\text{vib1})$   $\mu(\text{vib2})$   $\mu(\text{vib3})$ ...

```

9. ANHANG

```
awk '/vibrational reduced masses/{flag=1;next} /nvibro/{flag=0} flag' control | paste -s
↳ -d ' ' > reduced_masses.out

# Die 6 Komponenten des Polarisierbarkeitstensors werden als jeweils eine Zeile nach
↳ dxyz.out geschrieben. Exponentenzeichen D wird durch E ersetzt, damit Octave das
↳ versteht. (der erste Aufruf überschreibt eine eventuell vorhandene Datei, die
↳ restlichen hängen nur noch ran)
awk '/xx component/{flag=1;next} /yy component/{flag=0} flag' control | tr 'D' 'E' |
↳ paste -s -d ' ' > dxyz.out
awk '/yy component/{flag=1;next} /zz component/{flag=0} flag' control | tr 'D' 'E' |
↳ paste -s -d ' ' >> dxyz.out
awk '/zz component/{flag=1;next} /xy component/{flag=0} flag' control | tr 'D' 'E' |
↳ paste -s -d ' ' >> dxyz.out
awk '/xy component/{flag=1;next} /xz component/{flag=0} flag' control | tr 'D' 'E' |
↳ paste -s -d ' ' >> dxyz.out
awk '/xz component/{flag=1;next} /yz component/{flag=0} flag' control | tr 'D' 'E' |
↳ paste -s -d ' ' >> dxyz.out
awk '/yz component/{flag=1;next} /raman spectrum/{flag=0} flag' control | tr 'D' 'E' |
↳ paste -s -d ' ' >> dxyz.out

exit 0
```

rotconst__mainmass

Erstellt unter Mithilfe des Turbomole-Supports.

```
#!/usr/bin/perl
#####
# enter description here ... #
#####
#
use strict;
# minimal perl version
use 5.5.0;
my $bohr=0.529177210903;
my $rotcm=60.199686532;
my $inmhz=29.9792458;
my $natoms=-1;
my $counting=0;
my @x;
my @y;
my @z;
my @at;
my @mass;
my @com;
my @weight;
my $totalmass=0;
my @moi=0;
my @ewert=0;
my @rotv=0;
my $help;
my $xyz=0;
my $not=0;
my $scr1;
my $scr2;
my $scr3;

$help="
no help ...
```

```

";

while (my $item=shift(@ARGV)) {
    if (lc($item) eq '-h') {
        die " $help \n";
    }
}

# counting atoms
open(F,"<coord") || die "cannot open coord \n";
while(<F>){
    chomp;
    if (s/\$coord//) {$counting=1}
    if (($counting==1) and (s/\$/)) {$counting=0}
    if ($counting==1) {$natoms=$natoms+1}
    if (($counting==1) and ($natoms>0)) {
        s/~\s+//;
        s/\s+//g;
        my @item = split(/ /);
        $x[$natoms]=$item[0];
        $y[$natoms]=$item[1];
        $z[$natoms]=$item[2];
        $at[$natoms]=lc($item[3]);
    }
}
close(F);
chomp($natoms);

# assign masses
massen();
for (my $i = 1; $i < $natoms+1; $i++) {
    $totalmass=$totalmass+$mass[$i];
}

# translate to center of mass
@com=0;
for (my $i = 1; $i < $natoms+1; $i++) {
    $weight[$i]=$mass[$i]/$totalmass;
    $com[1]=$com[1]+$x[$i]*$weight[$i];
    $com[2]=$com[2]+$y[$i]*$weight[$i];
    $com[3]=$com[3]+$z[$i]*$weight[$i];
}
for (my $i = 1; $i < $natoms+1; $i++) {
    $x[$i]=$x[$i]-$com[1];
    $y[$i]=$y[$i]-$com[2];
    $z[$i]=$z[$i]-$com[3];
}

# build moment of inertia tensor
for (my $i = 1; $i < 4; $i++) {
    for (my $j = 1; $j < 4; $j++) {
        $moi[$i][$j]=0;
    }
}
for (my $i = 1; $i < $natoms+1; $i++) {
    my $xs=$x[$i];
    my $ys=$y[$i];
    my $zs=$z[$i];
    $moi[1][1]=$moi[1][1]+$mass[$i]*($ys*$ys+$zs*$zs);
    $moi[2][2]=$moi[2][2]+$mass[$i]*($xs*$xs+$zs*$zs);
    $moi[3][3]=$moi[3][3]+$mass[$i]*($xs*$xs+$ys*$ys);
    $moi[1][2]=$moi[1][2]-$mass[$i]*($xs*$ys);

```

9. ANHANG

```

$moi[1][3]=$moi[1][3]-$mass[$i]*($xs*$zs);
$moi[2][3]=$moi[2][3]-$mass[$i]*($ys*$zs);
}
$moi[2][1]=$moi[1][2];
$moi[3][1]=$moi[1][3];
$moi[3][2]=$moi[2][3];

# beware of cases with too many zeros
if (($moi[1][1]+$moi[1][2]+$moi[1][3]==$moi[1][1])and($moi[2][1]+$moi[2][2]+$moi[2][3]==
↪ $moi[2][2])and($moi[3][1]+$moi[3][2]+$moi[3][3]==$moi[3][3]))
↪ {
    $not=1;
    $ewert[1]=$moi[1][1];
    $ewert[2]=$moi[2][2];
    $ewert[3]=$moi[3][3];
}

if ($not==0) {
    # eigenvalues and normalized eigenvectors by Jacobi
    # moi is destroyed
    dsyevj3();
}

# sort eigenvalues and eigenvectors
my @bubble;
my @bubblev;
@bubble=@ewert;
for (my $n = 1; $n < 4; $n++) {
    for (my $m = 1; $m < 4; $m++) {
        $bubblev[$n][$m]=$rotrv[$n][$m];
    }
}
for (my $j = 1; $j < 3; $j++) {
    for (my $i = 1; $i < 3-$j+1; $i++) {
        if ($ewert[$i] > $ewert[$i+1]) {
            $ewert[$i] = $ewert[$i+1];
            $rotrv[1][$i]=$rotrv[1][$i+1];
            $rotrv[2][$i]=$rotrv[2][$i+1];
            $rotrv[3][$i]=$rotrv[3][$i+1];
            $ewert[$i+1]=$bubble[$i];
            $rotrv[1][$i+1]=$bubblev[1][$i];
            $rotrv[2][$i+1]=$bubblev[2][$i];
            $rotrv[3][$i+1]=$bubblev[3][$i];
            @bubble=@ewert;
            for (my $n = 1; $n < 4; $n++) {
                for (my $m = 1; $m < 4; $m++) {
                    $bubblev[$n][$m]=$rotrv[$n][$m];
                }
            }
        }
    }
}

if ($not==0) {
    # transform into principal axis system
    for (my $i = 1; $i < $natoms+1; $i++) {
        my $xs=$x[$i];
        my $ys=$y[$i];
        my $zs=$z[$i];
        $x[$i]=$xs*$rotrv[1][1] + $ys*$rotrv[2][1] + $zs*$rotrv[3][1];
        $y[$i]=$xs*$rotrv[1][2] + $ys*$rotrv[2][2] + $zs*$rotrv[3][2];
        $z[$i]=$xs*$rotrv[1][3] + $ys*$rotrv[2][3] + $zs*$rotrv[3][3];
    }
}

```

```

my $tmp = sprintf("%11.3f %11.3f %11.3f ",$ewert[1],$ewert[2],$ewert[3]);
print " moments of inertia in a.u.:\n";
print " $tmp \n";
if ($ewert[1]>0.000) {$scr1=$rotcm/$ewert[1];}
else {$scr1=undef;}
if ($ewert[2]>0.000) {$scr2=$rotcm/$ewert[2];}
else {$scr1=undef;}
if ($ewert[3]>0.000) {$scr3=$rotcm/$ewert[3];}
else {$scr3=undef;}
my $tmp = sprintf("%11.5f %11.5f %11.5f ",$scr1,$scr2,$scr3);
print " rotational constants in cm**(-1):\n";
print " $tmp \n";
print " rotational constants in GHz:\n";
if ($ewert[1]>0.000) {$scr1=$rotcm/$ewert[1]*$inmhz;}
else {$scr1=undef;}
if ($ewert[2]>0.000) {$scr2=$rotcm/$ewert[2]*$inmhz;}
else {$scr1=undef;}
if ($ewert[3]>0.000) {$scr3=$rotcm/$ewert[3]*$inmhz;}
else {$scr3=undef;}
my $tmp = sprintf("%11.5f %11.5f %11.5f ",$scr1,$scr2,$scr3);
print " $tmp \n";
if (($ewert[1]>0.000) and ($ewert[2]>0.000) and ($ewert[3]>0.000)) {
  my $AA=$rotcm/$ewert[1]*$inmhz;
  my $BB=$rotcm/$ewert[2]*$inmhz;
  my $CC=$rotcm/$ewert[3]*$inmhz;
  if ($AA-$CC>0.000) {
    my $ray_kappa=((2*$BB-$AA-$CC)/($AA-$CC));
    # -1 <= kappa <= +1, -1 prolate, +1 oplate
    my $tmp = sprintf("%7.5f ",$ray_kappa );
    print " Ray's asymmetry parameter (kappa) in GHz: $tmp\n";
    print " \n";
  }
}
}

#####
# SUBROUTINES #
#####

sub massen {
# taken from NIST http://physics.nist.gov/Comp
for (my $i = 1; $i < $natoms+1; $i++) {
  if ($at[$i]eq"h") {$mass[$i]=1.00782503223 }
  if ($at[$i]eq"he") {$mass[$i]=4.00260325413 }
  if ($at[$i]eq"li") {$mass[$i]=7.0160034366 }
  if ($at[$i]eq"be") {$mass[$i]=9.012183065 }
  if ($at[$i]eq"b") {$mass[$i]=11.00930536 }

  if ($at[$i]eq"c") {$mass[$i]=12.0 }
  if ($at[$i]eq"n") {$mass[$i]=14.00307400443 }
  if ($at[$i]eq"o") {$mass[$i]=15.99491461957 }
  if ($at[$i]eq"f") {$mass[$i]=18.99840316273 }
  if ($at[$i]eq"ne") {$mass[$i]=19.9924401762 }

  if ($at[$i]eq"na") {$mass[$i]=22.9897692820 }
  if ($at[$i]eq"mg") {$mass[$i]=23.985041697 }
  if ($at[$i]eq"al") {$mass[$i]=26.98153853 }
  if ($at[$i]eq"si") {$mass[$i]=27.97692653465 }
  if ($at[$i]eq"p") {$mass[$i]=30.97376199842 }

  if ($at[$i]eq"s") {$mass[$i]=31.9720711744 }
  if ($at[$i]eq"cl") {$mass[$i]=34.968852682 }
}
}

```

9. ANHANG

```
if ($at[$i]eq"ar") {$mass[$i]=39.9623831237 }
if ($at[$i]eq"k") {$mass[$i]=38.9637064864 }
if ($at[$i]eq"ca") {$mass[$i]=39.962590863 }

if ($at[$i]eq"sc") {$mass[$i]=44.95590828 }
if ($at[$i]eq"ti") {$mass[$i]=47.94794198 }
if ($at[$i]eq"v") {$mass[$i]=50.94395704 }
if ($at[$i]eq"cr") {$mass[$i]=51.94050623 }
if ($at[$i]eq"mn") {$mass[$i]=54.93804391 }

if ($at[$i]eq"fe") {$mass[$i]=55.93493633 }
if ($at[$i]eq"co") {$mass[$i]=58.93319429 }
if ($at[$i]eq"ni") {$mass[$i]=57.93534241 }
if ($at[$i]eq"cu") {$mass[$i]=62.92959772 }
if ($at[$i]eq"zn") {$mass[$i]=63.92914201 }

if ($at[$i]eq"ga") {$mass[$i]=68.9255735 }
if ($at[$i]eq"ge") {$mass[$i]=73.921177761 }
if ($at[$i]eq"as") {$mass[$i]=74.92159457 }
if ($at[$i]eq"se") {$mass[$i]=79.9165218 }
if ($at[$i]eq"br") {$mass[$i]=78.9183376 }

if ($at[$i]eq"kr") {$mass[$i]=83.9114977282 }
if ($at[$i]eq"rb") {$mass[$i]=84.9117897379 }
if ($at[$i]eq"sr") {$mass[$i]=87.9056125 }
if ($at[$i]eq"y") {$mass[$i]=88.9058403 }
if ($at[$i]eq"zr") {$mass[$i]=89.9046977 }

if ($at[$i]eq"nb") {$mass[$i]=92.9063730 }
if ($at[$i]eq"mo") {$mass[$i]=97.90540482 }
if ($at[$i]eq"tc") {$mass[$i]=99.0 }
if ($at[$i]eq"ru") {$mass[$i]=101.9043441 }
if ($at[$i]eq"rh") {$mass[$i]=102.9054980 }

if ($at[$i]eq"pd") {$mass[$i]=105.9034804 }
if ($at[$i]eq"ag") {$mass[$i]=106.9050916 }
if ($at[$i]eq"cd") {$mass[$i]=113.90336509 }
if ($at[$i]eq"in") {$mass[$i]=114.903878776 }
if ($at[$i]eq"sn") {$mass[$i]=119.90220163 }

if ($at[$i]eq"sb") {$mass[$i]=120.9038120 }
if ($at[$i]eq"te") {$mass[$i]=129.906222748 }
if ($at[$i]eq"i") {$mass[$i]=126.9044719 }
if ($at[$i]eq"xe") {$mass[$i]=131.9041550856 }
if ($at[$i]eq"cs") {$mass[$i]=132.9054519610 }

if ($at[$i]eq"ba") {$mass[$i]=137.90524700 }
if ($at[$i]eq"la") {$mass[$i]=138.9063563 }
if ($at[$i]eq"ce") {$mass[$i]=139.9054431 }
if ($at[$i]eq"pr") {$mass[$i]=140.9076576 }
if ($at[$i]eq"nd") {$mass[$i]=141.9077290 }

if ($at[$i]eq"pm") {$mass[$i]=146.92 }
if ($at[$i]eq"sm") {$mass[$i]=151.9197397 }
if ($at[$i]eq"eu") {$mass[$i]=152.9212380 }
if ($at[$i]eq"gd") {$mass[$i]=157.9241123 }
if ($at[$i]eq"td") {$mass[$i]=158.9253547 }

if ($at[$i]eq"dy") {$mass[$i]=163.9291819 }
if ($at[$i]eq"ho") {$mass[$i]=164.9303288 }
if ($at[$i]eq"er") {$mass[$i]=165.9302995 }
if ($at[$i]eq"tm") {$mass[$i]=168.9342179 }
```



```

    if ($at[$i]eq"yb") {$mass[$i]=173.9388664 }

    if ($at[$i]eq"lu") {$mass[$i]=174.9407752 }
    if ($at[$i]eq"hf") {$mass[$i]=179.9465570 }
    if ($at[$i]eq"ta") {$mass[$i]=180.9479958 }
    if ($at[$i]eq"w") {$mass[$i]=183.95093092 }
    if ($at[$i]eq"re") {$mass[$i]=186.9557501 }

    if ($at[$i]eq"os") {$mass[$i]=191.9614770 }
    if ($at[$i]eq"ir") {$mass[$i]=192.9629216 }
    if ($at[$i]eq"pt") {$mass[$i]=194.9647917 }
    if ($at[$i]eq"au") {$mass[$i]=196.96656879 }
    if ($at[$i]eq"hg") {$mass[$i]=201.97064340 }

    if ($at[$i]eq"tl") {$mass[$i]=204.9744278 }
    if ($at[$i]eq"pb") {$mass[$i]=207.9766525 }
    if ($at[$i]eq"bi") {$mass[$i]=208.9803991 }
    if ($at[$i]eq"po") {$mass[$i]=208.98 }
    if ($at[$i]eq"at") {$mass[$i]=209.99 }

    if ($at[$i]eq"rn") {$mass[$i]=222.02 }
    if ($at[$i]eq"fr") {$mass[$i]=223.02 }
    if ($at[$i]eq"ra") {$mass[$i]=226.03 }
    if ($at[$i]eq"ac") {$mass[$i]=227.03 }
    if ($at[$i]eq"th") {$mass[$i]=232.04 }

    if ($at[$i]eq"pa") {$mass[$i]=231.04 }
    if ($at[$i]eq"u") {$mass[$i]=238.03 }

    if ($at[$i]eq"np") {$mass[$i]=237.0482 }
    if ($at[$i]eq"pu") {$mass[$i]=244 }
    if ($at[$i]eq"am") {$mass[$i]=243 }
    if ($at[$i]eq"cm") {$mass[$i]=247 }
    if ($at[$i]eq"bk") {$mass[$i]=247 }
    if ($at[$i]eq"cf") {$mass[$i]=251 }

    if ($at[$i]eq"es") {$mass[$i]=252 }
    if ($at[$i]eq"fm") {$mass[$i]=257 }
    if ($at[$i]eq"md") {$mass[$i]=258 }
    if ($at[$i]eq"no") {$mass[$i]=259 }
    if ($at[$i]eq"lr") {$mass[$i]=262 }

}
}

sub arccos {
    my $self = shift;
    my $ai = shift;
    return ( atan2( sqrt(1-$ai*$ai),$ai) );
}

sub dsyevj3 {
    # this subroutine is a Perl translation of the LGPL 3x3 matrices
    # diagonalization routines from Joachim Kopp,
    # see: http://www.mpi-hd.mpg.de/personalhomes/globes/3x3/
    my @Q;
    my @W;

    my $SD;
    my $SO;
    my $THRESH;
    my $G;

```

9. ANHANG

```
my $H;
my $T;
my $THETA;
my $C;
my $S;
my $Z;

# Initialize Q to the identity matrix
for (my $X = 1; $X < 4; $X++) {
    $Q[$X][$X] = 1.0;
    for (my $Y = 1; $Y < $X; $Y++){
        $Q[$X][$Y] = 0.0;
        $Q[$Y][$X] = 0.0;
    }
}

# Initialize W to diag(A)
for (my $X = 1; $X < 4; $X++){
    $W[$X] = $moi[$X][$X];
}

# Calculate SQR(tr(A))
$SD=0.0;
for (my $X = 1; $X < 4; $X++){
    $SD = $SD + abs($W[$X]);
}
$SD=$SD*$SD;

# Main iteration loop
for (my $I = 1; $I < 51; $I++){
    # Test for convergence
    $SO = 0.0;
    for (my $X = 1; $X < 4; $X++){
        for (my $Y = $X+1; $Y < 4; $Y++){
            $SO = $SO + abs($moi[$X][$Y]);
        }
    }
    if ($SO == 0.0) {return()}

    if ($I < 4) {
        $THRESH = 0.2 * $SO / 9
    } else {
        $THRESH = 0.0
    }

    # Do sweep
    for (my $X = 1; $X < 4; $X++){
        for (my $Y = $X+1; $Y < 4; $Y++){
            $G = 100.0 * (abs($moi[$X][$Y]));
            if ((($I > 4) and (abs($W[$X])+$G == abs($W[$X])) and (abs($W[$Y])+$G ==
            ↪ abs($W[$Y]))) {$moi[$X][$Y]= 0.0}
            elsif (abs($moi[$X][$Y]) > $THRESH ) {
# Calculate Jacobi transformation
                $H = $W[$Y] - $W[$X];
                if (abs($H)+$G==abs($H)) {
                    $T= $moi[$X][$Y]/$H;
                } else {
                    $THETA = 0.5 * $H / $moi[$X][$Y];
                    if ($THETA < 0.0) {
                        $T=-1.0/(sqrt(1.0+ $THETA*$THETA)-$THETA);
                    } else {
                        $T=1.0/(sqrt(1.0+ $THETA*$THETA)+$THETA);
                    }
                }
            }
        }
    }
}
```

```

    }
  }

  $C=1.0 / sqrt(1.0 + $T*$T);
  $S=$T*$C;
  $Z=$T*$moi[$X][$Y];

# Apply Jacobi transformation
$moi[$X][$Y]=0.0;
$W[$X]      = $W[$X] - $Z;
$W[$Y]      = $W[$Y] + $Z;
for (my $R = 1; $R < $X; $R++){
  $T=$moi[$R][$X];
  $moi[$R][$X]=$C*$T - $S*$moi[$R][$Y];
  $moi[$R][$Y]=$S*$T + $C*$moi[$R][$Y]
}
for (my $R = $X+1; $R < $Y; $R++){
  $T=$moi[$X][$R];
  $moi[$X][$R]=$C*$T - $S*$moi[$R][$Y];
  $moi[$R][$Y]=$S*$T + $C*$moi[$R][$Y]
}

for (my $R = $Y+1; $R < 4; $R++){
  $T=$moi[$X][$R];
  $moi[$X][$R]=$C*$T - $S*$moi[$Y][$R];
  $moi[$Y][$R]=$S*$T + $C*$moi[$Y][$R]
}

# Update eigenvectors
for (my $R = 1; $R < 4; $R++){
  $T=$Q[$R][$X];
  $Q[$R][$X]=$C*$T - $S*$Q[$R][$Y];
  $Q[$R][$Y]=$S*$T + $C*$Q[$R][$Y];
}
} #end elsif
}
}

for (my $i = 1; $i < 4; $i++) {
  for (my $j = 1; $j < 4; $j++) {
    $rotrv[$i][$j]=$Q[$i][$j];
  }
}
$wert[1]=$W[1];
$wert[2]=$W[2];
$wert[3]=$W[3];

}
print "DSYEVJ3: No convergence. \n";
}

```

vib-extract-perl

Freundlicherweise zur Verfügung gestellt von Ewgenij Gawrilow.

```
use strict;
my $interesting_pattern=qr/^\s*vibration\s+\d+$/;
my $in_interesting_block=0;

while (<>) {
  if ($in_interesting_block) {
    if (/^\s*[-+E.\d]+\s$/) {
      # line full of numbers: remove end-of-line
      chomp; print;
      next;
    }
    # finish the line
    print "\n";
    $in_interesting_block=0;
  }
  if (/ $interesting_pattern/) {
    # start a new interesting block
    $in_interesting_block=1;
  }
}
```

Literatur

- [1] L. Goerigk, A. Hansen, C. Bauer, S. Ehrlich, A. Najibi, S. Grimme, „A look at the density functional theory zoo with the advanced GMT-KN55 database for general main group thermochemistry, kinetics and noncovalent interactions“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 32184–32215.
- [2] R. A. Mata, M. A. Suhm, „Quantenchemische Methoden im Leistungsvergleich: Stimmt die Richtung noch?“, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 11155–11163.
- [3] R. A. Mata, M. A. Suhm, „Benchmarking Quantum Chemical Methods: Are We Heading in the Right Direction?“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11011–11018.
- [4] N. O. B. Lüttschwager, *Raman Spectroscopy of Conformational Rearrangements at Low Temperatures*, Springer International Publishing, **2014**.
- [5] N. O. B. Lüttschwager, T. N. Wassermann, R. A. Mata, M. A. Suhm, „Das letzte Alkan mit gestreckter Grundzustandskonformation“, *Angewandte Chemie* **2013**, *125*, 482–485.
- [6] N. O. B. Lüttschwager, T. N. Wassermann, R. A. Mata, M. A. Suhm, „The Last Globally Stable Extended Alkane“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 463–466.
- [7] N. O. B. Lüttschwager, M. A. Suhm, „Stretching and folding of 2-nanometer hydrocarbon rods“, *Soft Matter* **2014**, *10*, 4885–4901.
- [8] J. N. Byrd, R. J. Bartlett, J. A. Montgomery, „At What Chain Length Do Unbranched Alkanes Prefer Folded Conformations?“, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 1706–1712.

- [9] D. G. Liakos, F. Neese, „Domain Based Pair Natural Orbital Coupled Cluster Studies on Linear and Folded Alkane Chains“, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 2137–2143.
- [10] E. Pastorczak, A. Prlj, J. F. Gonthier, C. Corminboeuf, „Intramolecular symmetry-adapted perturbation theory with a single-determinant wavefunction“, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 224107.
- [11] P. O. Dral, X. Wu, L. Spörkel, A. Koslowski, W. Thiel, „Semiempirical Quantum-Chemical Orthogonalization-Corrected Methods: Benchmarks for Ground-State Properties“, *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 1097–1120.
- [12] D. A. Long, *The Raman effect : a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules*, Wiley, Chichester New York, **2002**.
- [13] D. Porezag, M. R. Pederson, „Infrared intensities and Raman-scattering activities within density-functional theory“, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 7830–7836.
- [14] M. D. Halls, H. B. Schlegel, „Comparison study of the prediction of Raman intensities using electronic structure methods“, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 8819–8824.
- [15] M. Pecul, A. Rizzo, „Linear response coupled cluster calculation of Raman scattering cross sections“, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 1259–1268.
- [16] J. Neugebauer, M. Reiher, B. A. Hess, „Coupled-cluster Raman intensities: Assessment and comparison with multiconfiguration and density functional methods“, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 8623–8633.
- [17] C. A. Jiménez-Hoyos, B. G. Janesko, G. E. Scuseria, „Evaluation of range-separated hybrid density functionals for the prediction of vibrational frequencies, infrared intensities, and Raman activities“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6621.
- [18] S. P. Joshi, A. K. Dutta, S. Pal, N. Vaval, „Extended coupled cluster for Raman and infrared spectra of small molecules“, *Chem. Phys.* **2012**, *403*, 25–32.
- [19] M. Karabacak, M. Cinar, S. Ermeç, M. Kurt, „Experimental vibrational spectra (Raman, infrared) and DFT calculations on monomeric and dimeric structures of 2- and 6-bromonicotinic acid“, *J. Raman Spectrosc.* **2009**, *41*, 98–105.

- [20] Y. Yamakita, Y. Isogai, K. Ohno, „Large Raman-scattering activities for the low-frequency modes of substituted benzenes: Induced polarizability and stereo-specific ring-substituent interactions“, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 104301.
- [21] E. E. Zvereva, A. R. Shagidullin, S. A. Katsyuba, „Ab Initio and DFT Predictions of Infrared Intensities and Raman Activities“, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *115*, 63–69.
- [22] D. Rappoport, F. Furche, „Lagrangian approach to molecular vibrational Raman intensities using time-dependent hybrid density functional theory“, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 201104.
- [23] V. Barone, M. Biczysko, J. Bloino, „Fully anharmonic IR and Raman spectra of medium-size molecular systems: accuracy and interpretation“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 1759–1787.
- [24] J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, „Basis Set Dependence of Vibrational Raman and Raman Optical Activity Intensities“, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 3323–3334.
- [25] A. Gorski, S. Gawinkowski, J. Herbich, O. Krauss, B. Brutschy, R. P. Thummel, J. Waluk, „1H-Pyrrolo[3,2-h]quinoline: A Benchmark Molecule for Reliable Calculations of Vibrational Frequencies, IR Intensities, and Raman Activities“, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 11973–11986.
- [26] M. S. Barclay, C. G. Elles, M. Caricato, „Benchmark Study of Ground-State Raman Spectra in Conjugated Molecules“, *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *16*, 612–620.
- [27] M. S. Barclay, C. G. Elles, M. Caricato, „On the Discrepancy between Experimental and Calculated Raman Intensities for Conjugated Phenyl and Thiophene Derivatives“, *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124*, 4678–4689.
- [28] R. E. Smalley, L. Wharton, D. H. Levy, „Molecular optical spectroscopy with supersonic beams and jets“, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 139–145.
- [29] S. Bocklitz, „Conformational spectroscopy of flexible chain molecules near the folding limit“, Diss., Georg-August-Universität Göttingen, **2018**.
- [30] J. Jungwirth, J. Šebestík, M. Šafařík, J. Kapitán, P. Bouř, „Quantitative Determination of Ala-Ala Conformer Ratios in Solution by Decomposition of Raman Optical Activity Spectra“, *J. Phys. Chem. B* **2017**, *121*, 8956–8964.

- [31] U. Erlekam, M. Frankowski, G. von Helden, G. Meijer, „Cold collisions catalyse conformational conversion“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3786.
- [32] P. Zielke, „Ramanstreuung am Überschallstrahl: Wasserstoffbrückendynamik aus neuer Perspektive“, Diss., Georg-August-Universität Göttingen, **2007**.
- [33] T. Wassermann, „Umgebungseinflüsse auf die C–C- und C–O-Torsionsdynamik in Molekülen und Molekülaggregaten: Schwingungsspektroskopie bei tiefen Temperaturen“, Diss., Georg-August-Universität Göttingen, **2010**.
- [34] Z. Xue, „Raman spectroscopy of carboxylic acid and water aggregates“, Diss., Georg-August-Universität Göttingen, **2011**.
- [35] K. Otto, „Raman-Spektroskopie kleiner Moleküle und Molekülaggregate im Überschallstrahl nach thermischer Anregung“, Diss., Georg-August-Universität Göttingen, **2015**.
- [36] T. Forsting, „Schwingungsspektroskopische Untersuchung der Aggregation und Isomerisierung von Modellpeptiden in der Jet-Expansion am Beispiel kleiner sekundärer Amide“, Diss., Georg-August-Universität Göttingen, **2020**.
- [37] T. Forsting, M. Suhm, Curry-Jet SETUP, **2019**.
- [38] A. Kramida, Y. Ralchenko, NIST Atomic Spectra Database, NIST Standard Reference Database 78, en, **1999**.
- [39] M. Gawrilow, M. A. Suhm, „2-Methoxyethanol: harmonic tricks, anharmonic challenges and chirality-sensitive chain aggregation“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 15303–15311.
- [40] R. S. Barlow, R. W. Dibble, R. P. Lucht, „Simultaneous measurement of Raman scattering and laser-induced OH fluorescence in nonpremixed turbulent jet flames“, *Opt. Lett.* **1989**, *14*, 263.
- [41] X. Fan, J. Chen, X. Wang, „Compact high-sensitivity symmetrical integrated optical system for the detection of Raman scattering with dual channels“, *J. Raman Spectrosc.* **2019**, *50*, 563–570.
- [42] P. Linstrom, NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69, en, **1997**.
- [43] R. W. Larsen, P. Zielke, M. A. Suhm, „Hydrogen-bonded OH stretching modes of methanol clusters: A combined IR and Raman isotopomer study“, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 194307.

- [44] T. N. Wassermann, M. A. Suhm, „Ethanol Monomers and Dimers Revisited: A Raman Study of Conformational Preferences and Argon Nanocoating Effects“, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 8223–8233.
- [45] M. Gawrilow, M. A. Suhm, „Quantifying Conformational Isomerism in Chain Molecules by Linear Raman Spectroscopy: The Case of Methyl Esters“, *Molecules* **2021**, *26*, 4523, (In der Bildunterschrift von Fig. S8 in der ESI sollte die Einheit cm^{-1} hinter 200 durch pixel ersetzt werden.)
- [46] F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger, „The ORCA quantum chemistry program package“, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 224108.
- [47] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian 16 Revision A.03, Gaussian Inc. Wallingford CT, **2016**.
- [48] TURBOMOLE V7.5 2020, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <https://www.turbomole.org>.
- [49] G. Luijks, J. Timmerman, S. Stolte, J. Reuss, „Raman analysis of SF_6 molecular beams excited by a cw CO_2 laser“, *Chem. Phys.* **1983**, *77*, 169–184.
- [50] A. Amrein, M. Quack, U. Schmitt, „High-resolution interferometric Fourier transform infrared absorption spectroscopy in supersonic free jet expansions: carbon monoxide, nitric oxide, methane, ethyne, propyne, and trifluoromethane“, *J. Phys. Chem.-US* **1988**, *92*, 5455–5466.

- [51] N. Lüttschwager, „NoisySignalIntegration.jl: A Julia package for uncertainty evaluation of numeric integrals“, *J. Open Source Softw.* **2021**, *6*, 3526.
- [52] N. O. B. Lüttschwager, NoisySignalIntegration.jl; A Julia package to determine uncertainty in numeric integrals of noisy $x - y$ data. Available from GitHub.com: <https://github.com/nluetts/NoisySignalIntegration.jl>.
- [53] R. E. Oakes, J. R. Beattie, B. W. Moss, S. E. J. Bell, „Conformations, vibrational frequencies and Raman intensities of short-chain fatty acid methyl esters using DFT with 6-31G(d) and Sadlej pVTZ basis sets“, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2002**, *586*, 91–110.
- [54] W. C. Harris, D. A. Coe, W. O. George, „Vibrational spectra and structure of esters—II. Raman spectra and potential function calculations for HCOOCH₃, DCOOCH₃ and HCOOCD₃“, *Spectrochim. Acta Part A* **1976**, *32*, 1–10.
- [55] D. M. Hewett, S. Bocklitz, D. P. Tabor, E. L. Sibert III, M. A. Suhm, T. S. Zwier, „Identifying the first folded alkylbenzene via ultraviolet, infrared, and Raman spectroscopy of pentylbenzene through decylbenzene“, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 5305–5318.
- [56] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, „A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu“, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [57] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, „Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory“, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [58] M. Sierka, A. Hogekamp, R. Ahlrichs, „Fast evaluation of the Coulomb potential for electron densities using multipole accelerated resolution of identity approximation“, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9136–9148.
- [59] M. Tudorie, V. Ilyushin, J. V. Auwera, O. Pirali, P. Roy, T. R. Huet, „Synchrotron FTIR spectroscopy of weak torsional bands: A case study of cis-methyl formate“, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 064304.
- [60] E. Papajak, J. Zheng, X. Xu, H. R. Leverentz, D. G. Truhlar, „Perspectives on Basis Sets Beautiful: Seasonal Plantings of Diffuse Basis Functions“, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 3027–3034.

- [61] G. Zuber, W. Hug, „Rarefied Basis Sets for the Calculation of Optical Tensors. 1. The Importance of Gradients on Hydrogen Atoms for the Raman Scattering Tensor“, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2108–2118.
- [62] R. F. Curl, „Microwave Spectrum, Barrier to Internal Rotation, and Structure of Methyl Formate“, *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 1529–1536.
- [63] W. G. Fateley, F. A. Miller, „Torsional frequencies in the far infrared—I“, *Spectrochim. Acta* **1961**, *17*, 857–868.
- [64] A. O. Hernandez-Castillo, C. Abeysekera, B. M. Hays, I. Kleiner, H. V. L. Nguyen, T. S. Zwier, „Conformational preferences and internal rotation of methyl butyrate by microwave spectroscopy“, *J. Mol. Spectrosc.* **2017**, *337*, 51–58.
- [65] T. R. Gilson, P. J. Hendra, *Laser Raman spectroscopy: a survey of interest primarily to chemists, and containing a comprehensive discussion of experiments on crystals*, Wiley-Interscience, Chichester, **1970**.
- [66] J. K. G. Watson, „Asymptotic energy levels of a rigid asymmetric top“, *Mol. Phys.* **2007**, *105*, 679–688.
- [67] PGOPHER, A Program for Simulating Rotational, Vibrational and Electronic Spectra, C. M. Western, University of Bristol, <http://pgopher.chm.bris.ac.uk>.
- [68] G. Avila, J. M. Fernández, B. Maté, G. Tejada, S. Montero, „Rovibrational Raman Cross Sections of Water Vapor in the OH Stretching Region“, *J. Mol. Spectrosc.* **1999**, *196*, 77–92.
- [69] W. F. Murphy, „Intensities of rotation and vibration-rotation Raman transitions in asymmetric top molecules“, *J. Raman Spectrosc.* **1981**, *11*, 339–345.
- [70] V. Barone, „Anharmonic vibrational properties by a fully automated second-order perturbative approach“, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 014108.
- [71] G. W. Hills, R. B. Foster, W. J. Jones, „Raman spectra of asymmetric top molecules. Part IV. Vibration-rotation selection rules and general band contours“, *Mol. Phys.* **1977**, *33*, 1571–1588.
- [72] J. Šebestík, P. Bouř, „Raman Optical Activity of Methyloxirane Gas and Liquid“, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 498–502.
- [73] F. N. Masri, I. R. Williams, „I. Program for calculating degenerate Raman bands of symmetric tops with an adaptation for infrared bands“, *Comput. Phys. Commun.* **1970**, *1*, 349–358.

- [74] F. N. Masri, I. R. Williams, „I. A Fortran program for calculating degenerate Raman bands of symmetric tops with an adaptation for infrared bands“, *Comput. Phys. Commun.* **1971**, *2*, 298.
- [75] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Bd. II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, D. Van Nostrand Company, Inc., 120 Alexander St., Princeton, New Jersey, **1945**.
- [76] G. W. Hills, W. J. Jones, „Raman spectra of asymmetric top molecules. Part 1.—The pure rotational spectrum of ethylene“, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1975**, *71*, 812–826.
- [77] J. W. Eaton, D. Bateman, S. Hauberg, R. Wehbring, GNU Octave version 6.1.0 manual: a high-level interactive language for numerical computations, **2020**.
- [78] M. Gawrilow, Raman-Rotvib: Simulate rotational broadening of Curry spectra from Turbomole output, to be used on the cluster. Available from GitHub.com: <https://gitlab.gwdg.de/mgawril/raman-rotvib>.
- [79] S. G. Balasubramani, G. P. Chen, S. Coriani, M. Diedenhofen, M. S. Frank, Y. J. Franzke, F. Furche, R. Grotjahn, M. E. Harding, C. Hättig, A. Hellweg, B. Helmich-Paris, C. Holzer, U. Huniar, M. Kaupp, A. M. Khah, S. K. Khani, T. Müller, F. Mack, B. D. Nguyen, S. M. Parker, E. Perlt, D. Rappoport, K. Reiter, S. Roy, M. Rückert, G. Schmitz, M. Sierka, E. Tapavicza, D. P. Tew, C. van Wüllen, V. K. Voora, F. Weigend, A. Wodyński, J. M. Yu, „TURBOMOLE: Modular program suite for ab initio quantum-chemical and condensed-matter simulations“, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 184107.
- [80] C. Hättig, D. P. Tew, A. Köhn, „Communications: Accurate and efficient approximations to explicitly correlated coupled-cluster singles and doubles, CCSD-F12“, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 231102.
- [81] R. A. Bachorz, F. A. Bischoff, A. Glöß, C. Hättig, S. Höfener, W. Klopper, D. P. Tew, „The MP2-F12 method in the TURBOMOLE program package“, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 2492–2513.
- [82] F. Weigend, „A fully direct RI-HF algorithm: Implementation, optimised auxiliary basis sets, demonstration of accuracy and efficiency“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4285–4291.
- [83] O. Marchetti, H.-J. Werner, „Accurate calculations of intermolecular interaction energies using explicitly correlated wave functions“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 3400.

- [84] T. B. Adler, G. Knizia, H.-J. Werner, „A simple and efficient CCSD(T)-F12 approximation“, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 221106.
- [85] W. Győrffy, G. Knizia, H.-J. Werner, „Analytical energy gradients for explicitly correlated wave functions. I. Explicitly correlated second-order Møller-Plesset perturbation theory“, *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 214101.
- [86] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, „Molpro: a general-purpose quantum chemistry program package“, *WIREs Comput Mol Sci* **2011**, *2*, 242–253.
- [87] H.-J. Werner, P. J. Knowles, F. R. Manby, J. A. Black, K. Doll, A. Heßelmann, D. Kats, A. Köhn, T. Korona, D. A. Kreplin, Q. Ma, T. F. Miller, A. Mitrushchenkov, K. A. Peterson, I. Polyak, G. Rauhut, M. Sibaev, „The Molpro quantum chemistry package“, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 144107.
- [88] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, W. Győrffy, D. Kats, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushchenkov, G. Rauhut, K. R. Shamasundar, T. B. Adler, R. D. Amos, S. J. Bennie, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, S. J. R. Lee, Y. Liu, A. W. Lloyd, Q. Ma, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, T. F. Miller III, M. E. Mura, A. Nicklass, D. P. O’Neill, P. Palmieri, D. Peng, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang, M. Welborn, MOLPRO, version 2019.2, a package of ab initio programs, see <https://www.molpro.net>, Stuttgart, Germany.
- [89] G. I. L. Jones, N. L. Owen, „Molecular structure and conformation of carboxylic esters“, *J. Mol. Struct.* **1973**, *18*, 1–32.
- [90] A. Nejad, M. A. Suhm, K. A. E. Meyer, „Increasing the weights in the molecular work-out of cis- and trans-formic acid: extension of the vibrational database via deuteration“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 25492–25501.
- [91] R. Dahmani, H. Sun, H. Mouhib, „Quantifying soft degrees of freedom in volatile organic compounds: insight from quantum chemistry and focused single molecule experiments“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 27850–27860.

- [92] J. R. Beattie, S. E. J. Bell, B. W. Moss, „A critical evaluation of Raman spectroscopy for the analysis of lipids: Fatty acid methyl esters“, *Lipids* **2004**, *39*, 407–419.
- [93] A. J. Sadlej, „Medium-size polarized basis sets for high-level correlated calculations of molecular electric properties“, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1988**, *53*, 1995–2016.
- [94] private Mitteilung von T.S. Zwier, Juni 2021.
- [95] N. M. O’Boyle, M. Banck, C. A. James, C. Morley, T. Vandermeersch, G. R. Hutchison, „Open Babel: An open chemical toolbox“, *J. Chem-inf.* **2011**, *3*, 33.
- [96] The Open Babel Package, version 2.4.1 <http://openbabel.org> (letzter Zugriff 11.11.2021).
- [97] J. G. Brandenburg, C. Bannwarth, A. Hansen, S. Grimme, „B97-3c: A revised low-cost variant of the B97-D density functional method“, *J. Chem. Phys.* **2018**, *148*, 064104.
- [98] D. Šatkovskienė, „Theoretical justification of empirical additivity schemes for conformational energies“, *Int. J. Quantum Chem.* **2002**, *91*, 5–12.
- [99] D. Gruzman, A. Karton, J. M. L. Martin, „Performance of Ab Initio and Density Functional Methods for Conformational Equilibria of C_nH_{2n+2} Isomers ($n = 4-8$)“, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 11974–11983.
- [100] B. A. Swartz, D. E. Brinza, C. M. Western, K. C. Janda, „Free jet-laser excitation fluorescence spectroscopy of complexes between neon and bromine“, *J. Phys. Chem.-US* **1984**, *88*, 6272–6277.
- [101] J. M. Orza, C. Domingo, R. Escribano, S. Montero, „Raman intensities of gas phase methyl chloride and deuterated derivatives, force constants and bond polarizability parameters“, *J. Raman Spectrosc.* **1981**, *10*, 215–220.
- [102] J. Martín, S. Montero, „Raman intensities of ethane and deuterated derivatives“, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4610–4619.
- [103] J. M. Fernández-Sánchez, S. Montero, „Gas phase Raman scattering cross sections of benzene and perdeuterated benzene“, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2909–2914.

-
- [104] A. Weber, „Ro-vibronic species, overall allowed species, and nuclear spin statistical weights for symmetric top molecules belonging to the D_{nd} and D_{nh} ($n \leq 6$) point-groups“, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 3952–3972.
- [105] A. Weber, „Rovibronic species, overall allowed species, and nuclear spin statistical weights for symmetric top molecules. II. Point groups C_{nv} and C_{nh} ($n \leq 6$)“, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 3694–3698.
- [106] A. Weber, „Nuclear spin statistical weights for the trimers and tetramers of C_2H_2 , C_2HD , and CO_2 “, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 3428–3433.
- [107] G. A. Ozin, „Gas-phase Raman spectroscopy of phosphorus, arsenic, and saturated sulphur vapours“, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1969**, 1325.
- [108] I. R. Beattie, G. A. Ozin, R. O. Perry, „The gas-phase Raman spectra of P_4 , P_2 , As_4 , and As_2 . The resonance fluorescence spectrum of $^{80}Se_2$. Resonance fluorescence-Raman effects in the gas-phase spectra of sulphur and I_2 . The effect of pressure on the depolarization ratios for I_2 “, *J. Chem. Soc. A* **1970**, *0*, 2071–2074.
- [109] C. Domingo, S. Montero, „Raman intensities of sulphur α - S_8 “, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 862–872.

ANGABEN ZUR PERSON

Maxim Gawrilow

 Weender Str. 23, 37073 Göttingen

 +49 176 62915741

 maxim.gawrilow@fu-berlin.de

Geschlecht Männlich | **Geburtsdatum** 25.11.1992 | **Staatsangehörigkeit** Deutsch

BERUFSERFAHRUNG

Mai 2015 – April 2016

Studentische Hilfskraft

Prof. Dr. Thomas Risse
Freie Universität Berlin, Institut für Chemie und Biochemie, Physikalische Chemie
Takustr. 3, 14195 Berlin (Deutschland)

- Aufbau und Reparatur von UHV-Kammern
- Durchführen von Experimenten im UHV

Februar 2013 – Februar 2015

Studentische Aushilfskraft

Cornelsen Schulverlage GmbH
Mecklenburgische Str. 53, 14197 Berlin (Deutschland)
Geschäftsbereich Mathematik/Naturwissenschaften

- Redaktionelle Arbeit an Chemie-Schulbüchern

SCHUL- UND BERUFSBILDUNG

2017 – 2022

Promotion

Georg-August-Universität Göttingen

bei Prof. Dr. Martin A. Suhm

Titel: Ramanspektroskopische Untersuchung der Esterfaltung in Überschallexpansionen, Oder: Wie man bei der Suche nach der Haarnadel im Esterhaufen fünf auf einmal findet

2014 – 2017

Master of Science in Chemie

Freie Universität Berlin

Forschungspraktikum: Validierung von DFT-Funktionalen zur Beschreibung von kinetischen Parametern metallorganischer Komplexe
bei CreativeQuantum GmbH

Forschungspraktikum: Investigation of Point Defects on CaO(001)
bei Prof. Dr. Thomas Risse

Masterarbeit: Investigation of Weak Interactions at Cryogenic Conditions
bei Prof. Dr. Sebastian Hasenstab-Riedel

2011 – 2014

Bachelor of Science in Chemie

Freie Universität Berlin

Bachelorarbeit: Untersuchung von neuartigen Polyhalogeniden
bei Prof. Dr. Sebastian Hasenstab-Riedel

2004 – 2011

Abitur

Max-Planck-Schule, Berlin

PUBLIKATIONEN

- [1] M. Gawrilow, H. Beckers, S. Riedel, und L. Cheng, „Matrix-Isolation and Quantum-Chemical Analysis of the C_{3v} Conformer of XeF_6 , $XeOF_4$, and Their Acetonitrile Adducts“, *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 119–129, <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b09902>.

- [2] S. Oswald, N. A. Seifert, F. Bohle, M. Gawrilow, S. Grimme, W. Jäger, Y. Xu, M. A. Suhm, „The chiral trimer and a metastable chiral dimer of achiral hexafluoroisopropanol: A multi-messenger study“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 5080–5084, <https://doi.org/10.1002/anie.201813881>; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 5134–5138, <https://doi.org/10.1002/ange.201813881>.
- [3] M. Gawrilow, M. A. Suhm, „2-Methoxyethanol: harmonic tricks, anharmonic challenges and chirality-sensitive chain aggregation“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 15303–15311, <https://doi.org/10.1039/d0cp02488k>.
- [4] M. Gawrilow, M. A. Suhm, „Quantifying Conformational Isomerism in Chain Molecules by Linear Raman Spectroscopy: The Case of Methyl Esters“, *Molecules* **2021**, *26*, 4523, <https://doi.org/10.3390/molecules26154523>.
- [5] M. Gawrilow, „Ramanspektroskopische Untersuchung der Esterfaltung in Überschallexpansionen, Oder: Wie man bei der Suche nach der Haarnadel im Esterhaufen fünf auf einmal findet“, Diss., Georg-August-Universität Göttingen, **2022**, <https://doi.org/10.53846/goediss-9313>.

