Aufbau und Betrieb eines zeitaufgelöst messenden CD-Spektrometers

Von der Fakultät 4 (Naturwissenschaften)
der
Gerhard-Mercator-Universität Duisburg
zur Erlangung des akademischen Grades eines
doctor rerum naturalium
(dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation

von
Edgar Zimmermann
aus Düsseldorf

Referent: Prof. Ph. D. Volker Buß
Korreferent: Prof. Dr. Wiebren Veeman
Tag der mündlichen Prüfung: 13. November 2002

Für Nicola und Elsa

Danksagung

Ich freue mich, allen Personen, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben, meinen Dank auszusprechen:

Ich danke Herrn Prof. Ph. D. Volker Buß für sein Interesse an meiner Arbeit und seine ständige Gesprächsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. Wiebren Veeman danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Prof. Dr. Georg Reents gilt mein Dank für seine Hilfe bei der Durchführung der Mülleranalyse und bei der Anfertigung der Grafiken zur Wellenüberlagerung.

Besonders danke ich meinen Kollegen Sa'ib Al-Khouri, Julia Hufen, Robert Knierim, Dr. Klaus Kolster, Dr. Guido Nuding, Daniel Richter, Nicole Richter, Marko Schreiber und Oliver Weingart, die mir jederzeit bei kleineren und größeren Schwierigkeiten halfen. Sie haben alle auf ihre Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Meine Familie und meine Freunde haben mich im Verlauf dieser Arbeit immer wieder ermutigt und bestärkt. Dafür bin ich ihnen sehr dankbar.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Kapitel 1

Einleitung und Zielsetzung

Der Zusammenhang zwischen der Struktur von Molekülen und deren Wechselwirkung mit polarisiertem Licht ist schon sehr lange bekannt. Zunächst waren es wegen des stärker ausgeprägten Effektes Kristalle wie z.B. Quarz, bei denen sogenannte optische Aktivität festgestellt wurde. Unter optischer Aktivität verstand man zunächst die Eigenschaft, die Schwingungsebene von linearpolarisiertem Licht zu drehen. Der französische Physiker J.-B. Biot konnte jedoch Anfang des 19. Jahrhunderts zeigen, daß optische Aktivität nicht nur eine Kristalleigenschaft ist, sondern daß auch in Lösung gebrachte Moleküle optisch aktiv sein können. Er begründete durch seine Arbeiten die Saccharimetrie, die Konzentrationsbestimmung von Zuckern durch Messung der optischen Drehung.

L. Pasteur hat offenbar zuerst optische Aktivität mit der asymmetrischen Anordnung von Atomen in Molekülen in Verbindung gebracht, wie sie beispielsweise bei einer Helixstruktur oder einer irregulären Tetraederstruktur vorkommt [Applequist, 1987]. Helixstrukturen in Biopolymeren, chirale Zentren in organischen Verbindungen und asymmetrisch gebundene Liganden in anorganischen Komplexen sind Beispiele für chirale molekulare Strukturen, die von Chemikern durch Messung der optischen Rotationsdispersion (ORD) und des Zirkulardichroismus (CD, von engl.: *circular dichroism*) untersucht werden. Die optische Rotationsdispersion bezeichnet dabei die optische Drehung in Abhängigkeit von der Wellenlänge; der Zirkulardichroismus bezeichnet eine unterschiedlich starke Absorption von rechts- und linkszirkularpolarisiertem Licht. Die Ursache für beide Effekte ist die optische Aktivität, die sich in einem dispersiven (ORD) und einem absorptiven (CD) Effekt manifestiert. Historisch wurde optische Aktivität zuerst in Form von optischer Rotationsdispersion (ORD) gemessen, weil dazu lediglich linearpolarisiertes Licht benötigt wird und die Bestimmung des Drehwinkels nach Passage eines (optisch aktiven) Mediums keine unüberwindbaren experimentellen Schwierigkeiten aufwarf. Optische Drehung und optische Aktivität waren daher lange Zeit gleichbedeutend.

Erst in den letzten Jahrzehnten wurde die Messung des Zirkulardichroismus die bevorzugte Methode, weil einerseits durch die geringere Überlappung der Banden CD-Spektren im Gegensatz zu ORD-Spektren besser zu interpretieren sind und andererseits technische Entwicklungen die Messung von CD-Spektren einfacher und zuverlässiger gemacht haben. Insbesondere die Entwicklung von piezoelektrisch angetriebenen photoelastischen Modulatoren (PEM) verhalf der CD-Spektroskopie zum Durchbruch. Mit photoelastischen Modulatoren kann linearpolarisiertes Licht zu abwechselnd rechts- und linkszirkularpolarisiertem Licht moduliert werden, so daß durch Verwendung eines phasensensitiven Verstärkers direkt ein Signal erhalten wird, welches proportional zum Zirkulardichroismus der Probe ist.

Die weitaus meisten Anwendungen der CD-Spektroskopie beschäftigen sich mit statischen molekularen Strukturen und benutzen die CD-Spektroskopie zur Aufklärung der absoluten Konfiguration oder zur Erforschung grundsätzlicher Fragen der optischen Aktivität. Viele aktuelle Probleme im Bereich der Biophysik und Photochemie sind aber dynamischer Natur und erfordern spektroskopische Methoden zur Charakterisierung kurzlebiger, metastabiler Spezies, wie z. B. elektronisch angeregte Zustände, Nichtgleichgewichts-Konformationen von Proteinen oder andere transiente Reaktionsintermediate.

Im Bereich der Absorptionsspektroskopie (UV/Vis-Spektroskopie) gab es in jüngerer Zeit beachtliche Fortschritte, so daß heute mögliche Messungen mit einer Zeitauflösung im Femtosekundenbereich ($10^{-15}s$) bereits das durch die Heisenbergsche Unschärferelation gegebene Bandbreitenlimit erreichen. Die Zeitauflösung herkömmlicher CD-Spektrometer ist durch die Verwendung von photoelastischen Modulatoren aufgrund des resonanten Verhaltens dieser Komponenten auf etwa 100 μs begrenzt, da diese mit einer Frequenz von maximal 100 kHz betrieben werden und eine Messung mindestens 10 Schwingungszyklen erfordert. Nun ist eine Zeitauflösung von 100 μs durchaus schnell genug für langsame chemische Reaktionen, die z. B. mit stopped-flow Methoden untersucht werden können.

Um aber CD-Spektren von elektronisch angeregten Zuständen oder anderen Intermediaten mit einer Lebensdauer im ns-Bereich zu messen, mußten grundsätzlich neue Methoden entwickelt werden. Zwei Arbeitsgruppen haben Wege gefunden, eine Zeitauflösung im ns-Bereich [Goldbeck und Kliger, 1993] und ps-Bereich [Xie und Simon, 1989] zu erreichen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Weiterentwicklung einer ellipsometrischen Methode, die von Kliger *et. al.* entwickelt wurde.

Kapitel 2

Physikalische Grundlagen der CD-Spektroskopie

2.1 Licht und Polarisation

Elektromagnetische Wellen (Licht) sind Transversalwellen, d. h. der elektrische und der magnetische Feldvektor stehen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Welle. Bei der Ausbreitung im Raum trägt die elektromagnetische Welle einen Strom elektromagnetischer Energie, der um so größer ist, je höher die Feldstärken sind und je kürzer die Wellenlänge ist. Die Richtung der Energieausbreitung wird durch den Pointing-Vektor angegeben, der das Kreuzprodukt aus elektrischer und magnetischer Feldstärke ist:

$$\vec{P} = \vec{E} \times \vec{H}$$

Transversale Wellen verfügen über eine grundlegende Eigenschaft, die man als Polarisation bezeichnet. Longitudinale Wellen (wie z. B. Schallwellen) können nicht polarisiert sein. Ein weiterer Unterschied zwischen longitudinalen und transversalen Wellen besteht darin, daß sich longitudinale Wellen nur in elastischen Medien ausbreiten können.

Schwingt der elektrische Feldvektor in jeder beliebigen Richtung senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Welle, ist also jede Schwingungsebene des elektrischen Feldvektors gleich wahrscheinlich, dann bezeichnet man solches Licht als unpolarisiertes oder natürliches Licht. Unpolarisiertes Licht wird z. B. von Temperaturstrahlern wie Glühlampen emittiert, obwohl der Emissionsakt eines einzelnen Atoms immer polarisiertes Licht ergibt; in der Temperaturstrahlung überlagern sich aber sehr viele solcher Einzelereignisse in ungeordneter Weise [Shewandrow, 1973].

Sind die Schwingungen des elektrischen Feldvektors jedoch in einer Ebene fixiert, dann spricht man von linear polarisiertem Licht. Es kann horizontal, vertikal oder entlang einer anderen Richtung linear polarisiert sein. Analog kann man die Schwingungen des magnetischen Feldvektors betrachten und darüber die Polarisationsebene definieren. Es wird aber vereinbart, den elektrischen Vektor zu betrachten, weil er bei den meisten Prozessen der Wechselwirkung von Licht mit Materie eine größere Rolle spielt.

Unpolarisiertes Licht kann auch mit linearpolarisiertem Licht gemischt sein; einen solchen Lichtstrahl bezeichnet man als teilweise polarisiert. Eine vektorielle Zerlegung aller n elektrischen Feldvektoren in einem natürlichen Lichtstrahl in eine x- und eine y-Komponente mit anschließender Summation aller x- und aller y-Komponenten ergibt (bei beliebiger Orientierung des Koordinatensystems) für beide Komponenten den gleichen Wert:

$$\sum x_n = \sum y_n$$

Dies kann als eine Definition von natürlichem, unpolarisiertem Licht herangezogen werden. Ein teilweise polarisierter Lichtstrahl besitzt eine Vorzugsrichtung des elektrischen Feldvektors; hier erhält man bei der Summation der x- und y-Komponenten nicht mehr den gleichen Wert:

$$\sum x_n \neq \sum y_n$$

Teilweise polarisiertes Licht ist also der allgemeinere Fall, während unpolarisiertes oder linearpolarisiertes Licht zwei Grenzfälle sind. Linearpolarisiertes Licht selbst ist aber auch ein Grenzfall, wie man erkennt, wenn zwei senkrecht zueinander linearpolarisierte Wellen gleicher Amplitude und Wellenlänge überlagert werden.

Bei einer solchen Überlagerung sollen bezüglich der Phasenbeziehung der beiden Wellen zunächst drei verschiedene Fälle betrachtet werden:

- Beide Wellen sind in Phase, die Phasendifferenz ist Null
- Die Phasendifferenz beträgt $+\pi$, der Gangunterschied beträgt $+\lambda/2$
- Die Phasendifferenz beträgt $+\pi/2$, der Gangunterschied beträgt $+\lambda/4$

Im ersten Fall ist die resultierende Welle wieder linearpolarisiert mit einem Azimuth von $+45°$ (Abbildung 2.1), im zweiten Fall resultiert ebenfalls eine linearpolarisierte Welle mit einem Azimuth von $-45°$ (Abbildung 2.2). Im dritten Fall resultiert eine neue Art der Polarisation elektromagnetischer Wellen, die zirkulare Polarisation (Abbildung 2.3).

Die Spitze des elektrischen Feldvektors beschreibt hier eine Rechtsschraube auf der Oberfläche eines Kreiszylinders. Wenn die Bewegung des elektrischen Feldvektors für einen dem Strahl entgegenblickenden Beobachter im Uhrzeigersinn erfolgt, bezeichnet man die Welle (den Lichtstrahl) als rechtszirkularpolarisiert, wenn die Bewegung im Gegenuhrzeigersinn erfolgt, entsprechend als linkszirkular polarisiert. Diese Definition der rechts- und linkszirkularen Polarisation und deren grafische Darstellung ist sehr verbreitet, kann jedoch leicht zu Mißverständnissen führen. Daher soll die Definition an dieser Stelle etwas genauer betrachtet werden.

Wenn die Spitze des elektrischen Feldvektors bei der Wellenausbreitung eine Spur hinterlassen würde, dann würde diese Spur eine Schraubenlinie beschreiben, wie sie in Abbildung 2.3 gezeichnet ist. Schraubenlinien lassen sich

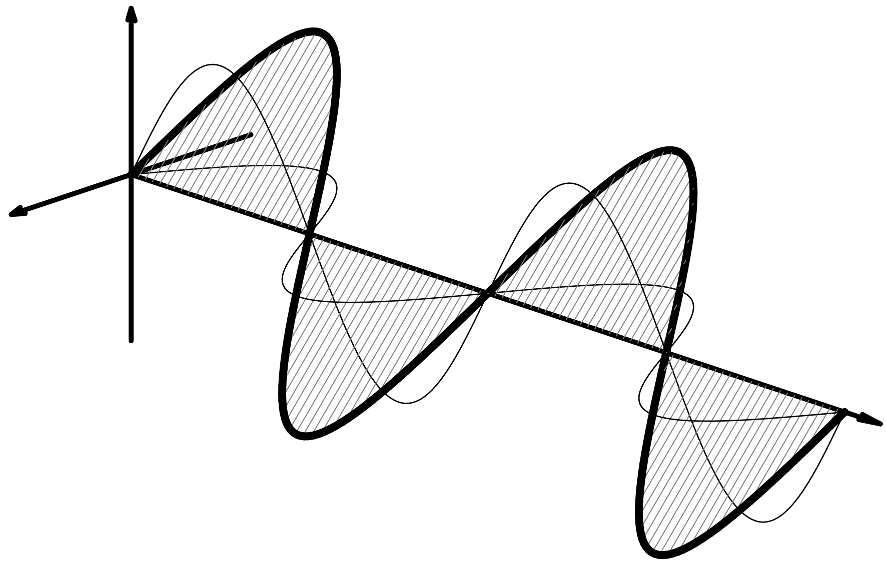


Abbildung 2.1: Addition phasengleicher, zueinander senkrecht linearpolarisierter elektromagnetischer Wellen (dünn gezeichnet). Die resultierende Welle (dick gezeichnet) ist linearpolarisiert, der Azimuth beträgt $+45°$.

eindeutig durch ihre Helizität beschreiben. Wenn es sich um eine Rechtsschraube (P-Helizität) handelt, so ist der Lichtstrahl rechtszirkular polarisiert. Beschreibt die Spur eine Linksschraube (M-Helizität), so ist der Lichtstrahl folglich linkszirkular polarisiert. Wenn man die Bewegung des elektrischen Feldvektors auf eine Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung projiziert und den Umlaufsinn betrachtet, dann ist dieser davon abhängig, ob man der Welle entgegenblickt oder ob man in Fortpflanzungsrichtung blickt. Der Umlaufsinn ist zusätzlich davon abhängig, ob die Welle durch die Projektionsebene durchgeschoben wird (dies entspricht der korrekten Projektion im Sinne der oben angegebenen Definition), oder ob die Projektionsebene entlang der Welle in Ausbreitungsrichtung bewegt wird, also die Welle durch die Projektionsebene hindurchgezogen wird. Die Definition der rechts- und linkszirkularen Polarisation über den Umlaufsinn des auf eine Ebene projizierten elektrischen Feldvektors kann mißverstanden werden, wenn die Projektion nicht korrekt durchgeführt wird. Das Verfolgen einer feststehenden rechtshelicalen Schraubenlinie vom Beobachter weg führt zu einer Bewegung im Uhrzeigersinn. Dreht man diese rechtshelicale Schraubenlinie nun um und verfolgt sie in gleicher Weise (wie es scheinbar der Definition der Zirkularpolarisation einer auf den Beobachter zukommenden Welle entspricht), so ergibt sich eine Bewegung im Ge-

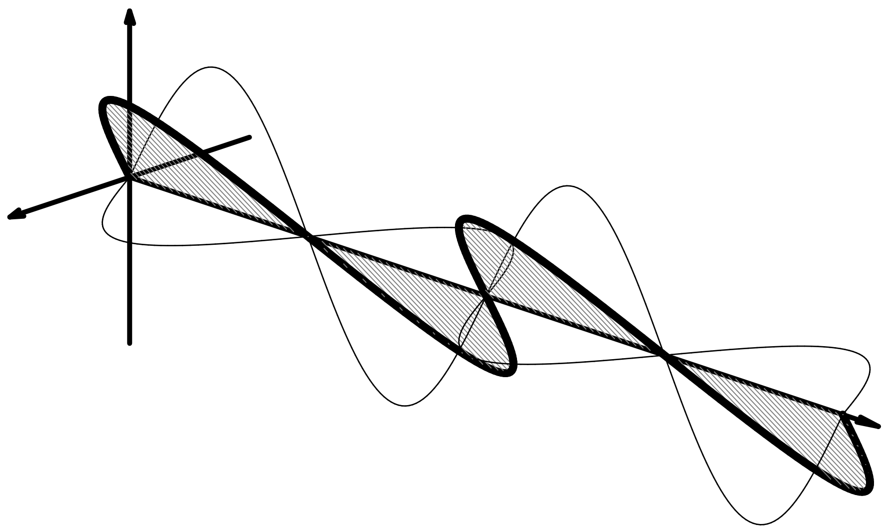


Abbildung 2.2: Addition zueinander senkrecht linearpolarisierter elektromagnetischer Wellen mit einem Phasenunterschied von π (dünn gezeichnet). Die resultierende Welle (dick gezeichnet) ist linearpolarisiert mit einem Azimuth von $-45°$.

genuhrzeigersinn. So kann der unrichtige Eindruck entstehen, daß eine rechtszirkularpolarisierte Welle Linkshelizität besitzt.

Bei quantenmechanischer Betrachtung zeigt sich, daß die Zirkularpolarisation mit dem Photonenspin zusammenhängt. Der Spin kann in Bezug zur Ausbreitungsrichtung eines Photons zwei verschiedene Orientierungen einnehmen, eine parallele oder eine antiparallele. Diese beiden Orientierungen repräsentieren rechts- und linkszirkularpolarisierte Photonen. Linearpolarisiertes Licht kann als Überlagerung von gleich vielen „rechten" und „linken" Photonen aufgefaßt werden. Der Photonenspin kann makroskopisch beobachtet werden, weil zirkularpolarisierte Photonen einen Drehimpuls übertragen. Wenn mit einem $\lambda/2$-Plättchen rechtszirkularpolarisiertes Licht in linkszirkularpolarisiertes Licht umgewandelt wird, wird ein Drehimpuls auf das $\lambda/2$-Plättchen übertragen. Durch Messung dieses Drehimpulses ließ sich der Photonenspin zu $\hbar = h/2\pi$ berechnen. Der Richtungssinn der Rechtszirkularität ist –historisch bedingt– in der Quantenoptik, in Übereinstimmung mit der Rechtsschraubenregel, entgegengesetzt zu dem in der klassischen Optik.

Durch Überlagerung von zwei senkrecht zueinander linearpolarisierten Wellen erhält man also bei einem Phasenunterschied von $+\pi/2$ eine rechtszirkular polarisierte Welle. Es könnte daher der Eindruck entstehen, daß linearpolari-

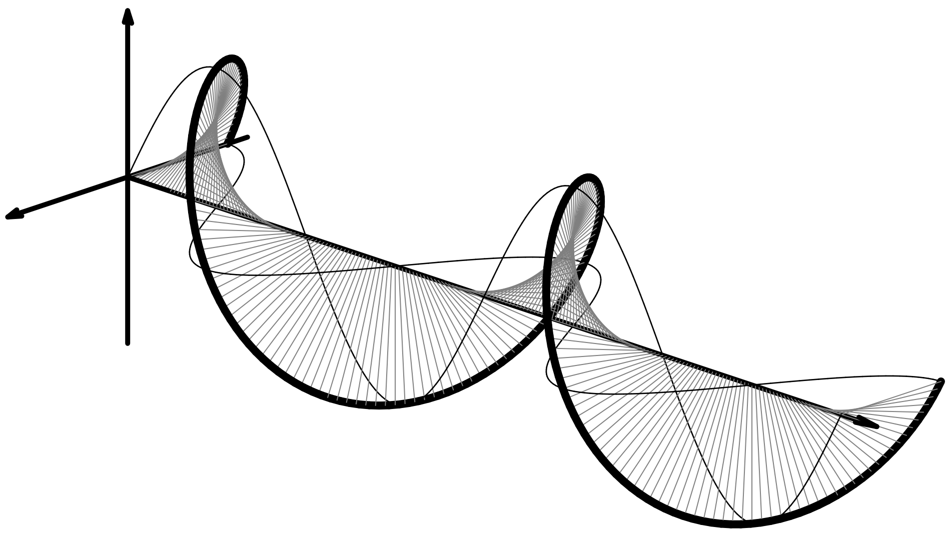


Abbildung 2.3: Addition zueinander senkrecht linearpolarisierter elektromagnetischer Wellen mit einem Phasenunterschied von $\pi/2$ (dünn gezeichnet). Die resultierende Welle (dick gezeichnet) ist rechtszirkular polarisiert.

siertes Licht seiner Natur nach elementar ist und zirkularpolarisiertes Licht eine zusammengesetzte Form ist, die man in elementarere Bestandteile zerlegen kann. Dies trifft (bei klassischer Betrachtung) nicht zu. Zirkularpolarisiertes Licht ist genauso elementar wie linearpolarisiertes Licht. Linearpolarisiertes Licht kann nämlich als Überlagerung von rechts- und linkszirkularpolarisiertem Licht aufgefaßt werden, wie Abbildung 2.4 zeigt.

Die Überlagerung von linearpolarisierten Wellen ergibt jedoch nicht nur zirkular- und linearpolarisierte Wellen. Wenn ein kleinerer Phasenunterschied als $\pi/2$ gewählt wird, oder wenn bei einem Phasenunterschied von $\pi/2$ zwei Wellen mit unterschiedlicher Amplitude überlagert werden, resultiert eine elliptisch polarisierte Welle. Die Projektion der Bahn, welche die Spitze des elektrischen Feldvektors projiziert auf eine senkrecht zur Ausbreitungsrichtung liegende Ebene beschreibt, ist bei einer linearpolarisierten Welle eine Gerade, bei einer zirkularpolarisierten Welle ein Kreis mit einem Umlaufsinn und bei einer elliptisch polarisierten Welle eine Ellipse, ebenfalls mit einem Umlaufsinn. Je nach Drehrichtung spricht man auch hier von links- oder rechtselliptischpolarisiertem Licht. Die elliptische Polarisation ist (ohne Berücksichtigung von teilweise polarisiertem Licht) der allgemeinste Fall der Polarisation, wobei die lineare und die beiden zirkularen Polarisationen Grenzfälle sind.

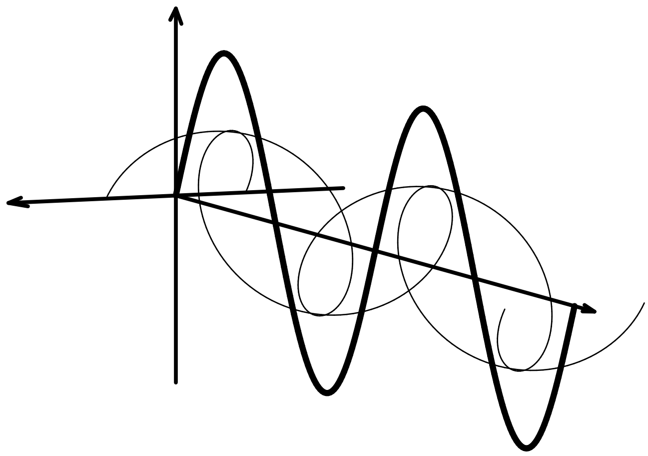


Abbildung 2.4: Durch Überlagerung einer rechts- und linkszirkularpolarisierten elektromagnetischen Welle gleicher Amplitude und gleicher Phase wird eine linearpolarisierte Welle erzeugt.

Für die Darstellung des Polarisationszustandes einer elektromagnetischen Welle gibt es unterschiedliche Methoden. Von einer Methode wurde bereits Gebrauch gemacht, nämlich von der Polarisationsellipse. Diese Darstellung ist gut geeignet, um den Zusammenhang zwischen linear- , zirkular- und elliptischpolarisiertem Licht aufzuzeigen, sie kann aber unpolarisiertes oder teilweise polarisiertes Licht nicht beschreiben. Abgesehen davon ist es unmöglich, die Bahn, die der elektrische Feldvektor beim Fortschreiten einer elektromagnetischen Welle beschreibt, tatsächlich zu beobachten. Eine Darstellung, der observable Größen – wie Lichtintensitäten – zugrunde liegen, ist für die Praxis geeigneter.

Es gibt andere Darstellungen, z. B. geometrische (die Poincaré-Kugel) oder vektorielle (Jones-Vektoren, Stokes-Vektoren), die diese und andere Probleme (z. B. die Kohärenz) berücksichtigen. Die Poincaré-Kugel, die Jones-Vektoren und die Jones-Matrizen werden hier nur der Vollständigkeit halber erklärt; auf die Stokes-Vektoren und Stokes-Parameter wird näher eingegangen, weil diese Darstellung später zur Analyse der Strahlengänge und zur Abschätzung von Meßfehlern verwendet wird. Allen Darstellungen gemeinsam ist, daß sie entwickelt wurden, um den Polarisationszustand eines Lichtstrahls nach Wechselwirkung mit mehreren polarisationsoptischen Elementen zu berechnen. Bei den Matrix- bzw. Vektordarstellungen werden der Polarisationszustand des Lichtstrahls durch einen Vektor und die polarisationsoptischen Elemente durch

Matrizen dargestellt; das Produkt aus Vektor und Matrizen ergibt wieder einen Vektor, der den Polarisationszustand des Lichts nach Wechselwirkung mit den polarisationsoptischen Elementen beschreibt.

Als erste Darstellung sei die Poincaré-Kugel erklärt, die 1892 von dem französischen Mathematiker Henri Poincaré vorgeschlagen wurde [Poincaré, 1892]. Poincaré entdeckte, daß sich die Polarisationsellipse auf einer komplexen Ebene darstellen läßt und daß diese Ebene durch eine stereographische Projektion auf eine Kugel abgebildet werden kann. Jeder Polarisationszustand eines vollständig polarisierten Lichtstrahls wird so durch einen Punkt auf der Poincaré-Kugel dargestellt und kann in Polarkoordinaten durch zwei Winkel 2ϵ und 2θ angegeben werden. In der Äquatorebene der Kugel ist $2\epsilon = 0°$, hier sind die linearen Polarisationszustände dargestellt. Bei $2\theta = 0°$ befindet sich die lineare horizontale Polarisation, bei $2\theta = 90°$ die lineare $+45°$ Polarisation, bei $2\theta = 180°$ die lineare vertikale Polarisation und bei $2\theta = 270°$ die lineare $-45°$ Polarisation. Entlang des Nullmeridians ($2\theta = 0°$) sind elliptische Polarisationen mit einer nichtrotierten Polarisationsellipse ($\psi = 0$) dargestellt, am Nordpol ($2\epsilon = 90°$) die rechtszirkulare Polarisation, am Südpol ($2\epsilon = -90°$) die linkszirkulare Polarisation. Punkte, die auf einer zur Äquatorlinie parallelen Linie liegen, repräsentieren Licht mit der gleichen Elliptizität, aber unterschiedlicher Orientierung der Ellipse (unterschiedlicher Azimuth ψ), entsprechend repräsentieren Punkte entlang eines Meridians Licht unterschiedlicher Elliptizität, aber mit der gleichen Orientierung der Ellipse.

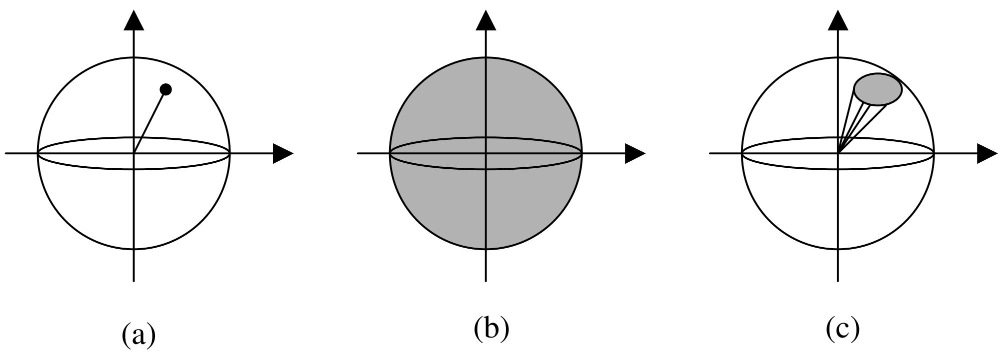


Abbildung 2.5: Unterschiedliche Polarisationszustände in der Poincaré-Kugeldarstellung; (a) polarisiert, (b) unpolarisiert, (c) teilweise polarisiert.

Entscheidend ist nun, daß die Änderung des Polarisationszustandes eines

Lichtstrahls durch Wechselwirkung mit einem polarisationsoptischen Element, wie einer Phasenverzögerungsplatte, einem Polarisator oder einem Rotator, durch eine Drehung der Poincaré-Kugel wiedergegeben wird. Die neue Position auf der Poincaré-Kugel und so die Änderung des Polarisationszustandes kann mit Methoden der sphärischen Trigonometrie bestimmt werden. Abbildung 2.5 zeigt, daß auch teilweise polarisiertes Licht durch die Poincaré-Kugel dargestellt werden kann.

Eine andere Methode zur Darstellung polarisierter Lichtstrahlen und zur Analyse von polarisationsoptischen Instrumenten ist die Jones-Analyse. Die Jones-Analyse und die Darstellung eines Lichtstrahls durch den sogenannten Jones-Vektor wurde in den frühen 40er Jahren von R. Clark Jones entwickelt [Jones, 1941]. Durch Jones-Vektoren kann nur vollständig polarisiertes Licht dargestellt werden; die Beschreibung von Lichtstrahlen erfolgt durch komplexe Größen über die Amplitude und Phase des elektrischen Feldvektors. Diese Größen werden als 2×1 Matrizen (Jones-Vektoren) und als 2×2 Matrizen (Jones-Matrizen) geschrieben. Die Phasenbeziehung zwischen Lichtstrahlen bleibt bei dieser Darstellung erhalten, daher können mit der Jones-Analyse auch Interferenzexperimente und kohärente Lichtstrahlen untersucht werden.

Der Jones-Vektor für elliptisch polarisiertes Licht ist gegeben durch:

$$E = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{0x} e^{i\delta_x} \\ E_{0y} e^{i\delta_y} \end{pmatrix}$$

Die Maximalamplituden E_{0x} und E_{0y} sind reale Größen, der imaginäre Exponent führt aber dazu, daß E_x und E_y komplexe Größen sind. Die experimentell beobachtbare Intensität I ist die Summe der Quadrate der beiden elektrischen Feldkomponenten. In komplexer Schreibweise erhält man das Quadrat einer Größe, indem man mit der konjugiert-komplexen Größe multipliziert:

$$I = E_x E_x^* + E_y E_y^*$$

Dies ist äquivalent mit

$$I = E_{0x}^2 + E_{0y}^2 = E_0^2.$$

Meist wird $E_0^2 = 1$ gesetzt, um den Jones-Vektor zu normieren. Als Beispiel sind einige normierte Jones-Vektoren für verschiedene Polarisationszustände aufgeführt:

$$E = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{lineare horizontale Polarisation, } E_y = 0$$

$E = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ +i \end{pmatrix}$ rechtszirkulare Polarisation, $E_{0x} = E_{0y}$ und $\delta_y - \delta_x = +90°$

$E = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix}$ linkszirkulare Polarisation, $E_{0x} = E_{0y}$ und $\delta_y - \delta_x = -90°$

Die Überlagerung unterschiedlich polarisierter Lichtstrahlen entspricht einer Addition der zugehörigen Jones-Vektoren. So läßt sich beispielsweise der in Abbildung 2.4 dargestellte Zusammenhang auch in der Jones-Vektor-Schreibweise zeigen:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} + \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ +i \end{pmatrix} = \frac{2}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Bei Überlagerung von links- und rechtszirkularpolarisiertem Licht gleicher Amplitude entsteht horizontal linearpolarisiertes Licht. Durch die Überlagerung verdoppelt sich die Intensität, daher ist der Normierungsfaktor nicht mehr korrekt.

Durch Einführung der sogenannten *Jones instrument matrix* oder einfach Jones-Matrix kann der Einfluß polarisationsoptischer Elemente auf den Polarisationszustand eines Lichtstrahls berechnet werden. Solche Elemente können Polarisatoren, Rotatoren oder Phasenverzögerungsplatten sein. Auch absorptive Elemente wie Graufilter oder dichroitische Filter können durch Jones-Matrizen dargestellt werden. Die einzige Einschränkung liegt darin, daß eine lineare Abhängigkeit der Komponenten des austretenden Strahls (E'_x, E'_y) von den Komponenten des eintretenden Strahls (E_x, E_y) angenommen wird. Prozesse wie Mehrphotonenabsorption, Frequenzverdopplung oder andere nichtlineare Prozesse in dem betrachteten polarisationsoptischen Element können nicht beschrieben werden. Mit dieser Annahme kann E'_x und E'_y als Linearkombination von E_x und E_y erhalten werden:

$$\begin{pmatrix} E'_x \\ E'_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_{xx} & j_{xy} \\ j_{yx} & j_{yy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix}$$

oder

$$\mathbf{E}' = \mathbf{J} \cdot \mathbf{E}$$

mit der Jones-Matrix

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} j_{xx} & j_{xy} \\ j_{yx} & j_{yy} \end{pmatrix}$$

Abschließend seien beispielhaft einige Jones-Matrizen aufgeführt, eine vollständige Darstellung findet man z.B. bei Kliger et. al., 1990:

$$\mathbf{J}_{PH} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$ ein idealer horizontaler Polarisator

$$\mathbf{J}_{ND} = p \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$ ein Graufilter, mit $0 \leq p \leq 1$

$$\mathbf{J}_{ROT}(\theta) = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}$$ die Rotationsmatrix, dreht die Polarisationsebene um den Winkel θ

$$\mathbf{J}_{\lambda/2} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$ eine $\lambda/2$-Platte

Eine weitere Darstellung für polarisiertes Licht wurde 1852 durch Sir George Gabriel Stokes beschrieben [Stokes, 1852]. Er fand heraus, daß der Polarisationszustand von Licht durch vier meßbare Größen vollständig beschrieben werden kann. Diese Größen werden heute als Stokes-Parameter bezeichnet. Der erste Parameter (S_0) gibt die Gesamtintensität an, die übrigen drei Parameter (S_1, S_2, S_3) beschreiben den Polarisationszustand. Die Stokes-Parameter für eine elektromagnetische Welle sind wie folgt über die elektrischen Feldkomponenten definiert:

$$S_0 = E_{0x}^2 + E_{0y}^2$$
$$S_1 = E_{0x}^2 - E_{0y}^2$$
$$S_2 = 2E_{0x}E_{0y}\cos\delta$$
$$S_3 = 2E_{0x}E_{0y}\sin\delta$$

S_1 gibt den Anteil an linear horizontal oder vertikal polarisiertem Licht an, S_2 gibt den Anteil an linear $+45°$ oder $-45°$ polarisiertem Licht an und der Parameter S_3 gibt den Anteil an links- oder rechtszirkularpolarisiertem Licht an. Alle Parameter werden durch Intensitäten (Quadrate der zeitlich gemittelten elektrischen Feldkomponenten) ausgedrückt und sind real. Für vollständig polarisiertes Licht gilt zusätzlich

$$S_0^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2.$$

Für vollständig unpolarisiertes Licht gilt:

$$S_1 = S_2 = S_3 = 0$$

Teilweise polarisiertes Licht wird durch eine größere Gesamtintensität ausgedrückt:

$$S_0^2 > S_1^2 + S_2^2 + S_3^2$$

Auch der Polarisationsgrad läßt sich über Stokes-Parameter definieren:

$$P = \frac{\sqrt{(S_1^2 + S_2^2 + S_3^2)}}{S_0}$$

Sowohl der Azimuth ψ der Polarisationsellipse als auch die Elliptizität ϕ lassen sich durch Stokes-Parameter ausdrücken:

$$\tan 2\psi = \frac{S_2}{S_1} \qquad \sin 2\phi = \frac{S_3}{S_0}$$

Die Stokes-Parameter können auch als eindimensionales Array mit vier Elementen (Stokes-Vektor) geschrieben werden:

$$S = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix}$$

Unterschiedliche Polarisationszustände von Licht können dann mit Hilfe von Stokes-Vektoren wie folgt formuliert werden:

$$S = I_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{Stokes-Vektor für horizontal linearpolarisiertes Licht}$$

$$S = I_0 \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{Stokes-Vektor für vertikal linearpolarisiertes Licht}$$

$$S = I_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{Stokes-Vektor für } +45^\circ \text{ linearpolarisiertes Licht}$$

$$S = I_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{Stokes-Vektor für rechtszirkularpolarisiertes Licht}$$

Ähnlich wie bei der zuvor beschriebenen Jones-Analyse kann die Wechselwirkung von polarisiertem Licht mit polarisierenden Elementen auch durch Stokes-Vektoren beschrieben werden. Der einfallende Lichtstrahl, der durch einen Satz Stokes-Parameter $S_i (i = 0, 1, 2, 3)$ charakterisiert ist, kann nach Wechselwirkung mit dem polarisierenden Medium unter der Voraussetzung, daß nur lineare Wechselwirkungen auftreten, durch einen neuen Satz Stokes-Parameter S'_i charakterisiert werden, indem S'_i als Linearkombination von S_i ausgedrückt wird:

$$\begin{aligned}
S'_0 &= m_{00}S_0 + m_{01}S_1 + m_{02}S_2 + m_{03}S_3 \\
S'_1 &= m_{10}S_1 + m_{11}S_1 + m_{12}S_2 + m_{13}S_3 \\
S'_2 &= m_{20}S_2 + m_{21}S_1 + m_{22}S_2 + m_{23}S_3 \\
S'_3 &= m_{30}S_3 + m_{31}S_1 + m_{32}S_2 + m_{33}S_3
\end{aligned}$$

In Matrizenschreibweise erhält man:

$$\begin{pmatrix} S'_0 \\ S'_1 \\ S'_2 \\ S'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{00} & m_{01} & m_{02} & m_{03} \\ m_{10} & m_{11} & m_{12} & m_{13} \\ m_{20} & m_{21} & m_{22} & m_{23} \\ m_{30} & m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix}$$

oder

$$\mathbf{S}' = \mathbf{M} \cdot \mathbf{S}$$

Die 4×4 Matrizen zur Darstellung der Polarisationsoptischen Elemente werden Mueller-Matrizen genannt. H. Mueller hat Anfang 1940 erstmals Polarisationsoptische Elemente durch 4×4 Matrizen beschrieben. Seine Arbeiten dazu hat er jedoch nicht veröffentlicht, sie wurden aber von anderen aufgegriffen und zusammen mit eigenen Beiträgen veröffentlicht [Park III, 1949].

Bei der Wechselwirkung von Licht mit Materie ist die Änderung des Polarisationszustandes eher die Regel als die Ausnahme. Der Polarisationszustand verändert sich durch eine Änderung

- der Amplituden
- der Phase
- der Richtung der orthogonalen Feldkomponenten

2.2 Die Messung des Zirkulardichroismus und der optischen Rotationsdispersion

Bei nahezu allen Meßverfahren und Meßgeräten im Bereich der optischen Spektroskopie spielt der Polarisationszustand des Lichtes eine wichtige Rolle. Sei es bei einfachen Absorptions- oder Fluoreszenzmessungen, wo durch Polarisationseffekte Messfehler entstehen können, weil es schwierig ist, wirklich unpolarisiertes Licht zur Messung zu verwenden. Oder sei es bei der Messung eines optischen Drehwertes, wo linearpolarisiertes Licht erst eine solche Messung ermöglicht.

Viele elementare Vorgänge in Optik und Spektroskopie wie Reflektion, Streuung oder (Doppel-)Brechung verändern zusätzlich zur Intensität auch die Polarisationseigenschaften eines Lichtstrahls.

Die Messung der optischen Rotation (Polarimetrie) ist eine der ältesten Meßmethoden unter Verwendung von polarisiertem Licht. Dies hängt damit zusammen, daß in den Anfangstagen der optischen Spektroskopie das menschliche Auge der einzig verfügbare „Detektor“ war. Man konnte damit keine quantitativen Intensitätsmessungen vornehmen, sondern nur die beiden Zustände „hell“ und „dunkel“ unterscheiden. Die Meßverfahren konnten später als Null-Intensitätsmessung ausgelegt werden, d. h. ein polarisationsoptisches Element (ein Analysator oder Kompensator) wurde soweit verstellt, bis kein Licht mehr zu sehen war. Als Meßgröße wurde dann ein Winkel abgelesen, z. B. die optische Drehung. Das menschliche Auge kann sehr genau beurteilen, ob zwei Flächen gleich hell wirken, weshalb später zweistrahlige Halbschatten-Polarimeter entwickelt wurden, die diese Fähigkeit des Auges ausnutzen. Der Experimentator verstellt bei einem solchen Halbschatten-Polarimeter den Analysator soweit, bis zwei aneinandergrenzende Halbkreise gleich hell erscheinen und wie ein Vollkreis wirken. Anschließend wird als Meßgröße wieder der Winkel abgelesen.

Mit der Entwicklung der Photomultiplierröhren konnten die Null-Intensitätsmethoden automatisiert werden. Dazu wird eine solche Photomultiplierröhre als Detektor verwendet, der über eine Elektronik einen Motor steuert, der den Analysator verstellt. Das Verstellen des Analysators kann schließlich ersetzt werden durch eine Verdet-Zelle, die unter Ausnutzung des Farraday-Effekts die Drehung der Polarisationsebene durch die Probe genau kompensiert. Die elektrische Spannung, die zur Kompensation erforderlich ist, ist proportional zur optischen Drehung der Probe. In Verbindung mit einem Monochromator kann so die optische Drehung bei unterschiedlichen Wellenlängen gemessen werden. Die Abhängigkeit einer Eigenschaft von der Wellenlänge bezeichnet man allgemein als Dispersion. Auf diese Weise kann also die optische Rotationsdispersion (ORD) gemessen werden und man bezeichnet die entsprechenden Meßgeräte als ORD-Spektrometer.

Die eigentliche Ursache für die Drehung der Polarisationsebene von linearpolarisiertem Licht beim Durchtritt durch ein chirales Medium ist die zirkulare Doppelbrechung. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit für links- und rechtszirkular polarisiertes Licht ist in dem Medium unterschiedlich groSS. Da linearpolarisiertes Licht als Überlagerung von links- und rechtszirkularpolarisiertem Licht aufgefaßt werden kann, kommt es durch die unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeit der beiden Komponenten in dem chiralen Medium zu einer Phasenverschiebung, die zu einer Drehung der Schwingungsebene des linearpolarisierten Lichtes führt.

Dispersive und absorptive Effekte treten immer zusammen auf, da sie die gleiche physikalische Ursache haben. Das absorptive Pendant zur optischen Rotationsdispersion ist der Zirkulardichroismus. Der Zirkulardichroismus ist also immer mit der (anomalen) optischen Rotationsdispersion verbunden und beide Effekte sind theoretisch durch eine Integraltransformation (Kramers-Kronig Relation [Moffitt und Moscowitz, 1959]) ineinander überführbar. Bei ORD-Spektren ist die Zuordnung der Cotton-Effekte zu elektronischen Übergängen des Moleküls besonders im kurzwelligen Bereich wegen der Überlagerung der Effekte schwierig; CD-Spektren sind in dieser Hinsicht einfacher zu interpretieren.

Die Messung von CD-Spektren (entsprechende Meßgeräte bezeichnet man als CD-Spektrometer oder als Dichrographen) war –im Gegensatz zur Messung der ORD-Spektren– lange Zeit nicht möglich, weil sich der Unterschied der Absorption für links- und rechtszirkularpolarisiertes Licht zur Gesamtabsorption etwa wie 1 : 100.000 verhält. Um eine so kleine Absorptionsdifferenz in einer 100.000 mal größeren Gesamtabsorption messen zu können, waren erst verschiedene technische Entwicklungen notwendig.

2.2.1 Absorptive Methoden

Unter den absorptiven Methoden sollen Methoden zusammengefasst werden, die die Lichtintensität hinter der Probe –also die Absorption in der Probe– zur Bestimmung des Zirkulardichroismus ausnutzen. Im Gegensatz dazu stehen die ellipsometrischen Methoden, die den Polarisationszustand des Meßlichtes hinter der Probe bestimmen.

Der Großteil aller heute kommerziell erhältlichen CD-Spektrometer basiert auf einem Aufbau, der Anfang 1960 von M. Grosjean vorgeschlagen wurde [Grosjean, 1961]. Das Kernproblem der CD-Messung ist –wie bereits erwähnt– der Nachweis sehr kleiner Absorptionsdifferenzen ΔA in einer großen Gesamtabsorption. Dieses soll wie folgt gelöst werden: Ein monochromatischer Lichtstrahl wechselt zyklisch zwischen links- und rechtszirkularer Polarisation. Dieser Lichtstrahl tritt durch die zirkulardichroitische Probe und fällt danach auf einen Photomultiplier. Das elektrische Signal des Photomultipliers besitzt eine Gleichspannungs- (DC) und eine Wechselspannungskomponente (AC). Der Quotient AC/DC ist proportional zum Zirkulardichroismus der Probe.

Dies wird deutlich, wenn man die Definition der entsprechenden Größen betrachtet. Der Zirkulardichroismus ist definiert als die Differenz der molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten für links- (ϵ_L) und rechtszirkular (ϵ_R) polarisiertes Licht:

$$\Delta\epsilon = \epsilon_L - \epsilon_R$$

Meßtechnisch erfaßt wird die zirkulardichroitische optische Dichte ΔA bzw. ein dazu proportionaler Wert [Velluz *et al.*, 1965]. Diese wird auch als differentielle Absorbanz bezeichnet. Die zirkulardichroitische optische Dichte läßt sich gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz ausdrücken durch

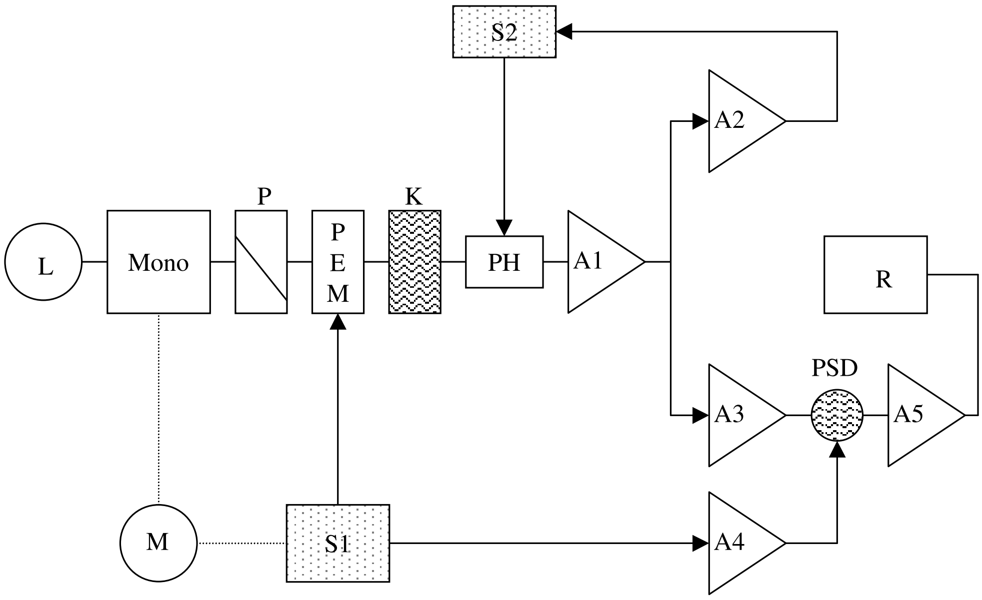


Abbildung 2.6: Schemazeichnung eines Jasco J-500 CD-Spektrometers. L: Lampe, Mono: Monochromator, P: Polarisator, PEM: Photoelastischer Modulator, K: Küvette/Probe, PH: Photomultiplier/Detektor, S1: Steuerung Modulator, S2: Steuerung Photomultiplier, PSD: Phasensensitiver Detektor, A1: Verstärker/Puffer, A2: DC-Verstärker, A3: AC-Verstärker, A4: Referenzverstärker, A5: Aktiver Tiefpass Filter, R: Rekorder/Schreiber

$$\Delta A = \Delta\epsilon \cdot c \cdot d.$$

ΔA wird durch Messung der relativen Intensitätsdifferenz $\Delta I/I$ des durch die Probe fallenden (modulierten) Lichtes bestimmt:

$$\Delta I = I_R - I_L$$

$$I = I_R + I_L$$

$$\Delta A = 2 \log e(1/f)(\Delta I/I)$$

I_L, I_R: Intensitäten für links- bzw. rechtselliptisch polarisiertes Licht
f : polarisationsoptischer Korrekturfaktor

Der polarisationsoptische Korrekturfaktor ist erforderlich, weil nicht exakt zwischen den beiden zirkularen Polarisationen moduliert wird. Er beschreibt daher den zirkularen Anteil im elliptisch polarisierten Licht und wird unter anderem durch die Signalform beeinflußt, mit der der Modulator betrieben wird. Bei kommerziellen Geräten beträgt er etwa

$$f = 0.79.$$

Der Vorteil einer solchen Modulation liegt nun darin, daß zur Bestimmung der Amplitude einer sehr kleinen Wechselspannungskomponente (engl.: AC-component) gegenüber einer viel größeren Gleichspannungskomponente (engl.: DC-component) ein phasensensitiver Verstärker (engl.: lock-in amplifier) eingesetzt werden kann. Dieser erhält als Referenz das gleiche Signal, welches den Meßlichtstrahl moduliert und verstärkt von dem Photomultipliersignal nur den Anteil, der die gleiche Frequenz besitzt. Dies ist möglich, weil beide Signale korreliert sind.

Es muß also apparativ ein monochromatischer Lichtstrahl zwischen links- und rechtszirkularer Polarisation moduliert werden. Dazu kann man so vorgehen, daß z. B. das Licht einer Deuterium-Lampe durch einen Doppelmonochromator spektral zerlegt wird und der Lichtstrahl anschließend linear polarisiert wird. Dann durchläuft er ein um 45° zur Polarisationsebene geneigtes, zyklisch veränderliches phasenverzögerndes Element. Wenn die Phasenverzögerung genau $\lambda/4$ beträgt, erhält man zirkularpolarisiertes Licht. Dieser Lichtstrahl durchstrahlt anschließend die Probe und wird von einer Photomultiplierröhre detektiert.

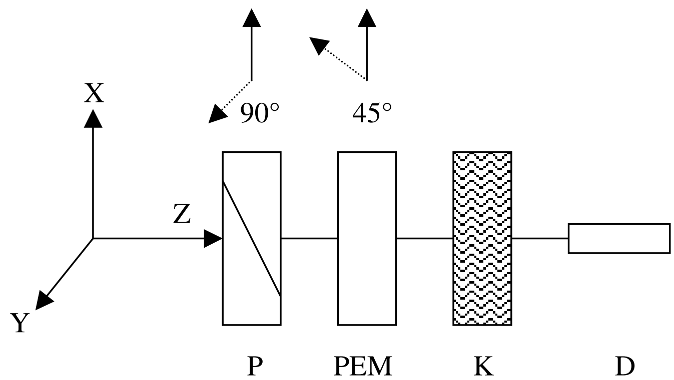


Abbildung 2.7: Erzeugung von zirkularpolarisiertem Licht in einem CD-Spektrometer mit Polarisations-Modulations-Technik. P: Polarisator, PEM: Photoelastischer Modulator, K: Küvette/Probe, D: Detektor

Als phasenverzögerndes Element wird meist ein elektrooptischer oder elastooptischer Modulator verwendet. Beide Prinzipien sollen im Folgenden kurz erklärt werden.

Elektrooptische Modulatoren werden oft durch Pockels-Zellen realisiert. Solche Zellen (Abbildung 2.8 zeigt, wie eine solche Zelle aufgebaut werden kann) nutzen den elektrooptischen Effekt bestimmter Kristalle aus. Beispielsweise werden Ammoniumdihydrogenphosphat- (ADP) und Kaliumdihydrogenphosphatkristalle (KDP) (neben verschiedenen anderen Kristallen wie z. B. $LiNbO_4$) durch Anlegen einer Hochspannung doppelbrechend. ADP- und KDP-Kristalle eignen sich aufgrund ihrer mechanischen Eigenschaften und ihrer Transmission im UV-Bereich besonders gut zur Herstellung solcher Pockels-Zellen. Da diese Kristalle einen longitudinalen elektrooptischen Effekt zeigen, müssen transparente, elektrisch leitfähige Schichten auf die optischen Flächen aufgebracht werden. Die durch eine Pockels-Zelle erzeugte relative Phasendifferenz (in rad) ist gegeben durch [Mendicuti, 1988]:

$$\delta = (\pi/\lambda) \cdot n_o^3 \cdot r_{63} \cdot U + \delta_0$$

λ: Wellenlänge, n_o: Brechungsindex für den ordentlichen Strahl, r_{63}: elektrooptischer Koeffizient (für ADP: 0.02 nm/V), U: Modulationsspannung, δ_0: relative Phasendifferenz im spannungslosen Zustand.

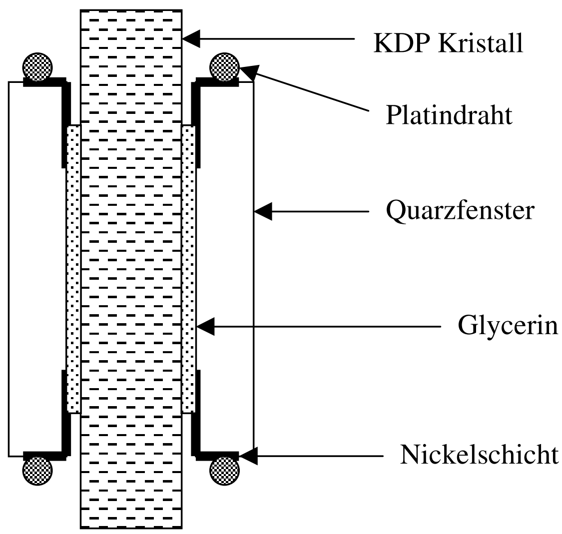


Abbildung 2.8: Schemazeichnung einer Pockels-Zelle. Wegen des longitudinalen elektrooptischen Effekts müssen auf den KDP-Kristall transparente Elektroden aufgebracht werden.

Die ersten CD-Spektrometer (JASCO J-10, J-15, J-20, J-40, CARY-61, JOBIN-YVON Model I und II) verwendeten als elektrooptische Modulatoren solche Pockels-Zellen. Die Vorteile dieser Art der Modulation liegen darin, daß die Modulationsfrequenz nahezu beliebig festlegbar ist (0 Hz – 100 kHz). Es ist außerdem keine Thermostatisierung erforderlich. Nachteilig ist, daß KDP und ADP eine permanente, winkelabhängige Phasenverzögerung erzeugen, weil beides optisch einachsige, doppelbrechende Kristalle sind. Wenn also Lichtstrahlen schräg zur optischen Achse auf die Pockels-Zelle fallen, wird eine permanente, winkelabhängige Phasenverzögerung erzeugt, die nicht moduliert wird. Dadurch ist der nutzbare Öffnungswinkel bei Pockels-Zellen aus anisotropen Kristallen wie KDP und ADP sehr klein. Ein weiterer Nachteil ist, daß auch im spannungslosen Zustand eine kleine Restdoppelbrechung vorhanden ist. Dadurch wird die Phasenverzögerung nie ganz Null.

Elastooptische Modulatoren, auch Photoelastische Modulatoren (PEM) genannt, basieren auf dem Prinzip der spannungsinduzierten Doppelbrechung. Mit „Spannung“ ist hier – im Gegensatz zu einer Pockels-Zelle – eine mechanische Spannung gemeint. Solche Modulatoren bestehen aus einem isotropen Material (z. B. Quarzglas) in Form eines Würfels oder Quaders, welches mit zwei piezoelektrischen Aktuatoren (meist aus Bleizirkonat-Titanat) verklebt wird. Möglich ist auch die Kombination von Quarzglas und kristallinem Quarz, der ja ebenfalls piezoelektrische Eigenschaften besitzt. Diese Aktuatoren verformen den Quarzglasblock mechanisch, und bei bestimmten Frequenzen (abhängig von den äußeren Abmessungen und elastischen Eigenschaften) werden Eigenschwingungen des Quarzblocks angeregt. Durch die mechanische Spannung ensteht in dem Material eine Anisotropie und es wird doppelbrechend. Solche Photoelastischen Modulatoren werden in neueren CD-Spektrometern eingesetzt (JOBIN-YVON Mark III Dichrograph), wobei in den modernsten CD-Spektrometern (JASCO J-500, AVIV 62 DS) die Variante mit kristallinem Quarz als Aktuator eingesetzt wird. Die Vorteile dieser Art der Modulation liegen in einem großen nutzbaren Öffnungswinkel (wegen der Verwendung isotroper Materialien) und (besonders bei den Quarz/Quarz Varianten) in einer sehr geringen Restdoppelbrechung. Nachteilig ist, daß die Modulationsfrequenz durch die äußeren Abmessungen festgelegt ist und daß eine Thermostatisierung erforderlich ist.

In jedem Fall muß bei beiden Modulatorarten die Spannung, mit der die Modulatoren betrieben werden, beim Aufnehmen eines Spektrums mitverändert werden, so daß über den gesamten Wellenlängenbereich eine konstante Phasenverzögerung von $\lambda/4$ erreicht wird.

Es gibt einige Varianten von CD-Spektrometern, die von dem in Abbildung 2.6 gezeigten Aufbau abweichen und zum Teil auch kommerziell vertrieben werden. Das Ziel solcher Entwicklungen war dabei z. B. die Erhöhung der Empfindlichkeit, die Realisierung kürzerer Meßzeiten, die Erweiterung des Spektralbereichs zu kürzeren Wellenlängen, die Messung kleinerer Probenmengen oder die Absolutmessung des CD. Von diesen weiterentwickelten CD-Spektrometern sollen hier drei beschrieben werden; es handelt sich bei allen um Polarisations-Modulations-Spektrometer.

Mit der Entwicklung von Mehrkanaldetektoren wurde in vielen Bereichen der Spektroskopie (Raman-Spektroskopie, Fluoreszenz-Spektroskopie, UV/Vis-Spektroskopie und andere Methoden) der bis dahin übliche Photomultiplier durch Diodenarrays und CCDs abgelöst. Dabei wird der zu messende Wellenlängenbereich nicht mehr durch Drehen der Gitter oder Prismen in dem entsprechenden Spektrometer „durchfahren", sondern das gesamte Spektrum (oder ein Teil davon, ein Fenster) wird gleichzeitig vermessen. Ein solches Vorgehen bietet mehrere Vorteile. Man erreicht (gleiches Rauschen vorausgesetzt) eine um den Faktor der Kanalanzahl höhere Messgeschwindigkeit. Da keine Präzisionsmechanik benötigt wird, ist ein solcher Aufbau preisgünstiger herzustellen. Die Wellenlängenkalibrierung ist genauer, weil keine bewegten Teile vorhanden sind, außerdem treten bei zeitlich veränderlichen Proben (Durchflußküvetten) keine Fehler in der Bandenform auf.

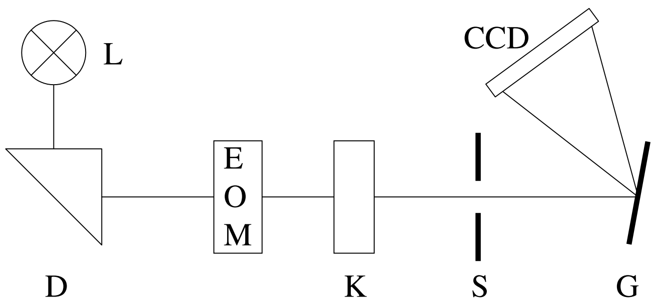


Abbildung 2.9: Schemazeichnung eines CD-Spektrometers mit einem Mehrkanaldetektor (CCD-Zeile) nach K. Andert [Andert *et al.*, 1991]. L: Lampe, D: Dove-Prisma (Polarisator), EOM: elektrooptischer Modulator (Pockelszelle), K: Küvette / Probe, S: Spalt, G: Gitter.

Ein solches CD-Spektrometer, welches als Mehrkanaldetektor eine CCD-Zeile verwendet, wurde von B. Nöting *et al.* entwickelt [Andert *et al.*, 1991], der Aufbau ist schematisch in Abbildung 2.9 gezeigt. Als Lichtquelle wird eine

30 W Deuteriumlampe verwendet. Das Weißlicht dieser Lampe wird durch Reflektion in einem Dove-Prisma aus ADP linearpolarisiert, die Strahlseparation beträgt 3.5° bei 200 nm. Als Modulator dient eine mit einem ADP-Kristall aufgebaute Pockels-Zelle, die mit einer Spannung von 1.5 kV betrieben wird. Nach dem Passieren der Probe und eines Spaltes wird das mit einer Frequenz von 125 Hz modulierte Weißlicht durch ein Gitter (1200 Furchen/mm) spektral zerlegt und von einer CCD-Zeile detektiert. Bei einer Messung wird ein Wellenlängenbereich von 80 nm auf der CCD-Zeile abgebildet. Der elektrooptische Modulator erzeugt innerhalb dieses Wellenlängenbereichs elliptisch polarisiertes Licht, die Elliptizität ist wellenlängenabhängig. Diese Dispersion der Elliptizität wird softwareseitig durch eine polarisationsoptische Korrekturfunktion ausgeglichen. Mit diesem Spektrometer kann gleichzeitig das Absorptionsspektrum gemessen werden.

Die Firma Olis Inc. [Olis, USA] hat ein CD-Spektrometer entwickelt, welches nach einer „digitalen subtraktiven Methode“ arbeitet. Der Großteil der Signalverarbeitung läuft bei diesem Spektrometer auf digitaler Ebene ab. Mit diesem Spektrometer erfolgt eine Absolutmessung des CD, es ist also keine Kalibrierung mit einem Standard nötig [DeSa, 2000]. Die Messgeschwindigkeit ist wegen des zweistrahligen Aufbaus höher als bei konventionellen CD-Spektrometern; eine exakte Absorptionsmessung ist ebenfalls möglich. Abbildung 2.10 zeigt schematisch den Aufbau dieses CD-Spektrometers.

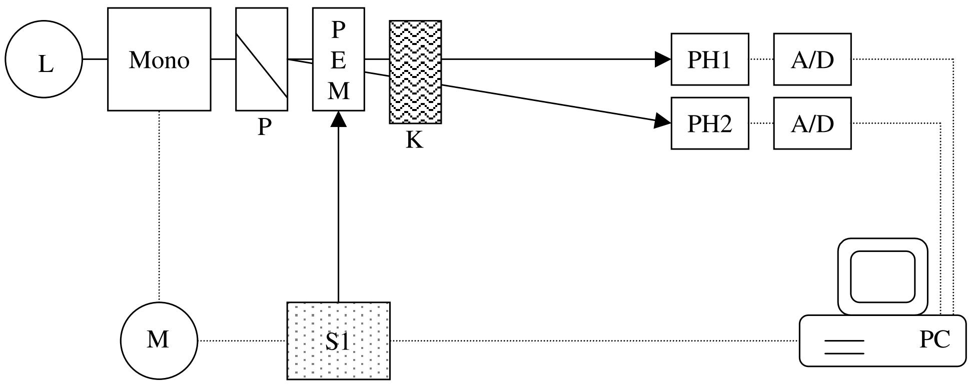


Abbildung 2.10: Schemazeichnung eines Zweistrahl-CD-Spektrometers der Firma Olis [DeSa, 2000]. L: Lampe, P: MgF_2-Rochon-Prisma (Polarisator), PEM: Photoelastischer Modulator, K: Küvette/Probe, PH1/PH2: Photomultiplier, Mono: Monochromator, A/D: Analog-Digital-Wandler, S1: Steuerung des Modulators, M: Motor.

Als Lichtquelle dient eine Deuteriumlampe, deren Weißlicht durch einen Gittermonochromator spektral zerlegt wird. Am Austrittsspalt des Monochromators trennt ein MgF_2-Rochon-Prisma das monochromatische Licht in zwei zueinander senkrecht linearpolarisierte Strahlen auf, den ordentlichen Strahl (o-Strahl) und den außerordentlichen Strahl (e-Strahl), wobei die Strahlseparation nur wenige Grad beträgt. Bei herkömmlichen CD-Spektrometern wird nur einer der beiden linearpolarisierten Strahlen für die Messung verwendet (der o-Strahl), während der e-Strahl durch eine Blende zurückgehalten wird. In dem von Olis Inc. entwickelten CD-Spektrometer werden beide Strahlen zur Messung verwendet. Direkt hinter dem Rochon-Prisma befindet sich ein photoelastischer Modulator. Die schnelle Achse dieses Modulators steht zu den Polarisationsebenen beider Strahlen in einem Winkel von 45°, sie bildet also eine Winkelhalbierende zwischen den beiden zueinander senkrecht stehenden Polarisationsebenen. Nach dem Modulator durchlaufen beide Strahlen die Probe und werden dann von zwei Photomultipliern detektiert. Die Signale der Photomultiplier gelangen direkt in zwei Analog-Digital-Wandler und anschließend in einen Rechner. Die Modulatorspannung wird -wie bei anderen CD-Spektrometern auch- synchron zur Wellenlängenänderung des Monochromators mitverändert, um über den gesamten Meßbereich eine Phasenverzögerung von $\lambda/4$ und dadurch zirkulare Polarisation zu erreichen. Die Modulatorspannung wird ebenfalls Analog-Digital gewandelt und zum Rechner übertragen.

Aus diesen drei Datenströmen kann der CD der Probe berechnet werden. In einem Modulationshalbzyklus fällt auf den einen Photomultiplier rechts- und auf den anderen Photomultiplier linkselliptisch polarisiertes Licht, im nächsten Modulationshalbzyklus ist es genau umgekehrt. Da jederzeit bekannt ist, in welchem Zustand sich der Modulator befindet, können die Daten aus beiden Photomultipliern so umsortiert werden, daß man die Intensitäten für links- und für rechtszirkular polarisiertes Licht erhält. Diese Berechnungen haben Ähnlichkeit mit der phasensensitiven Verstärkung in herkömlichen CD-Spektrometern. Weil die Intensitätsdaten für beide zirkularen Polarisationen abwechselnd aus beiden Photomultipliern gewonnen werden, werden Fehler im Modulator und der Küvette und Unterschiede zwischen den Photomultipliern teilweise ausgeglichen.

Durch die Separation der beiden Strahlen im Rochon-Prisma durchlaufen diese nicht die exakt gleiche Stelle des Modulators und der Probe. Außerdem ist bei Verwendung eines Rochon-Prismas der o-Strahl dispersionsbehaftet, der e-Strahl nicht. Dies ist aber (bei homogenen Proben) für die CD-Messung unproblematisch [DeSa, 2000].

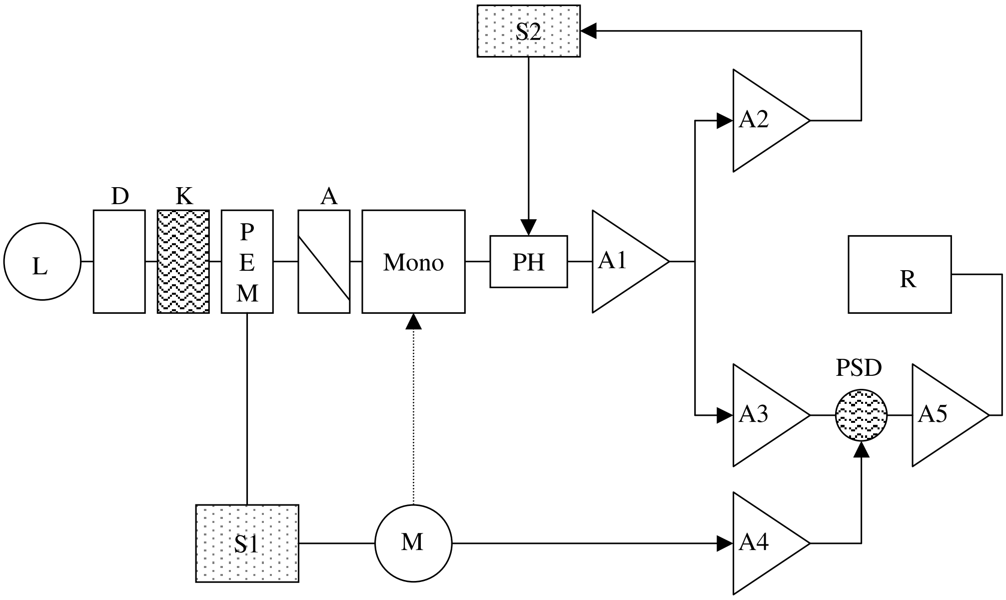


Abbildung 2.11: Schemazeichnung eines Polarisations-Modulations-CD-Spektrometers nach Y. Shindo [Shindo *et al.*, 1995]. L: Lampe, D: Depolarisator, K: Küvette/Probe, PEM: Photoelastischer Modulator, A: Analysator, Mono: Monochromator, PH: Photomultiplier/Detektor, S1: Steuerung Modulator, S2: Steuerung Photomultiplier, PSD: Phasensensitiver Detektor, A1: Verstärker/Puffer, A2: DC-Verstärker, A3: AC-Verstärker, A4: Referenzverstärker, A5: Aktiver Tiefpass Filter, R: Schreiber

Bei einer weiteren Methode zur Bestimmung des Zirkulardichroismus mit einer Polarisations-Modulations-Technik wird unpolarisiertes Weißlicht durch die Probe geleitet und anschließend werden die Polarisationseigenschaften des austretenden Lichtes analysiert. Ein entsprechendes CD-Spektrometer wurde 1994 von Y. Shindo [Shindo *et al.*, 1995] realisiert (Abbildung 2.11). Der Strahlengang ist analog zu dem in herkömmlichen CD-Spektrometern (z.B. Abbildung 2.6) mit dem Unterschied, daß Lichtquelle und Detektor vertauscht sind. Zusätzlich wird ein Depolarisator zwischen Lampe und Probe eingesetzt, um möglichst unpolarisiertes Licht zu erhalten.

Dieser Aufbau besitzt einige Vorteile gegenüber herkömmlichen CD-Spektrometern. Da die Probe mit unpolarisiertem Licht bestrahlt wird, können keine Artefakte durch Doppelbrechung am Eintrittsfenster der Küvette entstehen. Weiterhin sind alle Bauteile, die nach dem Analysator kommen, in Hinblick auf ihre Polarisationseigenschaften unkritisch. So kann z. B. ein preisgünstiger Gittermonochromator anstelle des sonst nötigen Doppelprismenmonochromators verwendet werden.

Polarisations-Modulations-Spektrometer können nicht nur zur Messung des Zirkulardichroismus konstruiert werden. Zur Messung des Lineardichroismus muß lediglich eine zusätzlichen $\lambda/4$-Platte in ein CD-Spektrometer hinter dem Modulator eingebaut werden. Auch die Messung von zirkularpolarisierter oder linearpolarisierter Fluoreszenz, von fluoreszenzdetektiertem Zirkulardichroismus und weiterer Effekte im Bereich der Spektroskopie mit polarisiertem Licht ist mit Polarisations-Modulationsmethoden möglich.

Probleme bei dieser Art von Spektrometern, die Gegenstand aktueller Forschung sind, werden durch kleine Verspannungen in Photomultiplierfenstern, den verwendeten Küvetten, Polarisatoren und vor allem in dem elastooptischen Modulator verursacht. Dadurch entstehen in dem auf die Probe fallenden Lichtstrahl kleine linearpolarisierte Anteile und unmodulierte zirkulare Anteile sowie mit der doppelten Modulatorfrequenz modulierte Anteile. Zusätzlich ist es unvermeidbar, daß der Lock-In Verstärker Signalanteile mit der doppelten Frequenz (Oberwellen) sehr schwach mitverstärkt. Durch dieses nichtideale Verhalten einiger Komponenten wird eine Kopplung zwischen linearen und zirkularen Effekten verursacht. Die entstehenden Artefakte wirken sich besonders stark bei Messungen an anisotropen Proben aus.

Die Zeitauflösung von Polarisations-Modulations-Spektrometern ist durch die Modulationsfrequenz limitiert. Diese liegt im Bereich um 50 kHz. Wenn man annimmt, daß zehn Modulationszyklen nötig sind, um ein ausreichendes Signal-Rauschverhältnis zu erhalten, so ergibt sich eine Zeitauflösung von 0.2 ms. Die Modulationsfrequenz kann wegen des resonanten Verhaltens der photoelastischen Modulatoren nicht wesentlich gesteigert werden, ohne daß die Abmessungen zu klein werden. Zeitaufgelöste CD-Spektroskopie im ns- und ps-Bereich ist also mit Modulationsmethoden und kontinuierlichen Lichtquellen nicht erreichbar.

2.2.2 Ellipsometrische Methoden

Wird linearpolarisiertes Licht von einer zirkulardichroitischen Probe absorbiert, so entsteht elliptisch polarisiertes Licht. Dies ist verständlich, wenn man linearpolarisiertes Licht als Überlagerung von rechts- und linkszirkularpolarisiertem Licht gleicher Intensität auffaßt. Durch eine zirkulardichroitische Probe wird eine der beiden zirkularen Komponenten stärker absorbiert, als die andere. Die Elliptizität ϕ des austretenden Lichtes ist deshalb ein Maß für den Zirkulardichroismus der Probe. Sie ist durch folgende Beziehung mit der zirkulardichroitischen optischen Dichte ΔA verknüpft:

$$\tan\phi = \tanh\frac{\Delta A}{4\log e}$$

Durch eine Elliptizitätsmessung des austretenden Lichtes kann also der Zirkulardichroismus der Probe bestimmt werden. Es besteht aber wieder das Problem, daß die Elliptizitätsänderung sehr klein ist. Wenn mit einer besonders empfindlichen Methode die Elliptizität des austretenden Lichtes bestimmt werden kann und wenn dies ohne Verwendung eines langsamen Modulators geschieht, dann kann mit einer solchen CD-Messung eine sehr hohe Zeitauflösung erreicht werden.

In der Arbeitsgruppe um D. S. Kliger wurde 1985 eine solche Methode entwickelt, die ns-zeitaufgelöste CD-Spektroskopie ermöglicht [Lewis *et al.*, 1985]. Bei Kligers Methode wird ein sehr stark exzentrischer, elliptisch polarisierter Lichtpuls durch die Probe geschickt. Dieser wird aus einem linearpolarisierten Puls durch eine sehr kleine Phasenverzögerung ($\delta < 1°$) erzeugt. Zur Bestimmung des CD der Probe müssen zwei Messungen durchgeführt werden, eine mit rechts- und eine mit linkselliptischer Polarisation. Dazu muß das phasenverzögernde Element zwischen den Messungen um 90° um die Strahlachse gedreht werden. Eine Steigerung der Empfindlichkeit um einen Faktor von 100 bis 1000 wird erreicht, indem als Meßgröße die relative Veränderung der Elliptizität gemessen wird. Dies ist in dem experimentellen Aufbau (siehe Abbildung 2.12) durch einen zweiten Polaristor realisiert, der zum ersten Polaristor gekreuzt steht. Durch diese Anordnung gelangt nur das Licht der kurzen Ellipsenachse in den Detektor. Die relative Änderung der Elliptizität ϕ ist um den Faktor 100 bis 1000 größer als die absolute Änderung der Lichtintensität von links- und rechtszirkularpolarisiertem Licht bei Wechselwirkung mit einer zirkulardichroitischen Probe, was $\Delta\epsilon/\epsilon \approx 10^{-4}$ entspricht. Ein Extinktionsunterschied von 1/1000 führt in dieser Anordnung zu einer Änderung der Elliptizität von 10 %. Der Zusammenhang zwischen Elliptizität und Zirkulardichroismus in

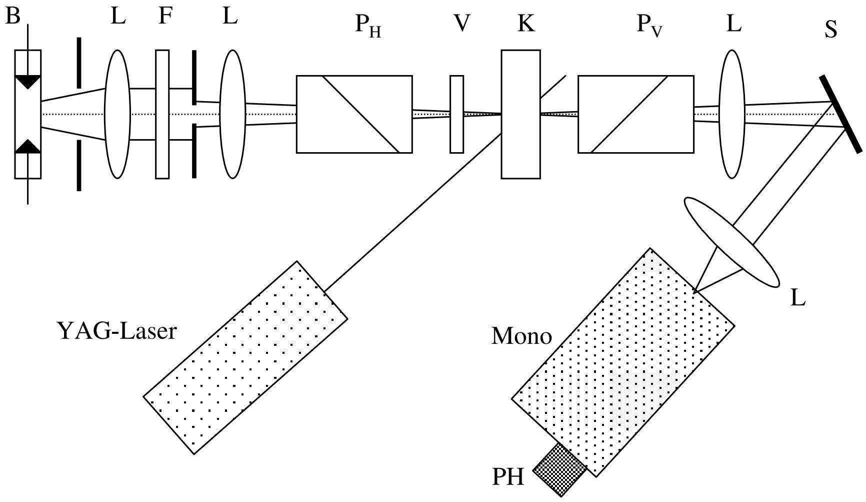


Abbildung 2.12: Schemazeichnung eines CD-Spektrometers zur ns-zeitaufgelösten CD-Messung nach D. S. Kliger [Lewis *et al.*, 1985]. B: Blitzlampe, L: Linse, F: Filter, P_H: horizontaler Polarisator, V: Verzögerungselement, K: Küvette/Probe, P_V: vertikaler Polarisator, S: Spiegel, Mono: Monochromator, PH: Photomultiplier.

Hinblick auf Kligers Methode ist noch einmal in Abbildung 2.13 dargestellt.

Elliptisch polarisiertes Licht kann als Überlagerung von links- und rechtszirkularpolarisiertem Licht mit unterschiedlicher Amplitude aufgefasst werden. Eine zirkulardichroitische Probe absorbiert nun eine der beiden zirkularen Komponenten stärker, als die andere. Dadurch wird der Polarisationszustand des Lichtes -abhängig davon, ob positiver oder negativer CD vorliegt- mehr in Richtung lineare oder zirkulare Polarisation „verschoben“.

Eine Schemazeichung des Spektrometers zeigt Abbildung 2.12. Als Lichtquelle dient eine Xenon-Blitzlampe, deren Licht durch eine Linse kolimiert wird. Ein Filter kann eingefügt werden, wenn die Probe nicht ausreichend photostabil ist. Durch eine Blende wird der Öffnungswinkel reduziert, so daß das Lichtbündel durch eine weitere Linse durch den ersten Polarisator auf die Probe fokussiert werden kann. Zwischen dem ersten Polarisator und der Probe befindet sich die Phasenverzögerungsplatte in Form einer gespannten Quarzplatte. Die mechanische Spannung wird so eingestellt, daß eine Phasenverzögerung von $\approx 1^\circ$ erzeugt wird. Die Kompressionsachse dieser Platte (die langsame Achse) steht in einem Winkel von $\beta = 45^\circ$ zur Polarisationsebene des linearpolarisierten Lichtes, welches den ersten Polarisator verläßt. Das Licht trifft

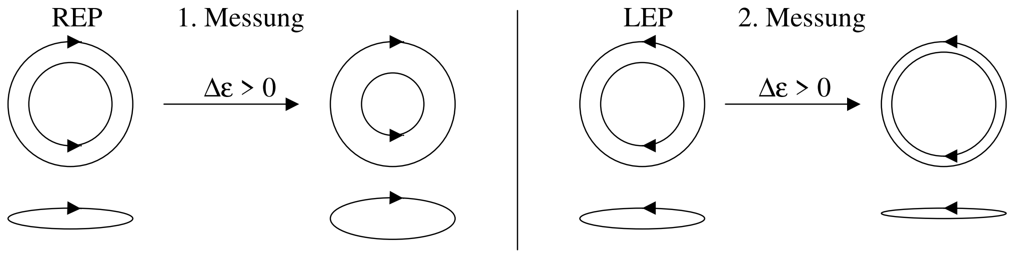


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der Auswirkung von Zirkulardichroismus auf elliptisch polarisiertes Licht. Bei rechtselliptisch polarisiertem Licht (REP) nimmt durch die Wechselwirkung mit einer positiv zirkulardichroitischen Probe die Elliptizität zu (ϕ wird größer), bei linkselliptisch polarisiertem Licht (LEP) nimmt sie ab.

auf die Probe und anschließend auf den zweiten Polarisator, der nur Komponenten in Richtung der kurzen Ellipsenachse durchläßt. Zwei weitere Linsen bilden den Lichtpuls auf den Eintrittspalt eines Monochromators ab. Durch einen schnellen Detektor wird eine Zeitauflösung im ns-Bereich möglich.

2.2.3 Andere Methoden

Eine Methode zur zeitaufgelösten Messung des Zirkulardichroismus im ps-Bereich (Abbildung 2.14) wurde von Xie und Simon beschrieben [Xie und Simon 1989, 1990]. Hier dient ein modengekoppelter (ML), gütegeschalteter (QS) Nd:YAG Laser als Pumplichtquelle für zwei Farbstofflaser (F), die einen 50 ps langen Pump- und Abfragepuls zur CD-Messung liefern. Der Pumppuls wird depolarisiert (D), zusätzlich wird eine eventuell vorhandene Restpolarisation durch eine rotierende $\lambda/2$-Platte (RHP) ausgemittelt. Der Abfragepuls wird durch einen photoelastischen Modulator (PEM) abwechselnd rechts- und linkszirkular polarisiert, indem der Q-Switch des Nd:YAG Lasers mit dem Taktgeber des PEM synchronisiert wird. Das Meßsignal wird hinter der Probe (P) in herkömmlicher Weise durch einen Photomultiplier (PM) mit nachgeschaltetem phasensensitivem Verstärker (PV) gewonnen. Der phasensensitive Verstärker erhält als Referenz ebenfalls das Taktsignal des photoelastischen Modulators. Durch eine Verzögerungsstrecke (VZ) kann der zeitliche Abstand zwischen Pump- und Abfragepuls variiert werden.

Eine Methode zur Messung des Zirkulardichroismus unter Verwendung von kreuzpolarisierten transienten Gittern wurde 1995 von Terazima beschrie-

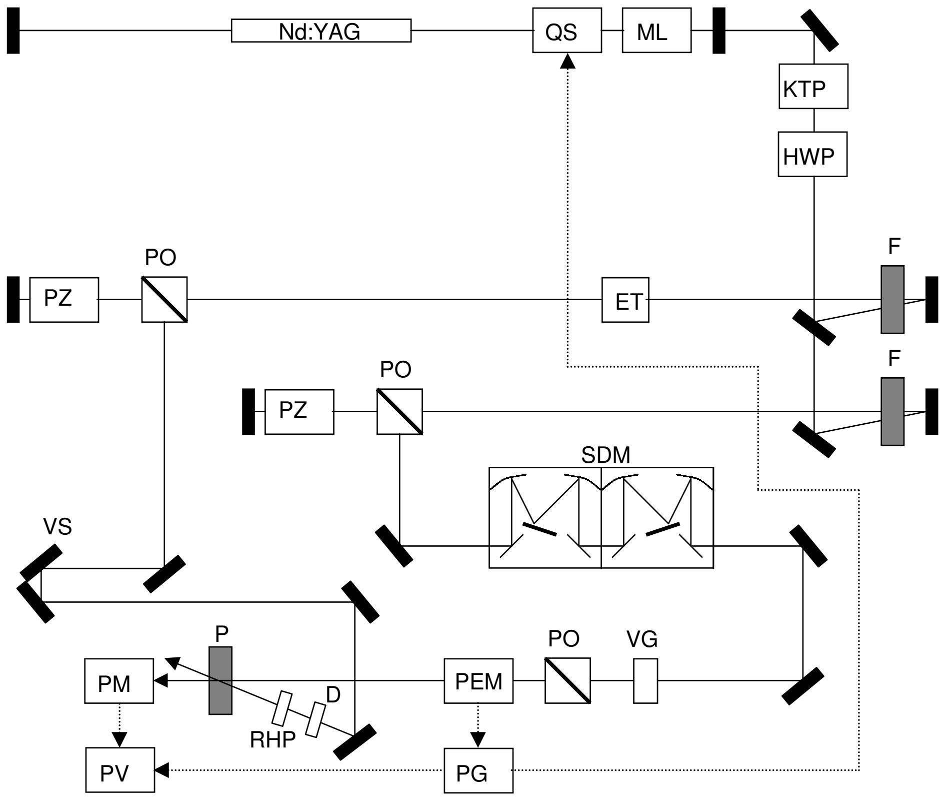


Abbildung 2.14: Vereinfachte schematische Darstellung eines Spektrometers zur Messung des Zirkulardichroismus mit ps-Zeitauflösung [Xie und Simon 1989, 1990].

ben [Terazima, 1995]. Dabei werden zwei monochromatische Laserstrahlen, die senkrecht zueinander linearpolarisiert sind und aus der gleichen Laserlichtquelle stammen, in einer Küvette zur Überlagerung gebracht. Dadurch wird in der Küvette ein kreuzpolarisiertes transientes Gitter erzeugt. In einem solchen Gitter existieren abwechselnd räumlich getrennte Bereiche, in denen nur links- oder rechtszirkularpolarisiertes Licht vorhanden ist. Zwischen diesen Bereichen liegt lineare Polarisation vor. Wenn ein solches Gitter in einer zirkulardichroitischen Probe erzeugt wird, kommt es durch die unterschiedlich starke Absorption und anschließende interne Konversion in den Bereichen mit rechts- und linkscircularer Polarisation zu unterschiedlichen Temperaturen; es entsteht ein thermisches Gitter. Dieses kann mit einem dritten Laserstrahl detektiert werden und daraus kann der Zirkulardichroismus der Probe bei der Wellenlänge des kreuzpolarisierten transienten Gitters bestimmt werden.

Es gibt noch weitere Methoden zur Bestimmung des Zirkulardichroismus (z.B. die Detektion in entarteten Vierwellenmischungen ([Nunes und Tong, 1993]) oder angrenzende spektroskopische Methoden (z. B. den Zweiphotonen-Zirkulardichroismus [Power, 1975]), auf die hier nicht näher eingegangen werden soll.

Kapitel 3

Aufbau eines zeitaufgelöst messenden CD-Spektrometers

Das im folgenden Kapitel beschriebene Spektrometer zur zeitaufgelösten Messung des Zirkulardichroismus stellt eine Weiterentwicklung des Spektrometers von Kliger *et. al.* [Lewis *et al.*, 1985] dar. Prinzipielle Aspekte der ellipsometrischen Meßmethode wurden bereits in Kapitel 2.2.2 behandelt; in diesem Kapitel stehen technische Aspekte des weiterentwickelten CD-Spektrometers im Vordergrund.

3.1 Strahlengänge und Meßprinzip

3.1.1 Kolinearer Strahlengang

Das Meßprinzip bei kolinearem Strahlengang wird durch Abbildung 3.1 verdeutlicht: Zwei durch Rochon-Prismen (R) linearpolarisierte Lichtstrahlen treffen aus gegenüberliegenden Lichtquellen auf die Probe (P) (im rechten Teil der Abbildung ist nur einer der beiden Lichtstrahlen eingezeichnet). Zusätzlich durchlaufen beide Strahlen ein phasenverzögerndes Element (V), eine unter mechanische Spannung gesetzte Quarzplatte.

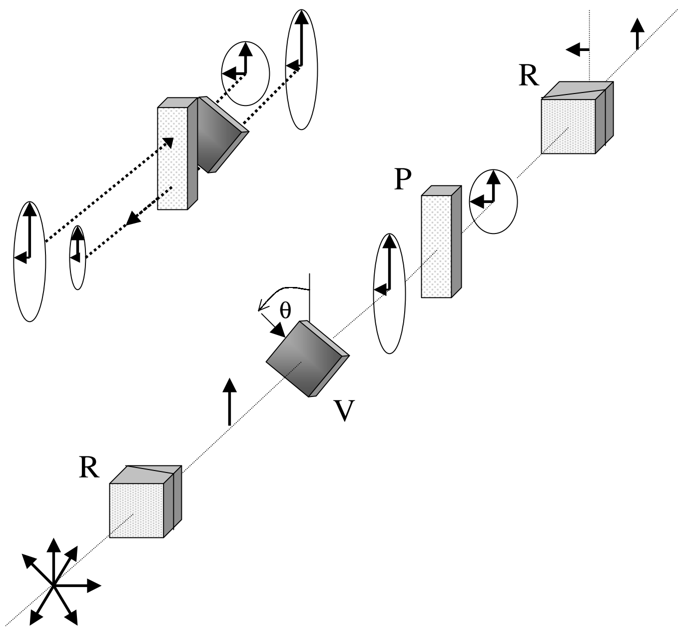


Abbildung 3.1: Messprinzip bei kolinearem Strahlengang

Zur Erzeugung einer für die gegebene Glasspannung maximalen Phasenverzögerung steht die Kompressionsachse dieser Quarzplatte in einem Winkel von $\theta = 45°$ zur Schwingungsebene der linearpolarisierten Lichtstrahlen. Durch diese Phasenverzögerung wird der lineare Polarisationszustand des Lichtstrahls in Richtung elliptische Polarisation verändert. Durch die Wechselwirkung mit der zirkulardichroitischen Probe wird Licht absorbiert (die Polarisationsellipse wird kleiner) und es verändert sich gleichzeitig die Elliptizität (die Polarisationsellipse wird schmaler oder breiter, siehe auch Abbildung 2.13). Das jeweils andere Rochon-Prisma dient als Analysator und setzt die Änderung der Elliptizität in eine Intensitätsänderung um, indem zur kurzen und langen Ellipsenachse parallele Feldkomponenten in zwei Teilstrahlen zerlegt werden. Der Teilstrahl, welcher alle zur kurzen Ellipsenachse parallelen Feldkomponenten enthält, wird durch den Analysator aus der optischen Achse heraus in den Detektor gelenkt.

Da die beiden Lichtstrahlen aus gegenüberliegender Richtung durch Phasenverzögerungsplatte und Probe hindurchtreten, steht die Phasenverzögerungsplatte zur Schwingungsebene des einen Strahls in einem Winkel von $\theta = +45°$, zur Schwingungsebene des anderen Strahls aber in einem Winkel von θ = -45°. Dadurch wird der eine Strahl rechtselliptisch polarisiert, der andere linkselliptisch. Zur Bestimmung des Zirkulardichroismus der Probe werden eben diese zwei Messungen benötigt: Eine mit rechtselliptisch und eine mit linkselliptisch polarisiertem Licht. Wenn also die Rochonprismen so eingesetzt werden, daß jedes Prisma gleichzeitig als Polarisator für den einen Strahl und als Analysator für den anderen Strahl fungiert, dann können mit dem entsprechenden experimentellen Aufbau beide Messungen zeitgleich durchgeführt werden. Dies hat im Vergleich zu zwei aufeinanderfolgenden Messungen verschiedene Vorteile:

Temperaturbedingter Drift zwischen den beiden Messungen stellt für einige experimentelle Parameter ein Problem dar, z. B. für die Phasenverzögerung der gespannten Quarzplatte und für die Puls-zu-Puls-Stabilität der Blitzlampe. Diese Probleme werden durch zeitgleiche Messungen eliminiert.

Die Meßzeit wird halbiert; außerdem können durch eine zusätzliche Messung mit umgekehrtem Richtungssinn der elliptischen Polarisation der Meßlichtpulse Artefakte eliminiert werden, die durch lineare Doppelbrechung in der Probe verursacht werden.

Abbildung 3.2 zeigt schematisch den Aufbau des CD-Spektrometers mit kolinearem Strahlengang. Die verwendeten Komponenten werden in Kapitel 3.2 und 3.3 eingehend beschrieben.

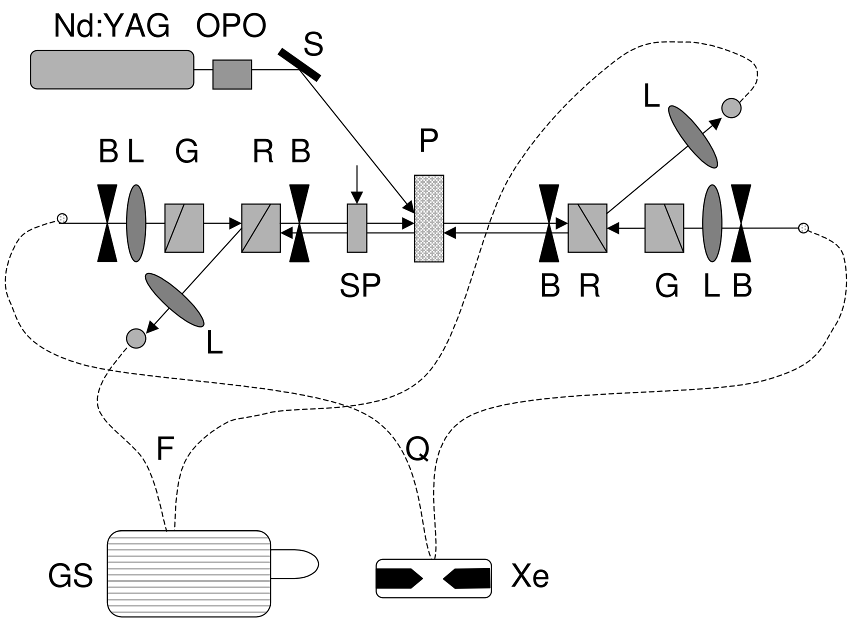


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des CD-Spektrometers mit kolinearem Strahlengang. OPO: optischer parametrischer Oszillator, S: Spiegel, Xe: Weißlichtquelle, SP: Verzögerungsplatte, L: Linse, P: Probe, B: Blende, R: Rochon-Prisma, G: Glan-Prisma, Q: Quarzfaser, F: Flüssigkeitslichtleiter, GS: Gitterspektrograph

3.1.2 Gekreuzter Strahlengang

CD-Messungen an Testsubstanzen mit dem oben beschriebenen CD-Spektrometer (Strahlengang kolinear) zeigen, daß Streulichteffekte an den Rochon-Prismen-Oberflächen die erreichbare Empfindlichkeit begrenzen. Streulicht, welches an der Oberfläche des Analysators von Kanal A entsteht, gelangt in den Detektor von Kanal B und umgekehrt. Daher wurden Alternativen zum kolinearen Strahlengang gesucht, die ebenfalls einen zeitgleichen Ablauf der beiden Teilmessungen ermöglichen. Diese Strahlengänge sind in den Abbildungen 3.3 und 3.4 dargestellt.

Beim gekreuzten Strahlengang mit vier Prismen (Abbildung 3.3) kommen beide Lichtstrahlen aus der gleichen Richtung und schneiden sich im Bereich von Probe und Phasenverzögerungsplatte unter einem flachen Winkel. Durch diese Anordnung kann an den Prismenoberflächen rückgestreutes Licht nicht in den Detektor gelangen. Der gegenläufige Richtungssinn der elliptischen Polarisation in beiden Kanälen wird hier erreicht, indem die Schwingungsebenen der beiden linearpolarisierten Lichtstrahlen genau senkrecht aufeinander stehen und die Phasenverzögerungsplatte mit ihrer Kompressionsachse (der langsamen Achse) eine Winkelhalbierende zwischen beiden Schwingungsebenen bildet. Auf diese Weise steht die Phasenverzögerungsplatte für den einen Strahl wieder in einem Winkel von θ=+45° und für den anderen Strahl in einem Winkel von θ=-45° (Abbildung 3.5).

Alternativ ist auch ein gekreuzter Strahlengang mit drei Prismen möglich. Hier übernimmt das erste Rochon-Prisma hinter der Lichtquelle gleichzeitig die Funktion des Polarisators und des Strahlteilers. Die beiden austretenden Strahlen (ordentlicher und außerordentlicher Strahl) sind exakt senkrecht zueinander polarisiert. Die Strahldivergenz kann hier –im Gegensatz zum gekreuzten Strahlengang mit vier Prismen– nicht verändert werden; sie hängt vom inneren Aufbau des Rochon-Prismas ab.

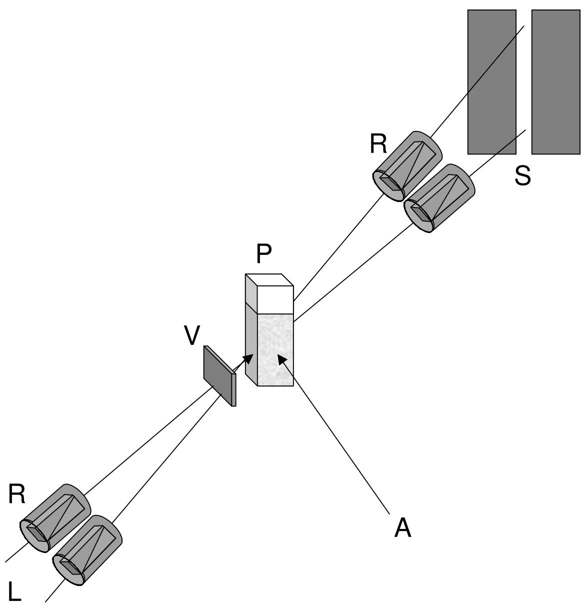


Abbildung 3.3: Gekreuzter Strahlengang mit vier Prismen. R: Prismen, L: Weißlichtquelle, V: Verzögerungsplatte, A: Pumplichtquelle, P: Probe, S: Spalt

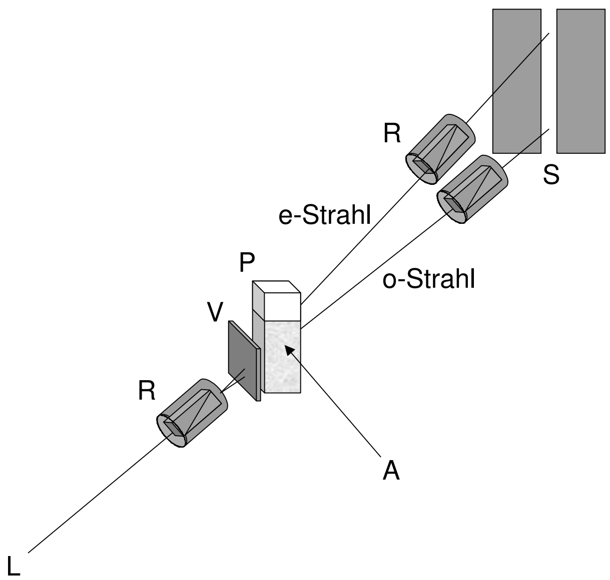


Abbildung 3.4: Gekreuzter Strahlengang mit drei Prismen. R: Prismen, L: Weißlichtquelle, V: Verzögerungsplatte, A: Pumplichtquelle, P: Probe, S: Spalt

3.2 Optische Komponenten

3.2.1 Polarisationsprismen

In den oben beschriebenen experimentellen Aufbauten kommen an verschiedenen Stellen polarisierende, strahlteilende Prismen zum Einsatz. Beim kolinearen Strahlengang werden zwei Glas/Kalzit Rochon-Prismen (Zeta Optics, USA) verwendet, die in einer Richtung als Polarisator und in der anderen Richtung als Analysator wirken. Außerdem lenken sie die Lichtbündel, mit denen der Zirkulardichroismus gemessen wird, in den Detektor. Zusätzlich werden zwei Glan-Thomson Prismen (B. Halle, Berlin) als Vorpolarisatoren eingesetzt, so daß bereits linear polarisiertes Weißlicht auf die Rochon-Prismen fällt. Durch die Verwendung der Vorpolarisatoren wird ein besseres Extinktionsverhältnis erreicht.

Beim gekreuzten Strahlengang werden Rochon-Prismen als Polarisatoren eingesetzt und Glan-Thomson Prismen als Analysatoren. Die Rochon-Prismen

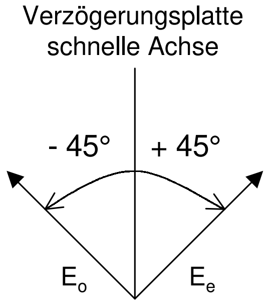


Abbildung 3.5: Orientierung der Polarisationsebenen des o-Strahls und des e-Strahls zur langsamen Achse (Kompressionsachse) der Verzögerungsplatte, senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Lichtstrahlen gezeichnet. Diese Anordnung ist bei beiden gekreuzten Strahlengängen (Abbildungen 3.3 und 3.4) erforderlich.

haben hier –anders als beim kolinearen Strahlengang– keine mehrfache Funktion. Weiterhin wurden alternativ zwei Suprasil/Kalzit Rochon-Prismen mit schrägem Eintrittsfenster (B. Halle, Berlin) verwendet.

Einige physikalische Eigenschaften dieser Prismen sind bei dem verwendeten ellipsometrischen Messverfahren kritisch, daher wird hier genauer auf die Prismeneigenschaften eingegangen. Folgende physikalische Eigenschaften lassen sich unterscheiden:

- Die Extinktion im UV-Bereich
- Die Winkel zwischen ordentlichem und außerordentlichem Strahl und der optischen Achse
- Die Polarisationsreinheit des ordentlichen und außerordentlichen Strahls
- Die Abhängigkeit der Polarisationsreinheit vom Öffnungswinkel des eintretenden Lichtbündels
- Die Dispersion von ordentlichem und außerordentlichem Strahl

Die Extinktion im UV-Bereich ist von den verwendeten Kristallen und Glassorten sowie von eventuell verwendetem optischen Kitt abhängig. Die Glas/Kalzit Rochon-Prismen sind wegen der Glasabsorption bis 310 nm (50%

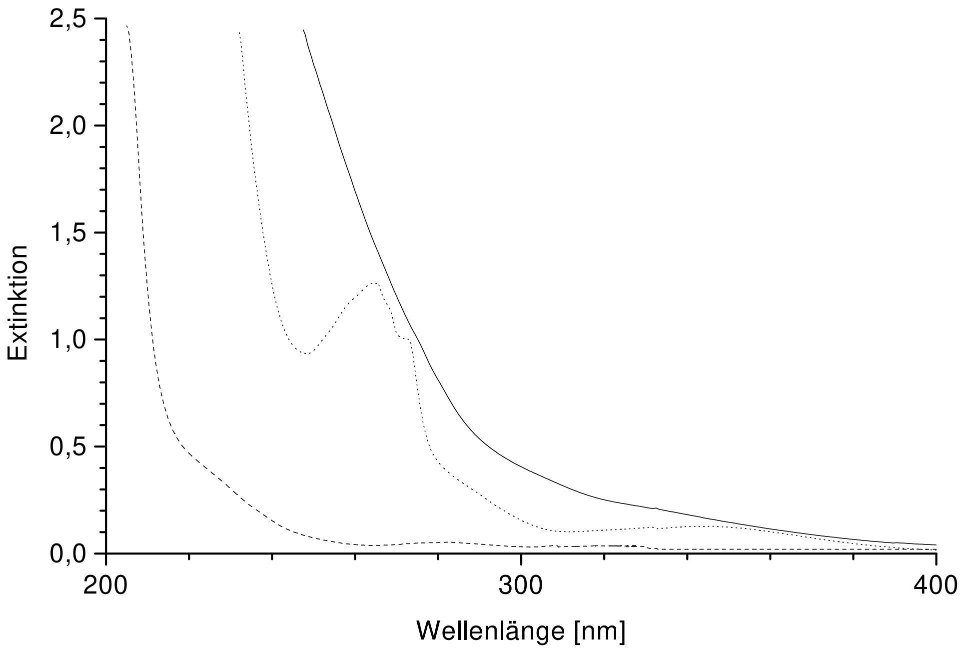


Abbildung 3.6: Extinktion der polarisierenden, strahlteilenden Prismen im UV-Bereich. Durchgezogene Linie: Rochon-Prismen, Zeta optics, NJ; punktierte Linie: Glan-Thomson-Prismen, gestrichelte Linie: Rochon-Prismen, beide von B. Halle, Berlin.

Transmission) durchlässig, die Suprasil/Kalzit Prismen sind aufgrund der Eigenabsorption des Kalzits bis 230 nm durchlässig. Die Glan-Thomson Prismen sind bis 290 nm durchlässig, die Absorptionsbande um 270 nm wird vermutlich durch optischen Kitt verursacht (Abbildung 3.6).

Der Winkel zwischen ordentlichem und außerordentlichem Strahl hängt grundsätzlich von der Differenz der Brechungsindices $\Delta n = n_o - n_e$ des verwendeten doppelbrechenden Kristalls ab. Ob der ordentliche (Rochon-Prisma) oder der außerordentliche Strahl (Sénarmont-Prisma) scheinbar ungebrochen durch das Prisma hindurchtreten, oder ob beide Stahlen unter einem Winkel ungleich 0° (Wollaston-Prisma) hindurchtreten, hängt von der Orientierung der Kristallachse zum Eintrittsstrahl ab. Wenn zwei Kalzitkristalle verkittet werden, ist auch die Orientierung der Kristallachsen zueinander zu berücksichtigen (Abbildung 3.7).

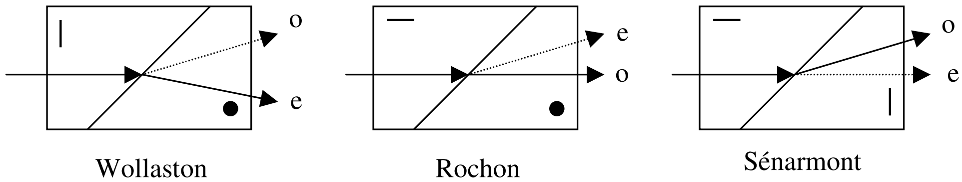


Abbildung 3.7: Unterschiedliche Lagen der Kristallachsen bei polarisierenden, strahlteilenden Prismen.

Die Polarisationsreinheit der austretenden Lichtbündel, die bei einem idealen Prisma perfekt linear polarisiert sein sollten, hängt davon ab, ob die zunächst erzeugte perfekt lineare Polarisation im Prisma wieder verschlechtert wird. Der Polarisationszustand des austretenden Lichtes wird beispielsweise durch Spannung in den verwendeten Kristallen oder dem Glas beeinflußt. Diese Spannung ist entweder bereits im Kristall vorhanden oder wird durch die Bearbeitung (Schneiden, Polieren, Verkitten) erzeugt. Durch solche Materialspannungen entstehen elliptisch polarisierte Lichtanteile. Zudem können durch Streuung an den äußeren und inneren Flächen oder im Kristall unpolarisierte Lichtanteile entstehen. Die exakte Charakterisierung von polarisationsoptischen Elementen wie Prismen oder Verzögerungsplatten ist technisch aufwendig, weil dafür wiederum ebensolche Elemente benötigt werden, von denen man annehmen muß, daß sie fehlerfrei (spannungsfrei) sind. Die Hersteller von Prismen geben als Qualitätskriterium daher meist das relativ einfach zu bestimmende Extinktionsverhältnis an, welches ein Prismenpaar erreicht. Das Extinktionsverhältnis ist der Quotient aus der Lichtintensität bei gekreuzten Prismen (idealerweise Null) und der Lichtintensität bei parallelen Prismen:

$$E(\lambda) = \frac{I_{\perp}(\lambda)}{I_{\|}(\lambda)}$$

Bei sehr guten Prismenpaaren kann das Extinktionsverhältnis einen Wert von bis zu $1 \cdot 10^{-7}$ erreichen. Die direkte Messung von $I_{\|}$ und $I_{\perp}$ mit dem gleichen Detektor ist nicht möglich, weil sich der dynamische Bereich der gängigen Detektoren (Photomultiplier, CCD) nicht über sieben Zehnerpotenzen erstreckt. Da aber die Winkelabhängigkeit der transmittierten Lichtintensität einem einfachen Sinus-Gesetz folgt,

$$I(\theta) = I_{\|} \cdot \sin^2(\theta)$$

kann durch eine definierte Winkeländerung von $0.5° - 1.0°$ aus der gekreuzten Position heraus und anschließende Intensitätsmessung $I_{||}$ extrapoliert werden.

Die Abhängigkeit der Polarisationsreinheit vom Öffnungswinkel des eintretenden Lichtbündels ist bei Laserlichtquellen unkritisch, da diese ein nahezu perfekt kollimiertes Lichtbündel erzeugen. Werden inkohärente Lichtquellen (z. B. eine Xenon-Blitzlampe) verwendet, muß durch Blenden vor den Kollimatorlinsen der Strahlquerschnitt des Lichtbündels begrenzt werden, so daß der Akzeptanzwinkel der Rochon-Prismen nicht überschritten wird.

Die Dispersion des ordentlichen und außerordentlichen Strahls hängt von der verwendeten Glassorte und dem verwendeten doppelbrechenden Kristall sowie dem Winkel bezüglich der Kristallachse ab, in dem der Kristall geschnitten ist. Bei Rochon-Prismen ist der scheinbar ungebrochen hindurchtretende, ordentliche Strahl nicht dispersionsbehaftet, wohl aber der außerordentliche Strahl.

3.2.2 Phasenverzögerungsplatte

Das linear polarisierte Licht, welches durch die Rochon-Prismen erzeugt wird, wird durch ein phasenverzögerndes Element in elliptisch polarisiertes Licht umgewandelt. Die zu erzeugende Phasenverzögerung muß bei diesem Meßverfahren etwa $0.5° - 1.0°$ betragen. Zwei unterschiedlich dicke, verkittete Quarzscheiben (wie sie zur Herstellung von $\lambda/4$ oder $\lambda/2$ Platten verwendet werden) sind zur Erzeugung einer so kleinen Phasenverzögerung nicht geeignet, weil die benötigte Schichtdickendifferenz von nur wenigen Nanometern nicht genügend exakt herzustellen ist. Daher wird die benötigte kleine Phasenverzögerung durch Spannungsdoppelbrechung erzeugt, indem eine unter Spannung gesetzte, runde Quarzplatte, deren Kompressionsachse in einem Winkel von 45° zur Polarisationsebene des linear polarisierten Lichtes steht, in den Strahlengang eingesetzt wird.

3.2.3 Lichtquellen, Lichtleiter, Filter

Als Lichtquelle zur photochemischen Anregung der Probe wird ein BBO-OPO (C355, GWU-Lasertechnik [7]) verwendet, der mit 355 nm-Pulsen (Pulsenergie 160 mJ) eines Nd:YAG Lasers (Powerlite 7020, Continuum [5]) gepumpt wird. Das austretende Licht wird mit drei OPO-Spiegeln (Laseroptik [11]) auf die Probe gelenkt; die Trennung der Signal- und Idlerwelle erfolgt durch den ersten

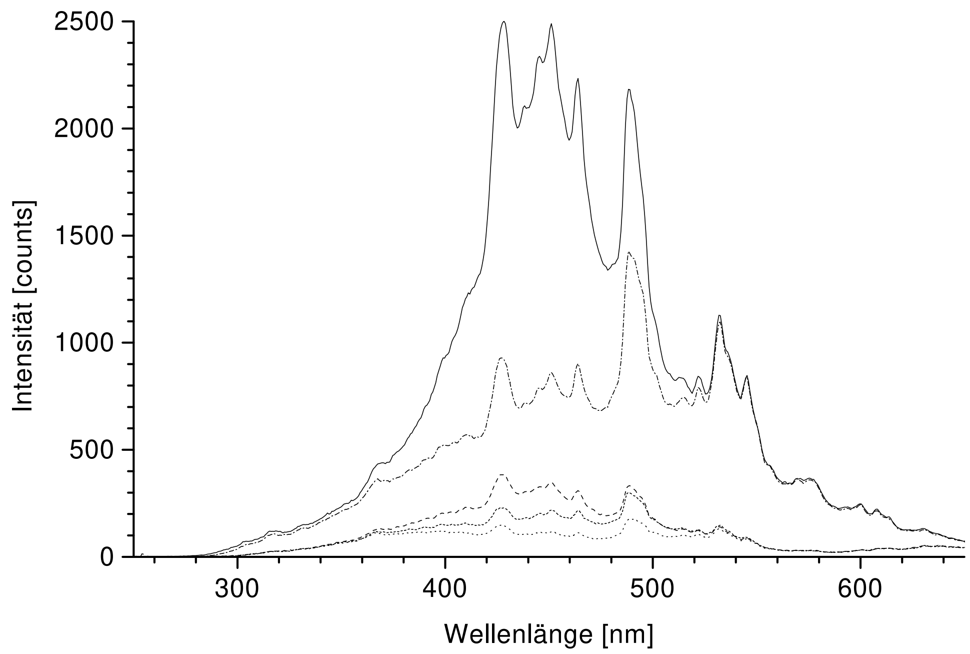


Abbildung 3.8: Auswirkung unterschiedlicher Filterung auf das wirksame Emissionsspektrum der als Weißlichtquelle verwendeten Xe-Blitzlampe. Die Kurven entsprechen unterschiedlichen Farbstoffkonzentrationen, wobei die Konzentration von oben nach unten zunimmt.

Spiegel. Mit dieser Anordnung erhält man eine im Bereich von 410 nm bis 680 nm durchstimmbare Lichtquelle mit einer Pulsenergie bis 35 mJ.

Das zu detektierende Licht wird mit Flüssigkeitslichtleitern (Serie 370, Lumatec [4]) oder mit Quarzmonofasern (FG-1.0-UAT, Thorlabs [2]) zum Eintrittsspalt des Spektrometers (250-IS, Chromex [9]) geleitet.

Ein statistisch gemischtes Y-Faserbündel (aus $200\mu m$-Quarzfasern) dient als Strahlteiler und leitet die Weißlichtpulse der Xenon-Blitzlampe (MVS 2601E, EG & G Electrooptics [10]) zu den Rochon-Prismen.

Um eine vorzeitige Sättigung des CCD-Detektors zu vermeiden und eine längere Integrationszeit zu ermöglichen, wurde ein Filter hergestellt, das die Xe-Emissionsmaxima abschwächt. Ein solches Filter muß sowohl in seiner Wellenlänge als auch in seiner optischen Dichte abstimmbar sein. Dies wurde durch eine mit einer Farbstofflösung gefüllte Küvette realisiert. Die optische Dichte kann durch die Konzentration des Farbstoffes verändert werden, das Absorptionsmaximum kann wegen der Verwendung eines solvatochromen Farbstoffs durch die Polarität des Lösungsmittels im Bereich 410 nm bis 470 nm verschoben werden. Abbildung 3.8 zeigt Emissionsspektren der Xe-Lampe mit unterschiedlicher Filterung, wobei die Konzentration der Farbstofflösung von oben nach unten zunimmt.

3.3 Elektronische Komponenten

3.3.1 CCD-Kamera und Bildverstärker

Als Detektorsystem dient eine intensivierte CCD (Flamestar II-F, Lavision [1]). Eine schematische Darstellung dieses Detektors ist in Abbildung 3.9 gezeigt.

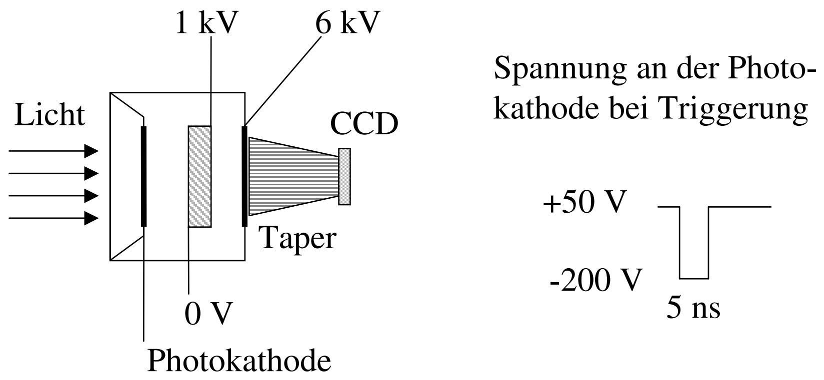


Abbildung 3.9: Schemazeichnung eines intensivierten CCD-Detektors (ICCD). Das Licht fällt auf eine Photokathode, die Photoelektronen werden durch eine Mikrokanalplatte (MCP) verstärkt und treffen auf eine Phosphorschicht. Das Bild auf der Phosphorschicht wird verkleinert auf ein CCD abgebildet.

3.3.2 Zeitliche Steuerung, Triggerschema

Die zeitrichtige Steuerung der Apparatur, welche die Messung eines zeitaufgelösten CD-Spektrums ermöglicht, soll hier als Triggerschema bezeichnet werden. Folgende Vorgänge sind für eine zeitaufgelöste CD-Messung notwendig und müssen nacheinander ausgelöst werden:

- Ein Laserpuls geeigneter Wellenlänge trifft auf die Probe
- Die Xenon-Blitzlampe erzeugt einen Weißlichtpuls für die CD-Messung
- Der Bildverstärker wird im Emissionsmaximum der Xe-Blitzlampe aktiviert
- Die CCD-Kamera detektiert das vom Bildverstärker kommende Licht

Die Schwierigkeit besteht also darin, eine im Nanosekundenbereich einstellbare Verzögerung zwischen Laserpuls und gemessenem CD-Spektrum zu ermöglichen. Die oben aufgeführten Vorgänge können nicht einfach in chronologischer Reihenfolge ausgelöst (getriggert) werden, weil sie physikalisch bedingt unterschiedlich lange Vorlaufzeiten benötigen.

Dies wird z. B. bei der Erzeugung des Laserpulses deutlich, der zur Anregung der Probe dient. Dieser wird durch einen gütegeschalteten Nd:YAG Laser (Powerlite 7020, Continuum [5]) erzeugt, der wiederum als Pumplichtquelle für einen BBO-OPO dient. Dadurch sind folgende Randbedingungen gegeben: Der Laser läuft mit einer fest vorgegebenen Repetitionsrate von 20 Hz, der zeitliche Abstand der Pulse beträgt also 50 ms. Diese Frequenz kann nicht ohne weiteres verändert werden, weil bei der Berechnung der Brennweite der Oszillatorspiegel im Laser ein definierter thermischer Linseneffekt des Nd:YAG Stabes berücksichtigt wird. Dieser Linseneffekt ist eine Folge der Temperaturabhängigkeit des Brechungsindexes des Nd:YAG Stabes. Damit ist der Linseneffekt von der in das Lasermedium (den Nd:YAG Stab) eingekoppelten thermischen Energie, also von der Repetitionsrate abhängig. Die Blitzlampe im Laser muß daher während des gesamten Experiments und auch schon vorher (Aufwärmphase) mit 20 Hz laufen. Es ist offensichtlich sinnvoll, den laserinternen Oszillator als Haupttaktgeber zu verwenden. Alle anderen Ereignisse müssen in das 50 ms Zeitfenster zwischen zwei Laserpulse eingefügt werden.

Zur Erzeugung von Laserpulsen kommt es bei einem gütegeschalteten Laser erst, wenn die Blitzlampe läuft und zusätzlich der Güteschalter (Q-Switch), der im Laser durch eine Pockelszelle und eine $\lambda/2$-Platte realisiert ist, ausgelöst wird. Der Güteschalter wird nach einer definierten Zeit nach dem Zünden der Blitzlampe ausgelöst, und zwar genau dann, wenn die Besetzungsinversion im Lasermedium maximal ist. Diese Verzögerung (Q-Switch Delay) wird durch eine Elektronik im Laser selbst erzeugt und ist einstellbar. Sie beträgt hier 185 μs. Nach dem Auslösen des Güteschalters vergehen nur noch wenige Nanosekunden, bis der Laserpuls austritt.

Die Xenon-Blitzlampe (M 2950E, EG&G), die als Weißlichtquelle zur Messung des CD verwendet wird, benötigt nach dem Triggersignal etwa 6 μs, bis die Lichtemission maximale Intensität erreicht. Um die Xenon-Blitzlampe rechtzeitig zu zünden, wird also ein Signal benötigt, welches mindestens 6 μs vor dem Laserpuls zur Verfügung steht und zu diesem möglichst wenig zeitlichen Jitter aufweist. Die meisten Laser besitzen für solche Zwecke einen Pretriggerausgang. Dieser kann jedoch hier nicht genutzt werden, da das Pretriggersignal für die Xenon-Blitzlampe nicht rechtzeitig kommt.

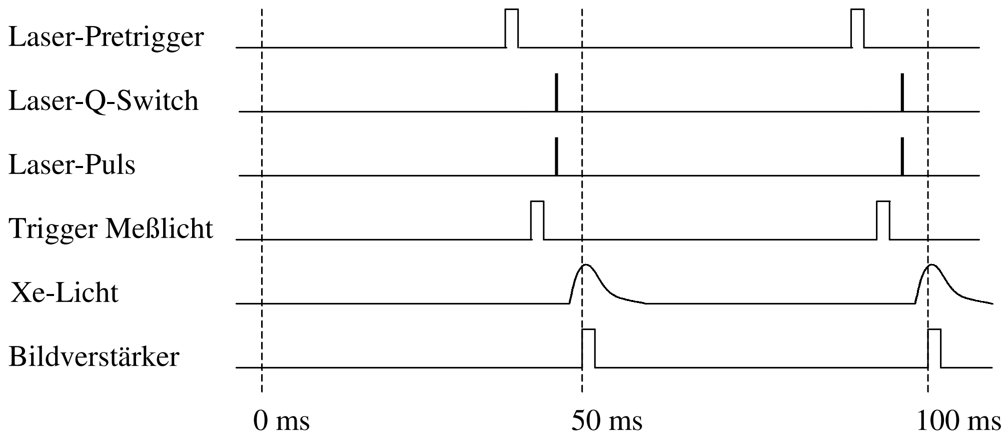


Abbildung 3.10: Triggerschema

Die zum Einsatz kommende intensivierte CCD-Kamera (FlameStar II-F, LaVision [1]) besitzt als Bildverstärker eine Mikrokanalplatte (MCP) mit einer nachgeschalteten Phosphorschicht (P43 Phosphor) und erhält einen Hochspannungsimpuls von einem Pulsgenerator. Die intrinsische Verzögerung dieser Einheit, also die Zeit zwischen Triggerimpuls und Aktivierung des Bildverstärkers, beträgt etwa 60 ns. Dadurch ist dieser Teil bei der Synchronisation unkritisch. Abbildung 3.10 zeigt die zeitliche Abfolge der Triggerereignisse.

Das Problem besteht also darin, ein Triggersignal zu finden oder zu erzeugen, welches mindestens 6 μs vor dem Laserpuls erscheint. Zur Verzögerung von Triggerimpulsen steht ein digitaler Pulsgenerator (Stanford Research, DG 535) zur Verfügung, der vier voneinander unabhängige Kanäle besitzt.

Die einfachste Lösung besteht darin, das einstellbare Pretriggersignal des Lasers exakt auf den Zeitpunkt des Laserpulses an der Probe zu justieren und dieses Signal in den digitalen Puls-Verzögerungsgenerator einzuspeisen. Das Triggersignal für die Xenon-Blitzlampe wird dann durch eine Verzögerung von 49,994100 ms erzeugt, das Triggersignal für den Bildverstärker entsprechend durch eine Verzögerung von 50,000100 ms. Auf diese Weise sollte der Laserpuls 100 ns vor der Aktivierung des Bildverstärkers liegen und die Xenon-Blitzlampe sollte zu diesem Zeitpunkt ihre maximale Intensität erreichen. Dieses Triggerschema wurde auch versuchsweise realisiert und der zeitliche Verlauf der Impulse wurde auf einem 350 MHz Oszilloskop (2467, Tektronix) dargestellt. Laserpuls und Xenon-Blitz wurden dazu mit einer schnellen Photodiode (DET 210, Thorlabs [2]) detektiert, das Signal des Bildverstärkers wurde direkt in das Oszilloskop eingespeist. Es zeigte sich, daß der Laserpuls und die anderen Signale einen großen Zeitjitter aufweisen. Wahrscheinlich ist dieser Zeitjitter in der Hauptsache durch den 20 Hz Oszillator des Lasers bedingt, da der digitale Pulsgenerator eine sehr genaue Zeitbasis besitzt. Es ist also nicht möglich, die Verzögerung zwischen Laserpuls und Bildverstärker/Xenon-Blitzlampe nanosekundengenau einzustellen, wenn die beiden Oszillatoren in Laser und Pulsgenerator unabhängig voneinander laufen.

Eine bessere Lösung, um die gewünschte zeitliche Präzision zwischen Laserpuls und Bildverstärker/Xenon-Blitz zu erreichen, besteht also in einer Kopplung der beiden Oszillatoren, so daß Laserpuls, Xenon-Blitz und Bildverstärker vom gleichen Zeitgeber gesteuert werden und die elektronisch erzeugten Verzögerungen wesentlich kürzer als 50 ms sind. Als Haupttakt muß also ein Signal des Lasers verwendet werden, welches mehr als 6 μs vor dem Laserpuls erscheint, und der Güteschalter darf nicht mehr vom Laser selbst, sondern muß vom digitalen Pulsgenerator ausgelöst werden. Nach Durchsicht der technischen Dokumentation des Lasers wurde deutlich, daß ein externer Q-Switch Trigger-Eingang existiert und daß der Laser das Triggersignal der internen Blitzlampe an einem 24 V Ausgang zur Verfügung stellt. Dieses Signal erscheint 185 μs vor dem Laserpuls, also rechtzeitig genug, um die externe Xenon-Blitzlampe auszulösen. Durch einen Spannungsteiler auf TTL-Pegel (5 V) gebracht, kann dieses Signal als Haupttaktsignal verwendet werden und in den Eingang des digitalen Pulsgenerators eingespeist werden. Ausgang A des Pulsgenerators gibt dann nach 185 μs das Triggersignal für den Güteschalter. Ausgang B wird benötigt, um diesem Signal eine Pulsdauer von 10 μs zu geben. Ausgang C triggert die externe Xenon-Blitzlampe und Ausgang D den Bildverstärker. Messungen mit einem 350 MHz Oszilloskop ergaben, daß bei diesem Triggerschema der Jitter zwischen Laserpuls und Bildverstärkersignal nur wenige Nanosekunden beträgt.

3.4 Software

Die Steuerung der intensivierten CCD-Kamera erfolgt mit der Software DAVIS 5.0.1 des Herstellers des Kamerasystems (LaVision, Göttingen); die Software läuft unter dem Betriebssystem Windows 98 (Microsoft). Eine PC-Karte (Parallel IN/OUT) stellt zwei Eingänge und vier Ausgänge zur Verfügung, über die externe Signale in den PC gelangen und über die Steuersignale an Kamera und Bildverstärker gegeben werden. In den Eingang IN1 wird auf diese Weise das 20 Hz-Blitzlampensignal des Nd:YAG Lasers eingespeist, welches auch den digitalen Pulsgenerator triggert. In der Software kann dann eine bestimmte Anzahl an Pulsen oder eine bestimmte Zeit eingestellt werden, während der die Kamera aktiv ist. Anschließend wird das Bild ausgelesen und an den PC übertragen. Aus diesem Bild, welches in x-Richtung eine Wellenlängenkoordinate, in y-Richtung eine Ortskoordinate (entlang des Eintrittsspalts des Spektrometers) und in z-Richtung eine Intensitätskoordinate besitzt, wird über mehrere Zwischenschritte ein CD-Spektrum berechnet. Die dazu notwendigen Berechnungen und Transformationen werden von eigens dafür entwickelten Programmteilen (Makros) ausgeführt. Für solche Makros, die die komplette Steuerung eines Experiments einschließlich der Datenaquisition und Auswertung übernehmen, ist eine C++-ähnliche Makrosprache in der Software DAVIS 5.0.1 vorgesehen. In den folgenden Unterkapiteln wird der Ablauf der verschiedenen Aktionen, die zur Messung eines CD-Spektrums nötig sind und für welche Makros programmiert wurden, erklärt. Der Quellcode dieser Makros zur Gerätesteuerung ist im Anhang abgedruckt.

3.4.1 Justage der Phasenverzögerungsplatte

Zu Beginn einer Meßreihe werden die Werte $I_\perp, I_\parallel$ und die Phasenverzögerung δ bestimmt. Dazu sind eine Reihe von Einzelmessungen notwendig, in denen unter anderem der Streulichtanteil am Meßsignal bestimmt wird. Erläuterungen zum theoretischen Hintergrund dieser Messungen werden in Kapitel 4.1 gegeben. Abbildung 3.11 zeigt das Ablaufdiagram zur Justage der Phasenverzögerungsplatte. Zuerst wird eine Messung mit blockiertem Strahl durchgeführt. Dabei gelangt nur das an den Prismenoberflächen gestreute Licht in den Detektor. Die gemessenen wellenlängenabhängigen Streuintensitäten wer-

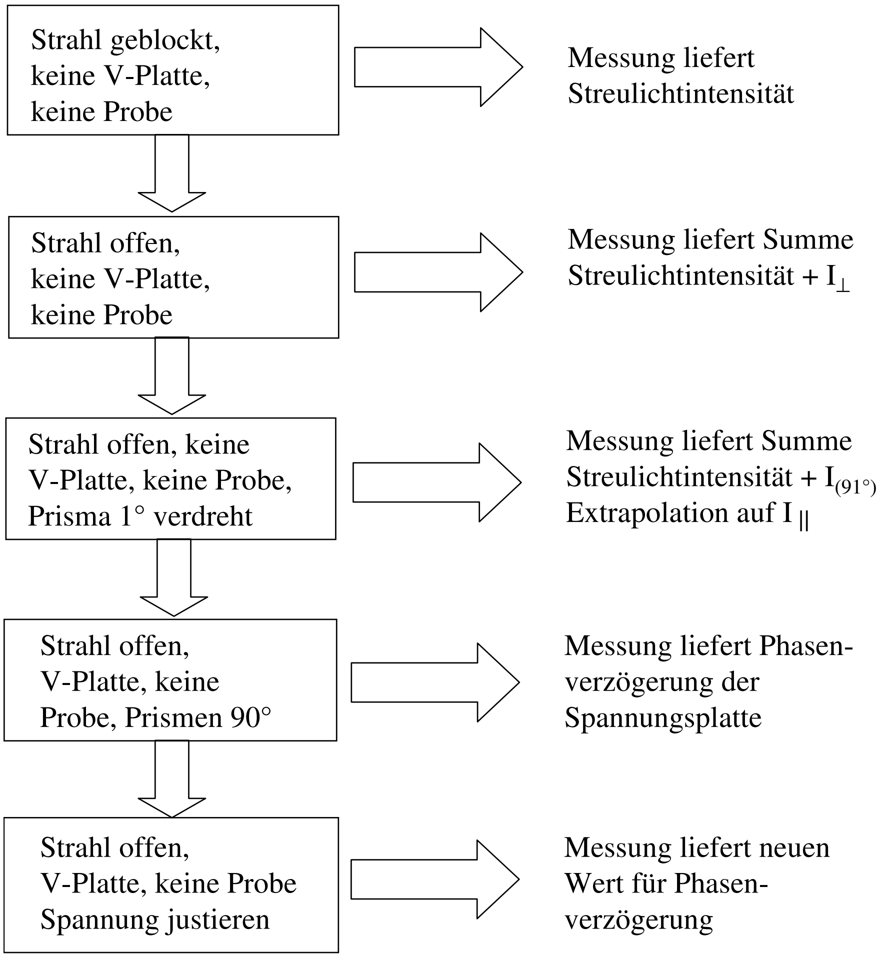


Abbildung 3.11: Ablaufdiagram zur Gerätejustage. Durch die verschiedenen Messungen werden die Werte für $I_\perp, I_{||}$ und die Phasenverzögerung δ ermittelt. Weiterhin geben die Streulichtintensitäten Hinweise darauf, ob der gesamte Aufbau korrekt justiert ist.

den zwischengespeichert. Die nächste Messung wird mit offenem Strahlengang, aber ohne Probe und Phasenverzögerungsplatte vorgenommen. Dabei wird die Summe aus Streulicht und $I_\perp$ gemessen. Mit der nächsten Messung wird $I_\parallel$ bestimmt, indem ein Prisma um 1° aus der gekreuzten Position herausgedreht wird. Anschließend wird das Prisma wieder zurückgedreht und die Phasenverzögerungsplatte wird in den Strahlengang eingesetzt. Die folgende Messung liefert den Wert der Phasenverzögerung. Die Glasspannung kann nun erhöht oder verringert werden und die Phasenverzögerung kann erneut gemessen werden, bis der gewünschte Wert erreicht ist. Die Justage der Phasenverzögerung ist abgeschlossen und die CD-Grundlinie kann aufgenommen werden.

3.4.2 Messung der CD-Grundlinie

Zur Messung der CD-Grundlinie wird ein CD-Spektrum ohne Probe gemessen, wobei sich lediglich die mit Lösungsmittel gefüllte Küvette (und die Phasenverzögerungsplatte) im Strahlengang befindet. Durch diese Messung werden noch verbliebene Störungen eliminiert.

So ist in dieser CD-Grundlinie eine schwache Struktur zu erkennen, die Ähnlichkeit mit dem Xe-Emissionsspektrum hat. Dieses "Durchscheinen„ des Xe-Emissionsspektrums hängt mit der Differenzbildung der beiden Kanäle zusammen, die bei einem steilen Verlauf der wellenlängenabhängigen Intensität (wie sie im Bereich der Xe-Emissionsmaxima vorhanden ist) nicht exakt ausgeführt wird, weil beide Kanäle nicht exakt die gleichen Pixelspalten auf dem CCD-Detektor treffen.

Auch kann trotz sorgfältiger Auswahl und Justage eine kleine Restdoppelbrechung durch die Küvette verursacht werden.

Wenn diese Effekte klein gegenüber dem zu messenden CD-Spektrum sind, kann von einem additiven Verhalten ausgegangen werden, so daß diese CD-Grundlinie vom später zu messenden CD-Spektrum subtrahiert werden darf. Die Messung der CD-Grundlinie dient auch als letzte Kontrolle der Gerätejustage.

3.4.3 Messung eines CD-Spektrums

Nun kann die Küvette mit der Probe befüllt werden und das CD-Spektrum der Probe kann gemessen werden. Sollte die Anzahl der akkumulierten Pulse nicht ausreichend sein (CD-Spektrum verrauscht), so kann eine größere Pulsanzahl eingestellt werden, die CD-Grundlinie muß dann erneut aufgenommen werden.

Die Berechnung des CD-Spektrums erfolgt nach der Formel $S = (I_A - I_B/I_A + I_B) - CD_{Grundlinie}$

3.5 Mueller-Analysen

3.5.1 Strahlengang kolinear

Die Anordnung der optischen Komponenten bei kolinearem Strahlengang ist nicht identisch zu dem in Kapitel 2.2.2 beschriebenen Aufbau nach Kliger et. al.. Der Unterschied besteht in der Reihenfolge, in der die optischen Komponenten vom Messlicht durchlaufen werden. Beim Aufbau nach Kliger et. al. werden nacheinander zwei Messungen vorgenommen, wobei die Reihenfolge der Komponenten unverändert bleibt. Lediglich die Phasenverzögerungplatte wird nach der ersten Messung um 90° um die optische Achse gedreht.

Bei kolinearem Strahlengang werden beide benötigten Messungen gleichzeitig durchgeführt, die Lichtstrahlen durchlaufen die Probe jedoch aus gegenüberliegender Richtung. Dadurch ergibt sich für einen Kanal die Reihenfolge Polarisator-Probe-Phasenverzögerunsplatte-Analysator, für den anderen Kanal hingegen Polarisator-Phasenverzögerunsplatte-Probe-Analysator. Die Position von Probe und Phasenverzögerungsplatte ist bei den beiden Messungen vertauscht. Kligers Ansatz zur Berechnung des Zirkulardichroismus kann also nur dann übernommen werden, wenn man zeigen kann, daß die Reihenfolge der optischen Elemente keinen Einfluß auf die gemessenen Signale hat. Dies soll durch eine Mülleranalyse des kolinearen Strahlenganges erfolgen.

Bei einer Mueller-Analyse werden die Eigenschaften des kolimierten Lichtstrahls durch ein eindimensionales Array mit vier Elementen ausgedrückt, welches man als Stokes-Vektor bezeichnet.

$$S = \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix}$$

S_0 gibt die Gesamtintensität an, S_1 den Anteil an linear horizontal (entlang der x-Achse) oder vertikal (entlang der y-Achse) polarisiertem Licht, S_2 den Anteil an linear $+45°$ oder $-45°$ polarisiertem Licht und S_3 gibt den Anteil an links- oder rechtszirkularpolarisiertem Licht.

Die optischen Elemente werden durch 4×4 Muellermatrizen beschrieben.

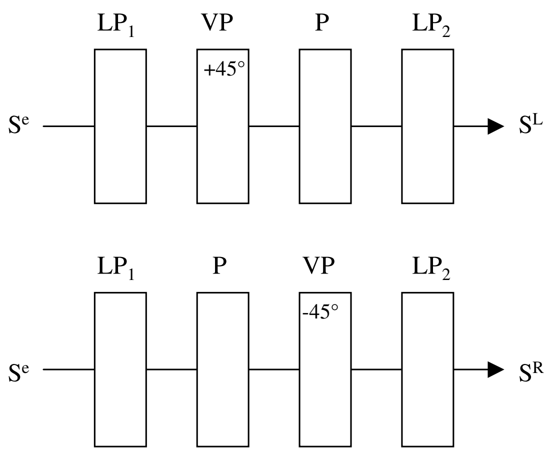


Abbildung 3.12: Anordnung der optischen Elemente in beiden Kanälen, mit LP: linearer Polarisator, VP: Verzögerungsplatte, P: Probe.

$$M = \begin{bmatrix} M_{00} & M_{01} & M_{02} & M_{03} \\ M_{10} & M_{11} & M_{12} & M_{13} \\ M_{20} & M_{21} & M_{22} & M_{23} \\ M_{30} & M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{bmatrix}$$

Der Stokes-Vektor des Lichtes, welches aus dem optischen Element austritt (S^a), wird berechnet, indem der Stokes-Vektor des eintretenden Lichtes (S^e) mit der Muellermatrix des optischen Elementes (M) multipliziert wird.

$$S^a = MS^e$$

Der Effekt von mehreren hintereinandergeschalteten optischen Elementen wird berechnet, indem die Muellermatrizen nacheinander auf den Stokes-Vektor angewendet werden, beginnend mit der Muellermatrix des zuerst durchlaufenen optischen Elementes.

Die Anordnung der optischen Elemente ist in Abbildung 3.12 dargestellt. Für den linken Kanal lautet der Ansatz also

$$S^L = M^{LP_2} M^P M^{VP}_{+45} M^{LP_1} S^e$$

und für den rechten Kanal

$$S^R = M^{LP_2} M^{VP}_{-45} M^P M^{LP_1} S^e$$

Die zum Zirkulardichroismus der Probe proportionale Größe (S) ist der Quotient aus der Differenz und der Summe der beiden Messungen (bzw. Kanäle).

$$s = \frac{S^R - S^L}{S^R + S^L}$$

M^{LP_1} und M^{LP_2} können ausgeklammert werden:

$$s = \frac{M^{LP_2}[M^{VP}_{-45}M^P - M^P M^{VP}_{+45}]M^{LP_1}S^e}{M^{LP_2}[M^{VP}_{-45}M^P + M^P M^{VP}_{+45}]M^{LP_1}S^e}$$

Der Ausdruck in eckigen Klammern ist nicht einfach der Kommutator von M^{VP} und M^P, weil M^{VP}_{+45} und M^{VP}_{-45} unterschiedlich sind.

Die Muellermatrizen für die einzelnen optischen Elemente haben folgende Form:

$M^{LP} = \frac{t_{max}}{2} \times$

$$\begin{bmatrix} 1+r & (1-r)\cos 2\rho & (1-r)\sin 2\rho & 0 \\ (1-r)\cos 2\rho & (1-r^{1/2})^2\cos^2 2\rho + 2r^{1/2} & (1-r^{1/2})^2 \sin 2\rho \cos 2\rho & 0 \\ (1-r)\sin 2\rho & (1-r^{1/2})^2 \sin 2\rho \cos 2\rho & (1-r^{1/2})^2\sin^2 2\rho + 2r^{1/2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2r^{1/2} \end{bmatrix}$$

Die Parameter in der Muellermatrix für einen linearen Polarisator haben folgende Bedeutung: $r = t_{min}/t_{max}$ Extinktionsverhältnis, t_{max} maximale Transmission, t_{min} minimale Transmission, ρ Azimuthalwinkel zwischen der x-Achse und der Transmissionsachse des Polarisators. Wenn die x-Achse als ortsfeste Achse so gewählt wird, daß sie mit der Transmissionsachse des ersten Polarisators übereinstimmt, vereinfacht sich die Muellermatrix zu

$$M^{LP_1} = \frac{t_{max}}{2} \begin{bmatrix} 1+r & (1-r) & 0 & 0 \\ (1-r) & (1+r) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2r^{1/2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2r^{1/2} \end{bmatrix}$$

Da hinter dem zweiten Polarisator LP_2 die Gesamtintensität detektiert wird, benötigt man nur die erste Zeile der Müllermatrix für dieses Element, da nur diese den Stokes-Parameter S_0 beeinflußt.

$$M_0^{LP_2} = \frac{t_{max}}{2} \begin{bmatrix} 1+r & (1-r)\cos 2\rho_2 & (1-r)\sin 2\rho_2 & 0 \end{bmatrix}$$

$M^{VP} =$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos^2 2\beta \sin^2 2\beta \cos\delta & \sin 2\beta \cos 2\beta(1-\cos\delta) & -\sin 2\beta \sin\delta \\ 0 & \sin 2\beta \cos 2\beta(1-\cos\delta) & \sin^2 2\beta + \cos^2 2\beta \cos\delta & \cos 2\beta \sin\delta \\ 0 & \sin 2\beta \sin\delta & -\cos 2\beta \sin\delta & \cos\delta \end{bmatrix}$$

Die Parameter in der Muellermatrix für ein linear doppelbrechendes Element haben folgende Bedeutung: β Azimuthalwinkel, δ Phasenverzögerung. Der Azimuthalwinkel ist definiert als Winkel zwischen der x-Achse und der schnellen Achse des doppelbrechenden Elementes.

Die Muellermatrix M^P für eine Probe, die lineare und zirkulare Effekte (LD, LB, CD, CB) aufweist, ist gegeben durch [Jensen *et. al.*, 1978, Schellmann und Jensen, 1987, Schellman, 1988]

$$M^P = e^{-H}$$

wobei die allgemeine Absorbanz H gegeben ist durch

$$H = F + A_e I \qquad \text{I: Einheitsmatrix}$$

$$F = \begin{pmatrix} 0 & LD & LD' & -CD \\ LD & 0 & -CB & -LB' \\ LD' & CB & 0 & LB \\ -CD & LB' & -LB & 0 \end{pmatrix}$$

Effekt	*Symbol*	*Definition*	*experimentell*
Absorption	A_e	$ln10(A_x + A_y)/2$	$(ln10)\epsilon cl$
Brechung	n		$2\pi n(1/\lambda_0)$
Linearer Dichroismus	LD	$ln10(A_x - A_y)/2$	$(ln10)\Delta\epsilon_{xy}c(1/2)$
Lineare Doppelbrechung	LB	$[2\pi(n_x - n_y)l]/\lambda_0$	$2\pi\Delta n(1/\lambda_0)$
Linearer Dichroismus 45	LD'	$ln10(A_{45} - A_{135})/2$	$(ln10)\Delta\epsilon'_{xy}c(1/2)$
Lineare Doppelbrechung 45	LB'	$[2\pi(n_{45} - n_{135})l]/\lambda_0$	$2\pi\Delta n'(1/\lambda_0)$
Zirkularer Dichroismus	CD	$ln10(A_- - A_+)/2$	$(ln10)\Delta\epsilon c(1/2)$
Zirkulare Doppelbrechung	CB	$[2\pi(n_- - n_+)l]/\lambda_0$	$\pi(\alpha/90)$

Die Muellermatrix kann als Reihenentwicklung geschrieben werden:

$$M^P = e^{-A_e}\left(I - F + \frac{1}{2}F^2 - \frac{1}{3!}F^3 + \frac{1}{4!}F^4 \dots\right)$$

Betrachtet man den allgemeinen Fall, so ist jedes Matrixelement von M^P eine komplizierte Funktion von allen linearen und zirkularen Effekten. Wenn die Reihenentwicklung nach dem dritten Glied ($1/2F^2$) abgebrochen wird, erhält man beispielsweise für M_{01}^P:

$$M_{01}^P = \frac{e^{-A}}{2}(-2LD + CB \cdot LD' - CD \cdot LB')$$

Isotrope Proben besitzen nur zirkulare Effekte, und die exakte Mueller-Matrix für diesen vereinfachten Fall ist

$$M^P = e^{-A_e}\begin{bmatrix} \cosh CD & 0 & 0 & \sinh CD \\ 0 & \cos CB & \sin CB & 0 \\ 0 & -\sin CB & \cos CB & 0 \\ \sinh CD & 0 & 0 & \cosh CD \end{bmatrix}$$

Damit sind alle benötigten Muellermatrizen bekannt und können in die Gleichung für das Mess-Signal eingesetzt werden. Man erhält schließlich:

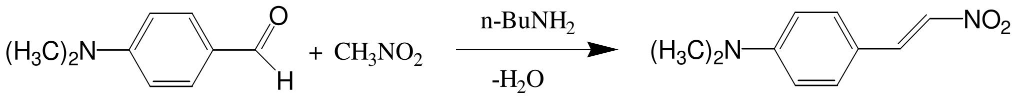
$$s = \frac{\sin\delta \sinh CD}{\cosh CD - \cos\delta\cos CB} = \frac{2CD}{\delta}$$

Diesem Ergebnis liegen bisher folgende Annahmen zugrunde: Es sind nur zirkulare Effekte wirksam, die Polarisatoren sind exakt gekreuzt und der Azimuthalwinkel der Verzögerungsplatte beträgt exakt 45°. Wenn man zusätzlich einige Näherungen einführt ($\sin\delta \approx \delta, \sinh CD \approx CD, \cosh CD \approx 1, \cos CB \approx 1, \cos\delta \approx 1 - \frac{1}{2}\delta^2$), gelangt man zum Audruck ganz rechts. Dieser Ausdruck stimmt mit dem von Kliger berechneten Audruck überein [Che *et al.*, 1994b], so daß davon ausgegangen werden kann, daß die unterschiedliche Reihenfolge von Probe und Verzögerungsplatte (zumindest in Hinblick auf zirkulare Effekte) keinen Einfluß auf die gemessene Intensität ausübt.

3.6 Chemische Synthesen, Racemattrennung

3.6.1 N,N'-Dimethyl-4-(2-nitroethenyl)-Anilin

Zur Herstellung eines bezüglich der optischen Dichte und der Wellenlänge abstimmbaren Absorptionsfilters wurde ein geeigneter solvatochromer Farbstoff synthetisiert. Eine mit der Farbstofflösung gefüllte Küvette bildet schließlich das Filter. Die optische Dichte kann durch die Farbstoffkonzentration eingestellt werden, die Absorptionswellenlänge durch die Polarität des Lösungsmittels. Der ausgewählte Farbstoff (N,N-Dimethyl-4-(2-nitroethenyl)-anilin) absorbiert in Ethanol/Wasser Mischungen im Bereich von 432 nm (Ethanol) bis 470 nm (Wasser/Ethanol 9:1) [Cowley, 1975].



Die Synthese erfolgte durch Knoevenagel-Kondensation von p-Dimethylaminobenzaldehyd mit Nitromethan nach [Benington *et. al.*, 1956, Drain und Wilson, 1949]. Dazu wurden in einem 100 ml Rundkolben 14.9 g (0.10 mol) p-Dimethylaminobenzaldehyd in 10.8 ml (0.20 mol) Nitromethan gelöst. Als basischer Katalysator wurde 0.5 ml (0.005 mol) n-Butylamin zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde kurz zum Sieden erhitzt und über Nacht stehengelassen. Das Produkt kristallisiert in Form von dunkelroten Prismen aus. Diese wurden abfiltriert und mit kaltem Methanol gewaschen. Anschließend wurde einmal aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 15.2 g (79%, Literatur: 87%).

3.6.2 Racemattrennung von *rac*-Ru(bpy)$_3$Cl$_2$

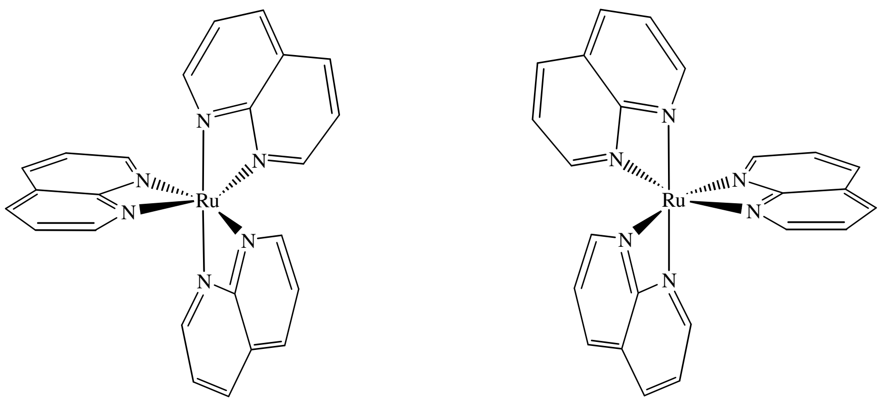


Abbildung 3.13: Die beiden enantiomeren Konfigurationen des Ru(bpy)$_3^{2+}$: Δ-Ru(bpy)$_3^{2+}$ (links) und Λ-Ru(bpy)$_3^{2+}$ (rechts).

Die Trennung des racemischen Tris-bipyridylruthenium(II)chlorids in die beiden Enantiomere und die Umsetzung zum Iodid erfolgt durch Umsalzen zu den entsprechenden Antimonyltartraten und anschließende fraktionierter Fällung mit Kaliumiodidlösung nach einer Vorschrift von [Dwyer und Gyarfas, 1950].

Dazu werden 300 mg racemisches $Ru(bpy)_3Cl_2 \cdot 3\,H_2O$ (Aldrich 22,475-8) in einem 50 ml Rundkolben in 20 ml dest. Wasser gelöst. Durch Schütteln mit 270 mg festem $Ag_2[SbO{\cdot}C_4H_4O_6]_2$ und anschließendes Abfiltrieren von dem Niederschlag aus Silberchlorid und überschüssigem $Ag_2[SbO{\cdot}C_4H_4O_6]_2$ wird der Rutheniumkomplex als Antimonyltartrat erhalten. Aus dieser wässerigen Lösung der beiden diastereomeren Salzpaare werden durch Zugabe von verdünnter Kaliumiodidlösung ein Festkörper der Zusammensetzung
$2\Lambda\text{-}Ru(bpy)_3[SbO{\cdot}C_4H_4O_6]_2 \cdot \Lambda\text{-}Ru(bpy)_3I_2 \cdot$ 18 H_2O und das Δ-$Ru(bpy)_3I_2$ fraktioniert ausgefällt. Die am wenigsten lösliche Fraktion, die zuerst ausfällt, enthält den oben bezeichneten Festkörper als orangerote Nadeln. Im weiteren Verlauf der Präzipitation fällt das Δ-$Ru(bpy)_3I_2$ in Form von hellen, orangeroten Blättchen aus. Das Λ-$Ru(bpy)_3I_2$ wird aus dem Festkörper hergestellt, indem dieser in 10 ml 0.1N Natronlauge aufgelöst wird und anschließend wieder mit verdünnter Kaliumiodidlösung ausgefällt wird. Δ-$Ru(bpy)_3I_2$ und Λ-$Ru(bpy)_3I_2$ werden anschließend einmal aus Wasser umkristallisiert.

Kapitel 4

Meßergebnisse und Diskussion

4.1 Charakterisierung der Phasenverzögerungsplatte und der Prismen

Die Eigenschaften der Phasenverzögerungsplatte und der Prismen sind bei der verwendeten Meßmethode sehr entscheidend, es wurden daher zunächst Messungen zur Charakterisierung dieser optischen Elemente durchgeführt.

Als phasenverzögerndes Element wird eine unter mechanische Spannung gesetzte Quarzplatte verwendet. Die genaue Justage und Bestimmung der Phasenverzögerung und deren Wellenlängenabhängigkeit ist für die erreichbare Meßempfindlichkeit wichtig und wird auch zur Berechnung der CD-Spektren benötigt.

Die Phasenverzögerung wird durch eine Intensitätsmessung bestimmt und nach folgender Beziehung berechnet [Kliger *et al.*, 1990]:

$$I(\delta, \lambda) = I_{\|}(\lambda) \sin^2(\delta/2) \qquad \delta\text{: Phasenverzögerung} \tag{4.1}$$

Die Funktion $I_{\|}(\lambda)$, welche die Intensität bei paralleler Stellung ($\theta = 0°$) von Polarisator und Analysator angibt, muß vorher bestimmt werden. Wegen der großen Intensitätsdifferenz zwischen $I_{\|}(\lambda)$ und $I(\delta, \lambda)$ für kleine Phasenverzögerungen können die beiden Größen nicht mit dem gleichen Detektor gemessen werden. Ein Verfahren zur Bestimmung von $I_{\|}(\lambda)$, welches hier eingesetzt wurde, ist die Extrapolation aus $I_{\perp}(\lambda)$, der Intensität bei paralleler Stellung ($\theta = 0°$) von Polarisator und Analysator, bei bekanntem Winkel θ [Kliger *et al.*, 1990]:

$$I(\theta, \lambda) = I_{\|}(\lambda) \sin^2(\theta) \qquad \theta\text{: Verdrehwinkel zwischen Polarisator und Analysator} \tag{4.2}$$

Die oben aufgeführten Beziehungen gelten für ideale Polarisatoren und Analysatoren, demnach sollte $I_{\perp}(\lambda)$, die Lichtintensität in der gekreuzten Stellung ($\theta = 0°$) von Polarisator und Analysator, Null sein. Tatsächlich kann kein Polarisator-Analysator Paar in der gekreuzten Stellung einen Lichtstrahl vollständig auslöschen, weil an den Oberflächen und auch in den Kristallen Streuung auftritt. Dadurch ist in dem austretenden Licht ein (sehr kleiner) unpolarisierter Anteil vorhanden, $I_{\perp}(\lambda)$ ist daher immer größer Null.

In dem hier vorliegenden speziellen Fall eines kolinearen Strahlengangs zur Zweikanalmessung kommt hinzu, daß Streulicht von der Polarisatoroberfläche aus Kanal A in Kanal B detektiert wird und umgekehrt (Abbildung 4.1).

Für ein reales Polarisator-Analysator-Paar lauten die entsprechenden Beziehungen demnach für den vorliegenden Fall:

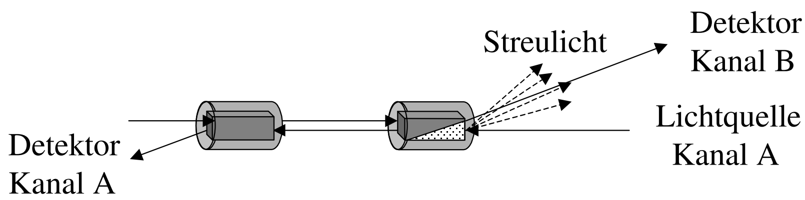


Abbildung 4.1: An den Prismenoberflächen entsteht Streulicht, welches in den jeweils anderen Kanal gelangt.

$$I(\theta, \lambda) = I_{||}(\lambda)\sin^2(\theta) + I_{\perp}(\lambda) + I_S(\lambda) \qquad I_S\text{: Streulichtintensität} \tag{4.3}$$

$$I(\delta, \lambda) = I_{||}(\lambda)\sin^2(\delta/2) + I_{\perp}(\lambda) + I_S(\lambda) \tag{4.4}$$

Das zusätzliche Streulicht $I_S(\lambda)$ entsteht nur bei diesem speziellen Aufbau und muß durch eine separate Messung berücksichtigt werden. Dazu wird der Strahlengang am Ort der Probe blockiert und die Lichtintensität in beiden Kanälen in Abhängigkeit von der Wellenlänge für eine bestimmte Anzahl von Lichtpulsen gemessen. Auf diese Weise ist eine getrennte Bestimmung von $I_{\perp}(\lambda)$ und von $I_S(\lambda)$ möglich, da bei blockiertem Strahlengang nur $I_S(\lambda)$ detektiert wird, bei offenem Strahlengang hingegen $I_{\perp}(\lambda) + I_S(\lambda)$.

Abbildung 4.2 zeigt, wie $I_{||}(\lambda)$ bestimmt wurde. Die Messung erfolgte in einem Wellenlängenintervall von 250 nm bis 650 nm. In der Abbildung sind beispielhaft Intensitäten bei 300 nm, 450 nm und 600 nm für jeweils drei Winkel θ (0.6°, 1.0° und 1.2°) gegen $\sin^2(\theta)$ für beide Drehrichtungen des Analysators aufgetragen. Durch lineare Regression erhält man daraus die Funktionen

$$I_{300\ nm}(\theta) = 3.3 \cdot 10^8 \sin^2(\theta) + 3182$$

$$I_{450\ nm}(\theta) = 5.3 \cdot 10^8 \sin^2(\theta) + 4113$$

$$I_{600\ nm}(\theta) = 1.4 \cdot 10^8 \sin^2(\theta) + 553$$

Die Steigungen geben die Werte für $I_{||}(\lambda)$ an. Die Wellenlängenabhängigkeit ist eine Folge des Emissionsspektrums der verwendeten Xe-Lampe, welches bei 450 nm ein Maximum besitzt. Mit diesen extrapolierten Werten für $I_{||}(\lambda)$ kann nun die Phasenverzögerung durch die gespannte Quarzplatte bestimmt werden. Diese Bestimmung, die vor jeder Messung erfolgen muß, wurde in vereinfachter Weise in die Steuersoftware des Gerätes aufgenommen. Dabei wird die Extrapolation mit zwei Datenpunkten ausgeführt, nämlich mit $I_{\perp}(\lambda)$

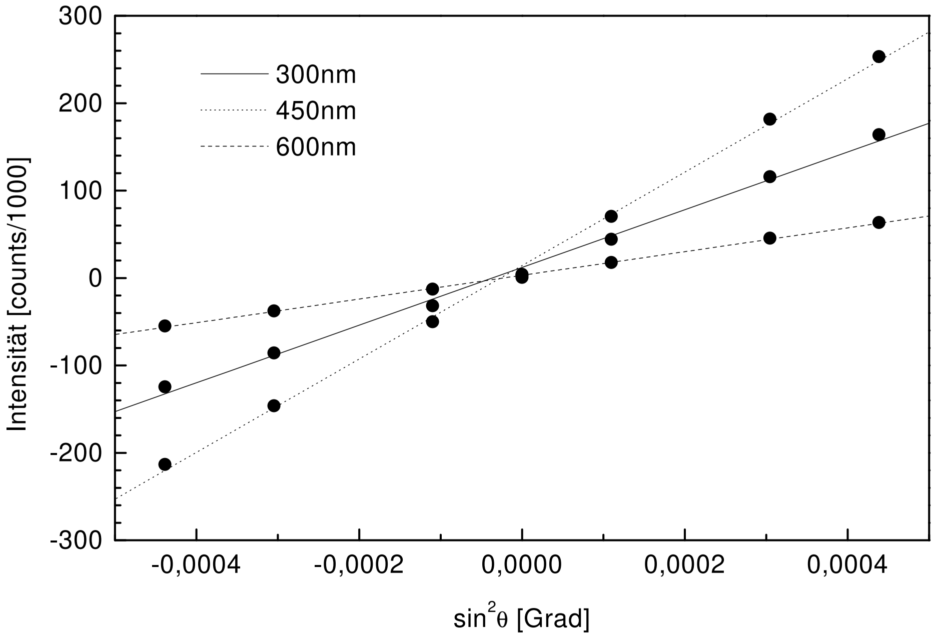


Abbildung 4.2: Bestimmung von $I_{\|}(\lambda)$ durch Extrapolation aus $I_{\perp}(\lambda)$. Die Abbildung zeigt gemessene Intensitäten bei drei verschiedenen Wellenlängen für die Winkel $\theta = 0.6°$, $1.0°$ und $1.2°$ in positiver und negativer Drehrichtung des Analysators. Durch lineare Regression erhält man $I_{\|}(300\ nm) = 3.3 \cdot 10^8$, $I_{\|}(450\ nm) = 5.3 \cdot 10^8$ und $I_{\|}(600\ nm) = 1.4 \cdot 10^8$, $r^2 > 0.999$.

und mit $I(\theta = 1°)$. Auf derartigen Messungen basieren auch die folgenden Daten über Phasenverzögerungsplatte und Prismen.

Es ist auch möglich, auf eine explizite Bestimmung von $I_{\|}(\lambda)$ zu verzichten, indem man Gleichung 4.2 nach $I_{\|}(\lambda)$ umstellt und in Gleichung 4.1 einsetzt [Wen *et al.*, 1996]. Man erhält dann für die Phasenverzögerung:

$$\delta(\lambda) = 2\theta\sqrt{[I(\delta, \lambda) - I_{\perp}(\lambda)]/[I_{\theta}(\lambda) - I_{\perp}(\lambda)]} \tag{4.5}$$

Auch für das Extinktionsverhältnis des Polarisator-Analysator Paares, welches definiert ist als

$$E(\lambda) = I_{\perp}(\lambda)/I_{\|}(\lambda) \tag{4.6}$$

ist die explizite Bestimmung von $I_{\|}(\lambda)$ nicht erforderlich, da diese Funktion ebenfalls durch den θ-abhängigen Ausdruck ersetzt werden kann, so daß man erhält:

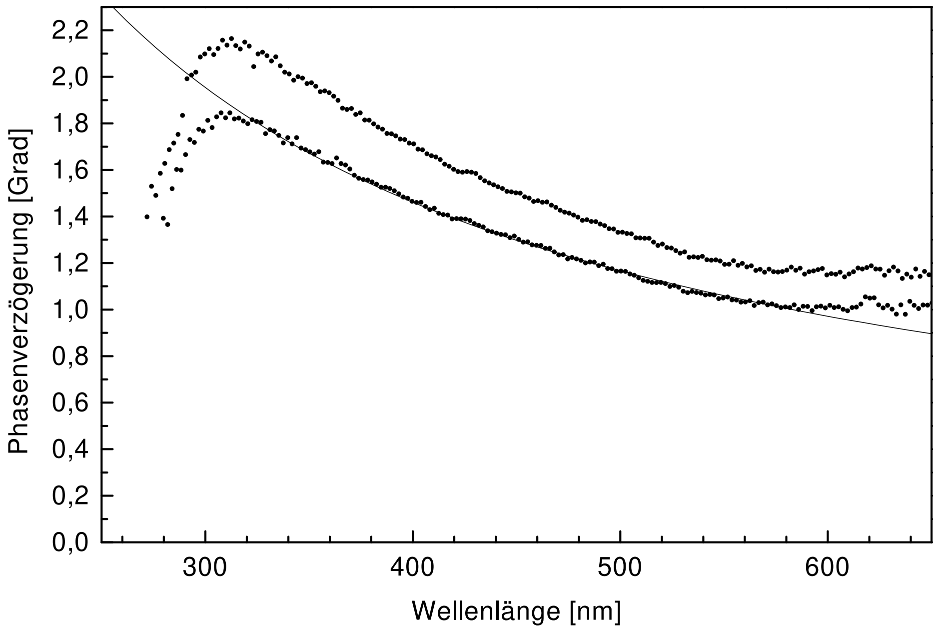


Abbildung 4.3: Die Phasenverzögerung der gespannten Quarzplatte zeigt im Bereich von 300 nm bis 600 nm die zu erwartende Abhängigkeit von der Wellenlänge ($\delta(\lambda) \propto 1/\lambda$, durchgezogene Linie). Wird keine Streulichtkorrektur berücksichtigt (obere Kurve), erscheint die Phasenverzögerung zu groß.

$$E(\lambda) = \frac{I_\perp(\lambda)}{I_\theta(\lambda) - I_\perp(\lambda)} \sin^2(\theta) \tag{4.7}$$

Beide Methoden – die numerische Bestimmung der Funktion $I_{\|}(\lambda)$ oder die Verwendung der oben aufgeführten Beziehungen, die ohne diese Funktion auskommen – sind praktikabel. Bei der Programmierung der entsprechenden Teile der Steuersoftware kommt die numerische Methode zum Einsatz.

Abbildung 4.3 zeigt zwei Messungen der Phasenverzögerung der gespannten Quarzplatte. Bei der oberen Kurve wurde zur Verdeutlichung des Streulichteinflusses (Abbildung 4.1) keine Streulichtkorrektur berücksichtigt, d. h. $I_S(\lambda)$ wurde nicht subtrahiert. Dadurch erhält man in diesem Fall zu hohe Werte für $I(\delta, \lambda)$ und damit eine falsche, um etwa $0.2\,^\circ$ zu große Phasenverzögerung. Der Fehler bei der Bestimmung von $\delta(\lambda)$, der durch Vernachlässigung des Streulichtes $I_S(\lambda)$ entsteht, hängt vom Verhältnis $I(\delta, \lambda)$ zu $I_\theta(\lambda)$ ab, wie an den

Gleichungen 4.3, 4.4 und 4.5 zu erkennen ist. Wenn $I(\delta, \lambda)$ und $I_\theta(\lambda)$ etwa gleich sind, ist $\delta \approx 2\theta$ und die Streulichtkorrektur kann vernachlässigt werden. Wenn $I(\delta, \lambda)$ deutlich größer als $I_\theta(\lambda)$ ist, erhält man einen zu kleinen Wert für $\delta(\lambda)$, im umgekehrten Fall einen zu großen Wert.

Die Wellenlängenabhängigkeit verhält sich zwischen 300 nm und 600 nm proportional zu $1/\lambda$ (durchgezogene Linie). Eine solche Abhängigkeit ist zu erwarten, wenn die Dispersion der spannungsinduzierten Doppelbrechung, die die gleiche physikalische Ursache und dadurch den gleichen Verlauf besitzt wie die Dispersion des Brechungsindex, klein ist. Dies ist bei Quarzglas der Fall. Allgemein ist die Phasenverzögerung eines doppelbrechenden Materials gegeben durch [Bennet und Bennet, 1978]

$$\delta = \frac{2\pi d \Delta n}{\lambda} \qquad \text{d: Schichtdicke, Δn: Brechungsindexdifferenz zwischen o-Strahl und e-Strahl, λ: Wellenlänge} \tag{4.8}$$

Diese Beziehung gilt nicht nur für doppelbrechende Kristalle, sondern auch, wenn durch mechanische Spannung in einem isotropen Material Doppelbrechung induziert wird. Die Differenz der Brechzahlen ist dann proportional der Differenz der Hauptnormalspannungen [Kuske, 1959, Wolf, 1976]:

$$\Delta n = C(\sigma_1 - \sigma_2) \qquad \text{C: spannungsoptische Empfindlichkeit, σ: Hauptnormalspannungen} \tag{4.9}$$

Wenn C wellenlängenunabhängig ist (keine Dispersion), erhält man für die Phasenverzögerung δ eine einfache $1/\lambda$-Proportionalität. Die spannungsoptische Empfindlichkeit C [cm^2/kg] und die Gütezahl Q [Ordnungen/cm] für das verwendete Quarzglas können aus dieser Messung nicht bestimmt werden, weil die zur Kompression aufgewendete Kraft nicht bekannt ist. Man kann aber eine klassische Dispersionsrelation für den Brechungsindex aufstellen (Gleichung 4.10 [Kauzmann, 1970]), in Gleichung 4.8 einsetzen, und eine zusammengefaßte Konstante (κ) für das Quarzglas definieren, um eine genauere Funktion für $\delta(\lambda)$ zu erhalten:

$$n(\lambda) = 1 + C\frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \qquad C: \text{Dispersion} \tag{4.10}$$

$$\delta(\lambda) = \frac{2\pi d \Delta n}{\lambda} = \kappa\,\frac{\lambda}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \qquad \kappa: \text{ zusammengefaßte Konstante} \tag{4.11}$$

Unterhalb von 300 nm nimmt nicht etwa die Phasenverzögerung stark ab, sondern die Lichtintensität wird durch Absorption in den verwendeten Polarisationsprismen stark verringert. Dadurch steigt auch das Rauschen in diesem

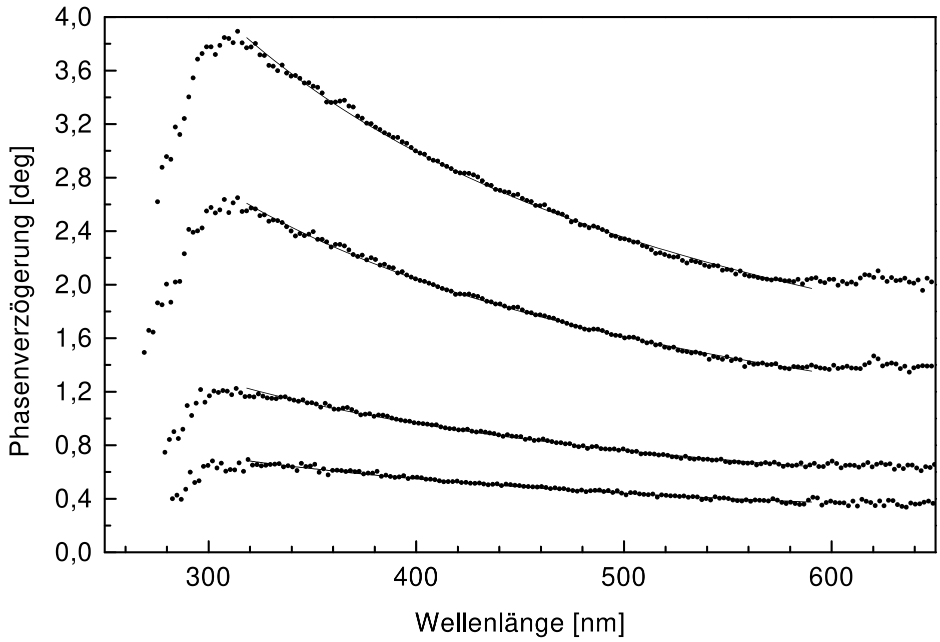


Abbildung 4.4: Unterschiedlich starke mechanische Spannung der Phasenverzögerungsplatte. Alle Messungen erfolgten bei einem Winkel von 45° zwischen der Kompressionsachse der Phasenverzögerungsplatte und der Schwingungsebene des linearpolarisierten Lichtstrahls.

Bereich an. Oberhalb von 600 nm wird eine zu große Phasenverzögerung gemessen, weil die gemessene Intensität durch das Detektorrauschen hier nicht genügend abfällt.

Bei der Justage der Phasenverzögerung kann eine zusätzliche Kontrolle, die unabhängig von der Extrapolation des Wertes für $I_{||}$ ist, durch einen direkten Intensitätsvergleich erfolgen. Bei einer Phasenverzögerung von δ= 2° (die bei der Justage angestrebt wurde) muß eine Messung die gleiche Intensität liefern, die bei einer Verstellung des Analysators um θ= 1° aus der gekreuzten Position heraus gemessen wird. Dies gilt natürlich streng nur bei einer Wellenlänge, kann aber dennoch zur Kontrolle dienen:

$$I_{||}(\lambda)\sin^2(\delta/2) = I_{||}(\lambda)\sin^2(\theta) \qquad \Rightarrow \delta = 2\theta$$

Abbildung 4.4 zeigt eine Meßreihe über den Einfluß unterschiedlich starker

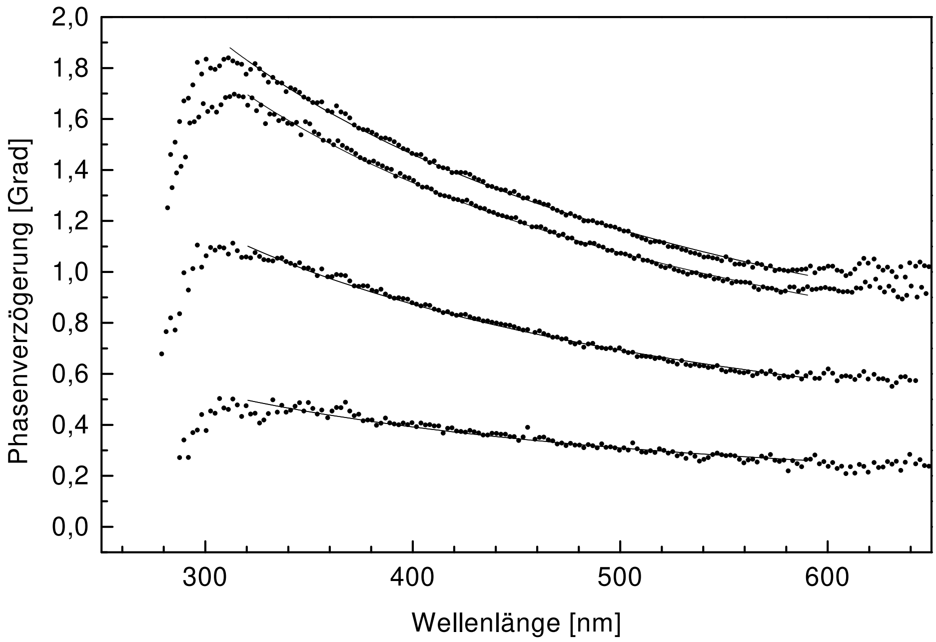


Abbildung 4.5: Unterschiedlicher Azimuth β zwischen der Kompressionsachse der Phasenverzögerungsplatte und der Schwingungsebene des linearpolarisierten Lichtstrahls. Von oben nach unten: $\beta =$ 45°, 30°, 15°, 5°. Es gilt: $\delta \propto \sin 2\beta$.

mechanischer Spannung auf die Phasenverzögerung. Die Kompressionsachse steht bei allen Messungen in einem Winkel von 45° zur Polarisationsebene des einfallenden, linearpolarisierten Lichtes. Die Spannung wurde in vier Schritten über einen Bereich variiert, der einer Phasenverzögerung von 0.6° bis 3.0° (bei 400 nm) entspricht. Auch hier ist im Wellenlängenbereich 300 nm bis 600 nm eine gute $1/\lambda$-Proportionalität erfüllt, wie die durchgezogenen Linien, die Kurvenanpassungen der Funktion $\delta(\lambda) = 1/a + b\lambda$ darstellen, zeigen. Bei mechanischen Spannungen dieser Größe ist kein nichtlineares Verhalten zu erkennen.

Der Winkel, in dem die Kompressionsachse der Phasenverzögerungsplatte zum einfallenden, linearpolarisierten Licht steht (Azimuth β), beeinflußt ebenfalls die Größe der Phasenverzögerung. Bei den Winkeln $\beta = 0°$, 90°, 180° und 270°, wenn also die Polarisationsebene parallel zur schnellen oder langsa-

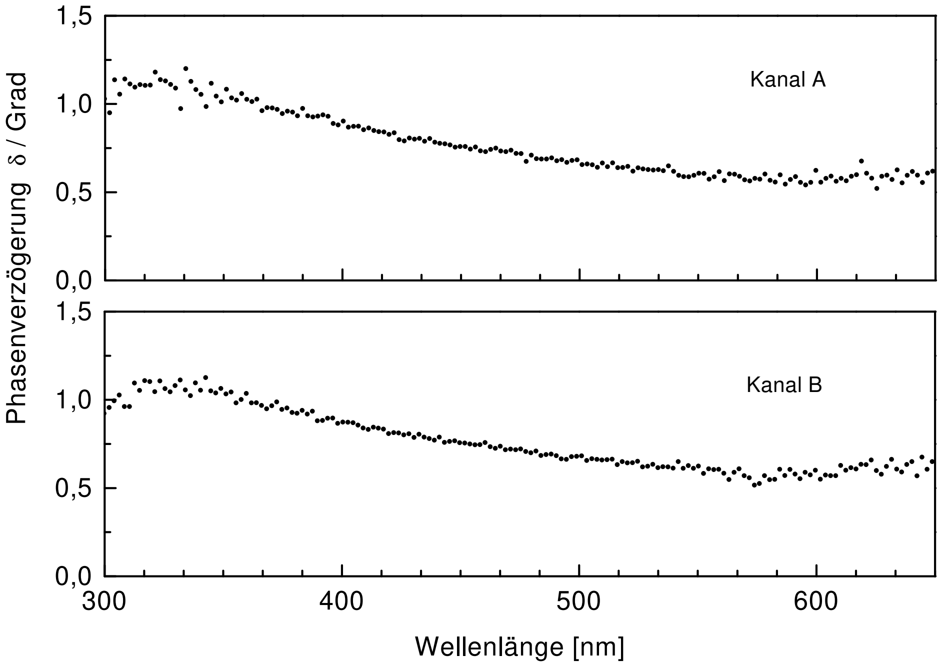


Abbildung 4.6: Ein Vergleich zwischen beiden Kanälen zeigt, daß man bei sorgfältiger Justage für die Phasenverzögerung in beiden Kanälen nahezu die gleiche Funktion erhalten kann.

men Achse der Phasenverzögerungsplatte steht, wird keine Phasenverzögerung erzeugt. Wenn der Azimuth $\beta = 45°$, $135°$, $225°$ oder $315°$ beträgt, ist die Phasenverzögerung maximal. Der einfallende Lichtstrahl wird bei diesen Winkeln in zwei gleichstarke, senkrecht zueinander polarisierte Teilstrahlen aufgespalten, die einen maximalen Unterschied in der Ausbreitungsgeschwindigkeit haben und dadurch eine maximale Phasendifferenz aufweisen. Die Abhängigkeit der Phasendifferenz vom Azimuth β ist propertional $\sin 2\beta$. Bei einem Azimuth von $\beta = 15°$ erwartet man also die Hälfte der Phasenverzögerung, die man bei einem Azimuth von $\beta = 45°$ erhält. Wie Abbildung 4.5 zeigt, ist diese Beziehung hier gut erfüllt. Dieser Effekt kann zur Feineinstellung der Phasenverzögerung verwendet werden.

Bei einem Zweikanal-Spektrometer ist zudem wichtig, daß beide Kanäle die gleichen Eigenschaften haben, daher wurde die Phasenverzögerung in beiden Kanälen getrennt bestimmt und auf den gleichen Wert justiert. Abbildung 4.6

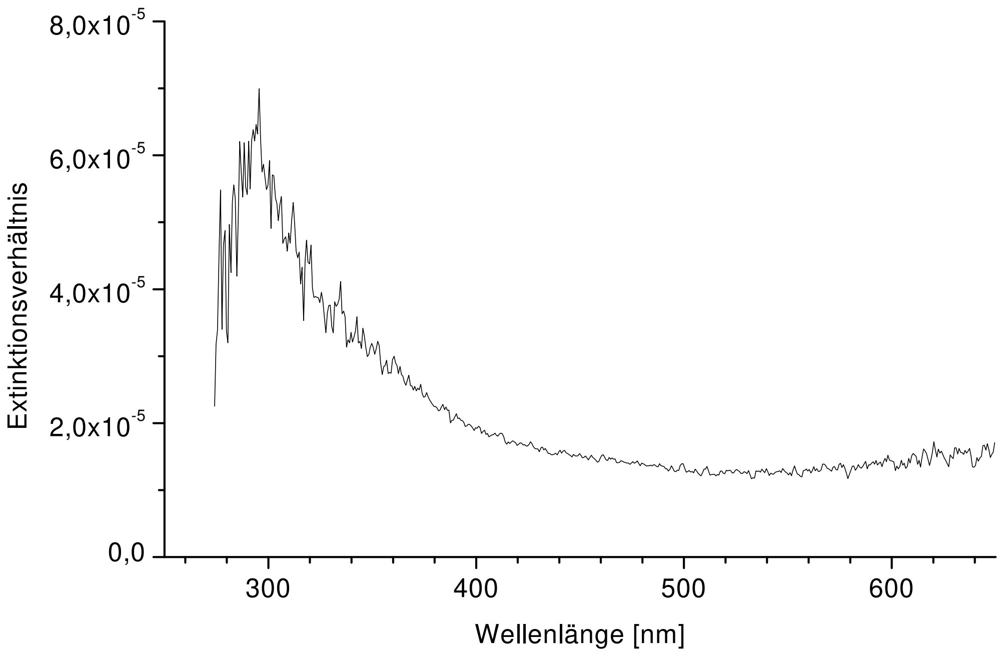


Abbildung 4.7: Das Extinktionsverhältnis der Rochon-Prismen (B. Halle, Berlin) ist wellenlängenabhängig und erreicht bei 550 nm einen Wert von $1.2 \cdot 10^{-5}$.

zeigt die Wellenlängenabhängigkeit der Phasenverzögerung in beiden Kanälen nach sorgfältiger Justage. Entscheidend für eine gute Übereinstimmung zwischen beiden Kanälen ist, daß der Lichtstrahl von Kanal A und B exakt die gleiche Position der Phasenverzögerungsplatte durchläuft und daß diese zu beiden Strahlen im gleichen Winkel steht. Die Phasenverzögerungsplatte steht leicht gekippt im Strahlengang, um Mehrfachreflexionen zu vermeiden. Die physikalische Ursache dafür, daß Kanalunterschiede in der Phasenverzögerung durch eine gute Strahlüberlappung im Bereich der Phasenverzögerungsplatte vermieden werden können, ist in einer inhomogenen Verteilung der Glasspannung über die Plattenfläche zu sehen.

Wenn durch die am Anfang dieses Kapitels beschriebene Extrapolation der Wert für $I_{\|}(\lambda)$ bestimmt worden ist, kann mit $I_{\perp}(\lambda)$ daraus das Extinktionsverhältnis $(I_{\perp}(\lambda)/I_{\|}(\lambda))$ für das eingebaute Polarisator-Analysator Prismenpaar bestimmt werden. Dieses Verhältnis ist ein Qualitätskriterium für das Prismenpaar und wird vom Hersteller angegeben. Es hängt von der Bauart der

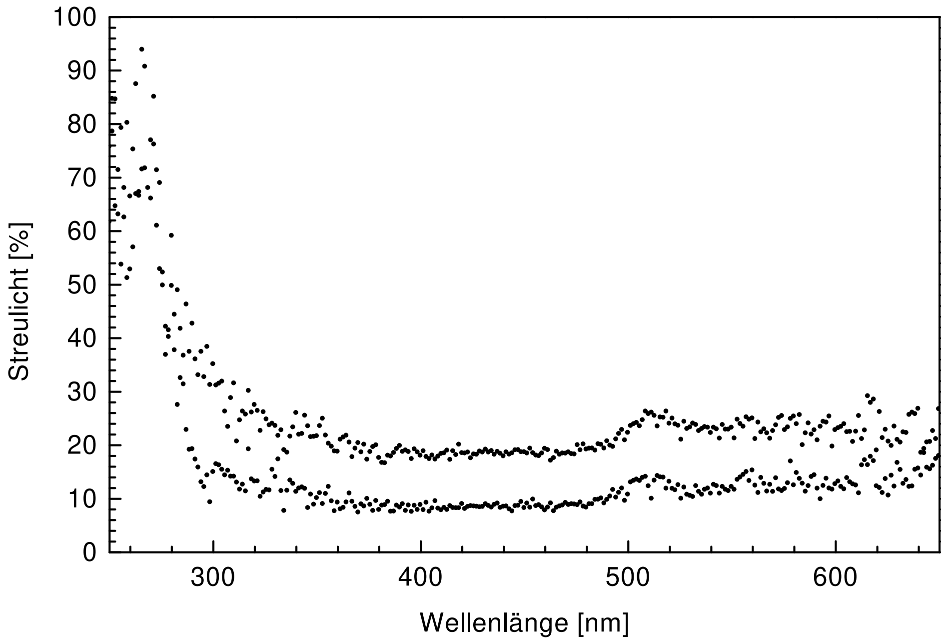


Abbildung 4.8: Der Streulichtanteil an der gesamten, detektierten Lichtintensität ist in Kanal A und Kanal B unterschiedlich groß. Die Messung wurde mit Quarz-Kalzit Rochon-Prismen (B. Halle, Berlin) durchgeführt.

Prismen, von der Durchstrahlungsrichtung und von den Strahlparametern ab. So erhält man mit Laserlichtquellen – aufgrund der geringen Strahldivergenz – um etwa eine Größenordnung bessere Werte für das Extinktionsverhältnis, als mit inkohärenten Lichtquellen [Wen *et al.*, 1996]. Für ein Prismenpaar gibt es vier verschiedene Anordnungen. Wenn die „besseren“ Seiten (die *prime faces*) aufeinander ausgerichtet sind, erreicht man das beste Extinktionsverhältnis. Dieses ist, wie Abbildung 4.7 zeigt, auch wellenlängenabhängig, vermutlich wegen der Zunahme der Streuintensität bei kürzeren Wellenlängen. Die verwendeten Rochon-Prismen erreichen nach dieser Messung ein Extinktionsverhältnis von $1.2 \cdot 10^{-5}$.

Wie bereits erwähnt, kann durch Blockieren des Strahls an der Position der Probe die Streulichtintensität $I_S(\lambda)$ für beide Kanäle bestimmt werden. Wenn der Lichtstrahl direkt an einer Quarzfaserendfläche blockiert wird, kann in einem Kanal die Streulichtintensität $I_S(\lambda)$ bestimmt werden, in dem anderen

Kanal $I_\theta(\lambda) + I_\perp(\lambda)$. Dadurch ist eine Bestimmung des Streulichtanteils an der insgesamt detektierten Lichtintensität möglich. Eine solche Bestimmung zeigt Abbildung 4.8. Der Streulichtanteil hängt hauptsächlich von den Prismenoberflächen ab und steigt bei kürzeren Wellenlängen stark an. Möglicherweise ist eine Prismenoberfläche besser poliert, da die Streulichtintensität für Kanal A und Kanal B unterschiedlich groß ist.

4.2 Realisierung und Charakterisierung einer spannungsarmen Durchflußküvette

Die Verwendung einer Durchflußküvette bei der Messung des zeitaufgelösten Zirkulardichroismus bietet verschiedene Vorteile:

Messungen an photochemisch irreversiblen Probensystemen, wie zum Beispiel Rhodopsin, sind ausschließlich in einer Durchflußküvette möglich, weil das belichtete Probenvolumen nach jedem Laserpuls durch neues, unbelichtetes Probenvolumen ersetzt werden muß. Auch bei Messungen an photochemisch reversiblen Systemen, wie zum Beispiel Bakteriorhodopsin, bietet die Verwendung einer Durchflußküvette Vorteile, weil für die thermische Rückreaktion in einem Vorratsgefäß mehr Zeit zur Verfügung steht, als in der Küvette zwischen den einzelnen Laserpulsen. Das Problem der Anreicherung langlebiger Photoprodukte kann auf andere Weise nur durch spezielle Lasersysteme mit sehr langsamer Repetitionsrate gelöst werden.

Ein wichtiger Vorteil in der Handhabung besteht darin, daß eine Durchflußküvette nur einmal einjustiert werden muß und dann im Strahlengang verbleiben kann. Die Justage der Küvette ist recht aufwendig. Es muß nämlich berücksichtigt werden, daß die Lichtreflexe des vorderen und hinteren Fensters nicht in den Detektor gelangen. Weiterhin muß die immer vorhandene minimale Glasspannung so orientiert werden, daß die Achse der dadurch erzeugten Doppelbrechung parallel (oder in einem ganzzahligen Vielfachen von $\pi/2$) zur Schwingungsebene des einfallenden linearpolarisierten Lichtstrahls ausgerichtet ist. Dadurch wird der Einfluß dieser unerwünschten Doppelbrechung auf das zu messende CD-Spektrum minimiert. Zudem kann eine für die hier eingesetzte ellipsometrische Meßmethode angefertigte Durchflußküvette natürlich bessere Eigenschaften bezüglich der Größe ihrer Restdoppelbrechung erreichen als käufliche Küvetten, die für UV- oder Fluoreszenzspektroskopie vorgesehen sind. Es wurden erste Messungen in solchen Fluoreszenzküvetten (Hellma 101-QS) durchgeführt, jedoch wurde wegen der vorhandenen Glasspannung eine verringerte Meßempfindlichkeit beobachtet.

Zur Herstellung einer spannungsarmen Durchflußküvette werden zwei spannungsarme Fenster und eine Halterung benötigt, die diese Fenster aufnimmt. Die Halterung muß so konstruiert sein, daß die Fenter nicht erneut unter Spannung gesetzt werden. Weiterhin muß ein drittes, seitliches Fenster vorgesehen werden, um in einer 90°-Geometrie einen Laserstrahl einzukoppeln. Als Halterung wurde ein 8 mm dicker, ringförmiger Leichtmetallkörper (Durchmesser 27 mm) mit einer zentralen 17 mm-Bohrung verwendet. Die Fenster werden mit dieser Halterung unter Verwendung von Silikonklebstoff verklebt, so daß eine optische Schichtdicke von etwa 10 mm resultiert. Als Fenster wurden runde Scheiben (Durchmesser= 25 mm, d= 4 mm) aus Quarzglas vorgesehen, wobei auf eine entspiegelnde Beschichtung verzichtet wurde. Runde Fenster weisen im Gegensatz zu viereckigen Fenstern eine geringere Glasspannung auf [Lewis und Kliger, 1993]. Bei einem Kleberand von 4 mm ergibt sich ein nutzbarer Strahldurchmesser von 17 mm.

Von den runden Fenstern wurden sieben Stück bestellt, um sie einzeln zu vermessen und die zwei spannungsärmsten für die Küvette zu verwenden. Eine empfindliche Methode zur Bestimmung schwacher Doppelbrechung mit der vorhandenen Apparatur besteht nach [Che *et al.*, 1994a] darin, die Verschiebung der Basislinie zu bestimmen. Bei der Messung befinden sich sowohl die Phasenverzögerungsplatte als auch die zu untersuchende Küvette oder das einzelne Fenster im Strahlengang. Che *et. al.* geben für die Größe der Verschiebung der Basislinie folgende Beziehung an:

$$Basislinienverschiebung = \frac{2\eta}{1+\eta^2} \quad \text{mit } \eta = \delta'/\delta \tag{4.12}$$

Dabei ist δ' die durch das zusätzliche Fenster verursachte Phasenverzögerung, δ ist die Phasenverzögerung der Phasenverzögerungsplatte. Wenn demnach eine zusätzliche Phasenverzögerung im Strahlengang vorhanden ist, die zehnmal kleiner ist als die der Phasenverzögerungsplatte (η= 0.1), so tritt eine Verschiebung der Basislinie um etwa 0.2 auf. Eine solche Verschiebung und auch deutlich kleinere Verschiebungen sind gut meßbar. Abbildung 4.9 zeigt eine solche Messung. Die Verschiebung beträgt hier etwa -0.15 im Bereich um 400 nm. Die Phasenverzögerung der Phasenverzögerungsplatte beträgt bei dieser Messung δ= 2°. Daraus ergibt sich nach Gleichung 4.12 eine Phasenverzögerung von etwa 0.15° bei 400 nm für das vermessene Fenster. Die Wellenlängenabhängigkeit der Phasenverzögerung hängt nur von der verwendeten Glassorte ab und verläuft proportional zu $1/\lambda$, daher ist der Effekt der Basislinienverschiebung bei größeren Wellenlängen geringer.

Eine Einzelmessung, wie in Abbildung 4.9, ist zur Charakterisierung eines Küvettenfensters nicht aussagekräftig genug. Die Phasenverzögerung ist nicht nur von der Glasspannung, sondern auch von der Stellung des Fensters zur Polarisationsebene des Meßlichtes abhängig (siehe auch Abbildung 4.5). Bei einer Einzelmessung kann das Fenster zufällig so orientiert sein, daß keine oder eine zu geringe Phasenverzögerung gemessen wird und daher eine zu geringe Glasspannung angenommen wird. An jedem Fenster wurden deshalb 18 Basislinienmessungen (180° in 10°-Schritten) vorgenommen, um ein vollständigeres

Bild der Spannungsverteilung zu erhalten.

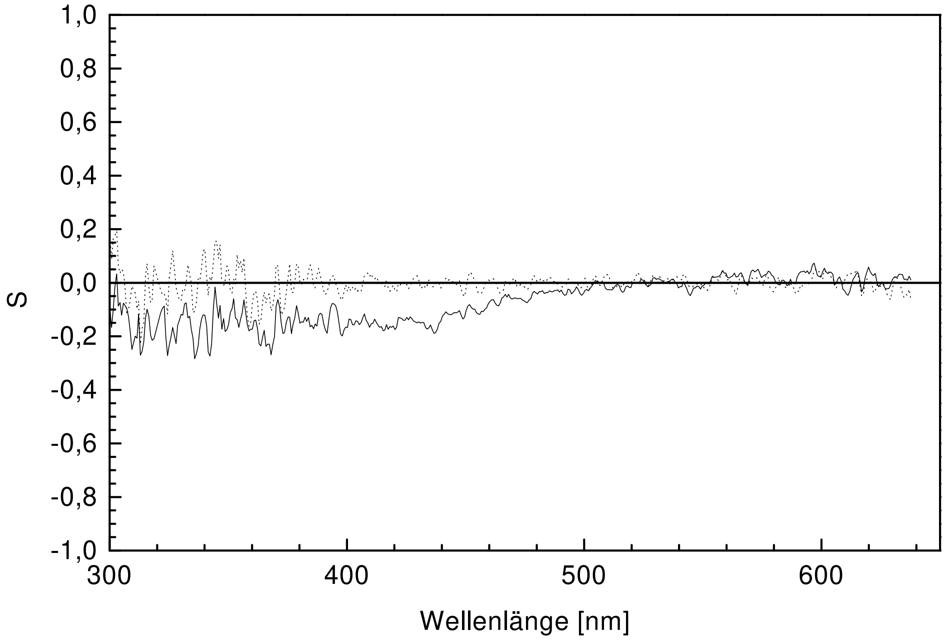


Abbildung 4.9: Basislinienmessung mit zusätzlichem Küvettenfenster (durchgezogene Linie) und ohne zusätzliches Küvettenfenster (punktierte Linie) im Strahlengang. Die Verschiebung im Bereich um 400 nm ist wegen der im Fenster vorhandenen Glasspannung zu groß und macht dieses Fenster unbrauchbar.

Bei dieser Meßreihe erfolgte die Berechnung der Basislinienverschiebung, indem ein Mittelwert über die Datenpunkte von 400 nm bis 500 nm gebildet wurde, und zwar für jeweils zwei Messungen – mit und ohne Küvettenfenster. Die Differenz dieser beiden Mittelwerte wird als Maß für die Verschiebung angesehen und ist in Abbildung 4.10 gegen den Drehwinkel zur Schwingungsebene des linearpolarisierten Meßlichtes aufgetragen.

Bei einem doppelbrechenden Kristall oder einer definiert unter Spannung gesetzten Quarzplatte würde man bei diesen Messungen Sinusfunktionen mit einer Periode von 180° erwarten, so daß bei einem Meßbereich von 180° zwei Maxima erkennbar sein sollten. Bei den vermessenen Quarzfenstern ist dieses ideale Verhalten nur andeutungsweise erkennbar, etwa bei Fenster Nr. 7. Die

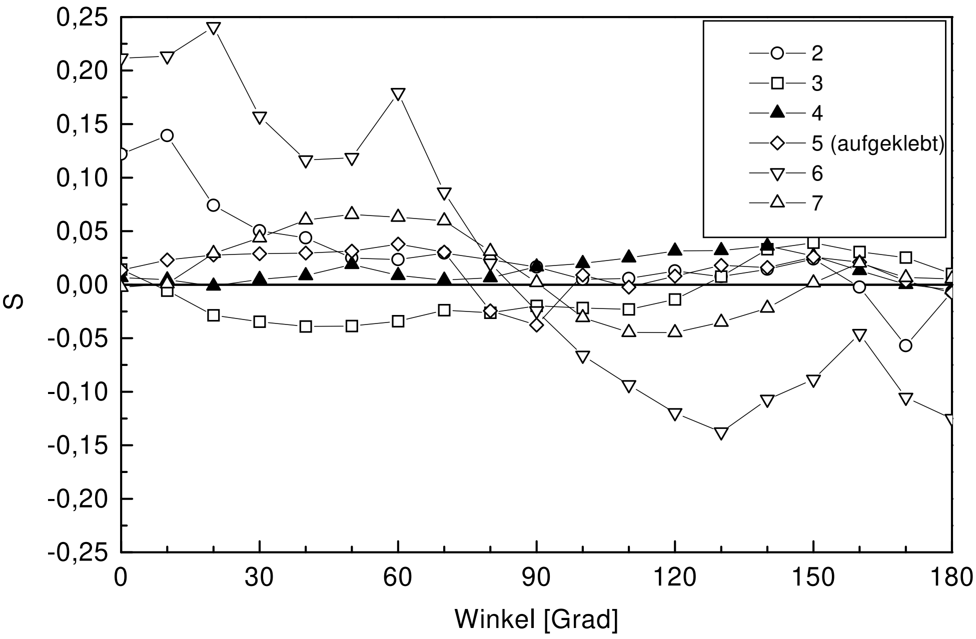


Abbildung 4.10: Basislinienverschiebung in Abhängigkeit vom Winkel als Maß für die Materialspannung in Quarzfenstern.

Fenster Nr. 2 und Nr. 6 zeigen nach diesen Messungen die stärkste Verspannung, während die Fenster Nr. 3, Nr. 4 und Nr. 5 am wenigsten Glasspannung aufweisen. Hier beträgt die Verschiebung der Basislinie weniger als 0.05, entsprechend einer Phasenverzögerung von $< 0.05°$. Die nicht-sinusförmigen Kurvenverläufe können durch eine inhomogene Spannungsverteilung über die Fensterfläche erklärt werden.

Um ein zusätzliches Kriterium für die Auswahl der Fenster zu erhalten, wurden die gemessenen Intensitäten in Kanal A und B betrachtet. Aus diesen Intensitäten wurden die in Abbildung 4.10 dargestellten Werte der Basislinienverschiebung berechnet. Die gemessene Intensität bei 428 nm (einer Xe-Emissionsbande) relativ zur Intensität ohne Fenster im Strahlengang wurde ebenfalls in Abhängigkeit vom Winkel aufgetragen (Abbildung 4.11). Wie zu erwarten, zeigt sich ein ähnliches Verhalten der einzelnen Fenster im Vergleich zu den Verschiebungen der Basislinie (Abbildung 4.10). Die Intensität ist bei den Fenstern Nr. 2 und Nr. 6, die die stärkste Glasspannung aufweisen, bei

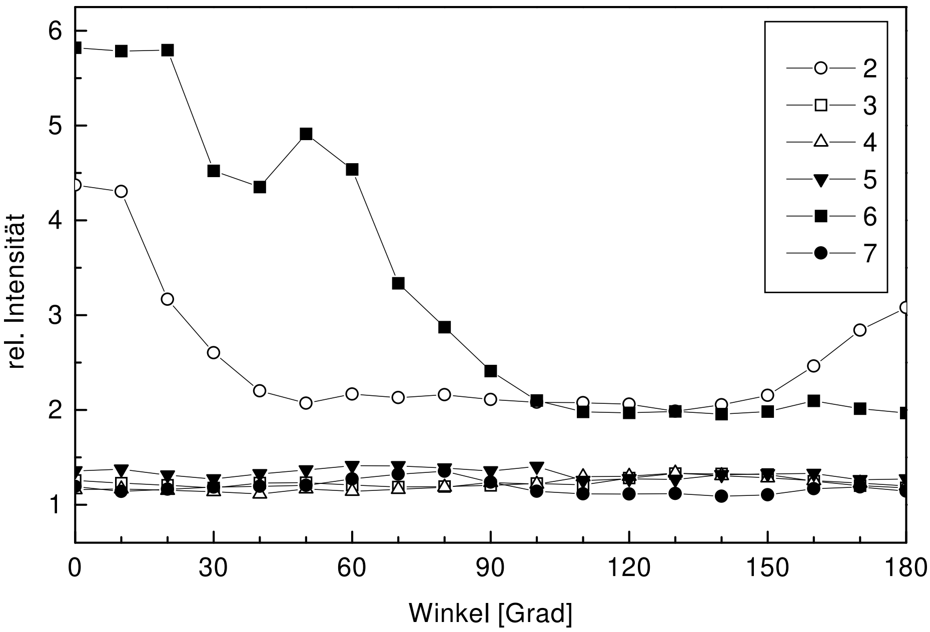


Abbildung 4.11: Quarzfenster zwischen gekreuzten Polarisatoren, relative Intensität als Maß für die Materialspannung in den Fenstern.

ungünstiger Orientierung etwa 4-5 mal größer als ohne Fenster im Strahlengang. Alle übrigen Fenster zeigen einen wesentlich geringeren Einfluß auf die Intensität, die hier nur um einige zehn Prozent ansteigt.

Die Messungen der Basislinienverschiebung sind tatsächlich empfindlicher, daher wurden die Fenster Nr. 4 und Nr. 5 ausgewählt, die in den Orientierungen 20° (Nr. 4) und 110° (Nr. 5) mit dem Leichmetallkörper verklebt wurden. Abbildung 4.12 zeigt die Messung der Basislinie mit fertiger, wassergefüllter Küvette (durchgezogene Linie) und ohne Küvette (punktierte Linie). Die Verschiebung ist vernachlässigbar klein, und diese Küvette sollte sehr gut für ellipsometrische CD-Messungen geeignet sein.

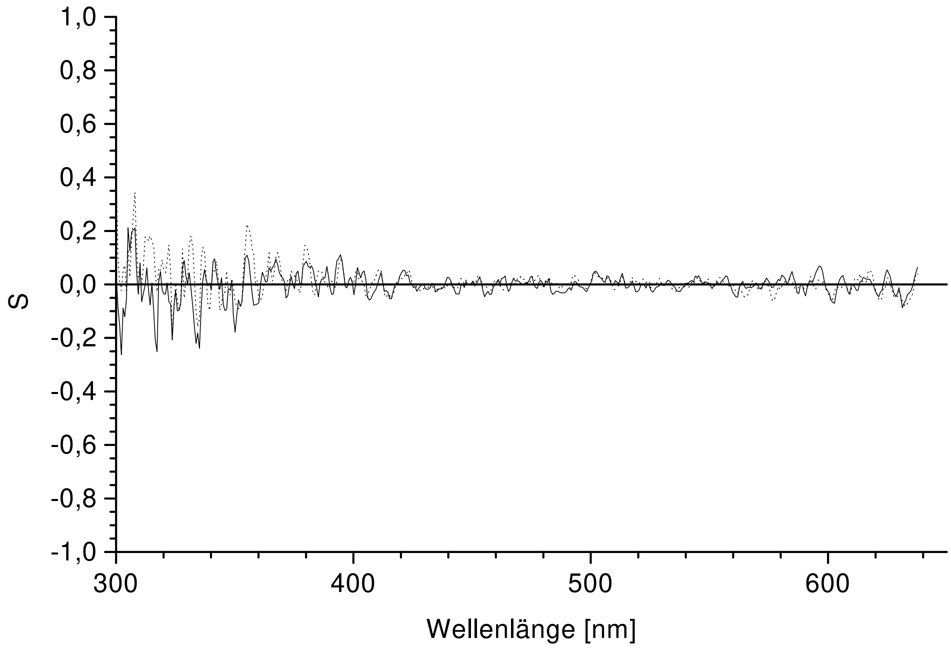


Abbildung 4.12: Basislinienmessung mit fertiger Küvette (durchgezogene Linie) und ohne Küvette (punktierte Linie) im Strahlengang. Die Verschiebung im Bereich um 400 nm ist nach Auswahl und Orientierung der Fenster vernachlässigbar klein.

4.3 Messungen zur Charakterisierung des Instrumentes

4.3.1 Kolinearer Strahlengang

Die Eigenschaften der ellipsometrischen Meßmethode – realisiert als Spektrometer mit kolinearem Strahlengang – lassen sich grundsätzlich auch durch CD-Messungen ohne Laseranregung untersuchen. Da solche Messungen einfacher durchzuführen sind und sich diese CD-Spektren mit konventionellen CD-Spektren (basierend auf Polarisations-Modulationstechnik) vergleichen lassen, wurden zunächst solche CD-Spektren aufgenommen. Die verwendeten chiralen Farbstoffe eignen sich nicht für photochemische Anregung.

Erste CD-Messungen wurden an dem Pentamethincyanin-Enantiomeren-paar (2R,2'R)-Bis(1,2,3,4-tetrahydro-2,6-dimethylchinolin-1-yl)-penthamethin-bromid und (2S,2'S)-Bis(1,2,3,4-tetrahydro-2,6-dimethylchinolin-1-yl)-penthamethinbromid vorgenommen. Die optische Aktivität dieses Farbstoffs wird durch die beiden stereogenen Zentren C-2 und C-2' und zusätzlich durch die helikale Verdrillung des Cyaninchromophors verursacht; die Verdrillung ist eine Folge der sterischen Hinderung zwischen den beiden α-Methin H-Atomen und den heterozyklischen Endgruppen [Reichardt *et al.*, 1995]. Die reinen Enantiomere eines Farbstoffes zeigen immer exakt spiegelbildliche CD-Spektren, daher kann mit dieser Messung insbesondere untersucht werden, ob das Spektrometer für positive und negative CD-Banden innerhalb eines CD-Spektrums gleichermaßen empfindlich ist. Die Absorption der Cyaninbande liegt bei $\lambda_{max} = 492nm$, also in Hinblick auf das Signal-Rauschverhältnis des Spektrometers noch in einem günstigen Bereich. Mit $\epsilon = 116000 l/mol \cdot cm$ und $\Delta\epsilon = 17 l/mol \cdot cm$ ergibt sich für diese Absorption ein nicht besonders großer g-Faktor von $\Delta\epsilon/\epsilon = 1.5 \cdot 10^{-4}$. Abbildung 4.13 zeigt die beiden spiegelbildlichen CD-Spektren der enantiomeren Farbstoffe (punktiert dargestellt), wobei das (2S,2'S)-Enantiomer einen positiven Zirkulardichroismus zeigt, das (2R,2'R)-Enantiomer einen negativen. Die durchgezogene Linie zeigt zum Vergleich ein konventionell gemessenes CD-Spektrum des (2S,2'S)-Enantiomeren, das mit einem AVIV 62 DS CD-Spektrometer aufgenommen wurde.

Es wurden ethanolische Lösungen ($c = 0.9 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $d = 1$cm) vermessen. Auffällig ist, daß die CD-Banden leicht asymmetrisch und auch nicht exakt spiegelbildlich sind. Der Vergleich mit dem konventionell gemessenen CD-Spektrum (durchgezogene Linie) zeigt, daß beide ellipsometrisch gemessenen CD-Spektren eine etwas zu geringe Intensität aufweisen, so daß der tatsächliche Zirkulardichroismus größer ist als der gemessene. Eine sehr schwache CD-Bande ($\Delta\epsilon = 2 l/mol \cdot cm$) bei 400 nm wird nicht wiedergegeben. Die verringerte Signalintensität kann mehrere Ursachen haben. Zum einen ist das Extinktionsverhältnis der Prismen in Verbindung mit der eingestellten Phasenverzögerung (hier $\delta = 2°$) entscheidend für die Empfindlichkeit der Methode. Das Extinktionsverhältnis wird hauptsächlich von dem Wert $I_\perp$ bestimmt, also von der Lichtintensität bei gekreuzten Prismen. Diese Intensität bildet eine untere Grenze für die geeignete Phasenverzögerung. Für eine größere Empfindlichkeit müßte die Phasenverzögerung kleiner gewählt werden, was zu einer geringeren Lichtintensität am Detektor führt. Dies kann durch die Messung einer größeren Anzahl an Pulsen kompensiert werden, aber das wegen des nichtidealen Verhaltens der Prismen durchgelassene Licht ($I_\perp$) überdeckt schließlich das eigentlich zu messende Licht. Es muß also eine Verringerung

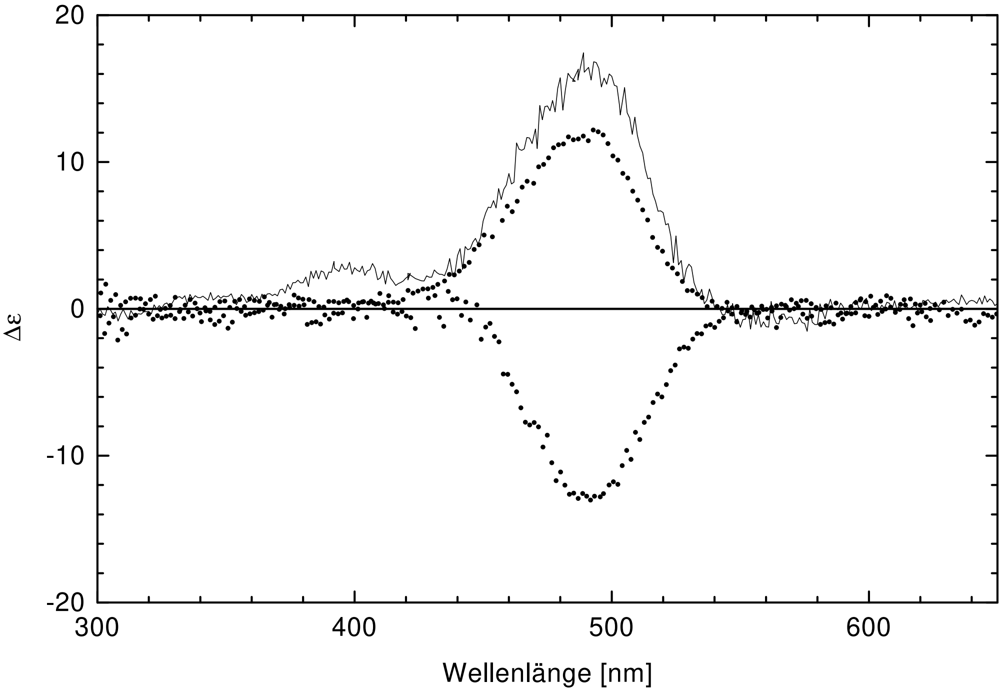


Abbildung 4.13: Statische CD-Spektren von (2S,2'S)-Bis(1,2,3,4-tetrahydro-2,6-dimethylchinolin-1-yl)-penthamethinbromid (positiver CD) und dem entsprechenden (2R,2'R)-Enantiomer (negativer CD). ($c = 0.9 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $d = 1c$m, 800 Pulse, Gain= 80, $\delta = 2°$)

der Meßempfindlichkeit inkaufgenommen werden, weil die Phasenverzögerung wegen des begrenzten Extinktionsverhältnisses von Polarisator und Analysator nicht optimal gewählt werden kann. Ein anderer Grund für eine zu geringe Intensität der CD-Signale ist eine inhomogene Verteilung der Phasenverzögerung über den Strahlquerschnitt des Meßstrahls, die durch die Verwendung einer Spannungsplatte als phasenverzögerndes Element bedingt ist. Wie groß dieser Effekt ist, kann nur geschätzt werden. Sicherlich hat das Extinktionsverhältnis der Prismen in Verbindung mit der gewählten Phasenverzögerung den größeren Einfluß auf die Meßempfindlichkeit.

Die leichte Asymmetrie der beiden CD-Banden kann durch die verwendeten Küvetten erklärt werden, bei denen es sich um gewöhnliche Küvetten für die UV/Vis Spektroskopie (Hellma 110-QS) handelte. Solche Küvetten weisen in der Regel eine starke Glasspannung auf.

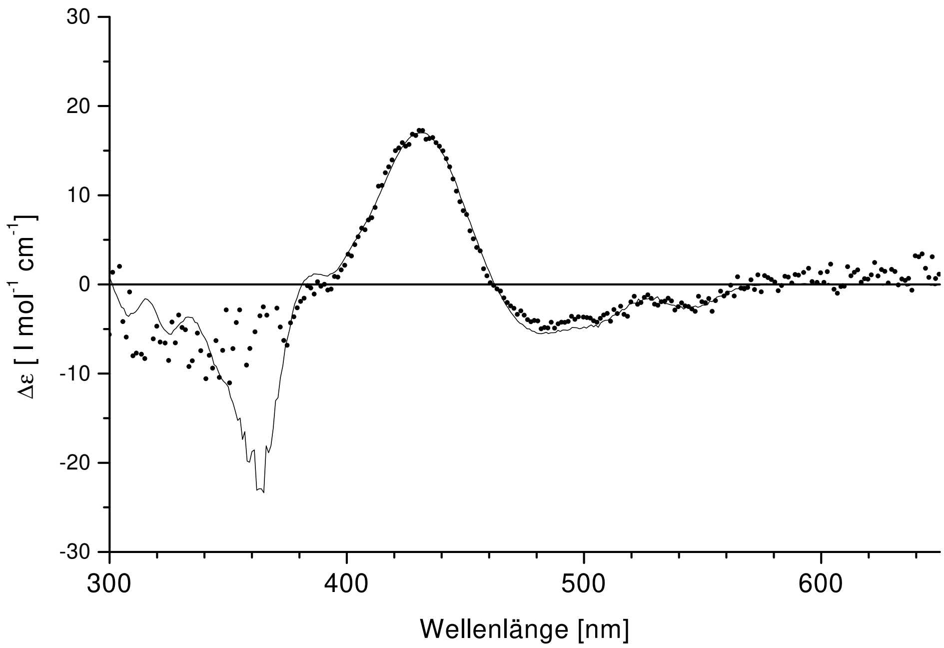


Abbildung 4.14: CD-Spektren von Vitamin-B_{12}, konventionelle Messmethode (durchgezogene Linie) und ellipsometrische Messmethode (gepunktet).
$c = 1.58 \cdot 10^{-4}$, $d = 0.5cm$, 5000 Pulse, Gain= 70, $\delta = 2°$

Ein weiterer Farbstoff, der für statische CD-Messungen verwendet wurde, ist das Vitamin-B_{12}, das wegen seiner Stabilität und seines starken Zirkulardichroismus allgemein als Eichstandard in der CD-Spektroskopie benutzt wird. Vitamin-B_{12} wurde in wässeriger Lösung (c= $1.58 \cdot 10^{-4}$ mol/l) vermessen, als Küvette diente eine käufliche, spannungarme Fluoreszenzküvette (Hellma 101-QS). Abbildung 4.14 zeigt zwei CD-Spektren der gleichen Probe, einmal konventionell mit einem AVIV 62 DS CD-Spektrometer gemessen (durchgezogene Linie) und einmal ellipsometrisch gemessen (gepunktet). Im Bereich von 380 nm bis 650 nm ist eine sehr gute Übereinstimmung der Spektren zu erkennen, auch die schwache CD-Bande bei 530 nm wird gut aufgelöst. Unterhalb von 380 nm ist die Absorption der Probe so stark, daß in diesem Bereich das Signal/Rauschverhältnis sehr schlecht wird. Es ist aber noch erkennbar, daß der Zirkulardichroismus in diesem Bereich negativ ist. Zu größeren Wellenlängen, ab etwa 550 nm, wird das Signal/Rauschverhältnis ebenfalls schlechter,

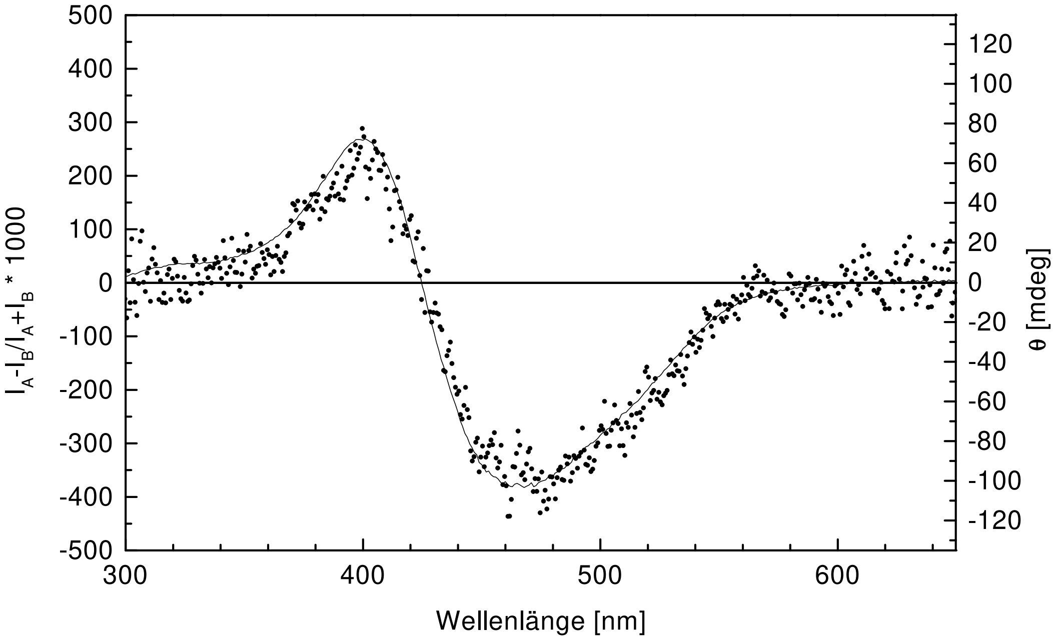


Abbildung 4.15: CD-Spektren eines Rotaxanaggregates. Durchgezogene Linie: konventionelles CD-Spektrometer (AVIV 62 DS), Punkte: ellipsometrisch gemessen.

weil in diesem Bereich die Detektorempfindlichkeit abnimmt.

Die gute Qualität dieses Vitamin-B_{12} CD-Spektrums wird durch zwei günstige Umstände verursacht: Zum einen besitzt die Absorption bei 435 nm einen großen g-Faktor ($\approx 3{\cdot}10^{-3}$), zum anderen liegt der Messbereich mit dem besten Signal/Rauschverhältnis des Spektrometers im Bereich um 450 nm, weil hier durch Überlagerung der Detektorempfindlichkeit und Xe-Lampenemission mit dem Absorptionsverhalten der verwendeten Linsen-, Prismen- und Fasermaterialien ein Maximum erreicht wird. Daher wird es schwierig sein, mit anderen Farbstoffen, deren Absorption einen kleineren g-Faktor oder ein ungünstigeres λ_{max} besitzt, ähnlich gute Ergebnisse wie beim Vitamin-B_{12} zu erreichen.

Beim Auflösen des α-CyD-Rotaxans (1) (Abbildung 4.16) in einem Lösungsmittelgemisch aus Ethanol/Methanol/DMSO (40:10:1) bildet sich ein Aggregat, welches einen ungewöhnlich starken Zirkulardichroismus zeigt. Dieses Aggregat wurde nicht genauer charakterisiert, weil sich die „Farbstofflösung“

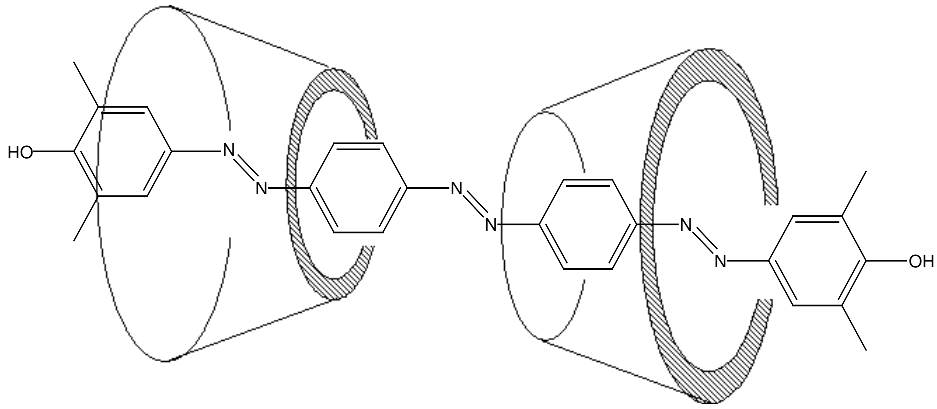


Abbildung 4.16: Das [3]-Rotaxan besteht aus aus einem linearen Azofarbstoff und zwei α-Cyclodextrineinheiten.

nach einigen Tagen entmischt. Es liegen dann zwei flüssige Phasen nebeneinander vor. Abbildung 4.15 zeigt das CD-Spektrum dieses Aggregates. Die Konzentration dieser Probe konnte nicht bestimmt werden, daher wurde für das konventionell gemessene CD-Spektrum die Elliptizität aufgetragen (rechte Achse, CD-Spektrum als durchgezogene Linie), für das ellipsometrisch gemessene Spektrum wurde die Messgröße $S = (I_A - I_B)/(I_A + I_B)$ aufgetragen (linke Achse, gepunktet). Die ausgezeichnete Übereinstimmung im Kurvenverlauf der beiden Spektren ist eine Folge des ungewöhnlich starken Zirkulardichroismus dieses Aggregates. Es ist auch hier erkennbar, daß unterhalb von 380 nm und oberhalb von 600 nm das Rauschen deutlich ansteigt. Oberhalb von 600 nm nimmt die Detektoremfindlichkeit ab (und zwar nicht die Emfindlichkeit der CCD, sondern die der Mikrokanalplatte, da es sich um einen ICCD-Detektor handelt), unterhalb von 380 nm nimmt die Absorption der Prismen zu. Dadurch ist die gemessene Lichtintensität in diesen Spektralbereichen geringer und besonders die Differenzbildung aus beiden Kanälen weniger genau.

Es wurden zahlreiche Messungen an Bakteriorhodopsin, einem photoaktiven Membranprotein aus *Halobacterium salinarium* vorgenommen. Zeitaufgelöste CD-Messungen an diesem Protein wären – auch weil es den gleichen Chromophor wie Rhodopsin besitzt – sehr interessant. Bakteriorhodopsin durchläuft einen bereits gut untersuchten Photozyklus; durch Tieftemperaturexperimente wurden bereits Intermediate aus diesem Photozyklus CD-spektroskopisch charakterisiert [Steinmüller *et al.*, 1995].

Es ist aus unterschiedlichen Gründen schwierig, zeitaufgelöste CD-Mes-

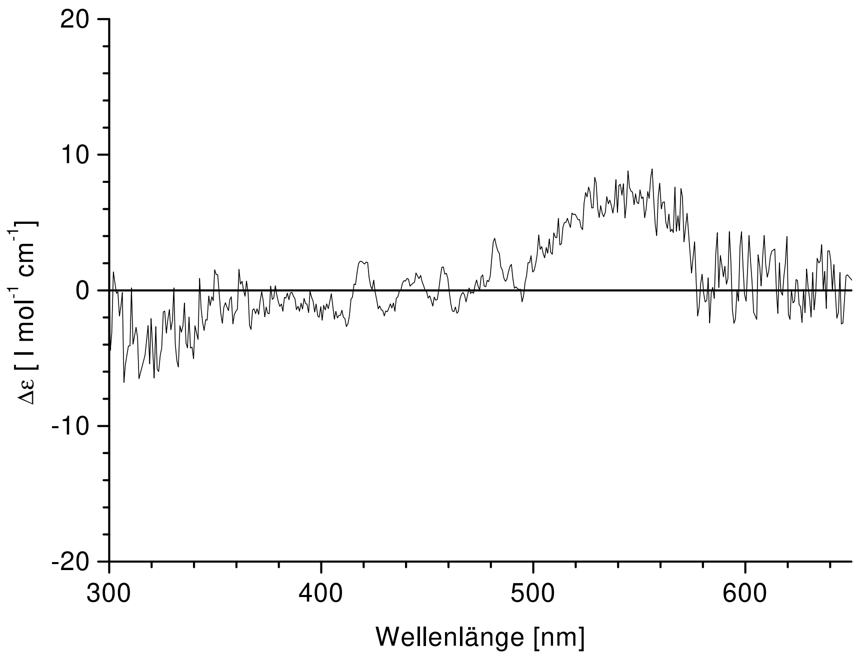


Abbildung 4.17: Statisches CD-Spektrum von Bakteriorhodopsin, $c = 1.2 \cdot 10^{-5}$ in Glycerin/Wasser (60/40 vd= 1 cm, 5000 Pulse, Gain= 80, $\delta = 1.2°$

sungen an Bakteriorhodopsin vorzunehmen. Zum einen ist sein Zirkulardichroismus sehr klein ($\Delta\epsilon_{530nm} = 10 l \cdot mol^{-1} \cdot cm{-}1$) und liegt in einem Bereich, in dem das aufgebaute CD-Spektrometer nicht sehr empfindlich ist. Zum anderen zeigen Bakteriorhodopsinproben eine starke Streuung, die von der Größenverteilung der Membranstücke (Patches) und vom Brechungsindex des verwendeten Lösungsmittels (Wasser) abhängt. Die Empfindlichkeit der ellispometrischen Meßmethode wird durch jede Art von "Falschlicht" reduziert, ob durch das begrenzte Extinktionsverhältnis der Prismen oder durch eine streuende Probe hervorgerufen. Die Streuung des Bakteriorhodospins ist nicht etwa eine Folge von Verunreinigungen in der Präparation, die entfernt werden könnten, sondern wird durch die das Bakteriorhodopsin enthaltenden Membranstücke selbst hervorgerufen. Es kann daher nur versucht werden, den Brechungsindex des Lösungsmittels zu erhöhen – etwa durch Zugabe von Glycerin – und so die Streuintensität zu verringern. Lichtstreuung kann als Grenzfall der Reflektion an kleinen Partikeln aufgefaßt werden und die Reflektionsintensität wird durch den Brechungsindex beeinflußt. Alles, was also den Brechungsindex beeinflußt, wird auch die Streuintensität beeinflussen. Es wäre daher auch kein Ausweg, durch eine getrennte Messung – etwa mit einer Bakteriorhodopsinmutante, die keinen Chromophor enthält – den Einfluß der Streuung zu ermitteln und als eine Art Referenzmessung von der späteren Messung des Zirkulardichroismus zu subtrahieren. Selbst wenn eine Probe mit identischer Partikelgrößenverteilung hergestellt werden könnte, die keine Absorption zeigt, würde diese Probe das Licht nicht in der gleichen Weise streuen, wie eine gleichzeitig absorbierende und streuende Probe. Die physikalische Verbindung zwischen Absorption und Brechung (und daher auch Streuung) wird durch die Kramers-Kronig Relationen hergestellt [Moffitt und Moscowitz, 1959].

Mit einer Bakteriorhodopsin-Probe, die in Glycerin/Wasser (3:2) gelöst war, ist die Messung eines CD-Spektrums gelungen (Abbildung 4.17). Zwar ist der negative Teil der CD-Bande nicht erkennbar, aber der (stärkere) positive liegt bei 540 nm, der Nulldurchgang bei etwa 570 nm, so daß davon ausgegangen werden kann, daß die Messung tatsächlich das CD-Spektrum von Bakteriorhodopsin zeigt. Die Strukturen im Bereich um 440 nm sind Artefakte, die bei den Emissionsmaxima der Xe-Lampe „durchscheinen“ (vergleiche Abbildung 3.8). Versuche zur Verbesserung der Signalqualität waren nicht erfolgreich; auf Messungen mit photochemischer Anregung wurde daher verzichtet. Bei einer photochemischen Anregung mit anschließender CD-Messung sind in dem verwendeten Lösungsmittelgemisch wegen dessen hoher Viskosität zudem Komplikationen zu erwarten, weil die Rotationsrelaxation stark verlangsamt ist. Dadurch bleibt die durch einen Laserpuls induzierte Anisotropie (Photoselektion) sehr lange bestehen.

Als weitere potentielle Farbstoffe für zeitaufgelöste CD-Messungen wurden verschiedene Einschlußverbindungen mit β-Cyclodextrin hergestellt. Als Gastmoleküle wurden Azofarbstoffe wie z. B. Orange II [4-(2-Hydroxy-1-naphtalinazo)-benzolsulfonat, $\lambda_{max} = 483nm$] und Cyaninfarbstoffe verwendet. Bei Azofarbstoffen kann eine photochemische cis-trans-Isomerisierung um die N=N Doppelbindung erfolgen, wobei zwei Mechanismen möglich sind (Inversion und Rotation). Die chirale Induktion war jedoch zu gering ($\Delta\epsilon < 5$), um eine ellipsometrische CD-Messung zu ermöglichen. Zwar könnte man versuchen, die chirale Induktion durch Abkühlen zu vergrößern; eine geeignete Tieftemperaturmeßzelle, die für ellipsometrische Messungen geeignet ist, ist aber wegen der Spannung in den Fenstern kaum realisierbar.

Um die Strahlparameter des Lasers (Pulsenergie, Strahldurchmeser, Homogenität) zu justieren und die Zeitauflösung zu überprüfen, wurde das Spektro-

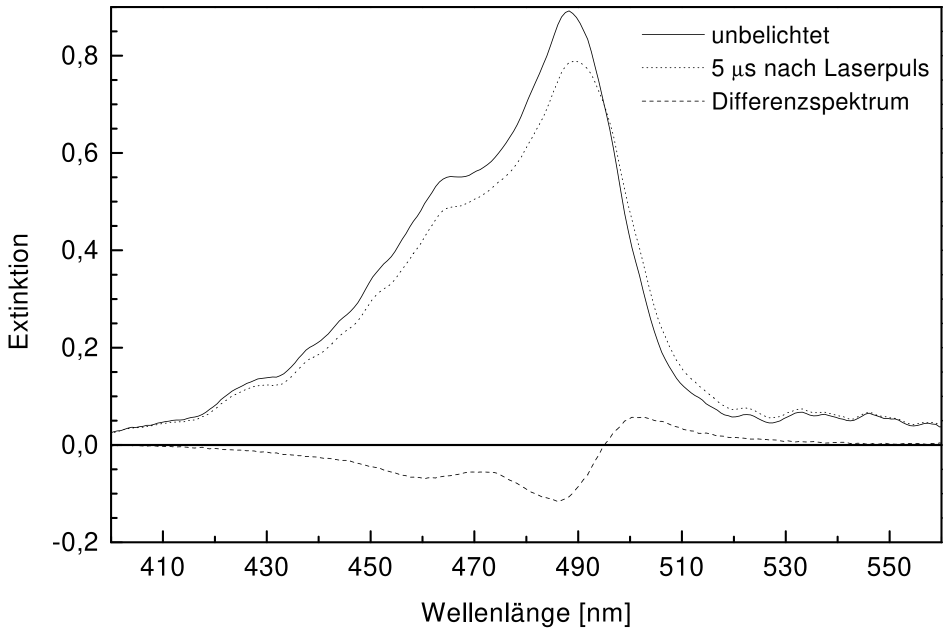


Abbildung 4.18: Absorptionsdifferenzspektrum von DOC

meter schließlich zur Messung zeitaufgelöster Absorptionsspektren umgebaut. Dazu müssen lediglich die Polarisationsprismen und die Phasenverzögerungsplatte entfernt werden. Eine Intensitätsmessung mit reinem Lösungsmittel liefert den Wert für I_0, die Messung der Farbstofflösung liefert I und das Absorptionsspektrum kann nach $E = \log(I_0/I)$ berechnet werden. Die verwendeten Farbstoffe müssen in Hinblick auf eine spätere Verwendung für zeitaufglöste CD-Messungen nach folgenden Kriterien ausgewählt werden:

- Bekannte und gut untersuchte photochemische Aktivität
- Photochemische Reaktion reversibel, kein Ausbleichen
- λ_{max} im Bereich um 450 nm, da hier bestes Signal/Rauschverhältnis des Spektrometers
- Die (achiralen) Farbstoffe bilden bei Raumtemperatur stabile Einschlußverbindungen mit β-Cyclodextrin, so daß auf diese Weise eine chirale Induktion erreicht werden kann

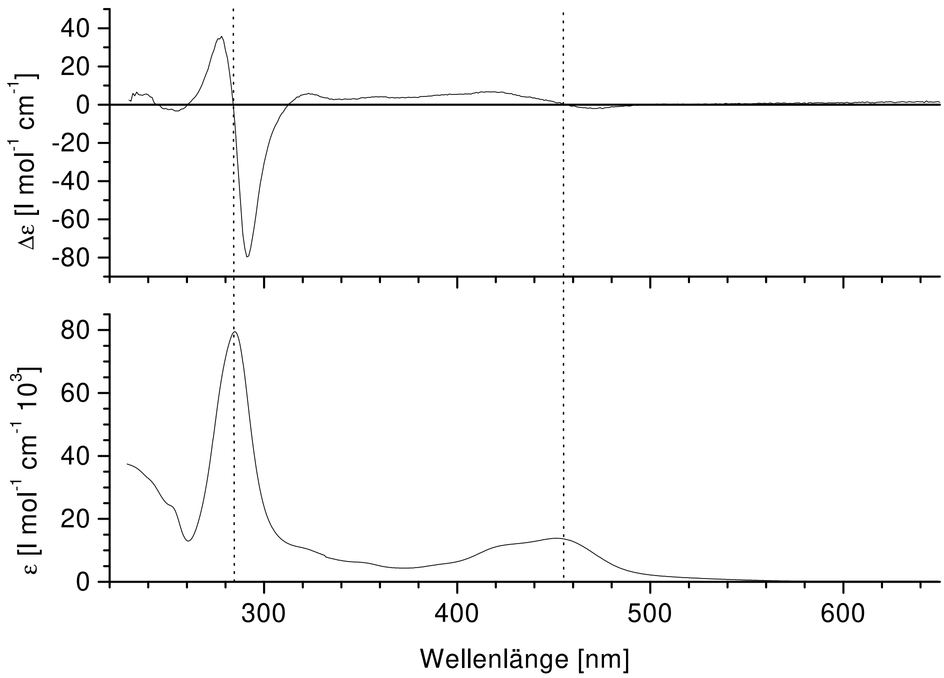


Abbildung 4.19: CD-Spektrum (oben) von Δ-Ru(bpy)$_3$I$_2$ aufgenommen mit einem konventionellen CD-Spektrometer (AVIV 62 DS, c= $6.4 \cdot 10^{-5}$ mol/l in Wasser, d= 1 cm). Absorptionsspektrum (unten).

Bestimmte Cyaninfarbstoffe sind aufgrund ihrer Verwendung als Laserfarbstoffe, sättigbare Absorber oder als NLO-Materialien sehr genau charakterisiert. Zu diesen Farbstoffen gehört das DOCI (Diethyloxacarbocyaniniodid) und das DODCI (Diethyloxadicarbocyaniniodid). Diese Farbstoffe sind sehr stabil, photochemisch aktiv und sie bilden Einschlußverbindungen mit Cyclodextrinen. Abbildung 4.18 zeigt eine zeitaufgelöste Absorptionsmessung von DOCI, die Anregung erfolgte bei 460 nm mit einer Energie von 10 mJ. Die Abbildung zeigt das Absorptionsspektrum mit und ohne photochemische Anregung sowie das Differenzspektrum. Die gemessenen Spektren stimmen gut mit Literaturspektren überein [Churio *et al.*, 1994].

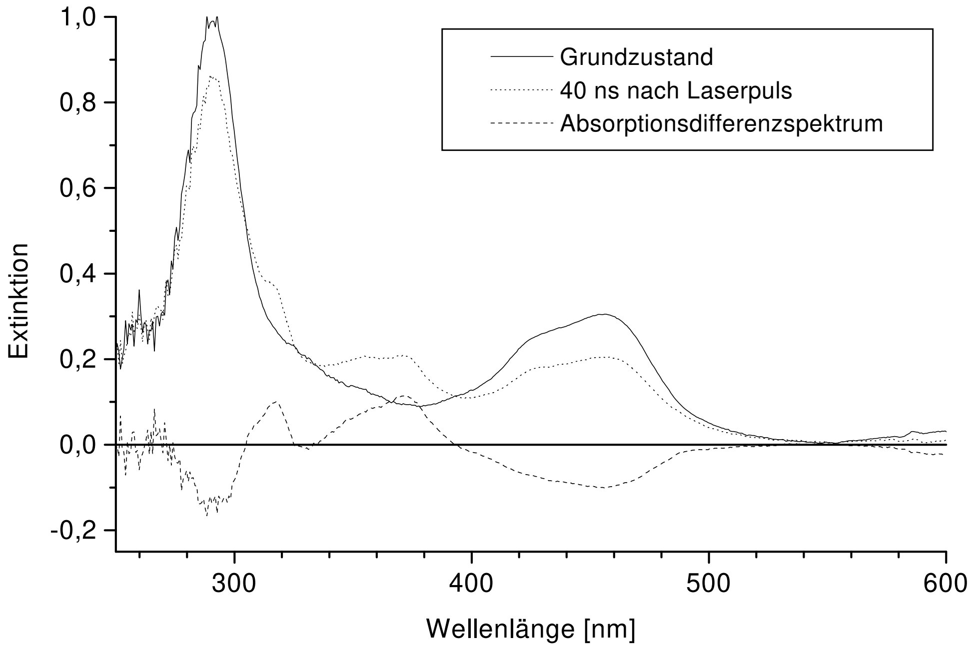


Abbildung 4.20: Absorptionsspektren von Δ-$Ru(bpy)_3I_2$ im Grundzustand und nach Anregung bei 460 nm (c= $6.4 \cdot 10^{-5}$ mol/l, in Wasser, d= 1 cm). Absorptionsdifferenzspektrum (unten).

4.4 Zeitaufgelöste Messungen

Zeitaufgelöste CD-Spektren wurden von dem chiralen, oktaedrischen Komplex Tris(bipyridyl)ruthenium(II)iodid gemessen, dessen photochemische Eigenschaften aufgrund seiner möglichen Anwendung bei der solaren Energiekonversion gut untersucht wurden [Lachish *et al.*, 1979]. Das Racemat wurde durch Bildung diastereomerer Salzpaare getrennt (siehe Kapitel 3.6.2); für die Messungen wurde das Δ-Enantiomer verwendet.

Δ-Tris(bipyridyl)ruthenium(II)iodid besitzt, wie Abbildung 4.19 zeigt, eine sehr starke CD-Bande im Wellenlängenbereich um 280 nm und zwei schwächere Banden um 240 nm und 450 nm. Daher eignet es sich gut als Testsystem zur Erprobung neuartiger Methoden im Bereich der Messung des zeitaufgelösten Zirkulardichroismus und wurde auch schon für diesen Zweck eingesetzt [Wen *et al.*, 1996].

Zur Charakterisierung des Komplexes wurden zunächst die in Abbildung

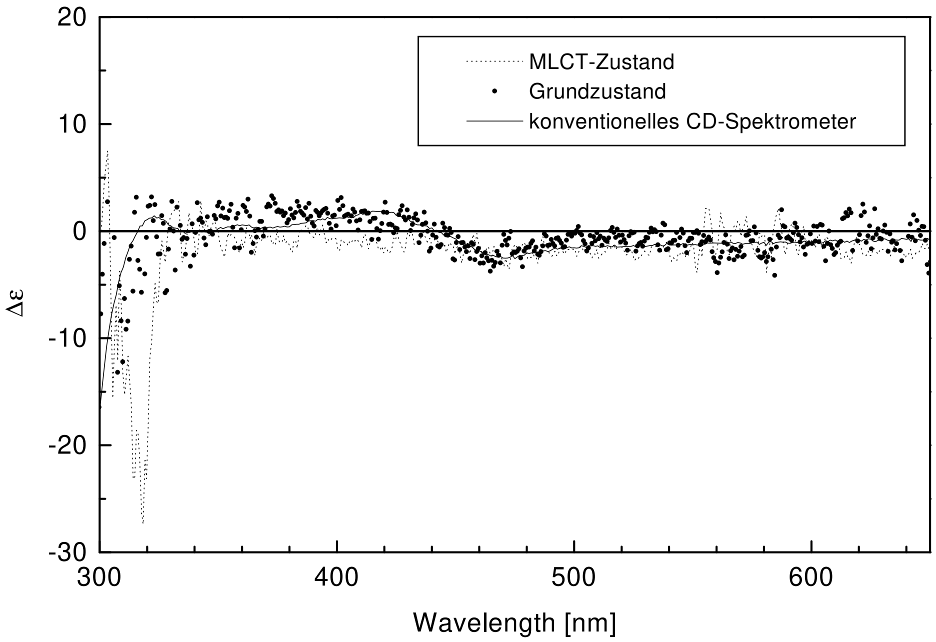


Abbildung 4.21: Zeitaufgelöstes CD-Spektrum des ^{3}MLCT-Zustands von Δ--Tris(bipyridyl)ruthenium(II)iodid (gestrichelt). Zum Vergleich ist das mit der gleichen Technik gemessene Grundzustandsspektrum (Punkte) und das konventionell gemessene Grundzustandsspektrum eingezeichnet.

4.19 gezeigten CD- und UV/Vis-Spektren aufgenommen (d= 1 cm, c= $6.4 \cdot 10^{-5}$ mol/l). Es fällt auf, daß die Stärke des Zirkulardichroismus etwas geringer ist, als erwartet ($\Delta\epsilon_{390nm} = 200$). Möglicherweise erfolgte die Enantiomerentrennung nicht vollständig oder es fand Racemisierung statt; [Milder *et al.*, 1988] erhielten einen Wert von $\Delta\epsilon_{390nm}$= 250. Das starke CD-Couplet um 280 nm wird durch eine Kopplung der Übergangsmomente von ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergängen der drei chiral angeordneten Bipyridin-Liganden verursacht. Diese Kopplung bewirkt eine helicale Ladungsverschiebung, die Grundlage für einen CD-Effekt ist. Für die UV-Absorption bei 450 nm wurde ein ϵ von $1.5 \cdot 10^{-4}$ bestimmt, was in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten ist [Yoshimura *et al.*, 1993].

Anschließend durchgeführte zeitaufgelöste Absorptionsmessungen (Abbildung 4.20) zeigen, daß eine Anregung bei 460 nm zum ^{3}MLCT-Zustand führt. Da zur Vermeidung von Sättigungseffekten nur ein Teil der Moleküle angeregt wurde, zeigt die punktierte Linie nicht das reine UV/Vis-Spektrum des ^{3}MLCT-Zustandes, sondern ein aus Grundzustand und ^{3}MLCT-Zustand gemischtes UV/Vis-Spektrum. Das Absorptionsdifferenzspektrum (gestrichelt) stimmt qualitativ gut mit vergleichbaren Spektren aus der Literatur überein [Bensasson *et al.*, 1976]. Es zeigt, daß durch die Anregung Absorptionsbanden des ^{3}MLCT-Zustandes bei 315 nm und bei 370 nm hinzukommen, während die Absorptionsbanden des Grundzustandes bei 280 nm und bei 450 nm schwächer werden.

Die Messung des zeitaufgelösten CD-Spektrums (Abbildung 4.21) wurde unter den gleichen Bedingungen wie die zeitaufgelöste Absorptionsmessung durchgeführt. Zunächst wurde das CD-Spektrum des Grundzustandes aufgenommen (punktiert). Zum Vergleich ist das konventionell gemessene CD-Spektrum aus Abbildung 4.19 miteingezeichnet. Die Übereinstimmung zwischen beiden Spektren ist gut, wobei das ellipsometrisch gemessene CD-Spektrum wegen des kleinen CD-Effekts stärkeres Rauschen zeigt. Die CD-Bande bei 450 nm ist jedoch deutlich zu erkennen. Zur Messung des CD-Spektrums des ^{3}MLCT-Zustands (der eine Lebensdauer von etwa 600 ns besitzt) wurde die Basislinienmessung ohne Phasenverzögerungsplatte, aber mit Laseranregung vorgenommen. Dadurch wird Streulicht der Anregungspulse und Lumineszenz des Δ-Tris(bipyridyl)ruthenium(II)-ions bei der folgenden CD-Messung eliminiert. Das Zeitfenster für diese Messung wurde so eingestellt, daß der ICCD-Detektor 40 ns nach dem Laserpuls für 160 ns aktiviert wurde, insgesammt wurden 5000 Pulse gesammelt. Das CD-Spektrum des ^{3}MLCT-Zustands (gestrichelt) wurde um die nichtvollständige Anregung mit Hilfe des Grundzustand-CD-spektrums korrigiert, wobei der Anteil an angeregten Molekülen mit Hilfe des zeitaufgelösten Absorptionsspektrums ermittelt wurde. Das Spektrum zeigt eine mittelstarke negative CD-Bande unterhalb 320 nm mit $\Delta\epsilon$= -25, die offenbar mit der transienten Absorption in diesem Bereich korrespondiert. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um einen Interligand-($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergang zwischen den beiden unreduzierten Liganden. Es ist bekannt, daß chirale Bis-Imminkomplexe wegen der geringeren Kopplung zwischen den Liganden einen schwächeren Zirkulardichroismus zeigen, als entsprechende Tris-Imminkomplexe [Mason und Peart, 1973], daher ist der Zirkulardichroismus dieses Übergangs wesentlich schwächer, als der entsprechende Grundzustandsübergang bei 280 nm. Die transiente Absorption im Bereich von 370 nm, die einem ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergang an einem isolierten Bipyridin-Liganden zugeordnet wurde [Lachish *et al.*, 1979, Creutz *et al.*, 1980], zeigt keinen Zirkulardichroismus. Dies stimmt überein mit Messungen von [Gold *et al.*, 1985], die für diesen Bereich $\Delta\epsilon$= 3 angeben.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Aufbauend auf Arbeiten von Kliger, 1985 und Wenzel, 1997 wurde ein Spektrometer zur Messung des zeitaufgelösten Zirkulardichroismus entwickelt, welches eine Zeitauflösung im Nanosekundenbereich ermöglicht. Das Meßprinzip basiert auf der Änderung der Elliptizität von elliptisch polarisierten Weißlichtpulsen nach Wechselwirkung mit einer zirkulardichroitischen Probe.

Zur Bestimmung des Zirkulardichroismus mit elliptisch polarisiertem Weißlicht sind zwei Messungen notwendig, eine mit rechts- und eine mit linkselliptisch polarisiertem Licht. Beide Polarisationen werden aus linearpolarisiertem Licht durch ein phasenverzögerndes Element erzeugt. Die Messungen wurden bisher nacheinander durchgeführt; durch den in dieser Arbeit entwickelten zweistrahligen Aufbau können nun beide Messungen gleichzeitig erfolgen. Eine zeitgleiche Messung löst verschiedene Probleme, wie den temperaturabhängigen Drift der Phasenverzögerung im Verlauf der Messungen und den Drift der Puls-zu-Puls-Stabilität der Weißlichtquelle. Zusätzlich wird durch eine zeitgleiche Messung eine Halbierung der Meßzeit erreicht.

Zwei unterschiedliche Strahlengänge wurden aufgebaut und charakterisiert: Ein kolinearer Strahlengang und ein gekreuzter Strahlengang. Beim kolinearen Strahlengang werden Probe und phasenverzögerndes Element von beiden Strahlen aus gegenüberliegender Richtung durchlaufen, so daß das phasenverzögernde Element einen Strahl linkselliptisch und den anderen Strahl rechtselliptisch polarisiert. Diese Anordnung bedingt eine unterschiedliche Reihenfolge von Probe und phasenverzögerndem Element für die beiden Messlichtpulse. Durch eine Mueller-Analyse wurde gezeigt, daß (unter der Annahme von ausschließlich zirkularen Effekten) die Berechnung der CD-Spektren auf die gleiche Weise erfolgen kann wie bei zwei zeitlich nacheinander folgenden Messungen mit identischer Reihenfolge der optischen Elemente. Beim gekreuzten Strahlengang kommen beide Strahlen aus der gleichen Richtung und kreuzen sich unter einem kleinen Winkel in der Probe. Die rechts- und linkselliptische Polarisation der beiden Strahlen wird hier durch eine spezielle Geometrie des phasenverzögernden Elements und der Polarisationsebenen der beiden Lichtstrahlen erzeugt.

Zur Steuerung des Spektrometers wurden Softwarebausteine programmiert, die die Messung der Basislinie, die Justage des phasenverzögernden Elements und die Messung von CD-Spektren von einer graphischen Benutzeroberfläche aus steuern. Für die zeitliche Steuerung des ICCD-Detektors, des Nd-YAG Lasers und der gepulsten Weißlichtquelle wurde ein Triggerschema entwickelt, welches einen minimalen zeitlichen Jitter erzeugt. Der interne Oszillator des Nd-YAG Lasers dient dabei als Taktgeber für einen digitalen Puls/Verzögerungsgenerator, der wiederum den Laser-Q-Switch, den ICCD-Detektor und die Weißlichtquelle triggert.

Detailverbesserungen zur Steigerung der Meßempfindlichkeit umfassten die Entwicklung eines wellenlängen- und dichtevariablen Filters zur Abschwächung der Xenon-Emissionsmaxima der verwendeten Blitzlampe sowie den Einsatz von Quarzlinsen und Quarzfasern für eine verbesserte UV-Transmission.

Zur Charakterisierung des Spektrometers wurden Messungen an unterschiedlichen Farbstoffsystemen vorgenommen. Zunächst wurden diese Messungen ohne Laseranregung durchgeführt, um die erhaltenen CD-Spektren mit konventionell gemessenen Spektren vergleichen zu können. Die CD-Spektren eines chiralen Pentamethincyanin-Enantiomerenpaars ($\Delta\epsilon_{492nm} = 17$) zeigen eine leichte Signalabschwächung bei den ellipsometrisch gemessenen CD-Spektren. Als Ursache wird das Extinktionsverhältnis der verwendeten Polarisationsprismen in Verbindung mit der gewählten Phasenverzögerung identifiziert. Zusätzlich ist mechanische Spannung in den Küvettenfenstern ein Hauptproblem. Daher wurde eine spannungsarme Durchflußküvette entwickelt, indem eine größere Anzahl an Fenstern in Hinblick auf ihre Glasspannung vermessen wurde und die zwei Fenster mit der kleinstén Verspannung zum Bau der Durchflußküvette eingesetzt wurden. Diese und die weiter oben erwähnten Detailverbesserungen führten dazu, daß anschließend durchgeführte Messungen an Vitamin-B_{12}-Lösungen sehr gut mit konventionell gemessenen CD-Spektren übereinstimmen. Die Ergebnisse von Messungen an Bakteriorhodopsinproben blieben jedoch wegen deren starker Eigenstreuung unbefriedigend. Ein veränderter Strahlengang (gekreuzt) ist in Hinblick auf die Unterdrückung von Streulicht (nicht nur durch die Probe, sondern auch durch die Polarisationsprismen selbst verursacht) erfolgversprechender.

Zur Realisierung zeitaufgelöster CD-Messungen wurden zunächst zeitaufgelöste Absorptionsmessungen an Diethyloxacarbocyaniniodid (DOCI) vorgenommen. Mit diesen Messungen wurden die Strahlparameter (Pulsenergie, Strahldurchmesser, Divergenz) der Pumplichtquelle (ein BBO-OPO) optimiert. Anschließend konnte das CD-Spektrum des chiralen oktaedrischen Komplexes Δ-$Ru(bpy)_3I_2$ zeitaufgelöst gemessen werden. Nach Anregung zum ^{3}MLCT-Zustand ist der negative Zirkulardichroismus eines Bipyridin-Interligand-($\pi - \pi*$)-Übergangs bei 312 nm erkennbar; der Zirkulardichroismus der CT-Bande bei 460 nm verschwindet im angeregten Zustand.

Literaturverzeichnis

[Andert *et al.*, 1991] K. Andert, W. Schälike, B. Nölting, R. Pittelkow, R. Wetzel und G. Snatzke, *Rev. Sci. Instr.* **62**, 1912 (1991).

[Applequist, 1987] J. Applequist, *Am. Sci.* **75**, 59 (1987).

[Benington *et al.*, 1956] F. Benington, R. D. Morin und L. C. Clark Jr., *J. Org. Chem.* **21**, 1470 (1956).

[Bennet und Bennet, 1978] J. M. Bennet und H. E. Bennet, *in:* W. G. Driscoll (Hg.), *Handbook of Optics*, Kap. 10, McGraw-Hill, New York (1978), ISBN 0-07-047710-8.

[Bensasson *et al.*, 1976] R. Bensasson, C. Salet und V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (12), 3722 (1976).

[Born, 1972] M. Born, *Optik*, Springer-Verlag, Berlin (1972).

[Che *et al.*, 1994a] D. Che, R. A. Goldbeck und D. S. Kliger, *J. Chem. Phys.* **100** (12), 8602 (1994a).

[Che *et al.*, 1994b] D. Che, R. A. Goldbeck, S. W. McCauley und D. S. Kliger, *J. Phys. Chem.* **98**, 3601 (1994b).

[Che *et al.*, 1994c] D. Che, D. B. Shapiro, R. M. Esquerra und D. S. Kliger, *Chem. Phys. Lett.* **224**, 145 (1994c).

[Churio *et al.*, 1994] M. S. Churio, K. P. Angermund und S. E. Braslavsky, *J. Phys. Chem.* **98**, 1776–1782 (1994).

[Collett, 1993] E. Collett, *Polarized Light*, Marcel Dekker, New York (1993), ISBN 0-8247-8729-3.

[Cowley, 1975] D. J. Cowley, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* S. 287 (1975).

[Creutz *et al.*, 1980] C. Creutz, M. Chou, T. L. Netzel, M. Okumura und N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1309 (1980).

[Davidson und Norden, 1976] A. Davidson und B. Norden, *Spectrochimica Acta A* **32**, 717 (1976).

[DeSa, 2000] R. J. DeSa (2000), persönliche Mitteilung.

[Drain und Wilson, 1949] D. J. Drain und W. Wilson, *J. Chem. Soc.* S. 767 (1949).

[Esquerra *et al.*, 1997] R. M. Esquerra, J. W. Lewis und D. S. Kliger, *Rev. Sci. Instrum.* **68** (3), 1372 (1997).

[Gold *et al.*, 1985] J. S. Gold, S. J. Milder, J. W. Lewis und D. S. Kliger, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 8285 (1985).

[Goldbeck und Kliger, 1993] R. A. Goldbeck und D. S. Kliger, *in:* J. F. Riordan und B. L. Vallee (Hg.), *Methods in Enzymology*, Bd. 226, Academic Press, San Diego (1993).

[Grosjean, 1961] M. Grosjean (1961), auslegeschriften Nr. DT 1472207, DT 1497557, DT 1497558.

[Jensen *et al.*, 1978] H. P. Jensen, J. A. Schellman und T. Troxell, *Appl. Spectrosc.* **32**, 192 (1978).

[Jones, 1941] R. C. Jones, *J. Opt. Soc. Am.* **31**, 488 (1941).

[Kauzmann, 1970] W. Kauzmann, *Quantum Chemistry*, Academic Press, New York (1970).

[Kliger *et al.*, 1990] D. S. Kliger, J. W. Lewis und C. E. Randall, *Polarized light in optics and spectroscopy*, Academic Press, San Diego (1990), ISBN 0-12-414975-8.

[Kuske, 1959] A. Kuske, *Einführung in die Spannungsoptik*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart (1959), ISBN 3-8047-0400-X.

[Lachish *et al.*, 1979] U. Lachish, P. P. Infelta und M. Gratzel, *Chem. Phys. Lett.* **62**, 317 (1979).

[Lewis *et al.*, 1987] J. W. Lewis, T. D. Dawes und D. S. Kliger, *Applied Optics* **26** (5), 949–953 (1987).

[Lewis und Kliger, 1991] J. W. Lewis und D. S. Kliger, *Photochemistry and Photobiology* **54** (6), 963–968 (1991).

[Lewis und Kliger, 1993] J. W. Lewis und D. S. Kliger, *Rev. Sci. Instrum.* **64** (10), 2828–2833 (1993).

[Lewis *et al.*, 1985] J. W. Lewis, R. F. Tilton, C. M. Einterz, S. J. Milder, I. D. Kuntz und D. S. Kliger, *J. Phys. Chem.* **89**, 289 (1985).

[Mason und Peart, 1973] S. F. Mason und B. J. Peart, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* S. 949 (1973).

[Mendicuti, 1988] F. Mendicuti, *Rev. Sci. Instr.* **59**, 728 (1988).

[Milder *et al.*, 1988] S. J. Milder, J. S. Gold und D. S. Kliger, *Chem. Phys. Lett.* **144** (3), 269 (1988).

[Moffitt und Moscowitz, 1959] W. Moffitt und A. Moscowitz, *J. Chem. Phys.* **30**, 648 (1959).

[Nölting, 1991] B. Nölting, *Entwicklung eines prinzipiell neuartigen Gerätes zur simultanen Messung von Absorption und Circulardichroismus*, Dissertation, Universität, Bochum (1991).

[Nunes und Tong, 1993] J. A. Nunes und W. G. Tong, *Anal. Chem.* **65**, 2990 (1993).

[Olis, USA] Olis (Incorporated, 130 Conway Drive, Bogart GA 30622, USA).

[Park III, 1949] N. G. Park III, *Statistical optics II: Mueller phenomenological Algebra*, Res. Lab. of Elect., M.I.T. (1949).

[Poincaré, 1892] H. Poincaré, *Théorie Mathematique de la Lumierè*, Gauthiers-Villars, Paris (1892).

[Power, 1975] E. A. Power, *J. Chem. Phys.* **63**, 1348 (1975).

[Reichardt, 1988] C. Reichardt, *Solvents and solvent effects in organic chemistry*, VCH, Weinheim (1988), ISBN 3-527-26805-7.

[Reichardt *et al.*, 1995] C. Reichardt, K. Harms, M. Kinzel, G. Schäfer, J. Stein und S. Wočadlo, *Liebigs Ann.* S. 317 (1995).

[Schellman, 1988] J. A. Schellman, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1988).

[Schellman und Jensen, 1987] J. A. Schellman und H. P. Jensen, *Chem. Rev.* **87**, 1359 (1987).

[Shewandrow, 1973] N. D. Shewandrow, *Die Polarisations des Lichtes*, Akademie-Verlag, Berlin (1973).

[Shindo *et al.*, 1995] Y. Shindo, S. Shouno und S. Maeda, *Rev. Sci. Instr.* **66** (4), 3079 (1995).

[Shurcliff, 1962] W. A. Shurcliff, *Polarized light*, Harvard University Press, Cambridge, MA (1962).

[Snatzke, 1981] G. Snatzke, *Chemie in unserer Zeit* **3**, 78 (1981).

[Steinmüller *et al.*, 1995] S. Steinmüller, V. Buß und W. Gärtner, *J. Photochem. Photobiol. B., Biol.* **31**, 139 (1995).

[Stokes, 1852] G. G. Stokes, *Trans. Camb. Phil. Soc.* **9**, 399 (1852), reprinted in *Mathematical and Physical Papers*, Vol. 3, Cambridge University Press, London, 1901, S. 233.

[Terazima, 1995] M. Terazima, *J. Phys. Chem.* **99**, 1834 (1995).

[Velluz *et al.*, 1965] L. Velluz, M. Legrand und M. Grosjean, *Optical Circular Dichroism*, Verlag Chemie, Weinheim (1965).

[Wen *et al.*, 1996] Y. Wen, E. Chen, J. W. Lewis und D. S. Kliger, *Rev. Sci. Instrum.* **67** (9), 3010 (1996).

[Wenzel, 1996] S. Wenzel, *Methodenentwicklung zur Messung und Interpretation des zeitaufgelösten Zirkulardichroismus*, Dissertation, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, Fachbereich 6 (Chemie-Geographie), Duisburg (1996).

[Wolf, 1976] H. Wolf, *Spannungsoptik, Band 1: Grundlagen*, Springer-Verlag, Berlin (1976), ISBN 3-540-07045-1.

[Xie und Simon, 1989] X. Xie und J. D. Simon, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 2614 (1989).

[Xie und Simon, 1990] X. Xie und J. D. Simon, *J. Phys. Chem.* **94**, 8014 (1990).

[Yoshimura *et al.*, 1993] A. Yoshimura, M. Z. Hoffman und H. Sun, *J. Photochem. Photobiol. A., Chem.* **70**, 29 (1993).

Herstellernachweise

1. Lavision GmbH, Anna-Vanderhoeck-Ring 19, 37081 Göttingen
   www.lavision.de
2. Thorlabs, Laubacher Weg 27, 35305 Grünberg
   www.thorlabs.com
3. AVIV Instruments, 750 Vassar Avenue, Lakewood, NJ, USA
   www.avivinst.com
4. Lumatec GmbH, Linienstr. 9-13, 82041 Deisenhofen
   www.lumatec.de
5. Continuum Inc, 3150 Central Expressway, Santa Clara, CA 95051, USA
   www.continuumlasers.com
6. Stanford Research Systems Inc., 1290 Reamwood Avenue, Sunnyvale, CA 94089, USA, www.srsys.com
7. GWU Lasertechnik, Talstr. 3, 50374 Erftstadt
   www.gwu-group.de/laser/index.html
8. Melles Griot GmbH, Lilienthalstr. 30-32, 64625 Bensheim
   www.mellesgriot.com
9. Chromex Inc., 2705 Pan American Fwy, Albuquerque, NM 87107, USA
   www.chromexinc.com
10. EG & G Electrooptics, 35 Congress St., Salem, MA 01970, USA
    www.perkinelmer.com
11. Laseroptik GmbH, Gneisenaustr. 14, 30826 Garbsen
    www.laseroptik.de

Anhang A

Technische Zeichnungen

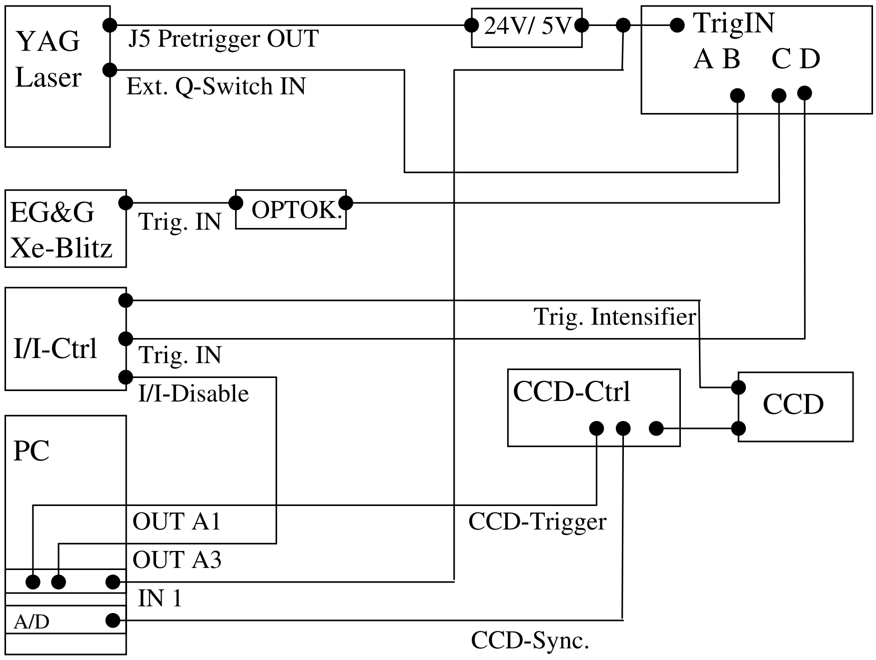


Abbildung A.1: Schema der elektrischen Verbindungen zwischen den Komponenten des Spektrometers

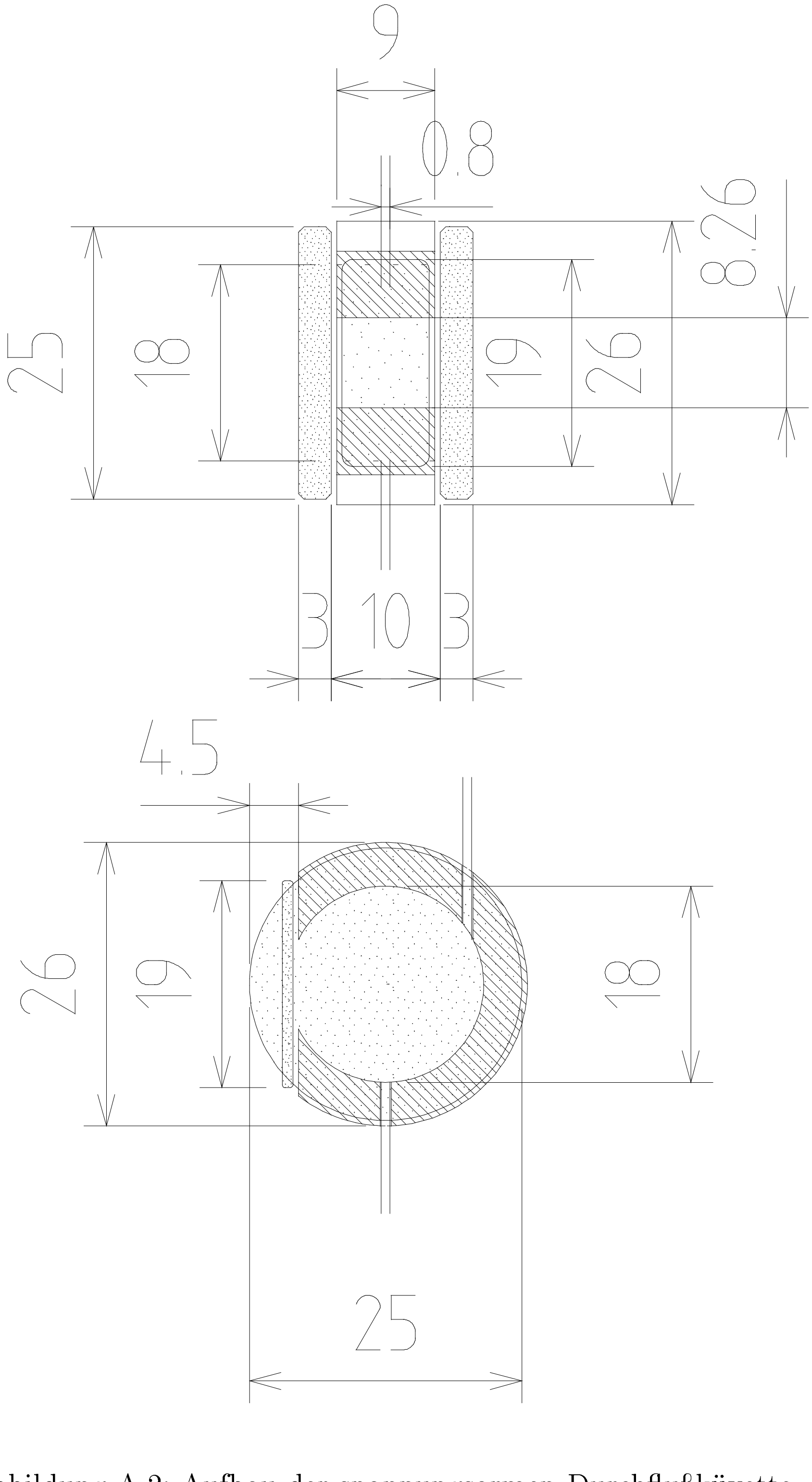


Abbildung A.2: Aufbau der spannungsarmen Durchflußküvette

Anhang B

Quellcode der Makros

```
// =================================
//
//
//
//
// =================================
int MODE_HORIZONTAL_SUM = 2;
int CD_TEST = 1;       // Test modus Flag
int MANUAL = 1;

#GROUP CD Parameter
static string Data_Path = "";
static string DataParfile = "";


int RECT1_NO = 7;  // Rechteck No für oberes Spektrum
int RECT2_NO = 8;   // Rechteck No für unteres Spektrum

static int R1_x1 = 0;
static int R1_y1 = 1;
static int R1_x2 = 574;
static int R1_y2 = 179;

static int R2_x1 = 0;
static int R2_y1 = 208;
```

```
static int R2_x2 = 575;
static int R2_y2 = 382;
static float Dicke = 0;
static float Konzentration = 0;
static float Startverzögerung = 0;
static float Verzögerungsincrement = 1;
static float SpectraBuffer = 10;
static int  NoSpectra = 10;

#GROUP CD Globals

int FlagBaselineProfile_Empty = 1; // true
int FlagTheta_empty = 1; // true

// ======== Setup Dialog CD =======================

void IncludeCLFiles()
{
//  string CLpath = "I:/SS2P-Proj/ss2macros/";
    string CLpath = "c:/davis/cl/";
    LoadCLFile (CLpath + "DIAUTIL");
    LoadCLFile (CLpath + "Examples");
    LoadCLFile ("Sys_Spec");
}


void SetupCD()
{
    int Id_CD;
    int aStatus = GetDialogStatus("CD");
    if (!aStatus)
    {
        IncludeCLFiles();
        GetRect ( RECT1_NO ,R1_x1,R1_y1,R1_x2,R1_y2);   // get
                    //coordinates of actual rectangle settings
        GetRect ( RECT2_NO,R2_x1,R2_y1,R2_x2,R2_y2);    // get
                    //coordinates of actual rectangle settings
        DialogCD();
```

```
        Id_CD = GetDialogId("CD");
    }
    else
    {
    Id_CD = GetDialogId("CD");
    UpdateDialog( Id_CD );
    ShowDialog( Id_CD );
    }
}


// ==== Dialog Box CD ===============================

void DialogCD()
{
    int CDxDiapos = 110;
    int CDyDiapos = 180;
    int CDxDiasize = 500;
    int CDyDiasize = 500;

    DialogShow = 0;

    int id = Dialog( "CD", CDxDiapos , CDyDiapos ,  CDxDiasize ,
    CDyDiasize , "CD Spectroscopy" );

    AOI_Box1 (id,280,10);
    AOI_Box2 (id,280,110);
    DG535_Box (id, 280, 210);
    ParameterFilePathBox(id, 280,370);
    Process_Buttons (id, 10, 220);

    int y0 = 10;
    int x0 = 10;
    int dy = 30;

    int y = y0;
    int x = x0;
    AddItem( id, 100, RECTANGLE_TYPE, x-4, y-4, 220, 200,
```

```
    "6,-1,2", "" );        //--- Schreib Rechteck Parameter

    AddItem( id, 10, TEXT_TYPE, x, y ,120, 25,
                                "Dicke [mm]:", "" );
    AddItem( id, 11, EDIT_TYPE, x+120 , y, 70, 25, "",
                                          "Dicke" );
    y += dy;
    AddItem( id, 12, TEXT_TYPE, x, y ,120, 25, "
                             Konzentration [mol/l]:", "" );
    AddItem( id, 13, EDIT_TYPE, x+120 , y, 70, 25, "",
                            "Konzentration" );
    y += dy;
    AddItem( id, 14, TEXT_TYPE, x, y ,120, 25,
                             "Startverzögerung[ns]:", "" );
    AddItem( id, 15, EDIT_TYPE, x+120 , y, 70, 25, "",
                                      "Startverzögerung" );
    y += dy;
    AddItem( id, 16, TEXT_TYPE, x, y ,120, 25,
                       "Verzögerungsincrement [ns]:", "" );
    AddItem( id, 17, EDIT_TYPE, x+120 , y, 70, 25, "",
                                 "Verzögerungsincrement" );
    y += dy;
    AddItem( id, 18, TEXT_TYPE, x, y ,120, 25,
                                 "SpectraBuffer:", "" );
    AddItem( id, 19, EDIT_TYPE, x+120 , y, 70, 25, "",
                                      "SpectraBuffer" );
    y += dy;
    AddItem( id, 20, TEXT_TYPE, x, y ,120, 25,
                                   "# Spectra: ", "" );
    AddItem( id, 21, EDIT_TYPE, x+120 , y, 70, 25, "",
                                          "NoSpectra" );
    ShowDialog(id);
}

//----------------------------------------------------------

void Process_Buttons (int id, int xPosBox, int yPosBox)
{
```

```
    int xBoxSize = 180;
    int yBoxSize = 255;
    AddItem( id, 1, RECTANGLE_TYPE, xPosBox, yPosBox, xBoxSize,
    yBoxSize, "6,-1,2", "" );  //--- Rechteck zeichnen
    int x,y;
   x = xPosBox + 4;
   y = yPosBox + 4;
    int dy = 30;
    AddItem( id, 3,  BUTTON_TYPE , x, y , 150 , 25,
    "CD Spectrum berechnen", "Calc_AOI_Profiles()" );
    y += dy;
    AddItem( id, 4,  BUTTON_TYPE , x, y , 150 , 25,
    "CD Spectrum aufnehmen", "Take_CD_Spectrum()" );
    y += dy;
    AddItem( id, 5,  BUTTON_TYPE , x, y , 150 , 25,
    "CD Spectrum grabben", "CD_Grab()" );
    y += dy;
    //AddItem( id, 6,  BUTTON_TYPE , x, y , 150 , 25, "Spektren-
     Serie", "Take_SpectraSeries(NoSpectra, SpectraBuffer)" );
    //y += dy;
    AddItem( id, 6,  BUTTON_TYPE , x, y , 150 , 25,
    "Verzögerungsplatte", "alignstrainplate()" );
    y += dy;
    AddItem( id, 7,  BUTTON_TYPE , x, y , 150 , 25, "Basislinie",
                                                  "GetBaseLine()" );
    y += dy;
    AddItem( id, 8,  BUTTON_TYPE , x, y , 150 , 25,
    "Spectrograph Dialog", "SetupDialogSpecMain()" );
    y += dy;
    AddItem( id, 9,  BUTTON_TYPE , x, y , 150 , 25,
    "Extinktionsverhältnis", "Extinction_Measurement()" );
    y += dy+10;
    AddItem( id,99,2 , x, y , 65 , 25, "Apply", "EventCD(99)");
    x+=80;
    AddItem( id, 98, 4, x, y, 65, 25, "Close", "EventCD(98)" );
}
```

```
//----------------------------------------------------------
//  AOI Box 1 & Programming
//----------------------------------------------------------

void AOI_Box1 (int id, int xPosBox, int yPosBox)
{
    int xBoxSize = 200;
    int yBoxSize = 90;
    AddItem( id, 1000, RECTANGLE_TYPE, xPosBox, yPosBox,
    xBoxSize, yBoxSize, "6,-1,2", "" );  //--- zeichne Rechteck
    int x,y;
   x = xPosBox + 4;
   y = yPosBox + 4;

    AddItem( id, 1001, TEXT_TYPE, x, y , 150, 25, "AOI1", "" );
    AddItem( id, 1002, BUTTON_TYPE , x+ 40, y , 60 , 25, "Set",
                                       "GetRect1_Settings()" );
    AddItem( id, 1003, BUTTON_TYPE , x+ 120, y , 60 , 25, "Show",
                          " ShowRect(RECT1_NO,0)" );  // 0 = Red

    y += 30;
    AddItem( id, 1012, TEXT_TYPE, x, y , 150, 25, "x1:", "" );
    AddItem( id, 1013, TEXT_TYPE, x+100, y , 150, 25, "x2:", "" );
    y+=25;
    AddItem( id, 1014, TEXT_TYPE, x, y , 150, 25, "y1:", "" );
    AddItem( id, 1015, TEXT_TYPE, x+100, y , 150, 25, "y2:", "" );
    y-=25;
    AddItem( id, 1016, EDIT_TYPE, x+25 , y, 55, 25, "", "R1_x1" );
    AddItem( id, 1017, EDIT_TYPE, x+125 , y, 55, 25, "", "R1_x2" );
    y+=25;
    AddItem( id, 1018, EDIT_TYPE, x+25 , y, 55, 25, "", "R1_y1" );
    AddItem( id, 1019, EDIT_TYPE, x+125 , y, 55, 25, "", "R1_y2" );
}
//--------------------------------

void GetRect1_Settings()
{
```

```
    _SelectRect (RECT1_NO);
    GetRect (RECT1_NO,R1_x1,R1_y1,R1_x2,R1_y2);
    // get coordinates of actual rectangle settings
    int Id = GetDialogId("CD");
    UpdateDialog (Id);
}

//----------------------------------------------------------
//  AOI Box 2 & Programming
//----------------------------------------------------------
void AOI_Box2 (int id, int xPosBox, int yPosBox)
{
    int xBoxSize = 200;
    int yBoxSize = 90;
    AddItem( id, 2000, RECTANGLE_TYPE, xPosBox, yPosBox, xBoxSize,
                yBoxSize, "6,-1,2", "" );  //--- Draw Rectangle
    int x,y;
   x = xPosBox + 4;
   y = yPosBox + 4;

    AddItem( id, 2001, TEXT_TYPE, x, y , 150, 25, "AOI2", "" );
    AddItem( id, 2002, BUTTON_TYPE , x+ 40, y , 60 , 25, "Set",
                                "GetRect2_Settings()" );
    AddItem( id, 2003, BUTTON_TYPE , x+ 120, y , 60 , 25, "Show",
                        " ShowRect(RECT2_NO,2)" );  // 1 = Blue

    y += 30;
    AddItem( id, 2012, TEXT_TYPE, x, y , 150, 25, "x1:", "" );
    AddItem( id, 2013, TEXT_TYPE, x+100, y , 150, 25, "x2:", "" );
    y+=25;
    AddItem( id, 2014, TEXT_TYPE, x, y , 150, 25, "y1:", "" );
    AddItem( id, 2015, TEXT_TYPE, x+100, y , 150, 25, "y2:", "" );
    y-=25;
    AddItem( id, 2016, EDIT_TYPE, x+25 , y, 55, 25, "", "R2_x1" );
    AddItem( id, 2017, EDIT_TYPE, x+125 , y, 55, 25, "", "R2_x2" );
    y+=25;
    AddItem( id, 2018, EDIT_TYPE, x+25 , y, 55, 25, "", "R2_y1" );
    AddItem( id, 2019, EDIT_TYPE, x+125 , y, 55, 25, "", "R2_y2" );
```

```
}
//--------------------------------

void GetRect2_Settings()
{
    _SelectRect (RECT2_NO);
    GetRect (RECT2_NO,R2_x1,R2_y1,R2_x2,R2_y2);
    // get coordinates of actual rectangle settings
    int Id = GetDialogId("CD");
    UpdateDialog (Id);
}

//-------------------------------------------------------
//   DG535 Box
//-------------------------------------------------------
static float DG545_Chan_A = 0;
static float DG545_Chan_B = 0;
static float DG545_Chan_C = 0;
static float DG545_Chan_D = 0;

void DG535_Box (int id, int xPosBox, int yPosBox)
{
    int xBoxSize = 150;
    int yBoxSize = 150;
    AddItem( id, 4000, RECTANGLE_TYPE, xPosBox, yPosBox, xBoxSize,
                yBoxSize, "6,-1,2", "" );  //--- Draw Rectangle
    int x,y;
   x = xPosBox + 4;
   y = yPosBox + 4;

    AddItem( id, 4001, TEXT_TYPE, x, y , 150, 25, "DG535", "" );
    AddItem( id, 4002, BUTTON_TYPE , x+ 50, y , 80 , 25,
    "Set Delay", "ProgDG535()" );
    y += 30;
    AddItem( id, 4003, TEXT_TYPE, x, y , 150, 25, "A [ns]:", "" );
    AddItem( id, 4004, EDIT_TYPE, x+50 , y, 80, 25, "",
    "DG545_Chan_A" );
    y+=25;
```

```
    AddItem( id, 4005, TEXT_TYPE, x, y , 150, 25, "B [ns]:", "" );
    AddItem( id, 4006, EDIT_TYPE, x+50 , y, 80, 25, "",
    "DG545_Chan_B" );
    y+=25;
    AddItem( id, 4007, TEXT_TYPE, x, y , 150, 25, "C [ns]:", "" );
    AddItem( id, 4008, EDIT_TYPE, x+50 , y, 80, 25, "",
    "DG545_Chan_C" );
    y+=25;
    AddItem( id, 4009, TEXT_TYPE, x, y , 150, 25, "D [ns]:", "" );
    AddItem( id, 4010, EDIT_TYPE, x+50 , y, 80, 25, "",
    "DG545_Chan_D" );
}

//--------------------------------
//===================================================
// GPIB Level Programming of DG535
//===================================================
int DG535_Status = 0;                // 0 = error, 1 = completed
                                     //    readout without error
int GPIBsession = -1;
int DG535_Vi = -1;                // DG535 vi-handle

// string gpib_instr;


//--------------------------------

void DG535_Open ()
{
    if ( GPIBsession < 0 )
    {   viOpenDefaultRM( GPIBsession );
        viOpen( GPIBsession, "GPIB::2::INSTR", DG535_Vi );
    }
    else if ( DG535_Vi < 0 )
        viOpen( GPIBsession, "GPIB::4::INSTR", DG535_Vi );

}
```

```
void ttt()
{
    DG535_Open ();
    viPrintf( DG535_Vi, "DT 3,2,10.5" );

    DG535_Close ();
}

//---------------------------------

void DG535_Close ()
{
    viClose( DG535_Vi );   // closing communication channels
    viClose( GPIBsession );
    DG535_OPEN_Flag = 0;
}



int ProgDG535()  // Call by Dialog
{
    SetDG535 (1, DG545_Chan_A);
    SetDG535 (2, DG545_Chan_B);
    SetDG535 (3, DG545_Chan_C);
    SetDG535 (4, DG545_Chan_D);
}

//---------------------------------
int SetDG535 (int chan, float delay)
{
    // -1 set all channels
    Message ("SetDG535 (int chan)
    \nGPIB muSS noch geschrieben werden",500);
    return 0;
    if (DG535_Vi < 0) DG535_Open ();
    viPrintf( LeCroyVi, "TDIV?" );

    return 1;
```

```
}

//------------------------------
float GetDG535 (int chan)
{
    Message ("GetDG535 (int chan)
    \nGPIB muß noch geschrieben werden",500);
    return 0;
    if (DG535_Vi < 0) DG535_Open ();
    return 1;
}


//----------------------------------------------------------
//  File Parameter Box & Programming
//----------------------------------------------------------
void ParameterFilePathBox( int id, int xPosBox, int yPosBox)
{
    int xBoxSize = 210;
    int yBoxSize = 90;
    AddItem( id, 3000, RECTANGLE_TYPE, xPosBox, yPosBox, xBoxSize,
                  yBoxSize, "6,-1,2", "" );  //--- Draw Rectangle
    int x,y;
   x = xPosBox + 4;
   y = yPosBox + 4;
    AddItem( id, 3001, TEXT_TYPE, x , y, 170, 25, "Parameter", "");
    AddItem( id, 3002, BUTTON_TYPE , x+ 70, y , 60 , 25, "Store",
                                                "StoreParameter()");
    AddItem( id, 3003, BUTTON_TYPE , x+ 140, y , 60 , 25, "Load",
                                                 "LoadParameter()");
    y+=25;
    AddItem( id, 3004, TEXT_TYPE, x , y, 60, 25, "Path:", "" );
    AddItem( id, 3005, EDIT_TYPE, x+40 , y, 150, 25, "",
    "Data_Path" );
    y+=25;
    AddItem( id, 3006, TEXT_TYPE, x , y, 60, 25,  "File:", "" );
    AddItem( id, 3007, EDIT_TYPE, x+40 , y, 150, 25, "",
    "DataParfile" );
```

```
}

//--------------------------------
void StoreParameter()
{
    Message ("Store Parameter file noch nicht fertig",0);
}

//--------------------------------
void LoadParameter()
{
    Message ("Load Parameter file noch nicht fertig",0);
}

//==== Event Handler CD =====================================


void EventCD (int ItemId)
{
    int result, error;
    float test;

    int DialogId = GetDialogId ("CD");
    switch (ItemId)
    {
        case 98:
                    CloseDialog (DialogId);
                    //  Tu was auch immer;
                    return;
        case 99: // Apply Button
        case -1:
                    ApplyDialog (DialogId);
                    Beep();
                    SetRect (RECT1_NO,R1_x1,R1_y1,R1_x2,R1_y2);
                // get coordinates of actual rectangle settings
                    SetRect (RECT2_NO,R2_x1,R2_y1,R2_x2,R2_y2);
                // get coordinates of actual rectangle settings
```

```
                    break;
        default:;
    }
    UpdateDialog( DialogId );
    SetupCD ();
}


//=====================================================
//      CD Routinen
//=====================================================

void Take_CD_Spectrum()
{
        TakeImage (Buffer);
        NonlinearFilter(Buffer,(Buffer+1),1,3);
        B[Buffer]=B[Buffer+1];
        if (CD_TEST)
            Show (Buffer);
        Calc_AOI_Profiles();
}

//----------------------------------------------------------

void CD_Grab()
{
    while (1)           // test condition (always true)
    {
        Take_CD_Spectrum();
        //LinearFilter (Buffer,(Buffer+1),0,9,"1 1 1 1 1",5,1);
        //if (FlagBaselineProfile_Empty)
        //{
        //  return;
        //}
    }
}
```

```
//-------------------------------------------------------

void Take_SpectraSeries( int NoSpectra, int SpectraBuffer)
{
    float Delay_actual;
    Message (" Take Series with delay change not ready",0);
    if (Buffer == SpectraBuffer)
    {   Beep();
        Message ("Buffer conflict Image Buffer and
                    SpectraBuffer is the same",0);
        return;
    }
    // Init resultbuffer
    Take_CD_Spectrum();
    if (FlagBaselineProfile_Empty)
        return;
    int xSize,ySize, type;
    GetBufferSize (Buffer, xSize,ySize, type);
    SetBufferSize (SpectraBuffer, xSize, NoSpectra, 1);
    // float buffer
    Delay_actual = Delay_Start;
    if (MANUAL)
            Message ("Set delay to " + Delay_actual ,0);
    else
        SetDG535 (1, Delay_actual);
    for (int i = 0; i < NoSpectra; i++)
    {
        Take_CD_Spectrum();
        // CD Spectrum --> P[0]
        R[SpectraBuffer,i] = P[0];
        Delay_actual = Delay_Start + i * Delay_Incr;
        if (MANUAL)
            Message ("Set delay to " + Delay_actual ,0);
        else
            SetDG535 (1, Delay_actual);
    }
    Beep();
    Message ("Spectra measured",0);
```

```
}

//=====================================================
//      CD Algorithmus
//=====================================================
/* Profile reservations:
Profile 0: CD-Spectrum
Profile 1: I1-I2
Profile 2: I1+I2
Profile 4: I1
Profile 5: I2
Profile 6: I1 no sample and V-Plate
Profile 7: I2 no sample and V-Plate
Profile 8-12: intermediate use for calculations
*/

void Calc_AOI_Profiles()
{
//      Profiles 0, 1, 3,4,5 are affected!!!
        if (IsEmpty (Buffer))
        {
            Beep(); Message
            ("Failure:\nImage Buffer is empty",0); return;
        }
        TakeProfile( 4,(Buffer), MODE_HORIZONTAL_SUM ,R1_y1,R1_y2);
        TakeProfile( 5,(Buffer), MODE_HORIZONTAL_SUM ,R2_y1,R2_y2);
        P[10]=P[4];
        P[11]=P[5];
        P[1] = P[10] - P[11];
        P[2] = P[10] + P[11];
        P[0] = (P[1] / P[2]);
        P[8]=P[0]-P[3]; // Basislinie abziehen
        //P[1]=0; //Hilfslinie bei 0.0
        NumProfiles =3;
        Show (1);
/*       baseline correction
        FlagBaselineProfile_Empty = 0;
        if (!FlagBaselineProfile_Empty)
```

```
        {
        P[0]=p[2]-P[6];
        }
        else
        {
            Beep();
            Message ("No Baseline measured",0);
        }
*/


}

//---------------------------------------------------------

void GetBaseLine()
{
    Message ("Blitzlampe starten, Polarisatoren in gekreuzte
    Position bringen, Verzögerungsplatte auf 0ř einstellen,
    Probe einsetzten",0);
    TakeImage (Buffer);
    NonlinearFilter(Buffer,(Buffer+1),1,3);
    //LinearFilter(Buffer,(Buffer+1),0,8,"1 1 1",3,1);
    B[Buffer]=B[Buffer+1];
    Show (Buffer);
    TakeProfile( 4,(Buffer), MODE_HORIZONTAL_SUM ,R1_y1,R1_y2);
    TakeProfile( 5,(Buffer), MODE_HORIZONTAL_SUM ,R2_y1,R2_y2);


        P[6] = P[4];
        P[7] = P[5];
        P[1] = P[6] - P[7];
        P[2] = P[6] + P[7];
        P[3] = P[1] / P[2];
        NumProfiles = 3;
        Show (3);
    FlagBaselineProfile_Empty = 0;
}
```

```
//---------------------------------------------------------
//   Justage der Phasenverzögerung und Instrumentenstatus
//---------------------------------------------------------
/* Profile reservations:
Profile 0: CD-Spektrum
Profile 1: Phasenverzögerung A in Grad
Profile 2: Phasenverzögerung B in Grad
Profile 4: I(theta) mit Verzögerungsplatte (Streulichtkorrigiert)
Profile 5: I(theta) mit Verzögerungsplatte (Streulichtkorrigiert)
Profile 6: I-senkrecht A (Streulichtkorrigiert)
Profile 7: I-senkrecht B (Streulichtkorrigiert)
Profile 8: 1ř aus gekreuzter Position (Streulichtkorrigiert)
Profile 9: 1ř aus gekreuzter Position (Streulichtkorrigiert)
Profile 10: I-parallel A (extrapoliert aus P[8])
Profile 11: I-parallel B (extrapoliert aus P[9])
Profile 16: Summe Streulicht A + I-senkrecht A
Profile 17: Summe Streulicht B + I-senkrecht B
Profile 14: Streulicht A
Profile 15: Streulicht B
*/
void alignstrainplate()
{   int i=0; int j=0;
    // Anteil des Streulichtes bestimmen, zur Korrektur von
    //I-parallel und I-senkrecht
/*
    Message ("Blitzlampe starten, Polarisator in gekreuzte Position
    bringen, Spannungsplatte entfernen, Strahl blockieren",0);
    TakeImage (Buffer);
    Show (Buffer);
    TakeProfile( 14, Buffer, MODE_HORIZONTAL_SUM ,R1_y1,R1_y2);
    TakeProfile( 15, Buffer, MODE_HORIZONTAL_SUM ,R2_y1,R2_y2);

    // Intensität messen für I-senkrecht

    Message ("Strahlblockierung entfernen",0);
    TakeImage (Buffer);
    //LinearFilter(1,2,0,9,"1 1 1 1 1",5,1);
    Show (Buffer);
```

```
    TakeProfile( 6, Buffer, MODE_HORIZONTAL_SUM ,R1_y1,R1_y2);
    TakeProfile( 7, Buffer, MODE_HORIZONTAL_SUM ,R2_y1,R2_y2);
    P[16]=P[6];
    P[17]=P[7];
    P[6]=P[6]-P[14];
    P[7]=P[7]-P[15];

    // Intensität messen für I(theta) mit theta=1 Grad

//  if (FlagTheta_empty)
{   Message ("Einen Polarisator um 1ř aus der gekreuzten Position
    herausdrehen",0);
    //LoadProfile(8,"theta8a.prf");
    //LoadProfile(9,"theta9a.prf");
    TakeImage (Buffer);
    //LinearFilter(1,2,0,9,"1 1 1 1 1",5,1);
    Show (Buffer);
    TakeProfile( 8, Buffer, MODE_HORIZONTAL_SUM ,R1_y1,R1_y2);
    TakeProfile( 9, Buffer, MODE_HORIZONTAL_SUM ,R2_y1,R2_y2);
    P[8]=P[8]-P[14];
    P[9]=P[9]-P[15];
    //StoreProfile(8,"theta8a.prf");
    //StoreProfile(9,"theta9a.prf");
    //FlagTheta_empty=0; // false
}
*/
    //while (1)
    // Intensität messen für I(delta), delta wird berechnet
    Message ("Polarisator wieder in gekreuzte Position bringen
              und Spannungsplatte einsetzen",0);
    TakeImage (Buffer);
    //LinearFilter(1,2,0,9,"1 1 1 1 1",5,1);
    Show (Buffer);
    TakeProfile( 4, Buffer, MODE_HORIZONTAL_SUM ,R1_y1,R1_y2);
    TakeProfile( 5, Buffer, MODE_HORIZONTAL_SUM ,R2_y1,R2_y2);
    P[4]=P[4]-P[14];
    P[5]=P[5]-P[15];
```

```
    p[10]=(P[8]-P[6])/0.00030458649;  //extrapolierte Intensität
                                      //für I-parallel rechts
    P[11]=(P[9]-P[7])/0.00030458649;  //extrapolierte Intensität
                                      //für I-parallel links


    P[1]=(0.04*(P[4]-P[6]))/P[10];//berechnet Verzögerung rechts
    for (i = 0; i < sizeof(P[1]); i++)
    {F[1,i]=sqrt(F[1,i]);}
    P[1]=P[1]/0.0017453292; // Umrechnung von Radiant in Grad
    P[2]=(0.04*(P[5]-P[7]))/P[11]; // berechnet Verzögerung links
    for (j = 0; j < sizeof(P[2]); j++)
    {F[2,j]=sqrt(F[2,j]);}
    P[2]=P[2]/0.0017453292; // Umrechnung von Radiant in Grad

    //P[0]=P[1]/P[2];  //Verhältniss Verzögerung rechts/links
                       //sollte 1 sein
    NumProfiles = 10;
    Show (0);
}

float summebilden (line summanden1, line summanden1a,
                                int start, int anzahlsummanden)
    { int i;
    float sum=0;
    i=start;
    while (i<anzahlsummanden+start)
    {   sum += summanden1[i]*summanden1a[i];
        i++;
    }
    return sum;
    }

void Extinction_Measurement()
{
    int n=7, taste=0, mitte=4, i=0, j=0, start=0, anzahlsummanden=0;
    float theta[8],raster[8],thetanull,thetaloc,steigung1,abschnitt1;
    float steigung2, abschnitt2, rquadrat1, rquadrat2, xnull, ynull;
```

```
float iparallel1, iparallel2, iparallel;
float regx[8], regy[8], summanden1[8], summanden1a[8], eins[8];
float datena[8], datenb[8], sx, sy, sxx, syy, sxy, rkoeff;


//                Theta/Grad      Sin^2(theta)
raster[1]=-0.6; //-1.2ř         -4.385849506e-04
raster[2]=-0.5; //-1.0ř     -3.045864904e-04
raster[3]=-0.3; //-0.6ř     -1.096582626e-04
raster[4]=0.0;  // 0.0ř      0.0
raster[5]=0.3;  // 0.6ř      1.096582626e-04
raster[6]=0.5;  // 1.0ř      3.045864904e-04
raster[7]=0.6;  // 1.2ř      4.385849506e-04
sx=8.528297036e-04; // Summe sin^2(theta) 1.2, 1.0, 0.6, 0.0
sxx=2.971546236e-07;// Summe (sin^2(theta))^2
regx[1]=-4.385849506e-04; regx[2]=-3.045864904e-04;
regx[3]=-1.096582626e-04;
regx[4]=0.0; regx[5]=1.096582626e-04;
regx[6]=3.045864904e-04; regx[7]=4.385849506e-04;
for (i=0; i<8; i++) eins[i]=1;

SetBufferSize (11,575,383,1);
Message ("Align polarizers to crossed position, stop alignment
                                        by pressing RETURN",-2);
/*  do
    {   taste=CheckKey();
        TakeImage (Buffer);
        Show (Buffer);
    } while (taste!=13); // 13=Return Taste
    EnterFloat("Enter reading of micrometer head",thetanull);
    for (i=1; i<n+1; i++)
    {
        thetaloc=thetanull+raster[i];
        Message ("Turn micrometer head to "+thetaloc,0);
        TakeImage(Buffer);
        TakeProfile( 4, Buffer, MODE_HORIZONTAL_SUM ,R1_y1,R1_y2);
        TakeProfile( 5, Buffer, MODE_HORIZONTAL_SUM ,R2_y1,R2_y2);
        j=i+192;
```

```
        R[11,i]=P[4];
        R[11,j]=P[5];
    }
*/
    InfoText("Kanal A");
    for (i=0; i<n+1; i++) {datena[i]=Pix[11,250,i];
    InfoText (datena[i]);InfoText (i);}
    InfoText("Kanal B");
    for (i=0; i<n+1; i++) {datenb[i]=Pix[11,250,i+192];
    InfoText (datenb[i]);InfoText (i);}

// Regression für Kanal A?
// linker Zweig
    sy=summebilden (datenb,eins,1,mitte);
    syy=summebilden (datenb,datenb,1,mitte);
    sxy=summebilden (datenb,regx,1,mitte);
    sx=-8.528297036e-04;
    sxx=2.971546236e-07;
    InfoText("-----");InfoText(sy);InfoText(syy);InfoText(sx);
    InfoText(sxx);InfoText(sxy);

    steigung1=(sxy-(sx*sy/mitte))/(sxx-(power(sx,2)/mitte));
    abschnitt1=(sy/mitte)-(steigung1*sx/mitte);
    rquadrat1=(power((sxy-(sx*sy/mitte)),2))/
    ((sxx-(power(sx,2)/mitte))*(syy-(power(sy,2)/mitte)));

    InfoText(steigung1);InfoText(abschnitt1);
    InfoText(rquadrat1);InfoText("-----");
// rechter Zweig
    sy=summebilden (datenb,eins,mitte,mitte);
    syy=summebilden (datenb,datenb,mitte,mitte);
    sxy=summebilden (datenb,regx,mitte,mitte);
    sx=8.528297036e-04;
    sxx=2.971546236e-07;
    InfoText(sy);InfoText(syy);InfoText(sx);InfoText(sxx);InfoText(sxy);

    steigung2=(sxy-(sx*sy/mitte))/(sxx-(power(sx,2)/mitte));
    abschnitt2=(sy/mitte)-(steigung2*sx/mitte);
```

```
    rquadrat2=(power((sxy-sx*sy/mitte),2))/((sxx-power(sx,2)/mitte)*
    (syy-power(sy,2)/mitte));


    InfoText(abschnitt2);InfoText(steigung2);
    InfoText(rquadrat2);InfoText("-----");
// Schnittpunkt linker und rechter Zweig
    xnull=(abschnitt1-abschnitt2)/(steigung2-steigung1);
    ynull=(steigung2*xnull)+abschnitt2;
    iparallel1=steigung1+abschnitt1;
    iparallel1=abs(iparallel1);
    iparallel2=steigung2+abschnitt2;
    iparallel2=abs(iparallel2);
    iparallel=(iparallel1+iparallel2)/2;
    Message("Die Regression liefert ein Intensitätsminimum
    bei sin^2(theta)= "+xnull+".
    Die Intensität (Isenkrecht) beträgt dort "+ynull+".
    Die Extrapolation liefert für
    Iparallel einen Wert von "+iparallel+".",0);
}
```