

# Lichtinduzierte Primärprozesse des stabilen Radikals 1,3,5-Triphenylverdazyl

Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)  
der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der  
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von  
**Christoph Weinert**  
aus  
Stuttgart

Bonn, 2016



Angefertigt mit Genehmigung der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Gutachter: Prof. Dr. Peter Vöhringer
2. Gutachter: Prof. Dr. Olav Schiemann

Tag der Prüfung: 28.04.2016  
Erscheinungsjahr: 2016



# Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	iii
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 Elektronische Anregung und Relaxation . . . . .	5
2.1.1 Adiabatische Näherung . . . . .	6
2.1.2 Photophysikalische Prozesse . . . . .	8
2.1.3 Photochemische Prozesse . . . . .	10
2.2 Zeitaufgelöste Absorptionsspektroskopie . . . . .	10
2.2.1 Differentielle optische Dichte . . . . .	11
2.2.2 Signalbeiträge . . . . .	13
2.2.3 Spektrale und zeitliche Auflösung . . . . .	14
2.3 Anisotropie . . . . .	15
2.3.1 Photoselektion . . . . .	15
2.3.2 Anisotropie in Pump-Probe Messungen . . . . .	16
2.4 Temperaturabhängigkeit elektronischer Absorptionsspektren . . . . .	17
2.4.1 Sulzer-Wieland Formalismus . . . . .	18
2.4.2 Polyatomare Systeme . . . . .	20
<b>3 Experimentelle Techniken</b>	<b>21</b>
3.1 Lichtquelle . . . . .	21
3.2 Pump-Probe Experiment . . . . .	23
3.2.1 <i>Rapid Scan</i> Technik . . . . .	24
3.2.2 Detektion und Datenverarbeitung . . . . .	26
3.2.3 Pulscharakterisierung und Zeitauflösung . . . . .	28
3.3 Pump-Superkontinuum-Probe Experiment . . . . .	30
3.3.1 Detektion und Messdatenerfassung . . . . .	33
3.3.2 Auswertung und Chirp-Korrektur . . . . .	38
3.3.3 Charakterisierung des Experiments . . . . .	38
3.4 Probenpräparation und Messzellen . . . . .	42
3.4.1 Probenpräparation . . . . .	42

3.4.2	Messzellen . . . . .	43
3.4.3	Lineare Absorptionsspektrometrie und Fluoreszenzmessungen . . . . .	44
<b>4</b>	<b>Erster elektronisch angeregter Zustand des 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikals</b>	<b>45</b>
4.1	Ergebnisse . . . . .	45
4.1.1	Lineares Absorptionsspektrum . . . . .	45
4.1.2	Molekulare und elektronische Struktur . . . . .	46
4.1.3	Zeitaufgelöste Absorptionsspektroskopie . . . . .	50
4.2	Diskussion . . . . .	56
4.2.1	Vibrationsrelaxation . . . . .	57
4.2.2	Photooxidation . . . . .	65
4.2.3	Beiträge eines dunklen Zustandes und Anisotropie . . . . .	68
4.3	Fazit . . . . .	74
<b>5</b>	<b>Zweiter elektronisch angeregter Zustand und Einfluss des Lösungsmittels</b>	<b>75</b>
5.1	Ergebnisse . . . . .	75
5.1.1	Lineare Absorptionsspektren in weiteren Lösungsmitteln . . . . .	75
5.1.2	Zeitaufgelöste Absorptionsspektroskopie . . . . .	76
5.1.3	Photoinduzierte Zersetzung . . . . .	79
5.2	Diskussion . . . . .	81
5.2.1	Der heiße Grundzustand . . . . .	82
5.2.2	Innere Konversion . . . . .	85
5.2.3	Einfluss des Lösungsmittels auf die Vibrationsrelaxation . . . . .	87
5.3	Fazit . . . . .	91
<b>6</b>	<b>Photodynamik des korrespondierenden 1,3,5-Triphenylverdazylium - Kations</b>	<b>93</b>
6.1	Ergebnisse . . . . .	93
6.1.1	Lineare Absorptionsspektren . . . . .	93
6.1.2	Molekulare und elektronische Struktur . . . . .	94
6.1.3	Zeitaufgelöste Absorptionsspektroskopie . . . . .	98
6.2	Diskussion . . . . .	101
6.2.1	Vibrationsrelaxation . . . . .	102
6.2.2	Ergänzende Pump-Probe Messungen . . . . .	108
6.3	Fazit . . . . .	109
	<b>Zusammenfassung</b>	<b>111</b>

Literaturverzeichnis	113
A Pulscharakterisierung und Kreuzkorrelationen	127
B Fokusbereich	129
C Verhältnis zweier Übergangsdipolmomente	131
D Software und Details der quantenchemischen Rechnungen	133
E Weitere Messdaten	135
Tabellenverzeichnis	145
Abbildungsverzeichnis	147
Danksagung	vii





# 1 Einleitung

Ob im menschlichen Körper<sup>1-9</sup>, bei Verbrennungsprozessen<sup>10-16</sup>, in der Erdatmosphäre<sup>17-19</sup> oder in interstellaren Nebeln<sup>20-33</sup>: Radikale sind allgegenwärtig in unserem Universum. Diese sogenannten offenschaligen Moleküle besitzen ungepaarte Elektronen, von denen in der Regel eine besonders hohe Reaktivität ausgeht. Viele natürlich vorkommende Radikale sind daher nur in Abwesenheit von Reaktionspartnern in den kalten Weiten des Weltraums oder bei einer besonders schnellen Bildungsreaktion, wie sie zum Beispiel bei Verbrennungsprozessen oder dem Photonenbeschuss in der Erdatmosphäre auftritt, für längere Zeit beobachtbar. In der kondensierten Phase führt die Reaktivität radikalischer Moleküle zu einer oftmals sehr kurzen Grundzustandslebensdauer.<sup>34</sup> So werden zum Beispiel Hydroxylradikale mit einer in-vivo Halbwertszeit von Nanosekunden<sup>2</sup> für den Alterungsprozess im menschlichen Körper verantwortlich gemacht.<sup>3-5,9</sup> Gleichwohl haben sich aufgrund der Reaktionsfreudigkeit diverse offenschalige Spezies in vielen großtechnischen Synthesen wie die Hock'sche Phenolsynthese<sup>35,36</sup> oder zur Initiierung radikalischer Kettenpolymerisation<sup>37,38</sup> etabliert.

Alle chemischen Reaktionen und die allermeisten biologischen Prozesse basieren auf der Kinetik intra- oder intermolekularer Energieumverteilung.<sup>39,40</sup> Insbesondere im flüssigen Medium entscheidet dabei die Wechselwirkung mit den Molekülen in der näheren Umgebung eines betrachteten Reaktionszentrums, ob und in welche Richtung eine chemische Reaktion verläuft.<sup>39-43</sup> Zur vollständigen Beschreibung eines Reaktionsherganges ist daher die genaue Kenntnis über die Mechanismen der dynamischen Solvent-Solvens Wechselwirkungen nötig. Mit der zeitaufgelösten Laserspektroskopie steht uns ein geeignetes Werkzeug zur Verfügung, mit dem ein Probemolekül durch Zufuhr einer definierten Energieportion gezielt aus seinem dynamischen Gleichgewicht ausgelenkt und die sich anschließende Umverteilung der zugeführten Überschussenergie verfolgt werden kann.<sup>39</sup> Dabei unterteilt man die stattfindenden Vorgänge in photochemische und photophysikalische Prozesse.<sup>44</sup> Während photophysikalische Vorgänge zu einem Abbau der Überschussenergie ohne chemische Veränderung der beteiligten Spezies führen, kommt es durch photochemische Prozesse zu einer chemischen Umwandlung (Strukturveränderung) des betrachteten Moleküls, also einer photoinduzierten chemischen Reaktion.

Trotz des vielfältigen Auftretens offenschaliger organischer Moleküle in der Natur und ihres breiten Anwendungsspektrums in der chemischen Industrie ist über ihre Photo-physik und Photochemie nur wenig bekannt.<sup>34</sup> Die hohe Reaktivität und die damit verbundene kurze Grundzustandslebensdauer erfordern häufig ausgefeilte experimentelle Techniken, in denen die kurzlebigen Spezies vor der eigentlichen Untersuchung der Photodynamik, zunächst aus labilen Precursorverbindungen generiert werden müssen.<sup>34,45</sup> Auf diese Weise können zum Beispiel organische Radikale wie Ethyl-, *t*-Butyl-, Propargyl-, Benzyl-, Allyl- oder Methylallyl-Radikale durch Pyrolyse oder Blitzlichtphotolyse in der Gasphase oder im Molekularstrahl erzeugt und anschließend in Pump-Probe Experimenten wie zum Beispiel der Multiphotonenionisation mit massenspektrometrischer Detektion studiert werden.<sup>45–50</sup> Bei diesen eher kleinen radikalischen Kohlenwasserstoffen zeigen sich in den meisten Fällen Lebensdauern des angeregten Zustandes in der Größenordnung von 1-100 ps.<sup>45,47–52</sup> Das schnelle Abklingen wird oft durch die Existenz von konischen Durchschneidungen entlang des beschrifteten Relaxationspfades erklärt, durch die das Molekül strahlungslos in den elektronischen Grundzustand zurückkehren kann.<sup>45,47,49,52</sup> Hierbei wird die elektronische Anregungsenergie in angekoppelte Vibrationsfreiheitsgrade umverteilt. Daher schließt sich in vielen Fällen an die ultraschnelle interne Konversion die Abspaltung eines Wasserstoffatoms aus hochliegenden Vibrationsniveaus des elektronischen Grundzustandes an.<sup>45,47–50</sup> Während die bisher vorgestellten Erkenntnisse sich allesamt mit ungeladenen Radikalen in der Gasphase beschäftigen, fehlen Studien zur Dynamik elektronisch angeregter neutraler Radikale im gelösten Zustand bisher vollständig.

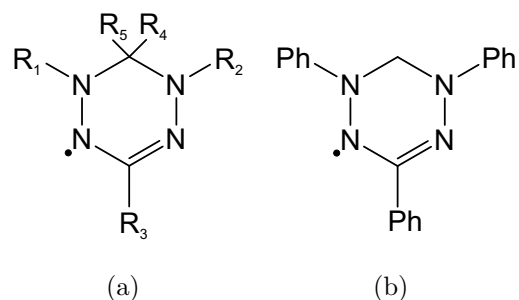
Geladene Radikale in der flüssigen Phase sind hingegen deutlich besser untersucht. Wie auch bei den Studien organischer Radikale in der Gasphase, können Radikationen in Lösung durch chemische, elektrochemische oder photophysikalische Methoden *in situ* erzeugt werden. Zur Erfassung der Dynamik des angeregten Zustandes und der stattfindenden Relaxationsmechanismen werden konventionelle Pump-Probe oder zeitaufgelöste laserinduzierte Gitter (transient grating techniques) eingesetzt.<sup>53–57</sup> Ebenfalls bekannt sind Studien, in denen ungeladene Precursorverbindungen in Anwesenheit eines Elektronenakzeptors durch optische Anregung photooxidiert und das entstandene Radikationenpaar in Lösung mit zeitaufgelöster Absorptionsspektroskopie untersucht wird.<sup>39,58–61</sup> Nach der elektronischen Anregung dieser Radikationenpaare verläuft die Wiederbevölkerung des Grundzustandes generell besonders effizient. So können für den angeregten Zustand Lebensdauern im Bereich von einigen zehn Pikosekunden bis hin zu einigen zehn Femtosekunden beobachtet werden. In einem Fall wurden Anzeichen für ein Ablösen des ungepaarten Elektrons vom Molekülgerüst gefunden.<sup>58</sup> Wie auch

bei den neutralen Radikalen in der Gasphase wird das ultraschnelle Abklingen des angeregten Zustandes bei Radikationen durch konische Durchschneidungen erklärt, durch die eine besonders schnelle strahlungslose Rückkehr der radikalischen Spezies in ihren elektronischen Grundzustand möglich ist.<sup>39,58–64</sup>

In dieser Arbeit soll das bisherige Bild von der Photodynamik offenschaliger organischer Moleküle um ein neutrales Radikal in der flüssigen Phase ergänzt werden. Mit 1,3,5-Triphenylverdazyl, einem Vertreter der kleinen Gruppe der stabilen Radikale<sup>65,66</sup> wurde eine perfekte Probensubstanz für das derartige Vorhaben gefunden. Stabile Radikale zeichnen sich durch eine besonders gute thermodynamische oder kinetische Stabilisierung des ungepaarten Elektrons aus, sodass diese gegenüber Feuchtigkeit, Luft oder Solvensmolekülen so unempfindlich sind, dass sie isolierbar und über längere Zeiträume lagerfähig sind. Diese Eigenschaft erleichtert die Probenpräparation erheblich, da Probenlösungen wie bei geschlossenschaligen organischen Substanzen vor der Messung präpariert werden können und nicht erst *in situ* erzeugt werden müssen.

Bei der Gruppe der Verdazyle handelt es sich um paramagnetische Feststoffe, die erstmals durch Kuhn und Trischmann in den 1960er Jahren beschrieben wurden.<sup>67,68</sup> Der Name geht auf die charakteristische grüne Färbung der Kristalle und Lösungen zurück und leitet sich vom lateinischen Wort *viridis* (grün) ab.<sup>69</sup> Verdazyle, deren allgemeine Struktur in Abbildung 1.1 (a) gezeigt ist, stellen die einzige Klasse von organischen Radikalen dar, die ohne die kinetische Stabilisierung raumgreifender Substituenten<sup>70</sup> stabil gegenüber Wasser, Luft und den meisten Lösungsmitteln und somit nahezu unbegrenzt lagerfähig ist.<sup>71,72</sup>

Die außergewöhnliche Stabilität liegt in der ausgedehnten Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über das gesamte  $\pi$ -System des 1,2,4,5-Tetrazingerüsts begründet. Im Falle des in Abbildung 1.1 (b) gezeigten 1,3,5-Triphenylverdazyls tragen die aromatischen Phenylsubstituenten zusätzlich zur mesomeren Stabilisierung bei.<sup>70</sup> Aufgrund ihrer geringen Tendenz zur Dimerisierung<sup>70</sup> werden Verdazyle als vielversprechende Bausteine zur Synthese molekularer Magnete diskutiert<sup>70,73–75</sup>, sodass in den letzten Jahrzehnten große Fortschritte in der Synthese dieser Stickstoff-basierten Radikale erzielt wurden.<sup>76,77</sup> Die spektroskopischen



**Abb. 1.1:** (a) Allgemeine Lewis-Struktur der Kuhn-Verdazyle<sup>65</sup> mit aromatischen Substituenten  $R_1 - R_3$  und (b) Struktur des 1,3,5-Triphenylverdazyls.

Eigenschaften der kräftig gefärbten Verdazyllösungen, sind trotz der markanten Absorption im sichtbaren Spektralbereich nur wenig charakterisiert.<sup>71,78–80</sup> In der vorliegenden Arbeit wird gerade dieser besonders markante Spektralbereich des gelösten 1,3,5-Triphenylverdazyls genutzt um Einblicke in die photodynamischen Prozesse nach elektronischer Anregung zu gewinnen. Hierfür wurden die Methoden der zeit- und frequenz aufgelösten Absorptionsspektroskopie im sichtbaren Spektralbereich eingesetzt. Die erlangten Informationen sollen zum tieferen Verständnis photophysikalischer und photochemischer Prozesse und der dynamischen Solvens-Solvent Wechselwirkungen von offenschaligen Molekülen beitragen.

Zunächst wird in Kapitel 2 ein kurzer Überblick über alle relevanten Grundlagen der vorliegenden Arbeit gegeben. Neben den Prinzipien der Pump-Probe Technik zur Aufnahme zeitaufgelöster Absorptionsspektren werden mögliche photophysikalische und photochemische Prozesse nach elektronischer Anregung vorgestellt. In diesem Kontext soll auch auf die Temperaturabhängigkeit von Absorptionsspektren eingegangen werden, die hinsichtlich der oftmals hohen vibronischen Anregung radikalischer Moleküle nach strahlungsloser Rückkehr in den elektronischen Grundzustand von Belang sein könnte. Kapitel 3 befasst sich mit den angewandten experimentellen Techniken der zeit- und frequenz aufgelösten Pump-Probe Spektroskopie. Hierbei wird insbesondere auf die Konstruktion und umfassende Charakterisierung der Experimente sowie die Probepräparation eingegangen. Die experimentellen Ergebnisse zur Photodynamik des gelösten Triphenylverdazyls werden in den Kapitel 4 und 5 vorgestellt und diskutiert. Dabei wird zunächst auf die Dynamik nach Anregung mit ultrakurzen Laserpulsen der Wellenlänge 800 nm und anschließend auf die mit der zweiten Harmonischen bei 400 nm eingegangen. In diesem Abschnitt soll auch der Einfluss des Lösungsmittels auf die beobachtete Relaxationsdynamik thematisiert werden. Das abschließende Kapitel 6 beschäftigt sich mit den Ergebnissen zum korrespondierenden geschlossenschaligen Triphenylverdazylium Kation.

## 2 Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die Grundlagen der photoinduzierten Moleküldynamik und der apparativen Methoden zu ihrer Beobachtung im Experiment vorgestellt werden. Zunächst wird ein kurzer Überblick über möglichen Primärprozesse und Relaxationsmechanismen nach lichtinduzierter Anregung gegeben, bevor in einem zweiten Abschnitt auf die verwendeten Methoden der zeitaufgelösten Absorptionsspektroskopie, dem zentralen Instrument zur Aufklärung von Moleküldynamik, eingegangen wird. Der dritte Abschnitt ist der Polarisationsabhängigkeit der absorptionsspektroskopischen Signale gewidmet, die Einblicke in die elektronische Struktur der untersuchten Moleküle gestattet. Das Kapitel schließt mit Methoden zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit von Absorptionsspektren, die im weiteren Verlauf der Diskussion von Relevanz sind.

### 2.1 Elektronische Anregung und Relaxation

Die elektronische Struktur eines Moleküls und deren zeitliche Entwicklung bei der Wechselwirkung mit einer elektromagnetischen Welle wird durch die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$\hat{H} \Psi(\xi, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\xi, t)}{\partial t} \quad (2.1)$$

mit dem Hamiltonoperator  $\hat{H}$  und der orts- ( $\xi$ ) und zeitabhängigen ( $t$ ) Wellenfunktion  $\Psi(\xi, t)$  beschrieben.<sup>81</sup> Der Hamiltonoperator setzt sich hierbei aus den Operatoren  $\hat{T}$  für die kinetische und  $\hat{V}$  für die potentielle Energie des betrachteten molekularen Systems zusammen:<sup>81</sup>

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + V(\xi) \quad (2.2)$$

Für ein zeitlich konstantes Potential  $V(\xi)$  lässt sich die Wellenfunktion  $\Psi(\xi, t)$  in einen stationären Anteil  $f_n(\xi)$  und einen zeitabhängigen, von den Energieeigenwerten  $E_n$  abhängigen Phasenfaktor separieren:

$$\Psi_n(\xi, t) = f_n(\xi) \exp\left(-\frac{itE_n}{\hbar}\right) \quad (2.3)$$

Trifft nun Licht einer Photonenenergie  $h\nu$  auf das betrachtete molekulare System, kommt es im Bereich der Resonanz

$$h\nu \approx E_i - E_k \quad (2.4)$$

zu einer Besetzungsänderung zwischen den beiden beteiligten Zuständen  $i$  und  $k$  mit den Energieeigenwerten  $E_i$  und  $E_k$ . Die Wahrscheinlichkeit des Übergangs ist hierbei proportional zum Amplitudenquadrat  $E_0^2$  des eingestrahltten elektrischen Feldes und dem quadrierten Übergangsdipolmoment  $\mu_{ik}^2$ . Das Übergangsdipolmoment für einen molekularen Übergang lässt sich entsprechend

$$\mu_{i,k} = \langle \Psi_i | \hat{\mu} | \Psi_k \rangle \quad (2.5)$$

aus den Wellenfunktionen der beteiligten Zustände  $i$  und  $k$  und dem Dipoloperator  $\hat{\mu}$  berechnen.<sup>81</sup> Für die elektronische Anregung einer molekularen Probe durch Bestrahlung mit Licht des sichtbaren oder ultravioletten Spektralbereichs muss neben der erfüllten Resonanzbedingung (2.4) auch das Übergangsdipolmoment von Null verschieden sein. Sogenannte verbotene Übergänge mit einem verschwindend kleinen Übergangsdipolmoment sind folglich absorptionsspektroskopisch nicht beobachtbar und der Zielzustand der betreffenden Resonanz wird als dunkler Zustand bezeichnet.

### 2.1.1 Adiabatische Näherung

Da eine Wellenfunktion  $\Psi(\xi)$  grundsätzlich eine Funktion der Ortskoordinaten  $r$  der Elektronen und  $R$  der Kerne ist, kann die Schrödingergleichung für mehratomige Moleküle im Allgemeinen nicht exakt gelöst werden. Daher wird im Rahmen der Born-Oppenheimer Approximation auf einen Separationsansatz der Kern- und Elektronenbewegung zurückgegriffen, bei dem unter Vernachlässigung der Elektron-Kern-Kopplungsterme die Wellenfunktion  $\Psi(r, R)$  in einen elektronischen Anteil  $\psi(r, R)$  und einen Kernbeitrag  $\psi^k(R)$  zerlegt wird:

$$\Psi(r, R) = \psi^e(r, R) \psi^k(R) \quad (2.6)$$

Diese adiabatische Näherung wird durch den großen Massenunterschied zwischen Elektronen und Atomrümpfen plausibilisiert, bei der die leichten Elektronen einer Bewegung der Kerne quasi-instantan folgen können.<sup>82</sup> Hierdurch ist es möglich für einen gegebenen Satz von Kernkoordinaten den elektronischen Anteil der Wellenfunktion  $\psi_n^e$  und die zugehörigen Energieeigenwerte  $E_n$  zu berechnen, die ihrerseits vom Potentialfeld der quasi-stationären Atomrümpfe abhängen.

Die Vereinfachung durch den Separationsansatz kann auch bei der Berechnung des Übergangsdipolmoments nach Gleichung (2.5) ausgenutzt werden.<sup>83</sup> Der hierfür benötigte Dipoloperator setzt sich aus einem elektronischen Beitrag  $\mu_e$  und einem Kernbeitrag  $\mu_k$  zusammen und ist gegeben durch

$$\hat{\mu} = \mu_e + \mu_k = -e \sum_l r_l + e \sum_m Z_m R_m \quad (2.7)$$

wobei  $e$  die Elementarladung,  $r$  die Elektronenkoordinaten,  $R_m$  die Kernkoordinaten und  $Z_m$  die Kernladungen des Moleküls bezeichnen. Die Indizes  $l$  und  $m$  beziehen sich auf die Laufzahlen der Elektronen und Atomrümpfe des betreffenden Moleküls. Im Rahmen der Franck-Condon Approximation kann das Übergangsdipolmoment

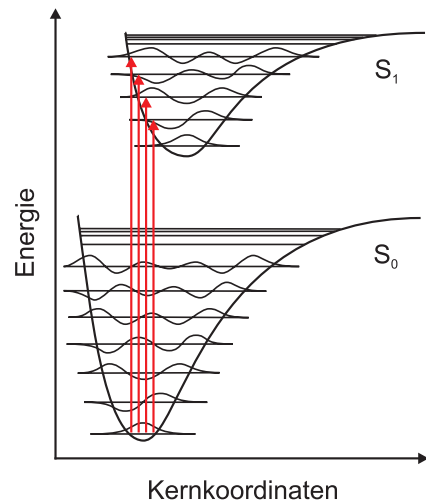
$$\begin{aligned} \mu_{i,k} &= \langle \psi_i^e \psi_i^k | \mu_e + \mu_k | \psi_k^e \psi_k^k \rangle \\ &\approx \langle \psi_i^e \psi_i^k | \mu_e | \psi_k^e \psi_k^k \rangle + \langle \psi_i^e \psi_i^k | \mu_k | \psi_k^e \psi_k^k \rangle \\ &\approx \langle \psi_i^k | \psi_k^k \rangle \langle \psi_i^e | \mu_e | \psi_k^e \rangle + \langle \psi_i^e | \psi_k^e \rangle \langle \psi_i^k | \mu_k | \psi_k^k \rangle \end{aligned} \quad (2.8)$$

in eine Summe mit separierten Kern- und Elektronenbeiträgen zerlegt werden. Aufgrund der Orthogonalität elektronischer Wellenfunktionen zweier unterschiedlicher Zustände ist  $\langle \psi_i^e | \psi_k^e \rangle = 0$ , sodass der letztgenannte Summand verschwindet und gilt:

$$\mu_{i,k} \approx \langle \psi_i^k | \psi_k^k \rangle \langle \psi_i^e | \mu_e | \psi_k^e \rangle \quad (2.9)$$

Der Term  $\langle \psi_i^e | \mu_e | \psi_k^e \rangle$  beinhaltet hierbei ausschließlich elektronische Beiträge zur Gesamtwellenfunktion und erfasst die Wahrscheinlichkeitsamplitude für den Übergang zwischen den betrachteten elektronischen Zuständen  $i$  und  $k$ . Das Betragsquadrat des erstgenannten Terms  $|\langle \psi_i^k | \psi_k^k \rangle|^2$  wird als Franck-Condon Faktor bezeichnet und entspricht dem Überlappungsintegral der Kernwellenfunktionen der beteiligten elektronischen Zustände.<sup>82</sup>

Bei einer elektronischen Anregung im Sinne des Franck-Condon Prinzips kommt es aufgrund der quasi-stationären Kernkoordinaten zu einem sogenannten vertikalen Übergang, bei dem das Molekül zwar den elektronischen Zustand wechselt, allerdings die Geometrie des spektroskopischen Ausgangszustandes beibehält. Hiermit geht einher, dass ein Teil der eingebrachten Photonenenergie zur Anregung sogenannter Franck-



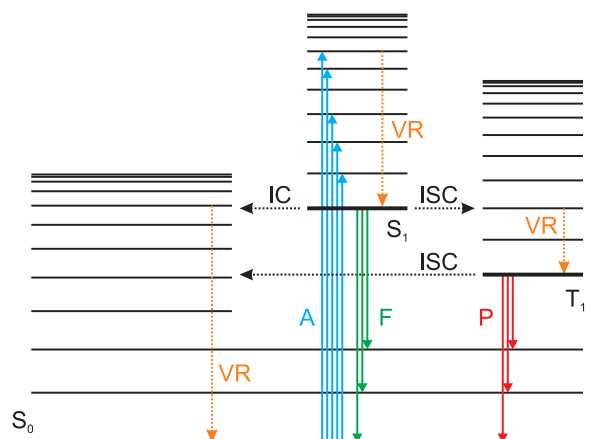
**Abb. 2.1:** Franck-Condon Prinzip eines vertikalen Übergangs.

Condon aktiver Schwingungsmoden genutzt wird, wie es exemplarisch anhand zweier hypothetischer Zustände  $S_0$  und  $S_1$  in Abbildung 2.1 illustriert ist. Die Absorption eines Photons führt also im Allgemeinen zu einem Nichtgleichgewichtszustand bei dem sowohl elektronische als auch vibronische Freiheitsgrade angeregt sind. Für die Relaxation zurück in ein thermodynamisches Gleichgewicht existieren diverse Mechanismen, die sich in zwei Kategorien, die photophysikalischen und die photochemischen Prozesse, einteilen lassen und im Folgenden kurz vorgestellt werden sollen.

## 2.1.2 Photophysikalische Prozesse

Bei photophysikalischen Prozessen handelt es sich um Vorgänge bei denen die Exzessenergie nach elektronischer und/oder vibronischer Anregung ohne Veränderung der chemischen Identität des angeregten Moleküls dissipiert wird. Das in Abbildung 2.2 gezeigte Jablonski-Diagramm fasst sowohl strahlungsbehaftete als auch strahlungslose photophysikalische Prozesse zusammen, die nachfolgend besprochen werden.<sup>84</sup>

**Abb. 2.2:** Jablonski-Diagramm zur Veranschaulichung photophysikalischer Relaxationsprozesse nach elektronischer Anregung. Exemplarisch gezeigt sind der Singulettgrundzustand  $S_0$ , der erste angeregte Singulettzustand  $S_1$  und der erste angeregte Triplettzustand  $T_1$  mit jeweils einer angedeuteten Schwingungsmannigfaltigkeit. A: Absorption, F: Fluoreszenz, P: Phosphoreszenz, VR: Vibrationsrelaxation, IC: Innere Konversion, ISC: Intersystem Crossing.



**Schwingungsrelaxation:** Der wohl wichtigste strahlungslose Prozess ist die Schwingungsrelaxation (VR in Abbildung 2.2), bei der zwischen den beiden Teilprozessen der intramolekularen Schwingungsenergieumverteilung und dem intermolekularen Schwingungsenergieübertrag unterschieden wird. Bei einem elektronischen Anregungsprozess werden durch Kopplung bestimmter Schwingungsfreiheitsgrade an den elektronischen Übergangsdipol, die sogenannten Franck-Condon aktiven Moden angeregt. Die Schwingungsenergie ist folglich in dezidierten Schwingungsfreiheitsgraden lokalisiert, während sich andere Schwingungsmoden des Moleküls in ihrem vibronischen Grundzustand befinden. Bei der intramolekularen Schwingungsenergieumverteilung (IVR - intramolecular vibrational energy redistribution) kommt es durch Kopplung mit anderen Schwingungsmoden des Moleküls zu einem Energietransfer auf zunächst unangeregte Schwingungsfreiheitsgrade.<sup>44</sup> Eine wirkliche Dissipation der Schwingungsenergie



an die Umgebung erfolgt durch den zweiten möglichen Teilprozess, dem intermolekularen Schwingungsenergieübertrag (VET - vibrational energy transfer). Hierbei wird die Schwingungsenergie durch Stöße mit Lösungsmittelmolekülen in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben, wobei die übertragene Energie in Rotations- und Vibrationsfreiheitsgraden des Lösungsmittels aufgenommen wird.<sup>44</sup> Mit Geschwindigkeitskonstanten zwischen  $10^{11} s^{-1}$  und  $10^{13} s^{-1}$  läuft der Prozess der intramolekularen Schwingungsenergieumverteilung in der Regel um Größenordnungen schneller ab als der Dissipationsprozess durch den intermolekularen Schwingungsenergieübertrag, der Raten zwischen  $10^9 s^{-1}$  und  $10^{11} s^{-1}$  zeigt.<sup>44</sup>

**Innere Konversion und Intersystem Crossing:** Die Born-Oppenheimer Approximation entkoppelter Elektronen- und Kernbewegungen ist in weiten Teilen der Quantenchemie in guter Näherung anwendbar. Im Falle zweier sich energetisch sehr nahe kommenden elektronischen Zuständen versagt jedoch die adiabatische Näherung und es kommt zu einer starken Kopplung elektronischer und vibronischer Freiheitsgrade. Hierdurch wird ein strahlungsloser nicht-adiabatischer Übertrag von elektronischer Anregungsenergie in Schwingungsfreiheitsgrade des tieferliegenden elektronischen Zustandes möglich, wie es für die Prozesse der inneren Konversion (IC in Abbildung 2.2) und des Intersystem Crossing (ISC in Abbildung 2.2) in Abbildung 2.2 illustriert ist. Eine innere Konversion findet zwischen Zuständen gleicher Multiplizität statt und zeigt typischerweise Geschwindigkeitskonstanten zwischen  $10^8 s^{-1}$  und  $10^{12} s^{-1}$ , wobei die Rate von der Energielücke zwischen den beteiligten elektronischen Zuständen abhängt (Energilückengesetz, energy gap law).<sup>44</sup> Besonders schnelle innere Konversionen, auf Zeitskalen weniger hundert Femtosekunden werden an sogenannten konischen Durchschneidungen beobachtet, an denen es zur vollständigen Entartung zweier adiabatischer Potentialhyperflächen kommt.<sup>85</sup>

Das Intersystem Crossing findet zwischen zwei elektronischen Zuständen unterschiedlicher Spinmultiplizität statt, wie es exemplarisch zwischen dem ersten angeregten Singulettzustand  $S_1$  und dem Triplettzustand  $T_1$  in Abbildung 2.2 dargestellt ist. Ein solcher Zustandswechsel mit Spinumkehr ist formal verboten und wird nur durch die Kopplung des Elektronenspins an den Bahndrehimpuls unter Erhalt des Gesamtdrehimpulses überhaupt erst möglich. Daher zeigen die meisten organischen Moleküle, die in der Regel eine schwache Spin-Bahn Wechselwirkung besitzen, üblicherweise Geschwindigkeitskonstanten die mit Werten zwischen  $10^6 s^{-1}$  und  $10^8 s^{-1}$  deutlich kleiner sind als die einer inneren Konversion.<sup>44</sup> Bei Molekülen mit schweren Atomen können hingegen aufgrund der oftmals wesentlich besseren Spin-Bahn Kopplung Geschwindigkeitskonstanten von bis zu  $10^{11} s^{-1}$  beobachtet werden.<sup>44</sup>

**Fluoreszenz und Phosphoreszenz:** Nachdem nun die nichtstrahlenden photophysikalischen Prozesse vorgestellt sind, soll zu den strahlungsbehafteten Relaxationsmechanismen der Lumineszenz übergegangen werden, bei denen die Überschussenergie durch Emission eines Photons abgegeben wird. Hierbei unterscheidet man zwischen der Fluoreszenz (F in Abbildung 2.2), bei der die Multiplizität des molekularen Zustandes erhalten bleibt und der Phosphoreszenz (P in Abbildung 2.2), bei der sich die Multiplizität des Zustandes bei der Photonenemission ändert. Wie auch beim Intersystem Crossing ist die Spinumkehr während der Phosphoreszenz formal spinverboten, was sich besonders deutlich in der Lebensdauer des emittierenden Zustandes äußert. Während die Fluoreszenz Geschwindigkeitskonstanten zwischen  $10^6 s^{-1}$  bis  $10^9 s^{-1}$  zeigt, können bei phosphoreszierenden Materialien Geschwindigkeitskonstanten zwischen  $1 s^{-1}$  bis  $10^4 s^{-1}$  beobachtet werden.<sup>86</sup> Einem elektronisch angeregten Molekül bleibt folglich sowohl bei der Fluoreszenz als auch der Phosphoreszenz genug Zeit, vibronische Anregungsenergie durch die zuvor beschriebenen Prozesse der Vibrationsrelaxation abzubauen. Dementsprechend ist die Wellenlänge des emittierten Lichts im Vergleich zum Anregungslicht üblicherweise rotverschoben und zeigt den sogenannten Stokes-Shift.<sup>84</sup>

### 2.1.3 Photochemische Prozesse

Die Energie eines absorbierten Photons kann im Rahmen einer photochemischen Reaktion auch zum Überwinden von Aktivierungsbarrieren genutzt werden und zu einer strukturellen Veränderung des bestrahlten Moleküls führen. Die möglichen Reaktionsmechanismen sind hierbei so vielfältig wie die Dimensionen der zugrundeliegenden Energiehyperfläche und reichen von photoinduzierten Konformationsänderungen über Protonen- oder Elektronentransferreaktion bis hin zu homolytischen Bindungsbrüchen.<sup>87</sup> Die prominentesten Beispiele photochemischer Reaktionen sind die Photosynthese<sup>88</sup>, die Bildung von Vitamin D im menschlichen Körper<sup>89-91</sup> und die lichtinduzierten Konformationsänderungen des Rhodopsins beim menschlichen Sehvorgang.<sup>92</sup>

## 2.2 Zeitaufgelöste Absorptionsspektroskopie

Die Absorptionsspektroskopie ist ein Verfahren zur Bestimmung von Absorptionsspektren von flüssigen, gasförmigen oder festen Substanzen. Üblicherweise wird hierbei eine Probe einer Konzentration  $c$  und einer Schichtdicke  $d$  mit Licht einer Intensität  $I_0(\lambda)$  bestrahlt und die Intensität  $I(\lambda)$  des transmittierten Lichts gemessen. Entsprechend des Lambert-Beer'schen Gesetzes ergibt sich die optische Dichte  $OD$  der Probe nach

$$OD = \log \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = \epsilon(\lambda) c d \quad (2.10)$$

als Produkt der Konzentration, Schichtdicke und dem charakteristischen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon(\lambda)$  der Probensubstanz.<sup>81</sup> Soll eine sich zeitlich verändernde Absorption, zum Beispiel während einer chemischen Reaktion verfolgt werden, ist die konventionelle lineare Absorptionsspektroskopie durch die elektronischen Ansprechzeiten der konventionellen Detektoren auf die Nanosekundenzeitskala beschränkt. Für die Untersuchung ultraschneller Prozesse im Subpikosekundenbereich muss daher auf die Pump-Probe Technik zurückgegriffen werden, die sich als unverzichtbares Werkzeug photochemischer und photophysikalischer Studien etabliert hat.<sup>93–110</sup> Bei der Pump-Probe Spektroskopie wird ein Teil der Moleküle im untersuchten Probenvolumen durch einen kurzen Anregungspuls (Pump-Puls) aus dem thermodynamischen Gleichgewicht ausgelenkt und in einen angeregten Zustand gebracht. Dieser Nichtgleichgewichtszustand unterliegt den in Abschnitt 2.1 vorgestellten Relaxationsprozessen, in denen die durch den Anregungspuls eingebrachte Exzessenergie entweder in die Umgebung dissipiert oder zur chemischen Umwandlung genutzt wird. Die Dynamik dieser intra- und intermolekularen Energieumverteilung äußert sich im Absorptionsverhalten der Probe und kann durch einen zweiten deutlich schwächeren Abfragepuls (Probe-Puls) absorptionsspektroskopisch verfolgt werden. Apparativ wird hierfür die Verzögerung zwischen Anregungs- und Abfrageereignis  $\Delta t$  variiert und die zeitliche Entwicklung der Absorption aus einer Folge von Momentaufnahmen zusammengesetzt. Dieses sogenannte transiente Signal wird üblicherweise als differentielle optische Dichte  $\Delta OD(\Delta t, \lambda)$  dargestellt, die pumpinduzierte Änderungen des Absorptionsverhaltens wiedergibt.

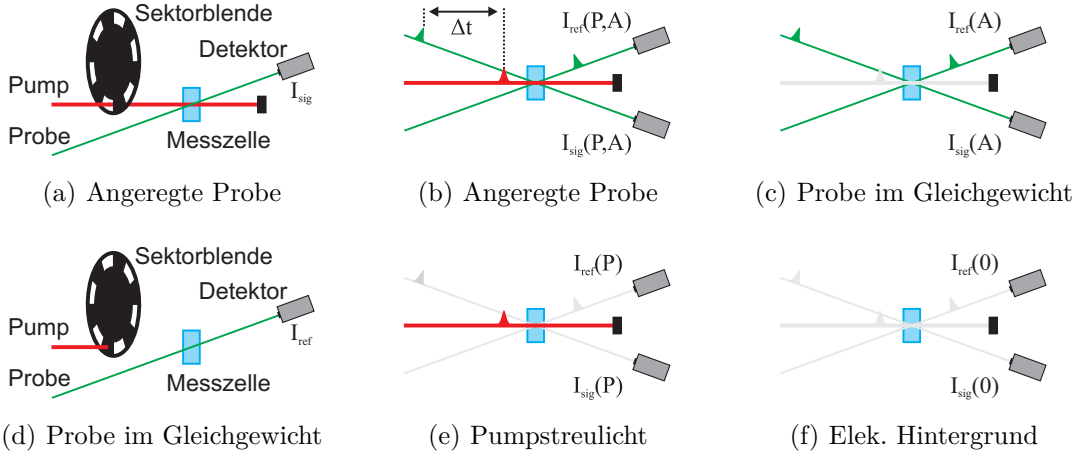
### 2.2.1 Differentielle optische Dichte

Die differentielle optische Dichte  $\Delta OD(\Delta t, \lambda)$  berechnet sich aus der Differenz der optischen Dichte  $\Delta OD_{sig}$  der angeregten und  $\Delta OD_{ref}$  der nicht angeregten Probe:

$$\Delta OD(\Delta t, \lambda) = OD_{sig}(\Delta t, \lambda) - OD_{ref}(\Delta t, \lambda) = \log \frac{I_0}{I_{sig}} - \log \frac{I_0}{I_{ref}} = \log \frac{I_{ref}}{I_{sig}} \quad (2.11)$$

Hierfür sind bei konstanter Intensität  $I_0$  der Nachweislichtquelle nur die beiden Intensitäten des transmittierten Lichts  $I_{sig}$  und  $I_{ref}$  der angeregten und nicht angeregten Probe nötig. Apparativ können die beiden benötigten Belichtungszustände der Probe auf zwei unterschiedlichen Wegen realisiert werden. Für die erste Alternative wird nur ein einziger Probestrahlangang benötigt und das Pumplicht mit Hilfe einer rotierten Sektorscheibe ein- und ausgeblendet. Für jede Verzögerungszeit  $\Delta t$  werden die beiden Intensitäten  $I_{sig}$  und  $I_{ref}$  nacheinander mit derselben Diode aufgenommen, wie es in Abbildung 2.3 (a) und (d) illustriert ist. Da bei dieser Methode verschiedene Pulse oder Pulszüge zur Messung der beiden Belichtungszustände herangezogen werden, ist

diese Methode besonders anfällig gegenüber Intensitätsschwankungen der Lichtquelle. Bei der zweiten Alternative wird dieses Problem dadurch umgangen, dass die Signale  $I_{sig}$  und  $I_{ref}$  aus denselben, in zwei Strahlengänge aufgeteilten Pulsen oder Pulszügen generiert werden. Wie in Abbildung 2.3 (b) gezeigt, tritt der sogenannte Referenzpuls vor und der Signalpuls nach dem Pumpimpuls durch die Probe und die transmittierten Intensitäten  $I_{sig}$  und  $I_{ref}$  werden mit zwei baugleichen Detektoren aufgenommen.



**Abb. 2.3:** Belichtungszustände des Pump-Probe Experiments. (a),(d) Pump-Probe Experiment mit einem Probestrahl. (b) Pump-Probe Experiment mit Signal- und Referenzstrahlengang. (c),(e),(f) weitere Belichtungszustände bei Ein- und Ausblenden des Signal- und Referenzstrahlengangs. Die Symbole P, A und 0 in Klammern geben hierbei die Belichtung der Probe an: P - Pumplicht an, A - Probelicht an, 0 - keine Belichtung.

Störende Effekte wie elektronisches Rauschen der Detektion oder gestreutes Anregungslicht lassen sich hingegen mit keiner der beiden Methoden erfassen. Hinsichtlich des Signal/Rausch Verhältnisses ist es daher in manchen Fällen hilfreich, die Zweistrahlgeometrie mit einer rotierenden Sektorblende zu kombinieren. Bei Ein- und Ausblenden aller beteiligter Strahlen (Pump-, Referenz- und Signalstrahl) können so alle in Abbildung 2.3 (b),(c),(e) und (f) gezeigten Belichtungszustände realisiert werden, mit denen ein vollständig referenziertes Signal berechnet werden kann:<sup>111</sup>

$$\Delta OD(\Delta t, \lambda) = \log \left( \frac{I_{ref}(P, A) - I_{ref}(P)}{I_{sig}(P, A) - I_{sig}(P)} \right) - \log \left( \frac{I_{ref}(A) - I_{ref}(0)}{I_{sig}(A) - I_{sig}(0)} \right) \quad (2.12)$$

Hierbei repräsentieren die Symbole in Klammern den Belichtungszustand der Probe, wobei P für eine Belichtung mit Pumplicht, A für das Abfragelicht und 0 für keine Belichtung steht.

### 2.2.2 Signalbeiträge

Die gemessene optische Differenzdichte eines Pump-Probe Experiments setzt sich im Allgemeinen aus verschiedenen Signalbeiträgen zusammen.<sup>112</sup>

**Grundzustandsausbleichen:** Da ein Teil der Moleküle im Probevolumen durch den Anregungspuls in einen angeregten Zustand versetzt wird, sinkt die Zahl der Moleküle im Grundzustand und damit auch die Netto-Grundzustandsabsorption der Probe. Bei Referenzierung gegen ein nicht angeregtes Probevolumen kommt es folglich zu einem negativen Signalbeitrag im Spektralbereich der Grundzustandsabsorption, dem sogenannten Grundzustandsausbleichen.

**Stimulierte Emission:** In einem Zweiniveausystem ist der Einsteinkoeffizient  $B_{1,2}$  der Grundzustandsabsorption identisch mit dem des umgekehrten Prozesses der stimulierten Emission ( $B_{2,1}$ ). Für ein Probemolekül im angeregten Zustand kommt es daher durch die Wechselwirkung mit dem Probelicht zur induzierten Emission in den Grundzustand und somit zu einer Nettoverstärkung des Probelichts auf dem Detektor. In der aufgezeichneten differentiellen optischen Dichte macht sich der Prozess der stimulierten Emission folglich als negativer Signalbeitrag bemerkbar, der oftmals mit den Beiträgen der Grundzustandsabsorption überlagert ist. In vielen Fällen führt jedoch die fortschreitende Vibrationsrelaxation im angeregten Zustand zu einer Stokes'schen Rotverschiebung des Emissionsspektrums.

**Absorptionen angeregter Zustände:** Moleküle in einem angeregten Zustand (elektronisch oder vibronisch) besitzen ebenfalls optisch erlaubte Übergänge in höhere elektronische Niveaus, die ihrerseits zu weiteren charakteristischen Absorptionsbanden führen. Wird die angeregte Probe mit Licht im betreffenden Spektralbereich abgefragt, kommt es zur Absorption von Probephotonen, was sich im Pump-Probe Experiment als positive differentielle optische Dichte äußert. Nach elektronischer Anregung kann hierbei prinzipiell zwischen Absorptionen elektronisch angeregter Zustände (ESA - excited state absorptions) und Absorptionen eines vibronisch heißen elektronischen Grundzustandes (hot ground state absorptions) unterschieden werden. Im letztgenannten Fall kommt es im Vergleich mit der nichtangeregten Probe aufgrund der hohen Schwingungsanregung des Probemoleküls zu einer Verbreiterung und gleichzeitigen Rotverschiebung der Grundzustandsabsorption und somit zu einem charakteristischen Signal für die differentielle optische Dichte.

**Produkt-Absorptionen:** Im Rahmen der optischen Anregung kann es zu einer photochemischen Reaktion kommen, bei der aus dem angeregten Edukt eine neue chemische Verbindung gebildet wird. Diese Spezies können entweder transienter oder langlebiger Natur sein, sodass es in der Pump-Probe Antwort zu weiteren Absorptionsbeiträgen kommt, die die bisher genannten Signalbeiträge der Eduktverbindung überlagern und entsprechend ihrer Lebensdauer abklingen oder ein permanentes Absorptionssignal hinterlassen.

**Kohärentes Artefakt:** Hinter dem Begriff des *kohärenten Artefakts* verbergen sich diverse, sich oftmals gegenseitig überlagernde Signalbeiträge, die in der Literatur meist nicht klar voneinander abgegrenzt sind.<sup>113</sup> Sie alle haben gemein, dass sie in keinem direkten Zusammenhang mit der Populationsdynamik der elektronischen Zustände des Probemoleküls oder möglicher photochemischer Produkte stehen, wie die zuvor genannten resonanten Beiträge der untersuchten Probe. Vielmehr ist das kohärente Artefakt ein Resultat der Kohärenz des Pump- und Probepulses bei sehr kleinen Verzögerungszeiten.<sup>112,114</sup> Den wohl größten Einfluss auf das gemessene Differenzsignal in diesem Bereich, insbesondere beim Arbeiten mit gelösten Substanzen in Küvetten, hat die sogenannte Kreuzphasenmodulation. Dabei kommt es durch nichtlineare Wechselwirkung des intensiven Anregungspulses mit dem Lösungsmittel und/oder der Zellenfenster zu einer lokalen Änderung des Brechungsindex, was bei der Abfrage mit einem Probepuls zu einer starken Signalmodulation im Bereich des Zeitnullpunkts führt.<sup>113,115,116</sup>

### 2.2.3 Spektrale und zeitliche Auflösung

Die minimale Pulsdauer  $\Delta t$  eines Laserpulses hängt von seiner Bandbreite  $\nu$  ab und ist bei gaußförmigen Pulsprofilen durch das Zeit-Bandbreite Produkt  $\Delta t \Delta \nu = 0.44$  bestimmt. Ein ultrakurzer Laserpuls mit einer Zentralfrequenz von  $12500 \text{ cm}^{-1}$  (800 nm) und einer Pulsdauer von 35 fs besitzt demnach im Fourierlimit eine spektrale Halbwertsbreite von etwa 30 nm. Folglich geht mit einer hohen Zeitauflösung eines Pump-Probe Experiments eine geringe spektrale Selektivität einher. Bei der Präparation eines definierten angeregten Zustandes mit einem spektral breiten Anregungspuls müssen daher die Absorptionsbanden konkurrierender Übergänge einen ausreichend großen Abstand zueinander aufweisen. Bei der Abfrage des angeregten Systems mit einem Probepuls einer spektralen Breite von mehreren Nanometern, stellt das erhaltene Signal stets eine über das Spektrum des Abfragepulses integrierte Antwort dar. Eine Alternative hierzu ist die Detektion mit Hilfe eines dispergierenden Elements, z.B. einem optischem Gitter, dass das Probelicht nach passieren des Probevolumens in seine spektralen Bestandteile zerlegt, die anschließend mit einem Zeilendetektor wellenlän-

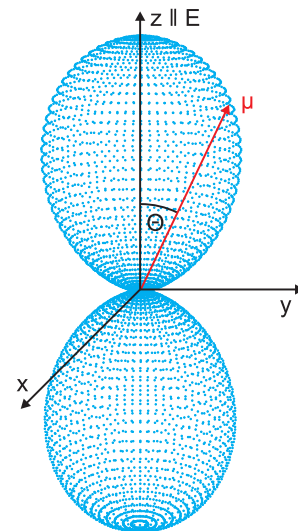
genselektiv detektiert werden können.<sup>117–120</sup> Hierdurch kann ein gesamtes transientes Spektrum aufgezeichnet werden, dessen Abfragebereich durch die spektrale Breite des Probepulses gegeben ist. Im sichtbaren Spektralbereich werden daher üblicherweise Superkontinuumpulse (Weißlicht) zur Abfrage eingesetzt, mit denen problemlos der gesamte sichtbare Spektralbereich durch einen einzigen Abfragepuls zugänglich ist.

## 2.3 Anisotropie

Bei Pump-Probe Experimenten mit polarisiertem Licht hängt die Absorptionswahrscheinlichkeit eines Photons von der relativen Orientierung des Übergangsdipolmoments zum elektrischen Feldvektor der auftreffenden elektromagnetischen Welle ab. Aufgrund dieser Winkelabhängigkeit findet bei der Bestrahlung mit linear polarisiertem Pumplicht eine sogenannte Photoselektion statt, die zu einer anisotropen Verteilung angeregter Moleküle führt, welche ihrerseits Auswirkungen auf das durch den Probepuls erfasste Signal hat.<sup>121</sup> Die Messungen der Polarisationsabhängigkeit des Pump-Probe Signals lässt Rückschlüsse auf die elektronische Struktur des untersuchten Moleküls zu.

### 2.3.1 Photoselektion

In einer Probelösung sind die Übergangsdipolmomente der gelösten Moleküle statistisch verteilt. Wird dieses Ensemble mit linear polarisiertem Licht bestrahlt, besitzen Moleküle deren Übergangsdipol parallel zum elektrischen Feldvektor orientiert sind, die höchste Wahrscheinlichkeit ein Photon zu absorbieren. Bei Molekülen die nicht exakt parallel zum elektrischen Feldvektor ausgerichtet sind, nimmt die Absorptionswahrscheinlichkeit mit steigendem Winkel  $\Theta$  zwischen dem elektrischen Feldvektor  $E$  und dem Übergangsdipolmoment  $\mu$  ab, bis sie im Fall senkrechter Orientierung vollständig verschwindet. Die Absorptionswahrscheinlichkeit ist hierbei proportional zu  $\cos^2\Theta$ , sodass sich durch Einphotonenabsorption die in Abbildung 2.4 dargestellte rotationssymmetrische Verteilung angeregter Moleküle ergibt. Ein



**Abb. 2.4:** Orientierungen der Übergangsdipolmomente der durch Einphotonenabsorption angeregten Moleküle (Photoselektion).

Anregungsprozess mit linear polarisiertem Pumplicht führt folglich dazu, dass das Übergangsdipolmoment der meisten angeregten Moleküle entlang des elektrischen Feld-

vektors ( $z$ -Achse in Abbildung 2.4) ausgerichtet ist. Moleküle deren Übergangsdipolmoment in der  $x$ - $y$ -Ebene orientiert ist, werden wiederum nicht angeregt und tragen zumindest anfänglich nicht zum Differenzsignal einer Pump-Probe Messung bei. Mit fortschreitender Zeit nach dem Anregungsprozess kommt es durch Rotationsdiffusion oder anderen Umverteilungsprozessen wie dem intermolekularen Energietransfer zu einer Äquilibration der angeregten Moleküle.

### 2.3.2 Anisotropie in Pump-Probe Messungen

Bei der Abfrage eines photoselektierten Ensembles mit einem linear polarisierten Probenpuls hängt das beobachtete Pump-Probe Signal von der Polarisationssebene des eingestrahlt Lichts ab. Wie auch beim Anregungsprozess hängt die Absorptionswahrscheinlichkeit des linear polarisierten Probenphotons hierbei von der relativen Orientierung seines elektrischen Feldes zum Übergangsdipolmoment der betreffenden Absorption ab. Da bei der Pump-Probe Spektroskopie pumpinduzierte Absorptionsänderungen erfasst werden und die hierfür verantwortlichen angeregten Moleküle entsprechend der Photoselektion im Probevolumen ausgerichtet sind, ist vor allem die relative Orientierung der Polarisationssebenen von Pump- und Probelicht von entscheidender Bedeutung für die aufgezeichnete Antwort. So können für die zwei Grenzfälle paralleler und senkrechter relativer Polarisation der Anregungs- und Abfragepulse die pumpinduzierten optischen Differenzdichten  $\Delta OD_{\parallel}(t)$  und  $\Delta OD_{\perp}(t)$  gemessen werden, mit deren Hilfe die Anisotropie  $r(t)$  entsprechend

$$r(t) = \frac{\Delta OD_{aniso}(t)}{\Delta OD_{iso}(t)} = \frac{\Delta OD_{\parallel}(t) - \Delta OD_{\perp}(t)}{\Delta OD_{\parallel}(t) + 2 \Delta OD_{\perp}(t)} \quad (2.13)$$

experimentell zugänglich ist.<sup>122</sup> Die Anisotropie  $r(t)$  stellt hierbei das Verhältnis des anisotropen Signals  $\Delta OD_{aniso}(t)$  zum isotropen  $\Delta OD_{iso}(t)$  dar, welches sich bei Verwendung von unpolarisiertem Licht oder bei Abfrage unter dem magischen Winkel ( $54.7^\circ$ ) ergeben würde.<sup>122</sup> Da bei der Anregung und Abfrage im Allgemeinen unterschiedliche Übergänge eines Moleküls gepumpt respektive abgefragt werden, die prinzipiell unterschiedlich orientierte Übergangsdipolmomente besitzen, sind in der anfänglichen Anisotropie  $r(0)$  zum Zeitnullpunkt Informationen über das Molekül und die Orientierung der beteiligten Übergangsdipolmomente zueinander enthalten. Durch Mittelung über alle Molekülausrichtungen des Ensembles lässt sich zeigen, dass die Anisotropie  $r(0)$  über

$$r(0) = \frac{1}{5} (3 \cos^2 \Omega - 1) \quad (2.14)$$



mit dem Winkel  $\Omega$  zwischen den beiden Übergangsdipolmomenten der Anregung und Abfrage verknüpft ist.<sup>122</sup> Im Falle parallel orientierter Pump- und Probeübergangsdipolmomente wird  $\Omega = 0^\circ$  und die Anisotropie somit  $r(0) = +2/5$ . Bei senkrechter Orientierung ( $\Omega = 90^\circ$ ) erhält man einen Wert von  $r(0) = -1/5$  und im magischen Winkel  $\Omega = 54.7^\circ$  verschwindet die Anisotropie vollständig. Für eine später folgende Diskussionen soll an dieser Stelle noch das Verhältnis  $R$  zwischen den pumpinduzierten Signalen  $\Delta OD_\perp$  bei senkrechter und  $\Delta OD_\parallel$  bei paralleler Pump-Probe Polarisation vorgestellt werden:

$$R = \frac{\Delta OD_\perp}{\Delta OD_\parallel} = \frac{1 - r}{1 + 2r} \quad (2.15)$$

Für die Grenzfälle paralleler und senkrechter Orientierung der gepumpten und geprobten Übergangsdipolmomente folgen hiermit  $R = 1/3$  und  $R = 2$ . Tabelle 2.1 fasst die in diesem Abschnitt vorgestellten Größen für die diskutierten Spezialfälle zusammen.

**Tab. 2.1:** Anisotropie  $r$  und Polarisationsverhältnis  $R$  bei verschiedenen Winkeln  $\Omega$ .

$\Omega$	$r$	$R$
$0^\circ$	$2/5$	$1/3$
$90^\circ$	$-1/5$	$2$
$54.7^\circ$	$0$	$1$

## 2.4 Temperaturabhängigkeit elektronischer Absorptionsspektren

Bei einer Anregung im Sinne des Franck-Condon Prinzips kommt es zu einem vertikalen Übergang aus besetzten Schwingungsniveaus des elektronischen Ausgangszustandes in Schwingungsniveaus des elektronischen Zielzustandes. Im thermodynamischen Gleichgewicht sind die Schwingungsniveaus des elektronischen Ausgangszustandes mit Energien  $E_i$  entsprechend der Boltzmannverteilung

$$\frac{N_i}{N} = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (2.16)$$

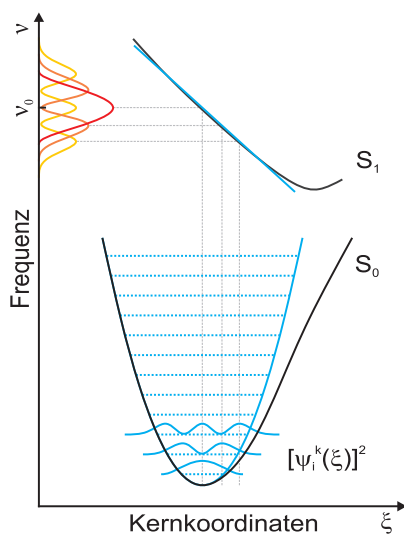
besetzt, wobei  $N_i$  die Zahl der Moleküle im Zustand  $i$ ,  $N$  die Gesamtzahl der Moleküle im Ensemble,  $Z$  die Zustandssumme,  $k_B$  die Boltzmannkonstante und  $T$  die Temperatur repräsentieren.<sup>81</sup> Bei Zimmertemperatur ist im Regelfall nur das unterste Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustandes signifikant besetzt, sodass die spektrale Breite einer Absorptionsbande im Wesentlichen durch die Schwingungsmannigfaltigkeit des oberen elektronischen Zustandes gegeben ist. Wird die Temperatur des Systems erhöht, steigen die Besetzungszahlen höherer Schwingungsniveaus und somit die spektrale Breite der Absorption, was dann als heiße Absorption bezeichnet wird. In

diesem Abschnitt sollen die von Sulzer und Wieland etablierten Methoden zur Simulation der Temperaturabhängigkeit von Absorptionsspektren besprochen werden, die in Hinblick auf die spätere Diskussion der Messdaten von Relevanz sind.<sup>123,124</sup>

### 2.4.1 Sulzer-Wieland Formalismus

Der klassische Sulzer-Wieland Formalismus wurde ursprünglich für zweiatomige Moleküle mit nur einem einzigen Schwingungsfreiheitsgrad entwickelt. Hierbei wird ein elektronischer Übergang zwischen einem oberen und einem unterem elektronischen Zustand  $S_1$  und  $S_0$  durch einen vertikalen Übergang unter Erhalt der Molekülgeometrie dargestellt. Entsprechend Gleichung (2.9) müssen zur Berechnung des Übergangsdipolmoments  $\mu_{i,k}$  die Franck-Condon Faktoren  $\langle \psi_i^k | \psi_k^k \rangle$  sowie die Wahrscheinlichkeitsamplitude des elektronischen Anteils  $\langle \psi_i^e | \mu_e | \psi_k^e \rangle$  berechnet werden. Bei vollständig entkoppelter Kern und Elektronenbewegung kann letztgenannte als konstant bezüglich Kernbewegungen betrachtet werden, sodass in

$$\mu_{i,k} = \langle \psi_i^k | \psi_k^k \rangle \langle \psi_i^e | \mu_e | \psi_k^e \rangle = \langle \psi_i^k | \psi_k^k \rangle M_{el} \quad (2.17)$$



**Abb. 2.5:** Reflexionsmethode nach Condon zur Berechnung kontinuierlicher Absorptionsspektren.

die Größe  $M_{el}$  als konstanter Faktor betrachtet werden kann. Die Indizes  $i$  und  $k$  repräsentieren hierbei die Schwingungsquantenzahlen der beiden elektronischen Zustände. Da die Gestalt der beteiligten Potentiale und die zugehörigen Schwingungswellenfunktionen im Allgemeinen nur unter großem rechnerischen Aufwand zugänglich sind, ist eine exakte quantenmechanische Berechnung des Absorptionsspektrums auf diesem Wege oftmals nicht möglich. Eine günstige Alternative stellt ein von Condon etabliertes Verfahren dar, mit dem durch Reflexion der quadrierten Schwingungswellenfunktionen des Grundzustandes am oberen Potential ein kontinuierliches Absorptionsspektrum erhalten werden kann.<sup>125</sup> Wie anhand von Abbildung 2.5 illustriert, wird hierfür das Grundzustandspotential als harmonisch, das obere

Potential als repulsiv aufgefasst, sodass letztgenanntes im relevanten Geometriebereich durch eine Gerade approximiert werden kann. Durch die Reflexion nach Condon am oberen Potential kann so die Kernkoordinatenachse  $\xi$  in eine Frequenzachse  $\nu$

transformiert werden und der temperaturabhängige Extinktionskoeffizient  $\epsilon(\nu, T)$  entsprechend

$$\epsilon(\nu, T) = \epsilon_0^m \sum_{i=0}^{\infty} N_i(T) \left| \psi_i^k(\xi(\nu)) \right|^2 \quad (2.18)$$

durch Summation der mit den Besetzungszahlen  $N_i(T)$  gewichteten Betragsquadrate  $\left| \psi_i^k(\xi(\nu)) \right|^2$  des Grundzustandes erhalten werden.<sup>124</sup> Der Proportionalitätsfaktor  $\epsilon_0^m$  bezeichnet hierbei den Extinktionskoeffizienten am absoluten Nullpunkt, wo lediglich das unterste Schwingungsniveau des Grundzustandes besetzt ist. Für das harmonische Grundzustandspotential lassen sich die Schwingungswellenfunktionen  $\psi_i^{harm}(\xi)$  mit Hilfe der Hermiteschen Polynome  $i$ -ter Ordnung  $H_i(\xi)$  gemäß

$$\psi_i^{harm}(\xi) = G_i \exp\left(-\frac{\xi}{2}\right) H_i(\xi) \quad \text{mit} \quad \xi = \frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_0} \quad (2.19)$$

darstellen, wobei  $G_i$  einen Normierungsfaktor repräsentiert und die Variable  $\xi$  aus der Transformation der Kernkoordinatenachse in eine Energieachse bei der Reflexion nach Condon folgt. Hierbei wird die Größe  $\Delta\nu_0$  durch die Steigung des oberen Potentials bestimmt und ist somit ein Maß für die spektrale Breite der Absorptionsbande, während  $\nu_0$  die mittlere Frequenz des betrachteten Übergangs bezeichnet. Die Temperaturabhängigkeit eines Absorptionsspektrums ergibt sich aus den Besetzungszahlen  $N_i(T)$  des harmonischen Oszillators, die sich nach der Boltzmannstatistik wie folgt berechnen lassen:<sup>124</sup>

$$N_i(T) = (1 - z) z^i \quad \text{mit} \quad z = \exp\left(-\frac{\Theta_{vib}}{T}\right) \quad \text{und} \quad \Theta_{vib} = \frac{hc \tilde{\nu}_{vib}}{k_B} \quad (2.20)$$

Der Faktor  $\Theta_{vib}$  bezeichnet hierbei die charakteristische Temperatur der harmonischen Schwingungsmode mit der Schwingungsfrequenz  $\tilde{\nu}_{vib}$ ,  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $k_B$  die Boltzmannkonstante und  $T$  die Temperatur. Ausgehend von den Gleichungen (2.18) bis (2.20) und unter Berücksichtigung der Rotverschiebung für Übergänge aus angeregten Schwingungsniveaus des Grundzustandes in den elektronisch angeregten Zustand (in Abbildung 2.5 nicht dargestellt) lässt sich für die Temperaturabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten die folgende geschlossene Darstellung ableiten:<sup>124</sup>

$$\epsilon(\nu, T) = \epsilon_0^m \frac{\nu}{\nu_{0,eff}} \left[ \tanh\left(\frac{\Theta_{vib}}{2T}\right) \right]^{\frac{1}{2}} \exp\left[ -\tanh\left(\frac{\Theta_{vib}}{2T}\right) \cdot \left(\frac{\nu - \nu_{0,eff}}{\Delta\nu_0}\right)^2 \right] \quad (2.21)$$

Da bei einer Temperaturerhöhung die Verbreiterung des Absorptionsspektrums von einer energetischen Rotverschiebung durch Populierung hochangeregter Schwingungsniveaus begleitet wird, ist die Zentralfrequenz einer Absorptionsbande  $\nu_{0,\text{eff}}(T)$  eine Funktion der Temperatur. Im Modell wird dieses Phänomen durch die Korrektur der Zentralfrequenz am absoluten Nullpunkt  $\nu_0$  um die mittlere Schwingungsenergie des harmonischen Oszillators berücksichtigt, was in nachfolgender Gleichung (2.22) formuliert ist:<sup>126</sup>

$$\nu_{0,\text{eff}}(T) = \nu_0 - \frac{\nu_{\text{vib}}}{\exp\left(\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}\right) - 1} \quad (2.22)$$

Mit Hilfe dieses Formalismus können bei Kenntnis der Größen  $\Theta_{\text{vib}}$ ,  $\nu_0$ ,  $\Delta\nu_0$  und  $\epsilon_o^m$  Absorptionsspektren für beliebige Temperaturen berechnet werden.

## 2.4.2 Polyatomare Systeme

Der im vorangegangenen Abschnitt abgeleitete analytische Ausdruck gilt formal nur für zweiatomige Moleküle mit einer einzigen Streckschwingungsmode. Polyatomare Moleküle mit  $N > 2$  Atomen besitzen hingegen mindestens  $3N - 6$  Schwingungsfreiheitsgrade, die bei der Berechnung des Absorptionsspektrums strenggenommen alle berücksichtigt werden müssten.<sup>126</sup> Erstaunlicherweise konnte für etliche polyatomare Systeme gezeigt werden, dass zur Wiedergabe der Temperaturabhängigkeit experimenteller Absorptionsspektren die vorgestellten Gleichungen für diatomare Systeme vollständig ausreichen, wenn nur eine virtuelle Schwingungsmode berücksichtigt wird.<sup>123,124,126,127</sup> Trotz der Reduktion auf die vibronische Anregung einer einzigen aktiven Schwingungsmode ist mit dem vorgestellten Sulzer-Wieland Formalismus eine verlässliche Voraussage temperaturabhängiger Absorptionsspektren polyatomarer Moleküle möglich.

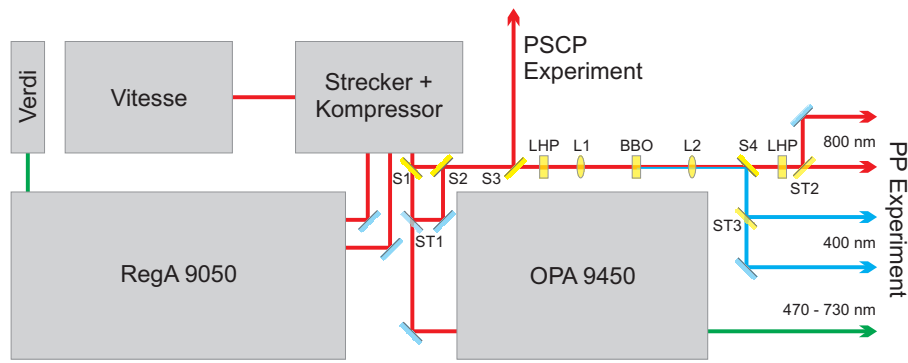
## 3 Experimentelle Techniken

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit den verwendeten experimentellen Methoden der zeitaufgelösten Absorptionsspektroskopie. Für diese Arbeit wurden zwei verschiedene Pump-Probe Experimente genutzt, die sich im Wesentlichen in der spektralen Breite des Abfragepulses unterscheiden. Während beim konventionellen Pump-Probe Aufbau schmalbandige Pump- und Probepulse zur Erfassung der lichtinduzierten Dynamik verwendet werden, ermöglicht die Pump-Superkontinuum-Probe Anordnung durch Verwendung spektral breiter Weißlichtpulse eine gleichzeitige Abfrage im nahezu gesamten sichtbaren Spektrum. An dieser Stelle soll zunächst die gemeinsame Lichtquelle vorgestellt werden, bevor im Anschluss auf alle relevanten Details beider Experimente, insbesondere der Charakterisierung und Signalgenerierung eingegangen wird. Zuletzt folgen apparative Hinweise zu den verwendeten Messzellen sowie zur Präparation der Probelösungen.

### 3.1 Lichtquelle

Der schematische Aufbau der gemeinsam genutzten Lichtquelle beider Experimente ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Die Pulserzeugung erfolgt mittels eines kommerziellen modengekoppelten Titan-Saphir-Laser (*Coherent Vitesse*), der Pulse einer Mittenwellenlänge von 800 nm mit einer mittleren Pulsenergie von 2.75 nJ bei der Repetitionsrate von 80 MHz bereitstellt. Die anschließend zeitlich gestreckten Pulse werden in einen Titan-Saphir basierten regenerativen Verstärker (*Coherent RegA 9050*) eingekoppelt und darin verstärkt. Nach Passieren des Gitterkompressors werden die Pulse mit einer Mittenwellenlänge von 800 nm, einer Pulsenergie von 5.20  $\mu$ J bei einer Repetitionsrate von 250 kHz und einer Pulsdauer von 35 fs bandbreitenlimitiert erhalten. Technische Details zur Funktionsweise und genaue Spezifikationen des vorgestellten kommerziellen Systems können einer früheren Arbeit und den technischen Anweisungen des Herstellers entnommen werden.<sup>128–133</sup>

Das Pump-Probe Experiment kann, je nach beabsichtigtem Vorhaben, mit Pumplicht der Wellenlängen 800 nm oder 400 nm betrieben werden. Für die Abfrage kann entweder Licht im durchstimmbaren Bereich zwischen 470 nm und 730 nm oder die Fundamentale bei 800 nm respektive ihre zweite Harmonische bereitgestellt werden. Für



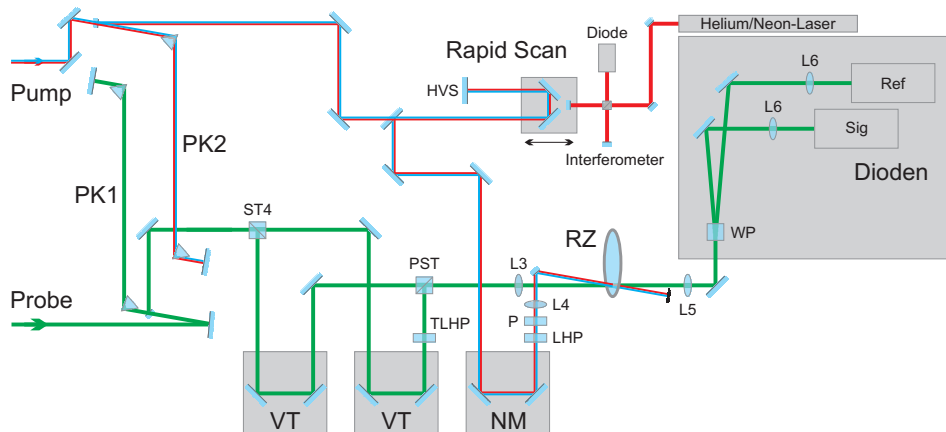
**Abb. 3.1:** Schematischer Aufbau der Lichtquelle mit optionalen Bauteilen zum Betrieb des Pump-Superkontinuum-Probe (PSCP) sowie des Pump-Probe (PP) Experiments. Verdi: Nd:YVO<sub>4</sub>-Pumplaser (*Coherent*), Vitesse: Ti:Sa-Pulsquelle (*Coherent*), RegA 9050: Ti:Sa-basierter regenerativer Verstärker (*Coherent*), OPA 9450: kommerzieller optisch-parametrischer Verstärker (*Coherent*), ST1: dielektrischer Strahlteiler  $R = 30\%$ , ST2-3: optionale Strahlteiler, S1-S4: optionale Spiegel, LHP:  $\lambda/2$ -Platte, L1-2: optionale Linsen  $f = 100\text{ mm}$ , BBO: optionaler BBO-Kristall (Typ I SHG,  $29.2^\circ$ ,  $400\ \mu\text{m}$ ).

alle denkbaren Kombinationen sind hierfür im experimentellen Aufbau verschiedene optionale optische Bauteile vorgesehen, die in Abbildung 3.1 in gelb vermerkt sind und entsprechend des geplanten Experiments angepasst oder gegebenenfalls ausgebaut werden müssen. Wird zum Beispiel Licht der Wellenlänge  $400\text{ nm}$  benötigt, wird dieses durch Typ I Frequenzverdopplung in einem BBO-Kristall ( $\beta$ -Bariumborat,  $29.2^\circ$ ,  $400\ \mu\text{m}$ ) erhalten. Ein bei  $400\text{ nm}$  hochreflektierender und  $800\text{ nm}$  hochtransmissiver Spiegel (S4 in Abbildung 3.1) dient der Abtrennung der zweiten Harmonischen von der Fundamentalen. Zum Erhalt der horizontalen Polarisation von Pump- und Probelicht werden  $\lambda/2$ -Platten (Mica Wellenplatten für  $800\text{ nm}$ ) eingesetzt. Wird Pump- und Probelicht gleicher Wellenlänge benötigt, sind Strahlteiler für  $800\text{ nm}$  respektive  $400\text{ nm}$  (ST2 und ST3 in Abbildung 3.1) vorgesehen. Bei Einsatz des kommerziellen optisch-parametrischen Verstärkers (*Coherent OPA 9450*) kann Probelicht im Bereich von  $470\text{ nm}$  bis  $730\text{ nm}$  erzeugt werden.<sup>134</sup> Hierfür werden mit Hilfe des dielektrischen Strahlteilers (ST1 in Abbildung 3.1)  $30\%$  der ausgekoppelten Leistung abgetrennt, die mit Hilfe eines optionalen Spiegels (S2 in Abbildung 3.1) zur Generierung des Pumplichts genutzt werden. Der transmittierte Anteil dient dem Betrieb des optisch-parametrischen Verstärkers. Das Pump-Superkontinuum-Probe Experiment benötigt die gesamte ausgekoppelte Leistung der Lichtquelle, was durch Einbau der optionalen Spiegel S1 und S3 in Abbildung 3.1 realisiert werden kann.

## 3.2 Pump-Probe Experiment

Das Pump-Probe Experiment ist für den Betrieb mit verschiedenen Pump- sowie Probewellenlängen konzipiert. So kann entweder mit der Fundamentalen oder der Zweiten Harmonischen gepumpt, sowie mit 800 nm, 400 nm oder durchstimmbare im Bereich zwischen 470 nm und 730 nm geprobt werden. Im Folgenden soll anhand des in Abbildung 3.2 gezeigten Schemas der Strahlengang des optischen Aufbaus vorgestellt werden. Bei nicht näher spezifizierten Spiegeln des Pumpstrahlengangs sind hochreflektive Optiken für die entsprechende Pumpwellenlänge verbaut. Im Probestrahlangang werden, soweit nicht anders angegeben, Silberspiegel verwendet. Zur Pulskompression werden in beiden Strahlengängen doppelt durchlaufene Prismenpaare (PK1 und PK2 in Abbildung 3.2) eingesetzt, die die aufgesammelte positive Gruppengeschwindigkeitsdispersion transmittierter Optiken kompensieren sollen.<sup>135</sup> Zur Reduktion auftretender Reflexionsverluste an den Prismenoberflächen sind die Prismen im Brewsterwinkel geschnitten. Da die negative Dispersion eines Prismenkompressors sowie die dispersiven Eigenschaften der transmittierten optischen Bauteile stark von der Wellenlänge abhängen, muss der Abstand der Prismenpaare stets der Wellenlänge des verwendeten Lichts angepasst werden.

Das Probelicht wird durch einen breitbandigen 50:50 Strahlteilerwürfel (ST4 in Abbildung 3.2) in einen Referenz- und einen Signalstrahl aufgespalten. Nach Drehen der Po-



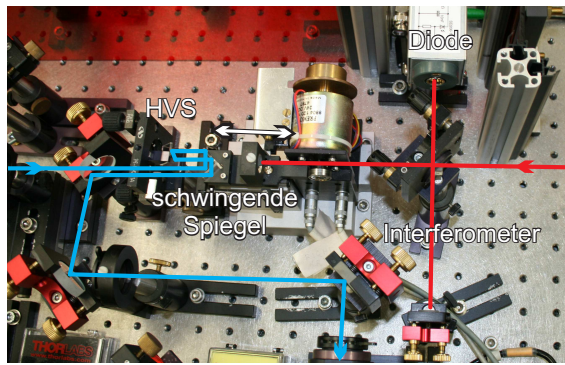
**Abb. 3.2:** Aufbau des Pump-Probe Experiments. PK1-2: Pulskompressor aus Brewster-Quarzprismen, VT: Verschiebetisch, NM: motorisierter Verschiebetisch (*Melles Griot Nanomover*), RZ: Rotationszelle, *Rapid Scan*: schwingende Spiegel mit interferometrischer Positionserfassung, HVS: Retroreflektor mit Höhenversatz, ST4: Breitband 50:50 Strahlteilerwürfel, PST: Polarisationsstrahlteilerwürfel, TLHP: wellenlängen-selektiv verstimmbare  $\lambda/2$ -Platte, LHP: Mica  $\lambda/2$ -Platte, P: Polarisator, L3-5: Linsen  $f = 150$  mm, L6: Linse  $f = 40$  mm, WP: Wollastonprisma, Sig und Ref: Dioden für Signal- und Referenzstrahlengang.

larisation des transmittierten Teilstrahls durch eine verstimmbare  $\lambda/2$ -Platte (TLHP in Abbildung 3.2) werden die zueinander senkrecht polarisierten Strahlen in einem Polarisationsstrahlteilerwürfel (PST in Abbildung 3.2) vereint und anschließend durch eine 150 mm Linse L3 kollinear in die Probenzelle fokussiert. Nach Kollimation durch eine weitere 150 mm Linse (L4 in Abbildung 3.2) werden Referenz- und Signalstrahl durch ein Wollastonprisma (WP in Abbildung 3.2) entsprechend ihrer Polarisation getrennt und ihre Intensität durch baugleiche Dioden (*Advanced Photonix Inc. SD200-12-22-041*) registriert, die durch eine Metalleinhausung vor Streulicht geschützt sind. Mittels der Verschiebetische (VT in Abbildung 3.2) beider Teilstrahlengänge des Probelichts kann die Verzögerung der Probepulse zueinander so festgelegt werden, dass der Referenzpuls vertikaler Polarisation stets vor dem Pumpuls durch die Probenzelle tritt und die Absorption des Probenvolumens im Gleichgewichtszustand erfasst. Der relativ zum Referenzpuls verzögerte Signalpuls horizontaler Polarisation registriert entsprechend der Pump-Signalpuls Verzögerung eine Momentaufnahme der Absorption während des Relaxationsprozesses der angeregten Probe. Zur schnellen Variation der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Signalpuls wird die *Rapid Scan* Technik genutzt. Hierbei durchläuft das Pumplicht eine schwingende Spiegelanordnung (*Rapid Scan* in Abbildung 3.2), die periodisch die Länge des Pumpstrahlengangs ändert.<sup>136</sup> Die Bewegung der schwingenden Spiegel wird dabei rückseitig mit Hilfe eines Interferometers erfasst. Zweimaliges Passieren der beweglichen Spiegel mit kleinem Höhenversatz erhöht die mechanische Strahlstabilität. Auf weitere Details zur Funktionsweise der *Rapid Scan* Anordnung soll im nächsten Abschnitt 3.2.1 eingegangen werden. Die Anordnung aus  $\lambda/2$ -Platte und Polarisator (LHP und P in Abbildung 3.2) dient der einfachen Drehung der Polarisation und Variation der Leistung des Pumplichts. Das anschließend durch eine Linse mit einer Brennweite von 150 mm in die Probenzelle fokussierte Pumplicht schneidet den Probestrahl in der Probenzelle in einem Winkel von  $5^\circ$ . Durch die Probe transmittiertes Anregungslicht wird anschließend abgeblockt.

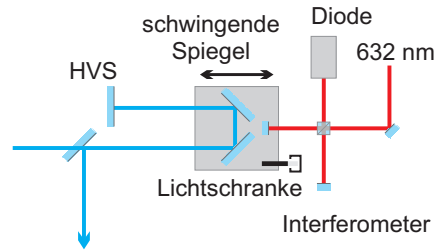
#### 3.2.1 *Rapid Scan* Technik

Bei Pump-Probe Experimenten wird durch Variation der Pump-Probe Verzögerung die zeitliche Entwicklung der Absorption einer Probensubstanz nach einem Anregungsereignis als Folge von Momentaufnahmen erfasst. Die zeitliche Verzögerung zwischen Anregung und Abfrage wird dabei durch eine Längenveränderung des Pump- relativ zum Probestrahlangang realisiert. Üblicherweise werden dazu Verschiebetische eingesetzt, mit denen schrittweise dezidierte Positionen angefahren werden. Eine schnellere Alternative bietet das in Abbildung 3.3 gezeigte *Rapid Scan* Verfahren mit interferometrischer Kalibrierung, das in Zusammenarbeit mit B. Wezislá basierend auf frü-

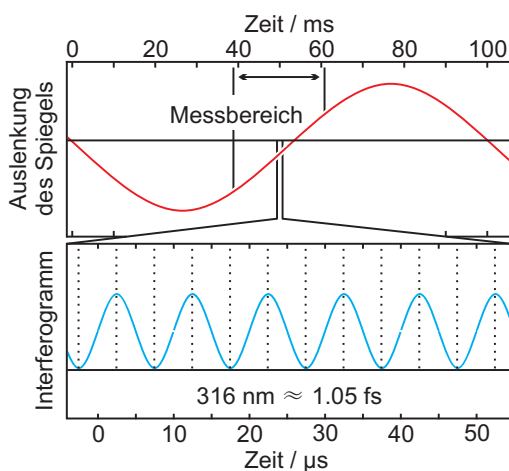




(a) Fotografie



(b) Zeichnung



(c) Kalibrierung

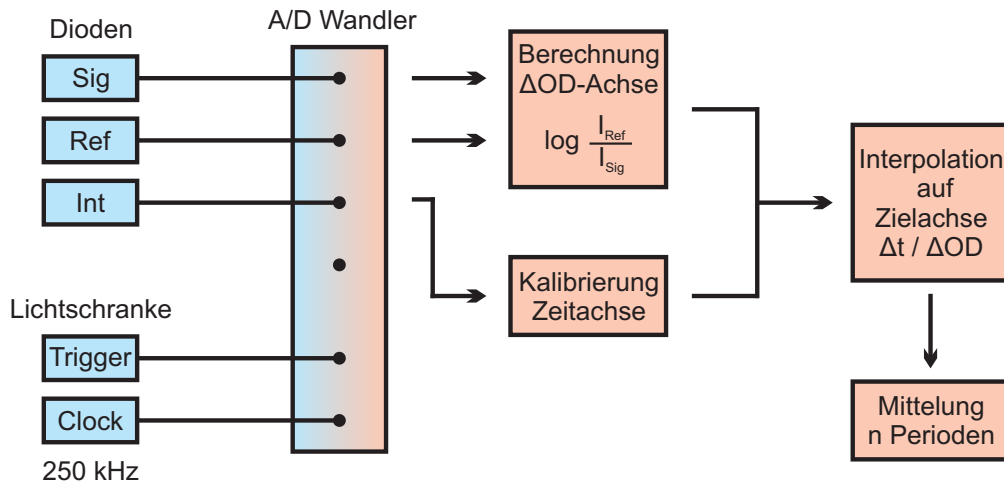
**Abb. 3.3:** *Rapid Scan* Anordnung als Foto (a) sowie schematische Zeichnung (b). HVS: Retroreflektor mit Höhenversatz. (c) Details zur interferometrischen Kalibrierung. Sinusförmige Auslenkung des schwingenden Spiegelpaars mit der Zeit (oben) sowie Interferogramm des HeNe-Lasers (unten). Die Messdatenerfassung erfolgt im Bereich der schnellen Vorwärtsbewegung des Spiegels (Verkürzung des Pumpstrahlengangs). Die Extrema des in diesem Bereich auftretenden Interferogramms werden zur Erfassung der Spiegelbewegung genutzt.

heren Arbeiten von K. Winkler im beschriebenen Experiment etabliert wurde.<sup>136–138</sup> Die Technik beruht auf einem kontinuierlich schwingenden Spiegelsystem, das mittels Motor mit Exzentrerscheibe periodisch die Länge des Pump-Strahlengangs mit etwa 10 Hz moduliert. Wie anhand von Abbildung 3.3 gezeigt, durchläuft das eingekoppelte Pumplicht zunächst den schwingenden Retroreflektor und wird mit einem seitlichen Versatz von etwa 10 mm auf ein stationäres Periskop gelenkt. Anschließend durchläuft der Strahl mit einem Höhenversatz von etwa 5 mm die schwingende Spiegelanordnung in umgekehrter Richtung, um schließlich über einen tiefer platzierten, zuvor überlaufenen Spiegel ausgekoppelt zu werden. Zweimaliges Passieren der bewegten Anordnung in beiden Bewegungsrichtungen beugt Strahlinstabilitäten durch eventuelle Verkippung des schwingenden Spiegels vor. Mit dem eingesetzten Exzenter mit einer Exzentrizität von 3 mm ist in dieser Anordnung eine maximale Weglängendifferenz von 12 mm möglich, was einer maximalen Pump-Probe Verzögerung von 40 ps entsprechen würde. Die Bewegung des Retroreflektors (Abbildung 3.3 (c) oben) wird mit Hilfe eines Michelson-Interferometers erfasst. Dazu wird das Interferenzmuster von monochromatischem Licht eines Helium-Neon-Lasers (*Thorlabs HNL100R*, 632 nm) mit Hilfe einer Diode

(*Advanced Photonix Inc. SD200-13-23-042*) aufgezeichnet. Durch die Bewegung eines Interferometerarms kommt es entlang der Realzeitachse entsprechend der aktuellen Position des schwingenden Spiegels zu einer Interferenzerscheinung (Abbildung 3.3 (c) unten). Der Abstand ihrer Maxima entspricht hierbei einer Wellenlänge von 632 nm. Anschließend werden anhand der Nulldurchgänge des differenzierten Diodensignals die Positionen der Extrema ermittelt, deren Abstand der halben Modulationslänge von 316 nm und somit einer Verzögerung von 1.05 fs entspricht. Hierdurch ist es möglich, die Zeitachse der Spiegelbewegung programmatisch in eine relative Zeitachse umzuwandeln, die Auskunft über die zurückgelegte Strecke des Spiegels innerhalb eines bestimmten Beobachtungszeitraums gibt.<sup>137</sup> Die sich laufend ändernde Geschwindigkeit des schwingenden Spiegelpaars äußert sich in einer Abstandsänderung der Interferenzmaxima auf der Realzeitachse der Diode (Abstand der Interferenzmaxima ist proportional zur Geschwindigkeit des bewegten Spiegels). An den Umkehrpunkten des schwingenden Spiegels, an denen der Spiegel kurzzeitig ruht, bricht das Interferenzmuster zusammen, sodass eine Kalibrierung auf dem beschriebenen Wege unmöglich wird. Daher wird der Messbereich so gewählt, dass er sich im Bereich einer möglichst schnellen Spiegelbewegung befindet und somit eine in etwa lineare Verteilung der Messpunkte sichergestellt wird. Da nur die Vorwärtsbewegung des schwingenden Spiegelpaars (Verkürzung des Pumpstrahlengangs) für Messdatenerfassung genutzt wird und Bereiche einer langsamen Spiegelbewegung nicht kalibriert werden können, können nur etwa 20 % der Pulse für Pump-Probe Messungen verwendet werden, was in Abbildung 3.3 (c) oben verdeutlicht ist. Für eine Schwingungsperiode mit einer Frequenz von etwa 10 Hz werden folglich 5000 der 25000 Pulse zur Aufnahme einer vollständigen Transienten genutzt. Durch die langsame Spiegelbewegung in den Umkehrpunkten reduziert sich zudem der maximal messbare Verzögerungsbereich auf etwa 30 ps. Die Messdatenaufzeichnung wird durch ein Triggersignal einer Lichtschranke gestartet, die periodisch von einem am schwingenden Spiegel befestigten Stift unterbrochen wird.

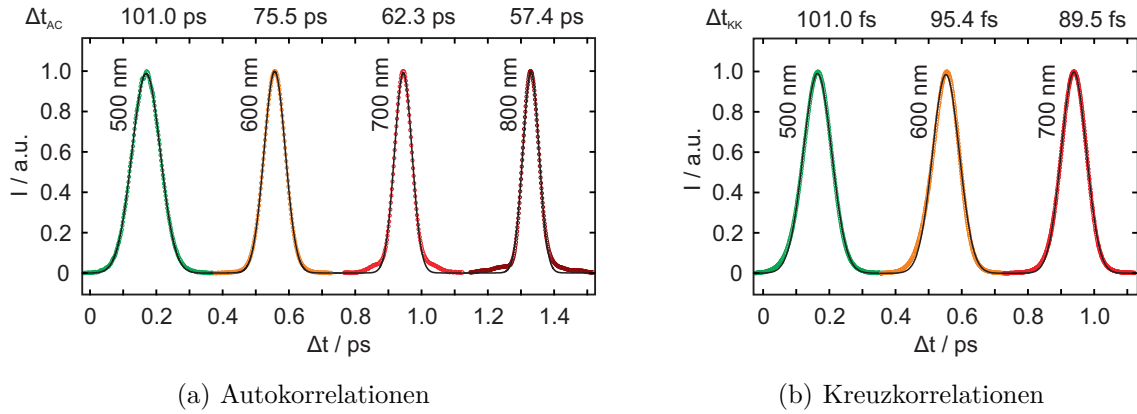
#### 3.2.2 Detektion und Datenverarbeitung

Die elektronische Messdatenerfassung und die programmatische Signalgenerierung wurden von B. Wezsla erarbeitet und sind an dieser Stelle nur kurz anhand des Flussdiagramms in Abbildung 3.4 zusammengefasst. Die Signale beider durch einen Metallkasten vor Streulicht geschützten Photodioden des Referenz- (Ref) und Signalstrahls (Sig) sind mit Abschlusswiderständen von 150 k $\Omega$  am A/D-Wandler (*Data Translation DT 9832*, simultanes Auslesen mit bis zu 2 MHz auf 4 Kanälen möglich) angeschlossen. Nach dem Startsignal der Lichtschranke der *Rapid Scan* Einheit (Trigger, etwa 10 Hz) werden für jede Schwingungsperiode synchron zum Pulsen des Lasers (Clock) alle



**Abb. 3.4:** Flussdiagramm zur Messdatenerfassung und Signalgenerierung im Pump-Probe Experiment. In blau gekennzeichnet sind elektronische Komponenten der Messdatenerfassung, in rot Schritte der programmatischen Signalgenerierung. Sig und Ref: Dioden für Signal- und Referenzstrahlengang, Int: *Rapid Scan* Diode.

Diodensignale mit einer Frequenz von etwa 250 kHz ausgelesen und digitalisiert. Die Lichtschranke ist dabei so eingestellt, dass die Messdatenerfassung wie in Abbildung 3.3 (c) gezeigt im annähernd linearen Bereich der Schwingerbewegung gestartet wird. Im Anschluss wird die optische Differenzdichte  $\Delta OD$  durch Logarithmieren des Quotienten aus Referenz- und Signalspannung berechnet. Da das Auslesen der Dioden mit der Repetitionsrate des Lasers erfolgt wird jeder Puls einzeln auf den Dioden registriert, sodass eine bezüglich Leistungsschwankungen des Lasers besonders rauscharme Referenzierung möglich ist. Das von der *Rapid Scan* Diode (Int) aufgezeichnete Interferogramm wird entsprechend des im Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Vorgehens zur Kalibrierung der Zeitachse eingesetzt. Die so erhaltenen  $\Delta t / \Delta OD$  Wertepaare stellen die Messpunkte einer Transiente dar. Zur Erhöhung des Signal/Rausch Verhältnisses werden  $n$ , auf eine gemeinsame Zielverzögerungsachse interpolierten Transienten aus  $n$  Schwingenperioden gemittelt. Erfahrungsgemäß genügen 500 bis 1000 Mittelungen, bis keine Verbesserung des Signal/Rausch Verhältnisses mehr zu verzeichnen ist. Noch verbleibendes Rauschen wird maßgeblich durch Streulicht aufgrund von Staub auf den Zellenfenstern sowie durch Reflexionen am Zellenboden verursacht. Vor allem bei Gebrauch der rotierenden Messzelle (siehe Abschnitt 3.4) treten so periodisch wiederkehrende, scharfe Ausschläge sowie Oszillation mit der Rotationsfrequenz der Küvette auf.<sup>128</sup> Da die interferometrische Kalibrierung nur eine relative Zeitachse, aber keine absolute Information über den realen Zeitnullpunkt (zeitlicher Überlapp des Pump- und Probepulses) enthält, muss dieser nachträglich festgelegt werden. Hierfür wurden sowohl Kreuzkorrelationssignale in  $\beta$ -Bariumborat als auch die Anstiegsflanken in Filter- oder Fenstersubstraten bei unveränderter Justage genutzt.



**Abb. 3.5:** Normierte Intensitäts-Autokorrelationen der Fundamentalen sowie bei drei charakteristischen OPA-Wellenlängen (a) und Kreuzkorrelationen von OPA-Probepulsen mit 400 nm Pumpspulsen (b). Aus Gründen der Übersicht sind die Signale zueinander verschoben dargestellt. Die Halbwertsbreiten der Autokorrelation  $\Delta t_{AC}$  und der Kreuzkorrelation  $\Delta t_{KK}$  wurden durch Anpassung an eine Gaußverteilung bestimmt.

### 3.2.3 Pulscharakterisierung und Zeitauflösung

In diesem Abschnitt wird auf die Charakterisierung der eingesetzten Pump- und Probepulse sowie auf die daraus resultierende Zeitauflösung des Pump-Probe-Experiments eingegangen. Hierzu wurde sowohl die Pulsdauer  $\Delta t$  als auch die Bandbreite  $\Delta \nu$  der Pulse bestimmt und die Zeitauflösung des Experiments mit Hilfe von Kreuzkorrelationen von Pump- und Probepulsen im nichtlinearen Medium  $\beta$ -Bariumborat abgeschätzt.

**Pulscharakterisierung:** Zur Ermittlung der Pulsdauer wurde ein Autokorrelator mit Frequenzverdopplung eingesetzt, der in einer früheren Arbeit beschrieben ist.<sup>128</sup> In diesem Aufbau werden eingekoppelte Pulse in zwei Teile mit den Intensitäten  $I_1(t)$  und  $I_2(t)$  aufgespalten. Durch eine variable Längenänderung des Strahlengangs eines Teilpulses erfährt dieser gegenüber dem Zweiten eine variable Verzögerung  $\tau$ . Bei Vereinigung beider Teilpulse innerhalb eines  $\beta$ -Bariumborat Kristalls wird die zweite Harmonische erzeugt, deren Intensität  $S(\tau)$  vom zeitlichen Überlapp beider Teilpulse abhängt. Diese sogenannte Intensitätsautokorrelation zweiter Ordnung kann nach

$$S(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_1(t) I_2(t - \tau) dt \quad (3.1)$$

berechnet werden und ist für vier repräsentative Wellenlängen in Abbildung 3.5 (a) gezeigt.<sup>111</sup> Die angegebenen Halbwertsbreiten  $\Delta t_{AC}$  wurden durch Anpassung der Messdaten an ein Gaußprofil erhalten und variieren ja nach Wellenlänge zwischen etwa 60 fs

und 100 fs. Aus den Autokorrelationshalbwidths, die eine Faltung des realen Pulsprofils mit sich selbst darstellen, kann unter Annahme einer gaußförmigen Pulsform durch Division mit  $\sqrt{2}$  die reale Pulsdauer  $\Delta t_{Puls}$  berechnet werden. Die experimentell bestimmte Pulsdauer nimmt mit zunehmender Wellenlänge ab und erreicht bei der Fundamentalen (800 nm) ein Minimum von etwa 40 fs. Die Autokorrelation für 400 nm kann auf diese Weise nicht bestimmt werden, da es in BBO unmöglich ist die Phasenanpassungsbedingung für die Frequenzverdopplung bei dieser Wellenlänge zu erfüllen. In Tabelle A.1 des Anhangs sind weitere Angaben der Pulscharakteristika für alle verwendeten Wellenlängen des optisch-parametrischen Verstärkers sowie der Fundamentalen zusammengestellt. Die in Tabelle A.1 ebenfalls enthalten Bandbreiten wurden mit Hilfe eines Spektrometers (*IST-Rees E2000*) abgeschätzt. Hierbei geht mit steigender Wellenlänge eine Zunahme der Bandbreite einher. Aus den Pulscharakteristika der Pulslänge und der Bandbreite kann das Zeit-Bandbreite-Produkt  $\Delta t_{Puls} \cdot \Delta \nu$  berechnet werden, das für gaußförmige Einhüllende nahe des Fourierlimits von 0.441 liegen sollte.<sup>111</sup> Das im optisch-parametrischen Verstärker erzeugte Licht zeigt hierbei Zeit-Bandbreite-Produkte im Bereich von 0.6 - 0.8. Die beobachteten Abweichungen könnten mit den nicht ideal gaußförmigen spektralen Profilen der optisch-parametrisch verstärkten Pulse zusammenhängen. Die Fundamentale ist mit einem Zeit-Bandbreite-Produkte von 0.471 nahezu bandbreitenlimitiert.

**Zeitauflösung:** Das zeitabhängige Signal eines Pump-Probe Experiments  $T(\tau)$  lässt sich als Faltung der molekularen Antwort  $P(t)$  mit der Gerätefunktion  $G(t)$  in Abhängigkeit von der Pump-Probe Verzögerung  $\tau$  darstellen:<sup>111</sup>

$$T(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(t) G(t - \tau) dt \quad (3.2)$$

Die Gerätefunktion kann hierbei als die Kreuzkorrelation aus Anregungs- und Abfragepuls betrachtet werden. Unter Annahme gaußförmiger Pulsprofile berechnet sich die Kreuzkorrelationshalbwidthsbreite  $\Delta t_{KK,cal}$  aus den Pulshalbwidthsbreiten  $\Delta t_{Pump}$  und  $\Delta t_{Probe}$  nach

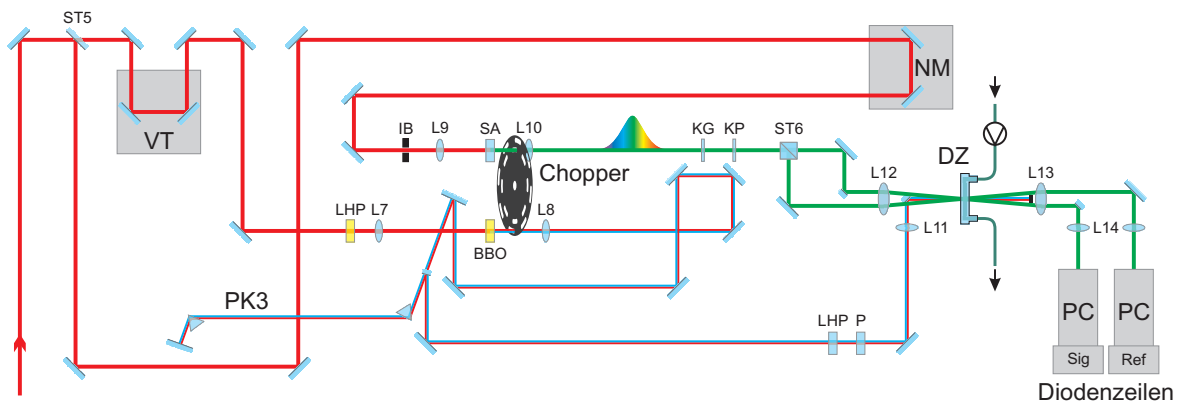
$$\Delta t_{KK,cal} = \sqrt{\Delta t_{Pump}^2 + \Delta t_{Probe}^2} \quad (3.3)$$

In Tabelle A.2 des Anhangs sind die theoretisch berechneten Kreuzkorrelationshalbwidthsbreiten bei 800 nm Anregungslicht gegeben. Die Kreuzkorrelationen für 400 nm Anregungslicht sind aufgrund der nicht direkt messbaren Autokorrelation bei dieser Wellenlänge auf diesem Wege nicht zugänglich und müssen experimentell durch nicht-

lineare Frequenzmischung bestimmt werden. Hierzu wurde mittels eines  $\beta$ -Bariumborat Kristalls in Zellposition des Pump-Probe Experiments die Summenfrequenz der sich kreuzenden Pump- und Probestrahlen im nichtlinearen Medium erzeugt. Entsprechend des zeitlichen Überlapp beider Pulse kommt es für das Probelicht zu einem zeitabhängigen Absorptionssignal, das regulär mit den Dioden erfasst werden kann. Aufgrund der nicht-kollinearen Überlappung beider gemischter Wellen stören weder das Pumplicht noch die erzeugte Summenfrequenz die Detektion. Abbildung 3.5 (b) zeigt gemessene Kreuzkorrelationen für drei charakteristische Wellenlängen und Fits an ein Gaußprofil zur Bestimmung der Halbwertsbreite. Alle weiteren Details der experimentell ermittelten Autokorrelationshalbwertsbreiten, zum Vergleich auch für 800 nm Anregungslicht sind in Tabelle A.2 des Anhangs zusammengetragen. Die experimentell bestimmten Kreuzkorrelationen zeigen mit etwa 100 fs eine etwas höhere Halbwertsbreite als die theoretisch berechneten Werte um 70 fs. Mögliche Gründe für diese Abweichungen sind die leicht asymmetrische Form der gemessenen Kreuzkorrelationen (siehe Abbildung 3.5) sowie die fehlende Dispersion der Zellenfenster, die bei der Aufnahme der Kreuzkorrelationen ausgebaut blieben. Da sich die gemessenen Kreuzkorrelationshalbwertsbreiten mit 400 nm und 800 nm in etwa entsprechen, kann von einer vergleichbaren Pulsdauer beider Pumpwellenlängen ausgegangen werden.

### 3.3 Pump-Superkontinuum-Probe Experiment

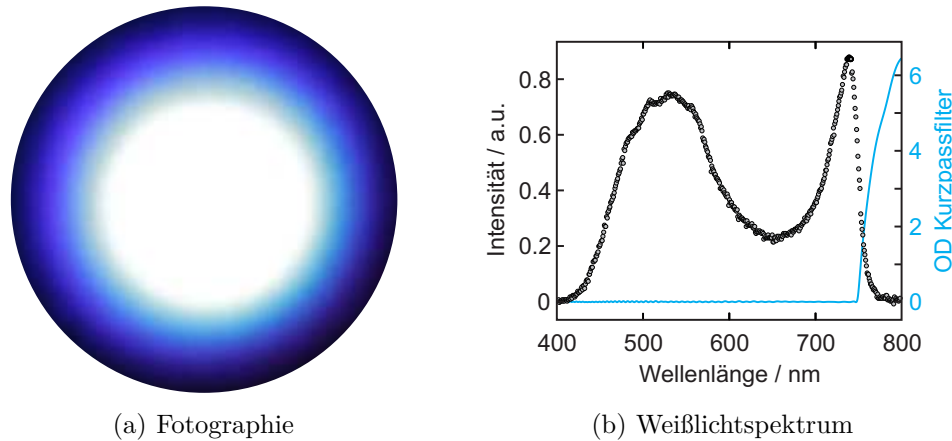
Im Pump-Superkontinuum-Probe Experiment werden breitbandige Weißlichtpulse zur gleichzeitigen Abfrage der Probenabsorption im gesamten sichtbaren Spektrum genutzt. Zur Erzeugung eines spektral breiten Weißlichtkontinuums sowie intensiver Anregungspulse wird die gesamte Lichtleistung des regenerativen Verstärkers in das in Abbildung 3.6 schematisch dargestellte Experiment eingekoppelt. Mit Hilfe eines dielektrischen Strahlteilers (ST5 in Abbildung 3.6) werden 30 % des Lichtes abgetrennt und im weiteren Strahlverlauf zur Erzeugung des Weißlichtkontinuums genutzt. Der transmittierte Anteil dient der Bereitstellung von 800 nm oder alternativ frequenzverdoppelter Anregungspulse. Für den letztgenannten Fall wird die zweite Harmonische in einem nichtlinearen  $\beta$ -Bariumborat-Kristall (BBO in Abbildung 3.6,  $29.2^\circ$ ,  $400 \mu\text{m}$ , Typ I SHG) erzeugt. Hierbei wird zum Erhalt der horizontalen Polarisation eine zusätzliche  $\lambda/2$ -Platte (LHP in Abbildung 3.6) verwendet. Zur Kompensation der angesammelten Gruppengeschwindigkeitsdispersion wird ein doppelt durchlaufenes Quarzprismenpaar (PK3 in Abbildung 3.6) eingesetzt, das bei einem Wechsel der Pumpwellenlänge in seiner Dispersionsstrecke angepasst werden muss.<sup>135</sup> Wie auch im konventionellen Pump-Probe Experiment dient die Anordnung aus  $\lambda/2$ -Platte und Po-



**Abb. 3.6:** Schematischer Aufbau des Pump-Superkontinuum-Probe Experiments. PK3: Puls-kompressor aus Brewster-Quarzprismen, VT: Verschiebetisch, NM: motorisierter Verschiebetisch (*Melles Griot Nanomover*), Chopper: rotierende Sektorblenden für den Pump- und Probestrahlgang, DZ: Durchflusszelle, ST5: dielektrischer Strahlteiler  $R = 30\%$ , ST6: 50:50 Strahlteilerwürfel für sichtbares Licht, LHP: Mica  $\lambda/2$ -Platte, P: Polarisator, L7: Linse  $f = 200$  mm, L8: Linse  $f = 100$  mm, L9: Linse  $f = 50$  mm, L10: achromatische Linse  $f = 25$  mm, L11: Linse  $f = 200$  mm, L12-14: achromatische Linse  $f = 100$  mm, BBO: optionaler  $\beta$ -Bariumborat-Kristall (Typ I SHG,  $29.2^\circ$ ,  $400\ \mu\text{m}$ ), IB: Irisblende, SA: Saphir-Kristall ( $d = 1$  mm), KG: KG Filter (*Schott*) zur spektralen Glättung, KP: 750 nm Kurzpassfilter zur Unterdrückung der Fundamentalen (OD4), PC: Gitterpolychromator, Sig und Ref: 512 Pixel Diodenzeilen für Signal- und Referenzstrahlengang.

larisator (LHP und P in Abbildung 3.6) der einfachen Variation der Polarisation und Leistung des Pumplichts. Typische Anregungsleistungen bewegen sich im Bereich von 50 mW bis 100 mW, was einer Pulsenergie von 200 nJ bis 400 nJ entspricht. Nach Passieren der Fokussierlinse einer Brennweite von 200 mm (L11 in Abbildung 3.6) wird das Pumplicht von einem unterhalb des Probestrahlgangs platzierten Spiegel leicht ansteigend in die Messzelle gelenkt und transmittiertes Licht abgeblockt.

Das breitbandige Probelicht wird durch scharfes Fokussieren von 800 nm Pulsen einer Pulsenergie von etwa 600 nJ in ein Saphirsubstrat (SA in Abbildung 3.6) generiert, wo es durch Selbstphasenmodulation zu einer spektralen Aufweitung des eingestrahlt Lichts kommt.<sup>139</sup> Die Breite des erzeugten Weißlichtkontinuums hängt dabei kritisch vom Fokusedurchmesser, der Pulsenergie und der Dicke des Saphirsubstrats ab. Ein besonders breites Weißlichtkontinuum bis etwa 430 nm konnte mit einer 50 mm Fokussierlinse und einem 1 mm dicken Saphirsubstrat erzielt werden. Da es bei einer zu intensiven oder zu stark fokussierten Fundamentalen zur Ausbildung eines Multifilaments mit einem stark strukturierten und inhomogenen Spektrum kommt, wurde die Pulsenergie mit einer Irisblende (IB in Abbildung 3.6) vor der Fokussierlinse so eingestellt, dass ein möglichst homogenes Weißlichtkontinuum abgestrahlt wird, wie es exemplarisch in Abbildung 3.7 (a) gezeigt ist.<sup>140</sup>



**Abb. 3.7:** Foto (a) und Spektrum (b) des Weißlichtkontinuums (Detektorempfindlichkeit und Gittereffektivität nicht berücksichtigt). Die Fundamentale wurde mit Hilfe eines Kurzpassfilters (*Edmund Optics*, 750 nm, OD4) unterdrückt, dessen Absorptionsspektrum ebenfalls in (b) reproduziert ist.

Selbst bei optimaler Justage verlassen die unterschiedlichen spektralen Komponenten des Weißlichts das Saphirsubstrat mit leicht variierender Divergenz, sodass es im Randbereich zu deutlich gefärbten Ringen kommt.<sup>141</sup> Zur Kollimation wurde eine achromatische Linse mit einer Brennweite von 25 mm eingesetzt. Mit Hilfe verschiedener KG Filter (KG in Abbildung 3.6, *Schott*) wurde das Weißlichtkontinuum spektral geglättet, zur Unterdrückung der Fundamentalen wurde ein Kurzpassfilter (KP in Abbildung 3.6, *Edmund Optics* Short pass 750 nm, OD4) verwendet. Ein typisches Weißlichtspektrum im Bereich von 430 nm - 770 nm ist in Abbildung 3.7 (b) illustriert. Zur Referenzierung wird das Superkontinuum mittels eines Strahlteilerwürfels (ST6 in Abbildung 3.6) in einen Referenz- und einen Signalstrahl aufgespalten, die anschließend beide durch dieselbe achromatische Linse (L12 in Abbildung 3.6, 100 mm) in die Probenzelle fokussiert werden. Dabei schneiden sich die beiden Probestrahlen untereinander in einem Winkel von  $10^\circ$  und jeweils in einem Winkel von etwa  $5^\circ$  mit dem Pumpstrahl. Sowohl der Referenz- als auch der Signalpuls passieren hierbei dasselbe Probevolumen, sind allerdings so gegeneinander verzögert, dass der Referenzpuls stets vor dem Pumpimpuls durch die Probe tritt. Die Verzögerung zwischen Signal- und Pumpimpuls wird mit Hilfe einer motorisierten Verzögerungsbühne (*Melles Griot Nanomover*, NM in Abbildung 3.6) variiert. Nach Kollimation durch eine weitere achromatische Linse einer Brennweite von 100 mm (L13 in Abbildung 3.6) werden beide Probestrahlen durch zwei identische Eigenbau-Polychromatoren (nach Vorbild von *Bausch und Lomb*, 33-86-75) dispergiert und mittels zweier 512 Pixel Diodenzeilen (*Hamamatsu*, S3901-Q) spektral aufgelöst detektiert. Neben den Signalen einer gepumpten (Pump an, Probe an) und ungepumpten (Pump aus, Probe an) Probe können sowohl Pumpstreulicht (Pump an, Probe aus)



als auch der elektronische Hintergrund (Pump aus, Probe aus) für beide Diodenzeilen aufgenommen werden. Dies wird mit Hilfe eines speziellen zweibahnigen Choppers realisiert, der zueinander phasenverschoben sowohl das Pump- als auch Probelicht ausblendet. Weitere Details zur Funktionsweise des Choppers und zur Signalgenerierung folgen im Abschnitt 3.3.1. Für einen scharfen Lichtwechsel befindet sich der Chopper in beiden Strahlengängen im Zentrum eines Fokus', der gleichzeitig zur Weißlichterzeugung und zur optionalen Frequenzverdopplung genutzt wird. Die Brennweiten der verwendeten Linsen sind dabei so gewählt, dass ein transmissives Teleskop zur Reduktion des Strahldurchmessers entsteht, der sich bei der vorhandenen Strahldivergenz der Lichtquelle und Länge des Strahlengangs von über 6 m etwa verdoppelt.

### 3.3.1 Detektion und Messdatenerfassung

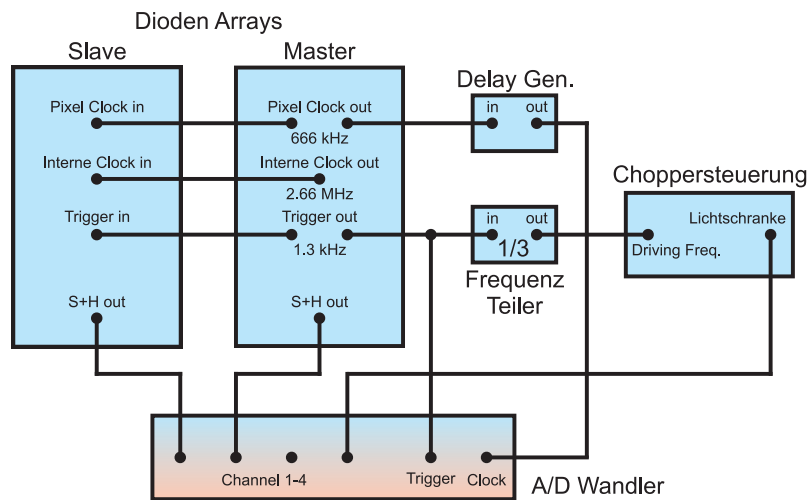
Wie auch beim konventionellen Pump-Probe Experiment ist die relevante Messgröße die differentielle optische Dichte  $\Delta OD(\Delta t, \lambda)$ . Im Falle einer frequenz aufgelösten Detektion hängt diese Größe allerdings nicht nur von der Pump-Probe Verzögerung  $\Delta t$ , sondern auch von der Probewellenlänge  $\lambda$  ab. Daher wird während des Experiments für jede definierte Pump-Probe Verzögerung das gesamte Probespektrum für den Referenz- und den Signalstrahl erfasst. Zusätzlich dazu werden, wie bereits im vorangegangenen Abschnitt 3.3 angesprochen, alle vier möglichen Belichtungszustände realisiert, die in Tabelle 3.1 aufgeführt sind. Mit beiden Probestrahlen (Signal: sig, Referenz: ref) resultieren daraus insgesamt acht verschiedene Signalbeiträge  $I$ , die jeweils ein gesamtes Abfragespektrum repräsentieren. Aus diesen acht Beiträgen kann anschließend mit

$$\Delta OD(\Delta t, \lambda) = \log \left( \frac{I_{ref}(P, SC) - I_{ref}(P)}{I_{sig}(P, SC) - I_{sig}(P)} \right) - \log \left( \frac{I_{ref}(SC) - I_{ref}(0)}{I_{sig}(SC) - I_{sig}(0)} \right) \quad (3.4)$$

eine vollständig referenzierte differentielle optische Dichte  $\Delta OD(\Delta t, \lambda)$  berechnet werden, wobei der zugehörige Belichtungszustand in Klammern vermerkt ist (P: Pumplicht an, SC: Probelicht an).<sup>111</sup>

**Tab. 3.1:** Belichtungszustände und Signalbeiträge des Pump-Superkontinuum-Probe Experiments. Bei den Diodensignalen  $I$  für den Referenz- (ref) und den Signalstrahl (sig) ist der Belichtungszustand in Klammern vermerkt. P: Pumplicht an, SC: Probelicht an.

Belichtungszustände			Referenzarray	Signalarray
1	Pump an	Probe aus	$I_{ref}(P)$	$I_{sig}(P)$
2	Pump an	Probe an	$I_{ref}(P, SC)$	$I_{sig}(P, SC)$
3	Pump aus	Probe an	$I_{ref}(SC)$	$I_{sig}(SC)$
4	Pump aus	Probe aus	$I_{ref}(0)$	$I_{sig}(0)$



**Abb. 3.8:** Elektronische Messdatenerfassung im Pump-Superkontinuum-Probe Experiment.

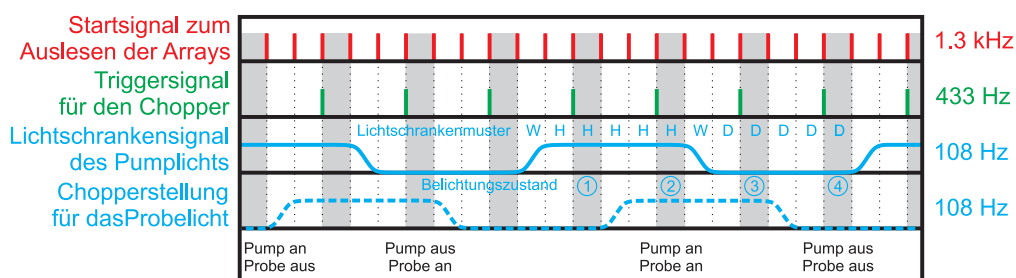
**Diodenarrays:** Da sich hinter jedem der benötigten Signalbeiträge  $I$  in Formel 3.4 ein vollständiges Abfragespektrum verbirgt, soll im Folgenden zunächst auf die Signalerfassung der spektralen Information eingegangen werden. Zur frequenz aufgelösten Detektion werden zwei Diodenarrays mit 512 Pixeln eingesetzt, die synchron zueinander, aber asynchron zur Repetitionsrate des Lasers das dispergierte Probelicht des Signal- und Referenzstrahlengangs erfassen. Zur Synchronisation der beiden Arrays werden insgesamt drei TTL-Pulsfolgen benötigt, die durch das sogenannte Master-Array generiert und an das Slave-Array übergeben werden, wie es in Abbildung 3.8 vermerkt ist. Hierzu werden im Master-Array ausgehend von einem 16 MHz Schwingquarz durch einen  $1/6$  Frequenzteiler die sogenannte interne Clock (2.66 MHz) und im zweiten Schritt durch einen weiteren  $1/4$  Frequenzteiler die sogenannte Pixel Clock (666 kHz) erzeugt, wobei die letztgenannte den Auslesetakt vorgibt, mit dem die einzelnen Diodenpixel nacheinander ausgelesen werden. Nach jedem Auslesevorgang hält die *Sample and Hold* Elektronik der Arrays die ausgelesene Diodenspannung bis zum Überschreiben des entsprechenden Registers. Sind alle 512 Pixel eines Arrays ausgelesen, wird durch den 513. TTL-Puls der Pixel Clock der Auslesezyklus beendet. Aus dem 514. TTL-Puls generiert das Master-Array das dritte notwendige Triggersignal (1.3 kHz) mit dem der nächste Auslesezyklus beider Arrays synchron zueinander gestartet wird. Die Haltespannungen des vorangegangenen Durchlaufs werden nun schrittweise überschrieben.

Die Spannungssignale der beiden Dioden werden mit Hilfe eines Analog-Digital-Wandlers (*Data Translation DT 9832*) digitalisiert, der ebenfalls in Abbildung 3.8 vermerkt ist. Hierzu werden nach einem Startimpuls des 1.3 kHz Triggers nacheinander die *Sample and Hold* Spannungen der 512 Pixel im Takt der bereitgestellten Pixel Clock aus-

gelesen. Da es bei der verbauten *Sample and Hold* Schaltung zu frühen Zeiten des Haltebereichs zu schwachen Oszillationen der Spannung kommt, wird mit Hilfe eines Delay Generators (*Standard Research Systems Inc. DG535*) der Auslesevorgang so verzögert, dass die Spannung im interferenzfreien zentralen Bereich des Haltebereichs digitalisiert wird. Sind alle Pixel abgearbeitet, startet das folgende 1.3 kHz Triggersignal des Master-Arrays den nächsten Auslesezyklus.

Aufgrund der fehlenden Möglichkeit der vorhandenen Diodenelektronik den Auslesevorgang mit einem externen Triggersignal zu starten, verläuft die Messdatenerfassung asynchron zur Repetitionsrate des Lasers, sodass die Zahl der auf den Dioden integrierten Laserpulse variieren kann. Mit einer Ausleserate von 1.3 kHz und einer Pulsrepetitionsrate des Lasers von 250 kHz entsteht jedes Spektrum aus etwa  $192 \pm 1$  Laserpulsen, woraus sich intrinsisch ein Rauschen von etwa 0.5 % ergibt.

**Belichtungszustände:** Nachdem die Aufnahme der spektralen Informationen vorgestellt ist, soll nun auf die technische Umsetzung der vier benötigten Belichtungszustände eingegangen werden. Wie bereits in Abschnitt 3.3 kurz angesprochen, können sowohl der Pump- als auch der Probestrahlung durch eine zweibahnige rotierende Sektorscheibe (12 Loch, Hell-Dunkel-Verhältnis 1:1, zweibahnig,  $\pi/2$  phasenverschoben) periodisch ein- und ausgeblendet werden. Der Chopper sorgt somit in beiden Strahlengängen für periodisch, zueinander phasenverschobene Hell-Dunkel-Wechsel, wie sie anhand des in blau gezeigten Lichtschrankensignals des Pumplichts und der korrespondierenden Chopperstellung im Probestrahlungsgang in Abbildung 3.9 dargestellt sind. Angetrieben wird der Chopper durch ein elektronisches Signal mit einer Frequenz von 433 Hz, das wie in Abbildung 3.8 vermerkt aus dem Triggersignal des Masterarrays mit Hilfe eines 1/3 Frequenzteilers generiert wird. Auch diese beiden Pulsfolgen sind in Abbildung 3.9 illustriert.



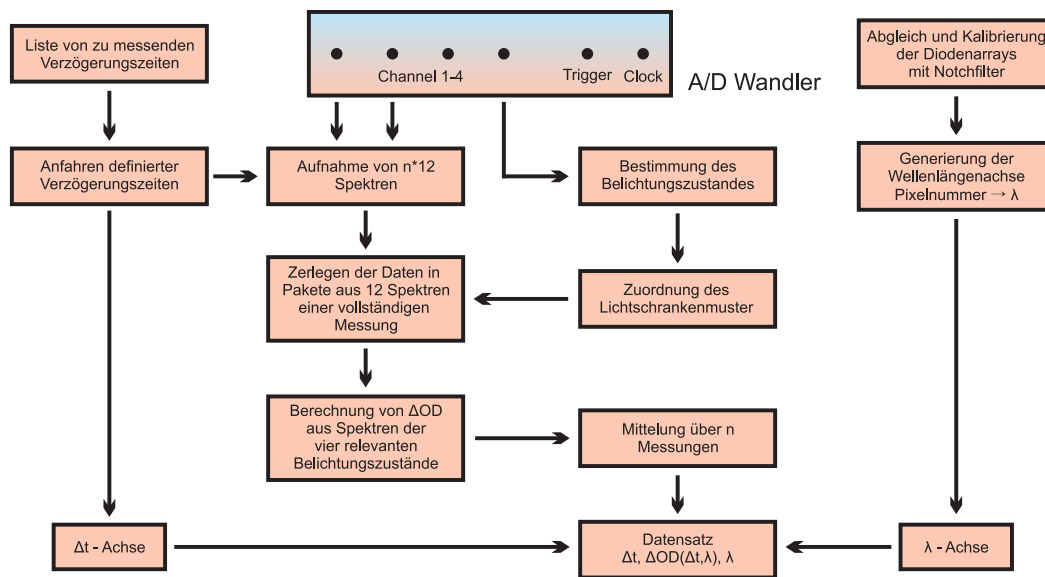
**Abb. 3.9:** Technische Details zur Realisierung der vier verschiedenen Belichtungszustände des Pump-Superkontinuum-Probe Experiments. Gezeigt sind die zueinander phasenverschobenen Hell-Dunkel-Wechsel des Pump- und Probelichts, wobei H eine belichtete, D eine unbelichtete Probe und W einen Bereich des Lichtwechsel des Lichtschrankensignals repräsentiert.

Um alle Belichtungszustände (1-4) einer Messung zu realisieren, sind insgesamt 12 Auslesezyklen notwendig, die in Abbildung 3.9 exemplarisch durch die Symbole H,D und W vermerkt sind. Diese Buchstaben geben hierbei an, ob die Probe im betreffenden Auslesezyklus belichtet (H - hell) oder unbelichtet (D - dunkel) ist oder ob gerade ein Lichtwechsel (W - Wechsel) stattfindet. Die in Abbildung 3.9 grau hinterlegten Durchläufe repräsentieren die nutzbaren Auslesezyklen, in denen die Spektren für die vier notwendigen Belichtungszustände aufgenommen werden. Diese finden stets zwei Auslesezyklen nach einem Lichtwechsel (entweder im Pump- oder Probestrahlangang) statt, sodass vor jedem genutzten Auslesezyklus (grau hinterlegt) folglich zwei vollständige Durchläufe verworfen werden. Der Grund hierfür ist die Funktionsweise der *Sample and Hold* Elektronik der Arrays, bei der die Haltespannungen des vorangegangenen Durchlaufs Pixel für Pixel nacheinander überschrieben werden. Im Auslesezyklus unmittelbar nach einem Lichtwechsel von dunkel auf hell wird folglich das Pixel Nummer 512 deutlich länger belichtet als Pixel Nummer 1. Um die Integrationszeit aller Pixel nach einem Lichtwechsel anzugleichen wird daher auch der Auslesezyklus unmittelbar nach einem Lichtwechsel verworfen.

Für die Zuordnung der Signale ist der aktuelle Belichtungszustand der Probe relevant. Daher wird mit Hilfe einer Lichtschranke auf der äußeren Bahn der Sektorscheibe die Transmission des Pumplichtes erfasst und synchron zu den *Sample and Hold* Signalen der Diodenarrays vom Analog-Digital-Wandler aufgezeichnet. Da das Lochraster der Sektorscheibe bekannt ist, ist darin implizit die Information über das Probelicht enthalten, sodass eine Zuordnung des Belichtungszustandes (1-4) mit dem Lichtschranke-signal des Pumplichts möglich ist.

**Messdatenverarbeitung:** Die Software zur programmatischen Messdatenverarbeitung wurde von B. Wezislá entwickelt und soll an dieser Stelle nur kurz anhand des Flussdiagramms in Abbildung 3.10 vorgestellt werden.<sup>137</sup>

Vor jeder Messung müssen die Wellenlängachsen beider Polychromatoren abgeglichen und kalibriert werden, was in 3.10 auf der rechten Seite des Flussdiagramms vermerkt ist. Hierzu wird mit Hilfe von Notchfiltern das Weißlichtspektrum beschnitten und die Position der schmalbandigen Filtertransmissionen auf den Diodenzeilen so eingestellt, dass auf beiden Arrays die Pixel gleicher Nummer belichtet werden. Anschließend wird mit Hilfe der Messsoftware die Mittwellenlänge  $\lambda_M$  des Notchfilters einer bestimmten Pixelnummer  $i$  zugewiesen. Nach Aufnahme einer hinreichend großen Anzahl an Wellenlängen/Pixelnummer Wertepaaren werden diese an eine Gerade  $\lambda_M(i) = mi + b$  angepasst und die Pixelachse programmatisch in eine Wellenlängachse transformiert.



**Abb. 3.10:** Flussdiagramm der programmatischen Messdatenverarbeitung im Pump-Superkontinuum-Probe Experiment.

Des Weiteren muss vor Beginn einer Messung eine Liste mit zu messenden Verzögerungszeitpunkten definiert werden. Aus diesen vordefinierten Verzögerungen werden Schrittweiten des motorisierten Linearverstellers *Melles Griot Nanomover* berechnet, die während der Messung nacheinander angefahren werden. Da für jeden Verzögerungszeitpunkt  $\Delta t$  über eine vordefinierte Anzahl  $n$  an Einzelmessungen gemittelt werden soll und zur Berechnung des Signals alle vier Belichtungszustände realisiert werden müssen, werden insgesamt  $n \cdot 12$  Spektren aufgenommen. Um die einzelnen Spektren den entsprechenden Belichtungszuständen der Probe zuzuordnen wird das parallel erfasste Lichtschrankensignal nach dem in Abbildung 3.9 angesprochenen Muster (WHHHH-HWDDDDD) durchsucht, und die Datenpakete des Referenz- und Signalkanals dem Muster entsprechend in 12 Spektren lange Untereinheiten eines vollständigen Messdurchlaufs zerschnitten. Von diesen 12 Auslesezyklen werden das 3., 6., 9. und 12. Spektrum gemäß des korrespondierenden Belichtungszustandes zur Berechnung der differentiellen optischen Dichte nach Formel 3.4 benutzt. Nach Mittelung über  $n$  Messdurchläufe wird der nächste Verzögerungszeitpunkt angefahren und erneut mit der beschriebenen Prozedur begonnen. Die so erhaltenen Messdaten setzen sich aus einem Vektor der Länge  $n$  für die Wellenlängenachse  $\lambda$ , einem Vektor der Länge  $m$  für die Verzögerungszeitachse  $\Delta t$  und einer  $n \times m$  Matrix für die differentielle optische Dichte  $\Delta OD(\Delta t, \lambda)$  zusammen.

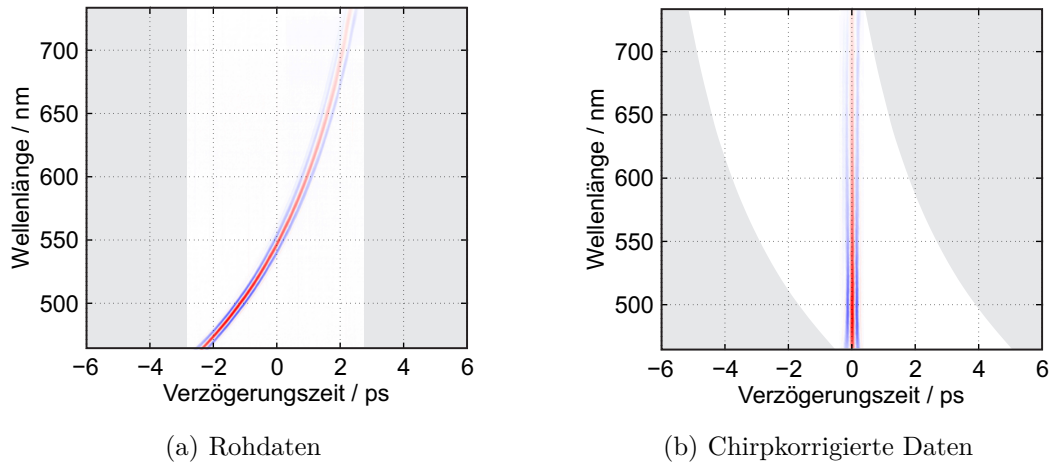
#### 3.3.2 Auswertung und Chirp-Korrektur

In diesem Abschnitt wird auf die sich anschließende Auswertung der experimentellen Rohdaten eingegangen. Ein zentraler Punkt hierbei stellt die Korrektur des wellenlängenabhängigen Zeitnullpunktes durch die Gruppengeschwindigkeitsdispersion des breitbandigen Probelichts dar, die schon intrinsisch durch die Erzeugung im Saphirsubstrat gegeben ist. Transmittierende Optiken wie der Strahlteiler und die achromatischen Linsen erhöhen diesen sogenannten positiven Chirp des Weißlichtes weiter. Aufgrund dieses positiven Chirps treten die langwelligen Anteile des Probelichts vor den kurzwelligen durch die Probenzelle, sodass der zeitliche Überlapp mit dem Pumplicht wellenlängenabhängig wird. Dieses Phänomen kann anhand von Abbildung 3.11 (a) nachvollzogen werden, worin die Rohdaten einer Messung einer leeren Messzelle in einem Konturdiagramm gezeigt sind. Hierbei kommt es im Zellfenster zum Zeitnullpunkt zu einem kohärenten Artefakt, was sich als Modulation der Absorption bemerkbar macht.<sup>116</sup> Aus 3.11 (a) ist zu erkennen, dass dieses Artefakt zwischen -2.5 ps im blauen und 2.5 ps im roten Spektralbereich auftritt.

Zur nachträglichen Korrektur der Rohdaten wird programmatisch für jede Probewellenlänge das Maximum des kohärenten Artefakts ermittelt und durch Anpassung eines Polynoms 5-ter Ordnung die Gruppenlaufzeitverzögerung als Funktion der Wellenlänge bestimmt. Durch Subtraktion des Polynoms vom Verzögerungszeitvektor können chirp-korrigierte Daten erhalten werden, wie es in Abbildung 3.11 (b) anhand des Fenstersignals in einem Konturdiagramm illustriert ist. Der messtechnisch erfasste Pump-Probe-Verzögerungsbereich ist dabei entsprechend der Abhängigkeit der Gruppenlaufzeitverzögerung von der Wellenlänge gekrümmt, sodass die maximale messbare Verzögerung im roten Spektralbereich um etwa 5 ps kürzer ist als im Blauen. Damit einhergehend kommt es bei der Chirp-Korrektur zu einer Verzerrung des Punktrasters der zugrundeliegenden Messdaten auf ihrer Wellenlängenchse. Bei der Erstellung von Schnitten entlang der Probenwellenlängenchse oder transienter Spektren muss daher eine Interpolation der Messdaten durchgeführt werden. Die Auswertesoftware speichert daher die auf ein gemeinsames Punktraster interpolierten, chirp-korrigierten Daten.

#### 3.3.3 Charakterisierung des Experiments

An dieser Stelle soll auf die zeitliche und spektrale Auflösung des Pump-Superkontinuum-Probe Experimentes sowie die Charakterisierung der Fokusdurchmesser eingegangen werden. Letztere ist besonders wichtig, da die spektralen Bestandteile des verwendeten breitbandigen Abfragelichts, je nach Fokussieroptik einen deutlich variierenden Fokusdurchmesser aufweisen können. In Bezug auf den Pump-Probe Überlapp



**Abb. 3.11:** Korrektur der Gruppengeschwindigkeitsdispersion des Probelichtes. Der in den gezeigten Konturdiagrammen weiß hinterlegte Bereich gibt den Messbereich an. (a) Unkorrigiertes Konturdiagramm des kohärenten Artefakts in den Zellfenstern. (b) Chirp-korrigiertes Konturdiagramm des kohärenten Artefakts in den Zellfenstern.

und den daraus resultierenden spektral aufgelösten Differenzspektren muss hierbei sichergestellt werden, dass der Durchmesser des Pumpfokus stets deutlich größer ist als der des Probelichts.

**Zeitliche und spektrale Auflösung:** Ähnlich zum zeitabhängigen Signal des konventionellen Pump-Probe Experiments lässt sich das Signal des Pump-Superkontinuum-Probe Experiments als Faltung der molekularen Antwort  $P(t, \lambda)$  mit der Gerätefunktion  $G(t - t_0(\lambda) - \tau)$  darstellen:<sup>116</sup>

$$T(\tau, \lambda) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(t, \lambda) G(t - t_0(\lambda) - \tau) dt \quad (3.5)$$

Da das erzeugte Weißlicht spektral sehr breitbandig ist und einen inhärenten Chirp aufweist, hängt der zeitliche Überlapp mit dem Pumpimpuls von der Wellenlänge ab. Diese Tatsache äußert sich in der Gerätefunktion durch einen zusätzlichen Zeitnullpunktparameter  $t_0(\lambda)$ , der, wie bereits in Abschnitt 3.3.2 beschrieben durch Auswerten des kohärenten Artefakts experimentell zugänglich ist. Die chirpkorrigierte Gerätefunktion kann durch die Kreuzkorrelation des Pumpimpulses mit dem zur Erzeugung des Weißlichts verwendeten Fundamentalpuls angenähert werden. Analog zur Pulscharakterisierung in Abschnitt 3.2.3 wurden auch hier Pulsbreiten von etwa 40 fs bei 800 nm gemessen. Für ein Pump-Superkontinuum-Probe Experiment mit 800 nm Pumplicht ergibt sich hieraus eine theoretische Kreuzkorrelationshalbwertsbreite von etwa 57 fs. Zur experimentellen Beurteilung und Optimierung der Zeitauflösung mit 400 nm Pumplicht

werden die oszillierenden Signale des Diiodid Anions nach Photofragmentierung von Triiodid in Ethanol genutzt.<sup>142–145</sup> Die spektrale Auflösung der wellenlängenselektiven Detektion mit den vorhandenen Zeilendetektoren beträgt 0.75 nm pro Pixel.

**Fokusbereich:** Die Anregungswahrscheinlichkeit eines Moleküls im Probevolumen hängt bei einem Einphotonenprozess linear von der Intensität des Pumplichts ab. Da das räumliche Pulsprofil orthogonal zur Ausbreitungsrichtung durch eine Gaußfunktion beschrieben werden kann, wird im gepumpten Probevolumen ebenfalls eine gaußförmige räumliche Verteilung an Molekülen angeregt, deren Breite durch den Fokusbereich des Pumpstrahls gegeben ist. Bei der Abfrage müssen die angeregten Moleküle mit einem ebenfalls gaußförmigen Probepuls wechselwirken. Die Wahrscheinlichkeit der Abfrage ist dabei durch die Faltung der räumlichen Intensitätsverteilungen des Pump- und Probelichts bestimmt und somit kritisch vom Fokusbereich des Probepulses abhängig. Insbesondere bei der Abfrage mit spektral breitem Probelicht kommt es durch chromatische Aberration der Fokussierlinse zu deutlich variierenden Probefokusbereichen der verschiedenen Probewellenlängen im Wechselwirkungsbereich der Messzelle. Um die Abfragewahrscheinlichkeit und damit die Signalintensität entlang der Wellenlängenchse hinreichend konstant zu halten, ist der Fokusbereich des Pumplichtes daher hinreichend groß zu wählen. Üblicherweise sollte der Fokus des Pumplichts hierbei um einen Faktor vier größer sein als der des Probelichts. Zur Überprüfung und Justage wurden die Fokusbereiche des Probe- sowie des Pumplichts bestimmt. Hierfür wurden in die Zellposition, dem Überlappungsbereich der Probe und Pumpstrahlen, Lochblenden platziert und die Anhängigkeit der Leistung des transmittierten Lichts vom Blendendurchmesser aufgenommen. Zur Leistungsmessung wurden beim Pumplicht ein Leistungsmessgerät (*Melles Griot 13PEM001*), beim deutlich schwächeren Probelicht die frequenz aufgelöste Detektion mit beiden Diodenarrays in Kombination mit schmalbandigen Notchfiltern zur Kalibrierung der Wellenlängenchse genutzt. Die Leistungsabhängigkeit vom Blendendurchmesser  $d$  ist in Abbildung 3.12 (a) für 400 nm Pumplicht dargestellt. Aus den gezeigten Messpunkten kann durch Anpassung an die nachfolgende Funktion (3.6) eine Halbwertsbreite FWHM von 132  $\mu\text{m}$  für das Pumplicht ermittelt werden.

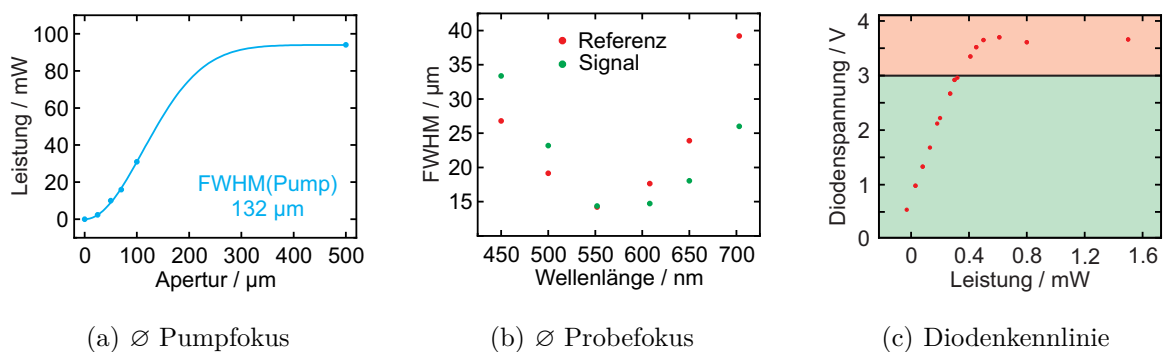
$$I(d) = 1 - \exp\left(\frac{\ln(2) d^2}{\text{FWHM}^2}\right) \quad (3.6)$$

Die Herleitung der verwendeten Anpassungsfunktion (3.6) kann im Anhang B nachvollzogen werden. Auf dieselbe Weise lassen sich auch die Fokusbereiche des Probelichtes bei verschiedenen Wellenlängen bestimmen, die in Abbildung 3.12 (b) als



Funktion der Wellenlänge veranschaulicht sind. Der Fokusbereich des Probelichts liegt dabei im Bereich zwischen  $15\ \mu\text{m}$  und  $40\ \mu\text{m}$  und ist damit in jedem Fall um einen Faktor vier kleiner als der des Pumplichts.

**Diodenkennlinie:** Zur Überprüfung der Detektorlinearität wurde eine Diodenkennlinie der Diodenzeile aufgenommen, die in Abbildung 3.12 (c) bei  $500\ \text{nm}$  gezeigt ist. Demnach können die Pixel des Diodenarrays problemlos bis zu einer Spannung von  $3\ \text{V}$  betrieben werden. Zur Feinabstimmung der Ausleuchtung wurden Neutralglasfilter mit optischen Dichten im Bereich von  $0.1$ - $1.0\ \text{mOD}$  und Dicken von  $1$ - $3\ \text{mm}$  direkt vor den Polychromatoren verwendet.



**Abb. 3.12:** Fokusbereich des Pump- und Probestrahls sowie Diodenkennlinie der Diodenzeilen. (a) Bestimmung des Fokusbereichs des Pumpstrahls bei  $400\ \text{nm}$  mit Lochblenden verschiedener Durchmesser. (b) Fokusbereich des Probestrahls als Funktion der Wellenlänge. (c) Diodenkennlinie der *Hamamatsu* Diodenzeilen bei  $500\ \text{nm}$ . Der lineare Detektionsbereich (grün) reicht bis etwa  $3\ \text{V}$ .

### 3.4 Probenpräparation und Messzellen

In diesem Abschnitt sind alle Informationen zur Darstellung der Probensubstanzen, der verwendeten Lösungsmittel und zur Präparation der Messlösungen zusammengetragen. An dieser Stelle finden sich auch Details zu den genutzten Messzellen sowie deren Vor- und Nachteile im Gebrauch.

**Tab. 3.2:** Verwendete Chemikalien mit Summenformel und molarer Masse sowie bekannte Reinheitsangaben des Herstellers.

Name	Summenformel	Molare Masse	Hersteller	Reinheit
Acetonitril	$C_2H_3N$	41.05 g mol <sup>-1</sup>	<i>Prolabo</i> <i>Sigma-Aldrich</i>	99.9 % 99.9 %
Cyclohexan	$C_6H_{12}$	84.16 g mol <sup>-1</sup>	<i>Prolabo</i>	99.5 %
1-Oktanol	$C_8H_{18}O$	130.23 g mol <sup>-1</sup>	<i>Acros</i>	99.0 %
Ethanol	$C_2H_6O$	46.07 g mol <sup>-1</sup>	<i>Prolabo</i>	99.8 %
Triphenylverdazyl	$C_{20}H_{17}N_4$	313.38 g mol <sup>-1</sup>	Synthese	
Triphenylverdazylium-tetrafluorborat	$C_{20}H_{17}N_4BF_4$	400.18 g mol <sup>-1</sup>	Synthese	
Iod	$I_2$	253.81 g mol <sup>-1</sup>	<i>Prolabo</i>	99.8 %
Kaliumiodid	KI	166.00 g mol <sup>-1</sup>	<i>Prolabo</i>	99.0 %

#### 3.4.1 Probenpräparation

Die in dieser Arbeit genutzten Chemikalien sind in Tabelle 3.2 aufgeführt. Die Lösungsmittel zur Herstellung der Probelösungen wurden wie vom Hersteller geliefert ohne weitere Aufbereitung verwendet. Die radikalische Probensubstanz 1,3,5-Triphenylverdazyl wurde nach der klassischen Route von Kuhn und Trischmann durch Alkylierung von Triphenylformazan mit Formaldehyd im basischen Milieu dargestellt<sup>67,68</sup> und die Reinheit der dunkelgrünen Kristalle mittels Massenspektrometrie nachgewiesen.<sup>146</sup> Für die zeitaufgelösten Messungen wurden 1 mM Probelösungen in Acetonitril, Cyclohexan oder 1-Oktanol hergestellt, die bei 800 nm und einer Schichtdicke von 1 mm eine optische Dichte von etwa 0.15 OD aufweisen. Diese starke Verdünnung ist hinsichtlich der deutlich höheren Extinktionskoeffizienten im kurzwelligen Spektralbereich notwendig, um eine hinreichend gute Ausleuchtung der Diodenzeilen durch das Probelicht zu gewährleisten. Bei 400 nm zeigen diese Lösungen bei gleicher Schichtdicke eine optische Dichte von etwa 0.73 OD. Das kationische Triphenylverdazyliumsalz wurde ebenfalls ausgehend von Triphenylformazan synthetisiert<sup>147</sup> und massenspektrometrisch auf Reinheit geprüft. Aufgrund der deutlich stärkeren Absorption der dunkel-violetten Lösungen wurden für die Pump-Probe Spektroskopie 0.5 mM Proben in Ace-

tonitril mit einer optischen Dichte von etwa 0.37 OD bei 2 mm Schichtdicke eingesetzt. Das in Tabelle 3.2 ebenfalls aufgeführte Iod und Kaliumiodid wurde zur Herstellung von Kaliumtriiodid-Lösungen in Ethanol (3 mM) verwendet, auf das zur Justage des zeitlichen und räumlichen Überlapp und zur Sicherstellung einer hinreichend hohen Zeitauflösung mit 400 nm Pumplicht zurückgegriffen wurde.

### 3.4.2 Messzellen

Bei der Messung mit intensiven Laserpulsen ist eine schnelle Erneuerung des bestrahlten Probevolumens unerlässlich, da sonst lokales Aufheizen der Probe zur Ausbildung einer thermischen Linse und so zu einer Verzeichnung des Probelichts auf dem Detektor führt. Zum Austausch der Probelösung stehen zum einen eine rotierte und zum anderen eine von Messlösung durchflossene Messzelle zur Verfügung, die beide in den experimentellen Arbeiten genutzt wurden.

**Rotationszelle:** Die Rotationszelle besteht aus zwei in einen Metallring eingespannten Quarzfenstern, deren Abstand mit Teflon-Distanzringen eingestellt werden kann. Bei den durchgeführten Messungen betrug die Schichtdicke 1-2 mm. Die Dicke des vorderen Zellfensters beträgt 1 mm, die des hinteren je nach verwendetem Glas zwischen 1 mm und 3 mm. Der Metallring samt Messzelle kann über einen Keilriemen und Elektromotor in Rotation versetzt werden. Bei einem Pumpfokusbereich von 125  $\mu\text{m}$ , einer Repetitionsrate von 250 kHz und bei einer belichteten Kreisbahn mit einem Durchmesser von 1.5 cm müsste die Zelle mit einer Rotationsfrequenz von 660 Hz rotiert werden, was mit der vorhandenen Konstruktion technisch nicht umzusetzen ist. Realistisch ist eine Rotationsfrequenz von etwa 10 Hz, sodass ein durch den Pumpfokusbereich definiertes Probevolumen von etwa 66 Pulsen angeregt und abgefragt wird. Daher ist es essentiell, dass die untersuchte Probensubstanz innerhalb der Repetitionsrate vollständig äquilibriert, um keine Signale einer aufgeheizten Probe (thermische Effekte) zu detektieren. Bei Triphenylverdazyl sowie Triphenylverdazyliumtetrafluorborat ist diese Voraussetzung erfüllt. Rotierte Zellfenster haben allerdings den Nachteil, dass reflektiertes oder gestreutes Licht periodisch wiederkehrende Artefakte verursachen kann. Daher ist bei der Probenpräparation peinlichst auf Sauberkeit der Zellfenster und Messlösungen zu achten. Mit etwa 0.5-1 mL Zellvolumen ist der Verbrauch an Probelösung minimal. Bei sich zersetzenden, photolabilen Probensubstanzen führt das kleine Probenvolumen allerdings sehr schnell zu einer starken Änderung der Probenkonzentration. Daher wurde stets durch Vergleich statischer Absorptionsspektren eine mögliche Zersetzung der Probelösung während einer zeitaufgelösten Messung ausgeschlossen.

**Durchflusszelle:** Eine deutlich schnellere Umwälzung ist durch Umpumpen der Probelösung durch eine Durchflusszelle (*Hellma Analytics*) möglich. Die Zelle besteht aus zwei Quarzfenstern mit einer Fensterstärke von 1.2 mm und weist eine Schichtdicke von 1 mm auf. Über zwei seitlich angebrachte Stützen kann mit Hilfe einer Zahnradschleife (*Radiant Dyes, RDG 250*) bis zu 5 L Probelösung pro Minute aus einer Vorratsflasche durch das Zellvolumen zirkuliert werden. Ein Teflonfilter (*Radiant Dyes RDF 25*) beugt Staub und Schwebeteilchen in der Messlösung vor. Bei einem Pumpfokussdurchmesser von 125  $\mu\text{m}$  müssten zur vollständigen Erneuerung des Probevolumens vor jedem Pumpimpuls etwa 20  $\text{L min}^{-1}$  umgewälzt werden. Folglich wird jedes Pumpfokussvolumen vor seiner vollständigen Erneuerung von etwa vier Pumpimpulsen bestrahlt. Wie auch bei der Rotationszelle konnten bei Triphenylverdazyl- sowie Triphenylverdazylumtetrafluoroborat-Probelösungen keine thermischen Effekte beobachtet werden. In Bezug auf gestreutes oder an den Zellfenstern reflektiertes Licht sind die ortsfesten Zellfenster der Durchflusszelle deutlich weniger problematisch. Ein Nachteil ist allerdings das durch die hohe Durchflussrate nötige Reservoir an Probelösung. Alleine das Volumen der Zelle, der Schläuche und des Pumpenkopfes inklusive Filter belüftet sich auf etwa 80 mL. Hinzu kommt ein Mindestvolumen von etwa 120 mL in der Vorratsflasche, das Ansaugen von Luft und den daraus resultierenden Gasblasen in der Messzelle vorbeugt. Es muss folglich für jede Messung mit der Durchflusszelle eine nicht unerhebliche Substanzmenge von mindestens 65 mg des kristallinen 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikals eingesetzt werden.

#### 3.4.3 Lineare Absorptionsspektrometrie und Fluoreszenzmessungen

Zur weiteren Charakterisierung der Probelösungen wurden sowohl lineare Absorption- als auch Fluoreszenzmessungen durchgeführt. Zur Aufnahme linearer Absorptionsspektren wurde ein kommerzielles UV/Vis Spektrometer (*Shimadzu UV-160*) verwendet, das Messungen im Spektralbereich von 200-1100 nm erlaubt. Hierfür wurden entweder 1 mm oder 10 mm Quarzküvetten (*Hellma*) genutzt und die Konzentration der Probelösungen so eingestellt, dass eine optische Dichte von 2 nicht überschritten wurde. Zur Erfassung einer möglichen Strahlungsemission nach elektronischer Anregung wurden sowohl Fluoreszenzmessungen mit unterschiedlichen kommerziellen Fluoreszenzspektrometern (*Perkin Elmer LS-5*, *Perkin Elmer LS50 B*, *Perkin Elmer LS55*) als auch Messungen durch zeitkorreliertes Einzelphotonenzählen durchgeführt.<sup>148</sup> Hierfür wurden 10 mm Quarz-Fluoreszenzküvetten (*Hellma*) genutzt. Weitere experimentelle Details können früheren Arbeiten entnommen werden.<sup>138,149,150</sup>

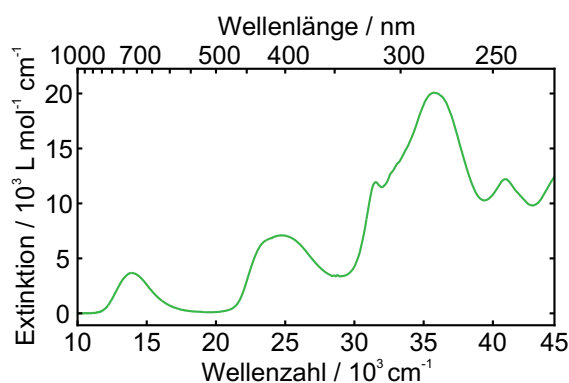
## 4 Erster elektronisch angeregter Zustand des 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikals

Das Absorptionsspektrum von in Acetonitril gelöstem 1,3,5-Triphenylverdazyl zeigt zwei markante Banden im sichtbaren Spektralbereich. Die energetisch tieferliegende der beiden Banden ist mit einer Anregung des ersten elektronisch angeregten Zustandes  $D_1$  des Radikals verknüpft, dessen Relaxation im Fokus dieses Kapitels steht. Nach einer kurzen Einführung in das lineare Absorptionsspektrum sowie die molekulare und elektronische Struktur des Radikals werden die Ergebnisse zeitaufgelöster absorptionspektroskopischer Messungen vorgestellt, welche substanzielle Erkenntnisse zur Dynamik des ersten angeregten Zustandes nach optischer Anregung liefern. Auf Basis dieser Resultate soll nachfolgend der verantwortliche Relaxationsmechanismus vorgestellt und diskutiert werden. Die in diesem Kapitel präsentierten Ergebnisse sind in Zusammenarbeit mit Boris Wezislá entstanden und in Teilen publiziert.<sup>151</sup>

### 4.1 Ergebnisse

#### 4.1.1 Lineares Absorptionsspektrum

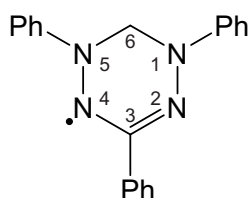
Das lineare elektronische Absorptionsspektrum von 1,3,5-Triphenylverdazyl in Acetonitril ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Im sichtbaren und nahen ultravioletten Spektralbereich sind zwei breite, unstrukturierte Banden bei  $13970\text{ cm}^{-1}$  (716 nm) und  $24940\text{ cm}^{-1}$  (401 nm) zu beobachten, die für die charakteristische grüne Färbung der Verdazyllösungen verantwortlich sind. Die leicht asymmetrische, niederenergetischere Bande erreicht im Maximum einen Extinktionskoeffizienten von  $\sim 3800\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$  und besitzt eine Halbwertsbreite von  $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ . Ihre steilere Flanke reicht weit in den nahen infraroten Spektralbereich und zeigt bei



**Abb. 4.1:** Lineares Absorptionsspektrum von 1,3,5-Triphenylverdazyl in Acetonitril bei Zimmertemperatur.

12500  $\text{cm}^{-1}$  (800 nm), der Anregungsenergie der im späteren Verlauf dieses Kapitels beschriebenen Experimente, einen noch immer beachtlichen Extinktionskoeffizienten von  $\sim 1400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Die Absorptionsbande um 400 nm besitzt ein abgeflachtes Linienprofil mit einem maximalen Extinktionskoeffizienten von  $\sim 7300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  und einer Halbwertsbreite von nahezu  $5700 \text{ cm}^{-1}$ . Sowohl die spektrale Breite als auch die Intensität sind somit fast doppelt so groß wie die der zuvor besprochenen niederenergetischeren Absorption. Der ultraviolette Spektralbereich ist durch eine sehr starke Absorptionsbande bei  $36100 \text{ cm}^{-1}$  (277 nm,  $\sim 20500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) mit Seitenmaxima bei  $31750 \text{ cm}^{-1}$  (315 nm,  $\sim 12200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) und  $40980 \text{ cm}^{-1}$  (244 nm,  $\sim 12100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) charakterisiert.

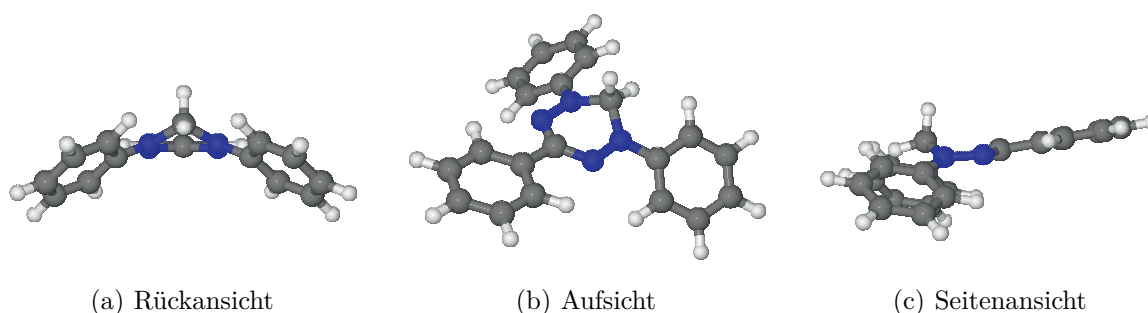
#### 4.1.2 Molekulare und elektronische Struktur



**Abb. 4.2:** Lewis-Struktur des 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikals.

Das stabile Radikal 1,3,5-Triphenylverdazyl, dessen Lewis-Struktur in Abbildung 4.2 gezeigt ist, besteht aus einem heterozyklischen 1,2,4,5-Tetrazingerüst, das an jedem zweiten der sechs Ringatome einen Phenylsubstituenten trägt. Zur Beschreibung seiner molekularen und elektronischen Struktur wurden quantenchemische Rechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie durchgeführt, deren Details Anhang D entnommen werden können. Die in Abbildung 4.3 dargestellte geometrieoptimierte Struktur besitzt  $C_5$  Symmetrie und stellt die einzige stabile Konformation mit geschlossenem Tetrazinring dar.

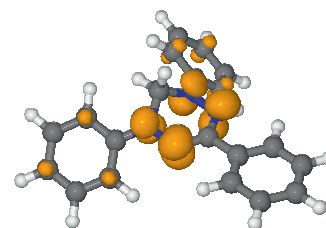
Der zentrale Tetrazinring des Radikals nimmt dabei eine halbe Wannenkonformation ein, bei der das gesättigte Kohlenstoffatom  $C6$  der Methylengruppe in einem Winkel von  $\sphericalangle_D(N2\ N1\ N5\ C6) = 43.5^\circ$  aus der durch die Stickstoffatome aufgespannten Ringebene herausragt. Das Kohlenstoffatom  $C3$  des Te-



**Abb. 4.3:** Berechnete molekulare Struktur des 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikals. Stickstoffatome sind blau, Kohlenstoffatom grau und Wasserstoffatome weiß eingefärbt.

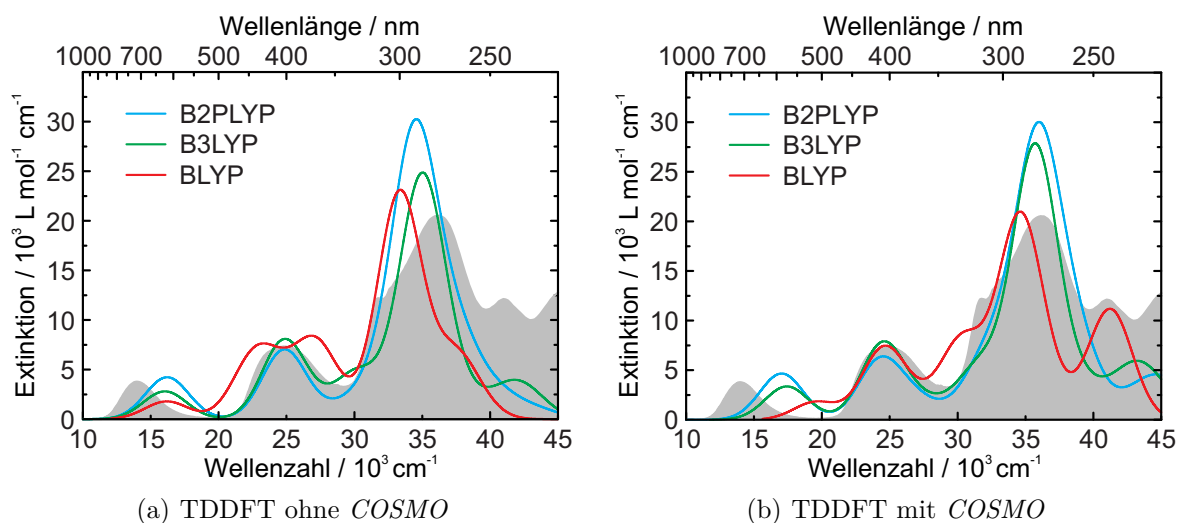
trazingerüsts ist mit einem Diederwinkel von  $\varphi_D(N1\ N2\ N4\ C3) = 6.1^\circ$  nahezu koplanar zur Ringebene orientiert. Auch die beiden Ringnormalen des Tetrazingerüsts und des am  $C3$ -Kohlenstoffatom befindlichen Phenylsubstituenten sind mit einem Diederwinkel von  $6.6^\circ$  nahezu koplanar zueinander ausgerichtet. Die Phenylsubstituenten der Stickstoffatome  $N1$  und  $N5$  sind aufgrund der Wannenzerrung des zentralen Rings aus der Tetrazinebene herausgedreht, sodass ihre Ringnormalen einen Winkel von  $62.5^\circ$  einschließen. Sowohl die Kristallstruktur<sup>152,153</sup> als auch die Ergebnisse früherer *ab initio* Berechnungen<sup>154</sup> sind in guter Übereinstimmung mit der beschriebenen Struktur des 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikals. Die Analyse der Normalmoden der vier niedrigsten Frequenzen ergibt eine Flügelschlagbewegung der stickstoffgebundenen Phenylsubstituenten sowie drei Linearkombinationen der Substituententorsionen.

Die außergewöhnliche thermodynamische Stabilität des Radikals ist auf die ausgedehnte Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über das gesamte  $\pi$ -System des zentralen Tetrazinrings sowie der Phenylsubstituenten zurückzuführen. Bis auf das  $sp^3$ -hybridisierte  $C6$ -Kohlenstoffatom sind alle Kohlenstoff- und Stickstoffatome des Radikals  $sp^2$ -hybridisiert und zur mesomeren Stabilisierung fähig. Gemäß der in Abbildung 4.4 illustrierten Spindichte nach Löwdin<sup>155,156</sup> sind etwa 82 % des Gesamtspins unter Symmetriehalt gleichmäßig über die Stickstoffatome des Tetrazinrings verteilt. Dabei tragen die Atome  $N2$  und  $N4$  etwa 52 % des Gesamtspins, weitere 30 % sind an den Stickstoffatomen  $N1$  und  $N5$  lokalisiert. Die verbleibenden 18 % des Gesamtspins verteilen sich über die Phenylsubstituenten, wobei der größte Teil von den *ortho*- und *para*-ständigen Kohlenstoffatomen der stickstoffgebundenen Phenylsubstituenten getragen wird. Diese Beobachtungen werden durch die Resultate von Elektronenspin-Resonanz Experimenten gestützt.<sup>69,70</sup>



**Abb. 4.4:** Spindichte des 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikals.

In Abbildung 4.5 sind die berechneten UV/Vis Spektren gezeigt, die durch TDDFT Berechnungen auf Basis der oben beschriebenen Struktur durchgeführt wurden. Die Details dieser Rechnungen sind ebenfalls dem Anhang D zu entnehmen. Während Abbildung 4.5 (a) die theoretischen Spektren des Moleküls im Vakuum zeigt, ist in Abbildung 4.5 (b) die Lösungsumgebung durch das Kontinuummodell *COSMO* berücksichtigt. In beiden Fällen kann mit dem Funktional BLYP das experimentelle Spektrum nur unzureichend wiedergegeben werden. Neben dem deutlich vom Experiment abweichenden Intensitätsverhältnis der beiden niederenergetischsten Banden werden in beiden Fällen auch die relativen Bandenpositionen falsch vorhergesagt. Im



**Abb. 4.5:** Berechnete elektronische Absorptionsspektren des 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikals für drei verschiedene Funktionale. Das experimentelle statische Absorptionsspektrum des in Acetonitril gelösten Radikals ist in grau hinterlegt. (a) TDDFT im Vakuum. (b) TDDFT unter Berücksichtigung des Lösungsmittels Acetonitril durch das Kontinuummodell *COSMO*.

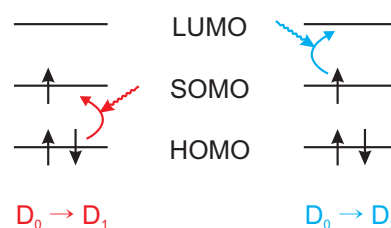
Falle des isolierten Moleküls wird die Bande um 400 nm durch zwei energetisch klar getrennte Absorptionen repräsentiert. Die Berücksichtigung des Lösungsmittels verkleinert die energetische Aufspaltung zwischen den vorhergesagten Banden, was die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten weiter verschlechtert.

Durch Gebrauch des Hybridfunktionals B3LYP können sowohl das Intensitätsverhältnis als auch die relative spektrale Position der Absorptionsbanden deutlich präziser vorhergesagt werden. Im sichtbaren Spektralbereich werden Absorptionsbanden bei  $17420\text{ cm}^{-1}$  und  $24463\text{ cm}^{-1}$  vorausgesagt, die überwiegend Übergängen in die Zustände  $D_1$  und  $D_2$  zugeordnet werden können. Die beiden energetisch folgenden Zustände  $D_3$  ( $26712\text{ cm}^{-1}$ ) und  $D_4$  ( $27857\text{ cm}^{-1}$ ) sind mit verschwindend kleinen Übergangsdipolmomenten ausgehend vom elektronischen Grundzustand  $D_0$  spektroskopisch dunkel. Im nahen ultravioletten Spektralbereich wird die spektrale Lage der Hauptabsorptionsbande sowie ihrer niederenergetischen Schulter durch das berechnete Spektrum vergleichsweise gut wiedergegeben.

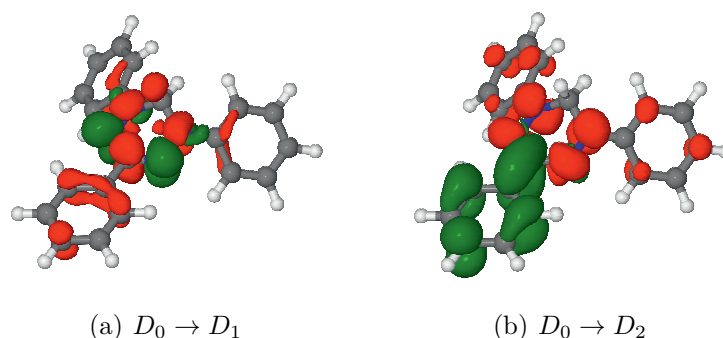
Trotz der nur leidlich reproduzierten Bandenintensität in diesem spektralen Bereich scheint die verwendete theoretische Methode eine verlässliche elektronische Struktur zu liefern, mit deren glaubwürdige Aussagen über die elektronisch angeregten Zustände und die spektralen Eigenschaften des Radikals zugänglich sind. Der Einsatz des Doppelhybridfunktionals B2PLYP führt zu keiner weiteren Qualitätssteigerung, sodass zur Reduktion des rechnerischen Aufwandes das Funktional B3LYP für alle weiteren Berechnungen als ausreichend betrachtet werden kann.



Eine genauere Betrachtung der elektronischen Übergänge des sichtbaren Spektralbereichs lässt eine Zuordnung der Zustände entsprechend der Molekülorbitaltheorie zu. Demzufolge tragen zu den Absorptionen bei  $17420\text{ cm}^{-1}$  und  $24463\text{ cm}^{-1}$  die beiden Einelektronenanregungen vom höchsten voll besetzten Molekülorbital (HOMO) in das einfach besetzte Molekülorbital (SOMO) und vom SOMO in das tiefste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) bei. Während die energetisch tieferliegende Absorption zu 86 % vom HOMO  $\rightarrow$  SOMO Übergang geprägt ist, dominiert bei der Absorption bei  $24463\text{ cm}^{-1}$  mit 82 % der SOMO  $\rightarrow$  LUMO Charakter, was in Abbildung 4.6 veranschaulicht ist. Die mit diesen Übergängen verknüpften Änderungen der Elektronendichteverteilungen sind in Abbildung 4.7 anhand von elektronischen Differenzdichten illustriert. Bei der Anregung des ersten elektronischen Zustandes kommt es demzufolge zu einer Elektronenumverteilung innerhalb des zentralen Tetrazinrings mit geringfügigen Beteiligungen der Phenylsubstituenten. Mit der Anregung des zweiten angeregten Zustandes geht hingegen eine Ladungsumverteilung vom Tetrazinring auf den kohlenstoffgebundenen Phenylsubstituenten einher. Dieses Resultat erklärt die Beobachtungen einer starken spektralen Verschiebung der Absorptionsbande bei Funktionalisierung am *C3*-Substituenten.<sup>65,77</sup> Da es sich bei dieser Anregung vorwiegend um einen SOMO  $\rightarrow$  LUMO Übergang handelt, wird dabei die Elektronendichte erwartungsgemäß aus den Orbitalen abgezogen, in denen im elektronischen Grundzustand das ungepaarte Elektron lokalisiert ist. Folglich entsprechen die negativen Differenzdichten dieses Übergangs überwiegend der in Abbildung 4.4 dargestellten Spindichte.



**Abb. 4.6:** Molekülorbital-Übergänge der beiden energetisch tiefliegenden Absorptionsbanden des 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikals.

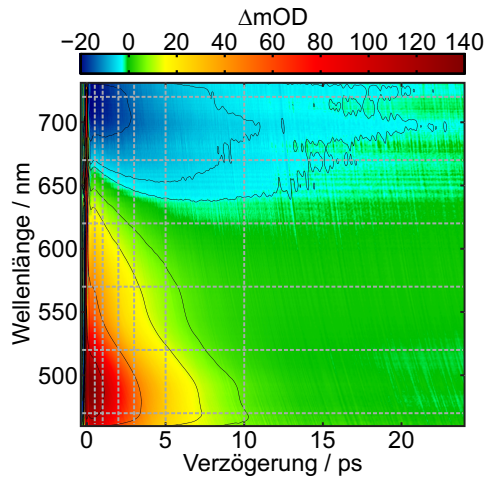


**Abb. 4.7:** Elektronische Differenzdichten für die beiden niederenergetischen optischen Übergänge des Verdazyl Radikals (B3YLP mit *COSMO*). Eine Zunahme der Elektronendichte ist in grün, eine Abnahme in rot dargestellt.

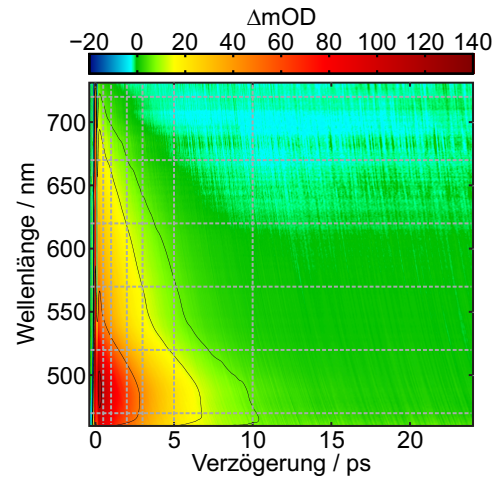
### 4.1.3 Zeitaufgelöste Absorptionsspektroskopie

Zur Studie der Dynamik des ersten angeregten Zustandes  $D_1$  wurden zeitaufgelöste absorptionsspektroskopische Untersuchungen mit beiden beschriebenen Experimenten, dem konventionellen Pump-Probe und dem Pump-Superkontinuum-Probe Experiment durchgeführt. In beiden Fällen wurde mit einer 1 mM 1,3,5-Triphenylverdazyl Lösung in Acetonitril bei Zimmertemperatur und 800 nm Anregungslicht gearbeitet. Um gleichzeitig Informationen zur Anisotropie zu sammeln, erfolgte die Abfrage parallel und senkrecht zur Polarisationssebene des Anregungslichts. Zunächst sollen die Ergebnisse des Pump-Superkontinuum-Probe Experiments vorgestellt werden, die in Abbildung 4.8 (a) und (b) in Form von Konturdiagrammen für parallele und senkrechte Pump-Probe Polarisation dargestellt sind. Entlang der horizontalen Achse ist die Pump-Probe Verzögerung, entlang der vertikalen Achse die Probewellenlänge gezeigt. Die differentielle optische Dichte ist entsprechend der gezeigten Farbkodierung aufgetragen, sodass negative Werte in blau und positive in rot illustriert sind. Der langwellige Spektralbereich bei paralleler Pump-Probe Polarisation (linke Spalte) wird zu frühen Verzögerungszeiten von negativen differentiellen optischen Dichten geprägt, die der ausgebleichenen  $D_0 \rightarrow D_1$  Absorptionsbande bei 716 nm zugeordnet werden können. Bei kürzeren Wellenlängen geht das Signal des Grundzustandsausbleichens ab etwa 650 nm in eine starke transiente Absorption über, die bei etwa 490 nm ihr Maximum erreicht. Bei senkrechter Polarisation reicht die transiente Absorption deutlich weiter in den langwelligen Spektralbereich, sodass hier keine negativen Signalbeiträge des Grundzustandsausbleichens beobachtet werden können. Sowohl die Position des Maximums als auch die spektrale Form der Antwort im kurzwelligen Bereich ist bei beiden Polarisierungen hingegen sehr ähnlich.

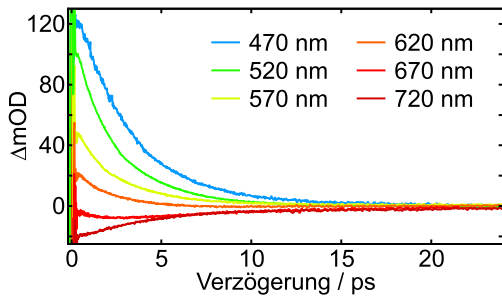
Die Dynamik lässt sich besonders gut anhand von Abbildung 4.8 (c) und (d) verfolgen, in der für verschiedene repräsentative Wellenlängen Schnitte entlang der Verzögerungszeitachse gezeigt sind. An das Abklingen des kohärenten Artefakts innerhalb der ersten 250 fs schließt sich eine entsprechend der Probewellenlänge verschieden stark ausgeprägte Induktionsperiode an, in der die Signale nur schwach abklingen oder sogar an Intensität gewinnen. So sinkt zum Beispiel die Amplitude des Grundzustandsausbleichens bei 670 nm bei paralleler Polarisation zwischen einer Verzögerung von 500 fs und 2 ps zunächst bis auf eine minimale differentielle optische Dichte von etwa -8 mOD um innerhalb der folgenden 20 ps vollständig abzuklingen. Im kurzwelligen Spektralbereich ist die Induktionsperiode bereits nach etwa 500 fs abgeschlossen. Dasselbe gilt für die Antwort bei senkrechter Polarisation, bei der die negativen differentiellen optischen Dichten des Grundzustandsausbleichens vollständig fehlen. Zur vorläufigen Beurteilung des sich anschließenden Abklingverhaltens wurden für verschiedene Probewellenlängen



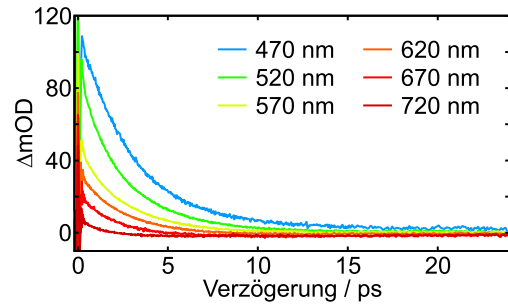
(a) Konturdiagramm - Parallele Polarisation



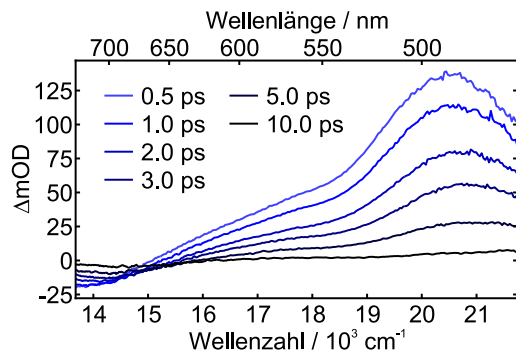
(b) Konturdiagramm - Senkrechte Polarisation



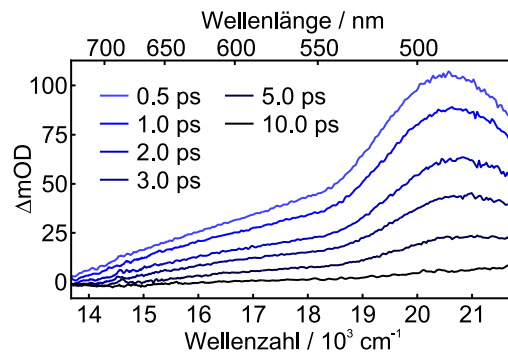
(c) Transienten - Parallele Polarisation



(d) Transienten - Senkrechte Polarisation



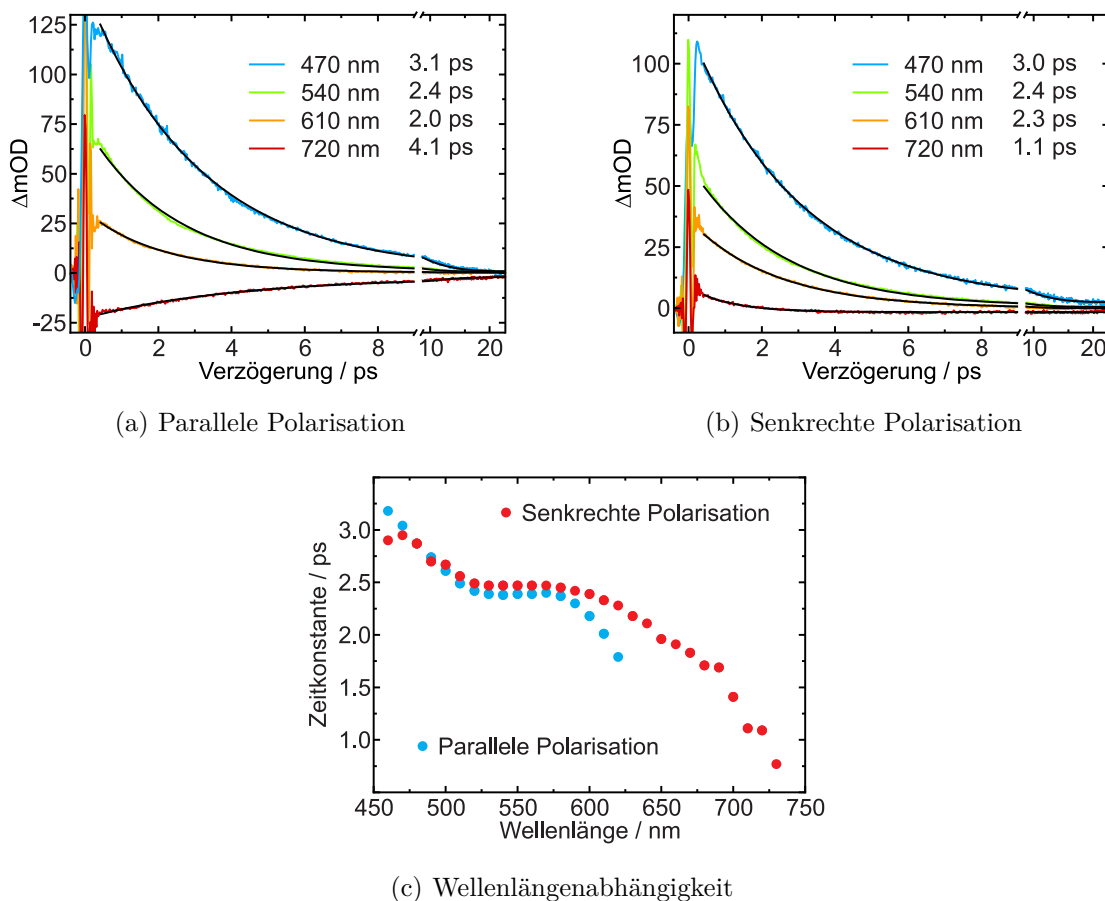
(e) Transiente Spektren - Parallele Polarisation



(f) Transiente Spektren - Senkrechte Polarisation

**Abb. 4.8:** Zeitaufgelöste Messdaten des Pump-Superkontinuum-Probe Experiments für 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikale in Acetonitril nach Anregung mit 800 nm Pumplicht. (a),(b) Konturdiagramme der Änderung der optischen Dichte  $\Delta mOD$  bei paralleler und senkrechter Polarisation. Rote Flächen entsprechen einer transienten Absorption, blaue einem Ausbleichen. (c),(d) Transienten für verschiedene Wellenlängen. (e),(f) Transiente Spektren für repräsentative Verzögerungszeitpunkte.

monoexponentielle Abklingfunktionen an die Messdaten angepasst, die exemplarisch in Abbildung 4.9 dargestellt sind. Im gesamten abgefragten Spektralbereich zeigt die Dynamik eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Probewellenlänge, die anhand von Abbildung 4.9 (c) illustriert ist. Nahezu unabhängig von der Polarisation sinken die erhaltenen Zeitkonstanten im kurzwelligen Abfragebereich von etwa 3 ps bei 470 nm auf etwa 2 ps bei 610 nm. Im angrenzenden langwelligeren Spektralbereich sinkt die Zeitkonstante bei senkrechter Abfrage weiter bis auf 1.1 ps bei 720 nm. Bei paralleler Polarisation wird in diesem Abfragebereich das Signal des Grundzustandsausbleichens beobachtet, für dessen Dynamik eine Zeitkonstante von etwa 4 ps (720 nm, negative Amplitude) erhalten wird. Da die Signale im roten Spektralbereich bei paralleler und senkrechter Polarisation verschiedene Vorzeichen besitzen und höchstwahrscheinlich eine Überlagerung verschiedener Beiträge vorliegt, ist ein direkter Vergleich der erhaltenen Zeitkonstanten hier nicht sinnvoll.



**Abb. 4.9:** Anpassung und Zeitkonstanten monoexponentiell abklingender Funktionen an repräsentative Transienten bei (a) paralleler und (b) senkrechter Polarisation und (c) Wellenlängenabhängigkeit der erhaltenen Zeitkonstanten.

Im Übrigen muss angemerkt werden, dass zur quantitativen Beschreibung der Messdaten, insbesondere im zentralen Abfragebereich zwischen Grundzustandsausbleichen und transientser Absorption, ein multiexponentielles Abklingverhalten angenommen werden müsste, sodass die hier genannten Zeitkonstanten nur als grobe Abschätzung der Kinetik verstanden werden dürfen. Trotzdem bleibt festzuhalten, dass sowohl die transiente Absorption als auch das Signal des Grundzustandsausbleichens auf einer vergleichbaren Zeitskala abklingen. Da das pumpinduzierte Signal innerhalb von 20 ps vollständig verschwindet, kann von einer vollständigen Rückkehr in den spektroskopischen Ausgangszustand innerhalb dieses Zeitfensters ausgegangen werden.

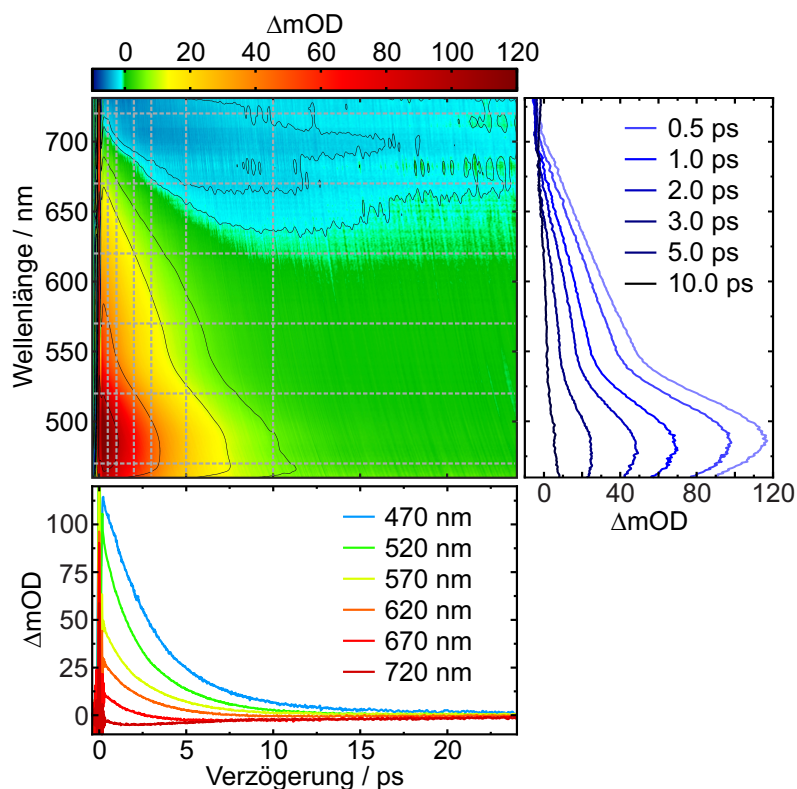
Das Pump-Superkontinuum-Probe Experiment liefert neben dem zeitlichen Signalverlauf auch Informationen über die spektrale Form der pumpinduzierten Absorptionsänderungen, die in Abbildung 4.8 (e) und (f) für charakteristische Verzögerungszeiten gezeigt sind. Wie bereits im Konturdiagramm beobachtet, wird der langwellige Spektralbereich bei paralleler Abfrage durch ein Grundzustandsausbleichen, der kurzwellige durch eine transiente Absorption dominiert. Besonders auffallend in dieser Darstellung ist, dass die Amplitude der transienten Absorption um einen Faktor 6 größer ist als die des Grundzustandsausbleichens. Diese unerwartet schwache Antwort des  $D_0 \rightarrow D_1$  Übergangs ist erstaunlich, da das Ausbleichen des gepumpten Übergangs üblicherweise besonders prominent in Erscheinung tritt.<sup>157</sup> Aufgrund dessen, dass bei senkrechter Abfrage überhaupt kein negativer Signalbeitrag, sondern ausschließlich induzierte Absorption beobachtet wird, ist davon auszugehen, dass das Signal des Grundzustandsausbleichens von einer zusätzlichen transienten Absorption überlagert wird.

Bei genauerer Betrachtung der starken transienten Absorption im kurzwelligen Spektralbereich (um 500 nm) fällt auf, dass sich deren Maximum mit steigender Verzögerungszeit zu kürzeren Wellenlängen verschiebt. So ist bei einer Verzögerung von 500 fs das Maximum bei 490 nm zu beobachten, während es sich nach 10 ps bereits bei 480 nm befindet. Bei paralleler Polarisation lässt sich eine vergleichbare Blauverschiebung auch für das Signal des Ausbleichens feststellen. Dieses Verhalten äußert sich zudem durch die spektrale Position des Nulldurchgangs zwischen dem Bereich des Ausbleichens und der transienten Absorption, der sich von 664 nm nach 500 fs um gut 40 nm auf 622 nm nach 10 ps verschiebt.

In der folgenden Diskussion soll das polarisationsunabhängige, isotrope Signal  $\Delta OD_{iso}^*$  betrachtet werden, das sich aus den vorgestellten differentiellen optischen Dichten  $\Delta OD_{\parallel}$  bei paralleler und  $\Delta OD_{\perp}$  bei senkrechter Polarisation berechnen lässt:

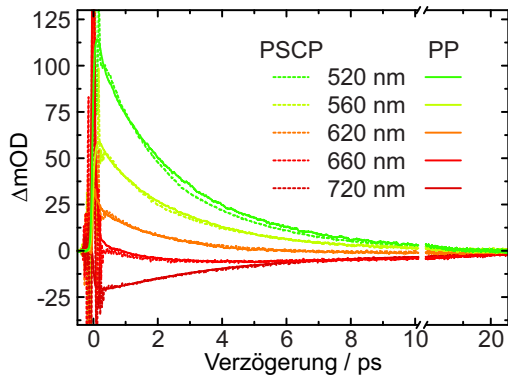
$$\Delta OD_{iso}^* = \frac{1}{3} \Delta OD_{iso} = \frac{1}{3} (\Delta OD_{\parallel} + 2 \Delta OD_{\perp}) \quad (4.1)$$

**Abb. 4.10:** Aus den Messdaten für parallele und senkrechte Polarisation berechnetes isotropes Signal nach Anregung des ersten angeregten Zustandes von 1,3,5-Triphenylverdazyl in Acetonitril. Die differentielle optische Dichte ist hierbei in Form einer Konturdarstellung, sowie durch repräsentative Schnitte entlang der Probenwellenlängen- und Verzögerungszeitachse dargestellt.



Da sich die spektrale Antwort bei senkrechter und paralleler Polarisation nur im langwelligen Bereich voneinander unterscheidet, gleicht das in Abbildung 4.10 gezeigte isotrope Signal in weiten Teilen dem Signal bei paralleler Abfrage mit einer dominanten transienten Absorption im kurzwelligen und einem schwachen Grundzustandsausbleichen im langwelligen Spektralbereich. Die spektrale Form der transienten Absorption, die Position ihres Maximums und die spektrale Verschiebung bleiben im Vergleich zum Signal bei paralleler Polarisation unverändert erhalten. Um 720 nm verschwinden die negativen Signalbeiträge des Grundzustandsausbleichens durch Überlagerung mit einer zusätzlichen transienten Absorption fast vollständig, sodass lediglich eine negative Amplitude von wenigen mOD zurückbleibt. Aus den Schnitten entlang der Verzögerungszeitachse ist zu erkennen, dass die Transiente bei 720 nm im zentralen Bereich der Grundzustandsabsorption eine ausgeprägte Induktionsperiode besitzt. Bei dieser Wellenlänge sinkt die differentielle optische Dichte zunächst bis auf ihren minimalen Wert von etwa -5 mOD nach etwa 2 ps, um nachfolgend innerhalb von 20 ps vollständig abzuklingen. Dieser zeitliche Signalverlauf kann durch ein biexponentielles Verhalten mit einer schnell abklingenden positiven und einer langsamer abklingenden negativen Amplitude mit den beiden Zeitkonstanten 0.8 ps und 5.3 ps beschrieben werden. Die Dynamik im kurzwelligen Spektralbereich entspricht dem bereits bei den individuellen Polarisationen beschriebenen monoexponentiellen Abklingverhalten mit wellenlängenabhängigen Zeitkonstanten zwischen 3 ps bei 470 nm und etwa 2 ps bei 610 nm.

Im Folgenden sollen die Messdaten des Pump-Superkontinuum-Probe Experiments mit den noch nicht besprochenen Resultaten des konventionellen Pump-Probe Experiments verglichen werden. Hierfür sind in Abbildung 4.11 Transienten beider Experimente dargestellt. Da im konventionellen Pump-Probe Experiment die Transienten für jede Probenwellenlänge separat gemessen werden, variiert der Pump-Probe Überlapp und somit auch die gemessene optische Dichte relativ zueinander, sodass die spektrale Information verloren geht. Bei den in Abbildung 4.11 gezeigten Transienten wurden daher die Amplituden nachträglich entsprechend den Transienten des Pump-Superkontinuum-Probe Experiments skaliert. Aus der sich zeigenden Dynamik ist eine exzellente Übereinstimmung der Resultate beider Experimente zu erkennen. Die Transienten des Pump-Probe Experiments besitzen aufgrund der Puls zu Puls Referenzierung ein deutlich geringeres Signal/Rausch Verhältnis. Die große spektrale Breite der Probepulse von bis zu 35 nm führt zu einer nahezu vollständigen Ausmittelung des kohärenten Artefakts und ist wahrscheinlich auch für die marginalen Unterschiede im zeitlichen Signalverlauf verantwortlich. Trotz des besseren Signal/Rausch Verhältnisses der konventionell gemessenen Transienten ist der Mehrwert aus diesen Resultaten aufgrund der fehlenden spektralen Information gering. Es bleibt allerdings die Gewissheit, dass die erzielten Resultate auch mit einem zweiten Experiment reproduzierbar sind.

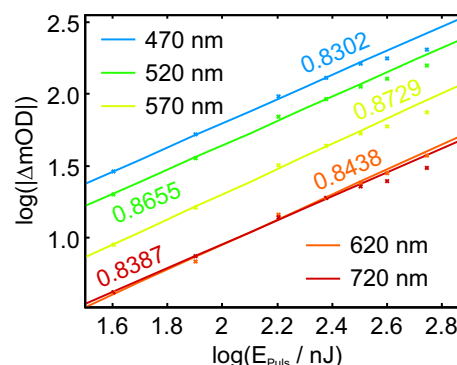


**Abb. 4.11:** Vergleich der Transienten des konventionellen Pump-Probe (PP) und des Pump-Superkontinuum-Probe (PSCP) Experiments. Zur Aufnahme wurde jeweils eine 1 mM 1,3,5-Triphenylverdazyl Lösung in Acetonitril bei Zimmertemperatur eingesetzt und mit paralleler Pump-Probe Polarisation gearbeitet. Die Amplituden der mit dem konventionellen Pump-Probe Experiment erhaltenen Transienten wurden entsprechend der Daten des PSCP Experiments skaliert.

Bevor zur Diskussion der Ergebnisse übergegangen wird, muss noch auf eine spektrale Besonderheit des 1,3,5-Triphenylverdazyls hingewiesen werden. Wie bereits aus der Beschreibung des linearen Absorptionsspektrums in Abschnitt 4.1.1 bekannt ist, absorbiert das Radikal sowohl bei 800 nm ( $D_0 \rightarrow D_1$ ) als auch bei der doppelten Photonenenergie von 400 nm ( $D_0 \rightarrow D_2$ ). Folglich ist bei Einsatz von 800 nm Anregungslicht auch prinzipiell eine Bevölkung des zweiten angeregten Zustandes durch Zweiphotonenabsorption denkbar. Um sicherzustellen, dass bei den durchgeführten Experimenten tatsächlich der erste angeregte Zustand  $D_1$  präpariert wird, wurde die Abhängigkeit der Pump-Probe Antwort von der Anregungsleistung untersucht. Hierbei wurden bei

verschiedenen Pumpulsenergien  $E_{Puls}$  Messungen mit dem Pump-Superkontinuum-Probe Experiment durchgeführt und das pumpinduzierte Signal bei einer Pump-Probe Verzögerung von 500 fs für repräsentative Wellenlängen in einer doppellogarithmischen Darstellung aufgetragen, die in Abbildung 4.12 gezeigt ist. Die in dieser Auftragung beobachtete Steigung gibt Auskunft über die Zahl der am Anregungsprozess beteiligten Photonen. Wie aus Abbildung 4.12 zu erkennen ist, liefert eine lineare Anpassung über das gesamte Probespektrum Steigungen knapp unterhalb von 1, sodass mit großer Sicherheit von einem Einphotonenprozess ausgegangen werden kann.

**Abb. 4.12:** Abhängigkeit des Signals  $\Delta mOD$  bei einer Pump-Probe Verzögerung von 0.5 ps von der Energie der Pumpulse  $E_{Puls}$  bei verschiedenen Probenwellenlängen in einer doppellogarithmischen Darstellung. Die im Diagramm ebenfalls vermerkten Steigungen wurden durch lineare Regression ermittelt, wobei die beiden Messpunkte höchster Pulsenergie unberücksichtigt blieben.



## 4.2 Diskussion

Das vollständige Verschwinden des pumpinduzierten Signals innerhalb von 20 ps ist ein klarer Beleg für die Rückkehr des Radikals in seinen spektroskopischen Ausgangszustand. Folglich erlauben die zugrundeliegenden Relaxationsmechanismen, dass die gesamte Anregungsenergie des 800 nm Photons innerhalb dieser Zeitspanne an die Umgebung abgegeben wird. Für den dafür notwendigen Wechsel des elektronischen Zustandes kommen neben nichtstrahlenden Prozessen wie innere Konversion auch strahlende Prozesse wie Fluoreszenz in Betracht. Beim Versuch, mögliche strahlungsbehaftete Relaxationsprozesse durch Aufnahme stationärer Fluoreszenzspektren von 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikalen in Acetonitril nachzuweisen, wurden allerdings keinerlei Emissionen beobachtet. Auch zeitaufgelöste Messungen der spontanen Emission vom ersten elektronisch angeregten Zustand durch zeitkorreliertes Einzelphotonenzählen lieferten keine Indizien für einen strahlungsbehafteten Prozess, sodass mit großer Sicherheit von einer verschwindend kleinen Fluoreszenzquantenausbeute nach elektronischer Anregung des ersten angeregten Zustandes ausgegangen werden kann. Für die beobachtete Relaxation kommt demzufolge nur noch ein ultraschneller, besonderes effizienter nichtstrahlender Übergang von  $D_1$  nach  $D_0$  in Frage, bei dem die elektronische Anregungsenergie in vibronische Freiheitsgrade transferiert wird. Ohne die betref-



fenden Freiheitsgrade einer solchen inneren Konversion zu kennen, würde ein solcher nicht-adiabatischer Übergang zu einem vibronisch heißen Grundzustand führen, bei dem energetisch hochliegende Schwingungsniveaus der angekoppelten Schwingungsmoden besetzt sind. Erfahrungsgemäß wird im weiteren Verlauf der Relaxation die Schwingungsenergie intramolekular auf weitere zunächst unbeteiligte Schwingungsmoden umverteilt (IVR - intramolecular vibrational redistribution) und schließlich durch Schwingungsenergietransfer (VET - vibrational energy transfer) in das Lösungsmittel dissipiert, bis der äquilibrierte Grundzustand erreicht ist.

### 4.2.1 Vibrationsrelaxation

Überträgt man das Bild der ultraschnellen strahlungslosen Rückkehr in den elektronischen Grundzustand auf die in Abschnitt 4.1.3 vorgestellten experimentellen Resultate, kann die beobachtete Induktionsphase als spektroskopisches Merkmal der inneren Konversion verstanden werden. Demzufolge ist der nicht-adiabatische Übergang in den vibronisch heißen Grundzustand innerhalb von 500 fs abgeschlossen und die nachfolgend beobachteten transienten Signale rühren ausschließlich von Absorptionen des vibronisch angeregten Grundzustandes  $D_0^*$  her, deren Dynamik durch die Prozesse der Vibrationsrelaxation bestimmt ist. Für diese Interpretation spricht, dass zur qualitativen Beschreibung der Dynamik nach der Induktionsphase ein multiexponentielles Abklingverhalten zugrunde gelegt werden muss und die ermittelten Zeitkonstanten eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Probewellenlänge zeigen. Um diese Deutung durch eine quantitative Simulation zu untermauern, wurden die Absorptionsspektren des vibronisch heißen elektronischen Grundzustandes berechnet. Die Temperaturabhängigkeit elektronischer Absorptionsspektren  $\epsilon(\tilde{\nu}, T)$  mehratomiger Moleküle ist über den in Kapitel 2.4 vorgestellten Sulzer-Wieland Formalismus zugänglich und kann durch

$$\epsilon(\tilde{\nu}, T) = \epsilon_0^m \frac{\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_{0,\text{eff}}} \left[ \tanh \left( \frac{\Theta_{\text{vib}}}{2T} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \exp \left[ -\tanh \left( \frac{\Theta_{\text{vib}}}{2T} \right) \cdot \left( \frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{0,\text{eff}}}{\Delta\tilde{\nu}_0} \right)^2 \right] \quad (4.2)$$

beschrieben werden.<sup>124,126,127</sup> Hierbei bezeichnet  $\Theta_{\text{vib}} = hc\tilde{\nu}_{\text{vib}}/k_B$  die charakteristische Temperatur der angeregten harmonischen Mode mit der Schwingungsfrequenz  $\tilde{\nu}_{\text{vib}}$ , dem Planckschen Wirkungsquantum  $h$ , der Lichtgeschwindigkeit  $c$  und der Boltzmannkonstante  $k_B$ . Die Größen  $\epsilon_0^m$  und  $\Delta\tilde{\nu}_0$  stehen für den maximalen Extinktionskoeffizienten und die spektrale Breite einer Absorptionsbande bei einer Referenztemperatur (0 K). Die tatsächliche spektrale Position  $\tilde{\nu}_{0,\text{eff}}$  einer Absorptionsbande wird durch die spektrale Position  $\tilde{\nu}_0$  bei 0 K gegeben, die entsprechend

$$\tilde{\nu}_{0,\text{eff}} = \tilde{\nu}_0 - \frac{\tilde{\nu}_{\text{vib}}}{\exp \left( \frac{\Theta_{\text{vib}}}{T} \right) - 1} \quad (4.3)$$

um die mittlere Schwingungsenergie der angeregten Mode rotverschoben ist. Der in Gleichung (4.2) vorgestellte Ausdruck besitzt neben der Temperatur vier weitere Parameter. Die drei Parameter  $\epsilon_0^m$ ,  $\Delta\tilde{\nu}_0$  und  $\tilde{\nu}_0$  bestimmen die Amplitude, spektrale Breite und Bandenposition des betrachteten Übergangs, der Parameter  $\Theta_{vib}$  die Charakteristik der zugrundeliegenden harmonischen Schwingungsmode. Soll nun ein ganzes Absorptionsspektrum mit mehreren Absorptionsbanden simuliert werden, wird jeder Bande  $i$  (hier  $i = 2$ ) durch einen Parametersatz aus  $\epsilon_{0,i}^m$ ,  $\Delta\tilde{\nu}_{0,i}$  und  $\tilde{\nu}_{0,i}$  repräsentiert und das Gesamtspektrum als Summe  $\epsilon_{ges}(\tilde{\nu}, T) = \sum_i \epsilon_i(\tilde{\nu}, T)$  erhalten. Zur Reduktion der Parameter teilen sich alle Absorptionsbanden eine gemeinsame charakteristische Temperatur  $\Theta_{vib}$ .

Bei Gebrauch des Sulzer-Wieland Modells im speziellen Fall des polyatomaren 1,3,5-Triphenylverdazyls wird davon ausgegangen, dass der Anregungspuls und die sich anschließende ultraschnelle innere Konversion den heißen Grundzustand quasi-instantan zum Zeitnullpunkt erzeugen. Dabei wird angenommen, dass sich die zugeführte Exzessenergie des Anregungsphotons ohne zeitliche Verzögerung kanonisch über alle intramolekularen Freiheitsgrade verteilt, die an die beiden elektronischen Übergangsdipolmomente der Übergänge  $D_0 \rightarrow D_1$  und  $D_0 \rightarrow D_2$  koppeln. Ausgehend von diesen Franck-Condon aktiven Moden kann die Anregungsenergie durch intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung auf weitere, zunächst inaktive Schwingungsmoden übertragen oder durch intermolekularen Schwingungsenergie transfer in das Lösungsmittel dissipiert werden. Um die innere Energie des Moleküls zu jedem Zeitpunkt durch eine einzige Temperatur beschrieben zu können, muss die Energieumverteilung innerhalb der Frank-Condon aktiven Moden stets schneller ablaufen als die Energieentnahme aus diesen, sodass sich für die intramolekularen Freiheitsgrade ein thermisches Gleichgewicht einstellen kann. Dass diese Forderung keineswegs eine unrealistische Idealvorstellung ist, konnte bereits in einer früheren Untersuchung der ultraschnellen inneren Konversion von geschlossenschaligen organischen Molekülen bewiesen werden.<sup>158</sup>

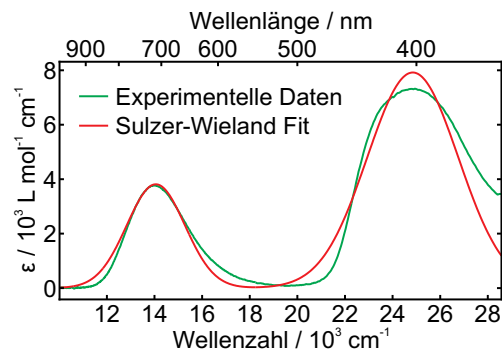
Nachdem nun die zugrunde gelegten Annahmen des Sulzer-Wieland Formalismus formuliert sind, kann zur Simulation der temperaturabhängigen Absorptionsspektren von 1,3,5-Triphenylverdazyl übergegangen werden. Wie in Abschnitt 4.1.1 besprochen besitzt 1,3,5-Triphenylverdazyl im sichtbaren und nahen ultravioletten Spektralbereich zwei Absorptionsbanden, die mit den Übergängen  $D_0 \rightarrow D_1$  und  $D_0 \rightarrow D_2$  verknüpft sind. Folglich werden zur Erfassung dieser beiden Banden insgesamt sieben Parameter (jeweils  $\epsilon_{0,i}^m$ ,  $\Delta\tilde{\nu}_{0,i}$ ,  $\tilde{\nu}_{0,i}$  sowie gemeinsames  $\Theta_{vib}$ ) benötigt, die aus dem in Abschnitt 4.1.1 vorgestellten statischen Spektrum ermittelt werden können. In Tabelle 4.1 sind die bei der Anpassung erhaltenen Parameter zusammengestellt, mit denen sich das in Abbildung 4.13 gezeigte Spektrum bei Zimmertemperatur reproduzieren lässt.

Der Vergleich mit dem ebenfalls dargestellten experimentellen Absorptionsspektrum zeigt, dass aufgrund der starken Vereinfachungen durch das Sulzer-Wieland Modell die Bandenasymmetrie und das abgeflachte Maximum der Absorptionsbande im nahen ultravioletten Spektralbereich nicht korrekt wiedergegeben werden können. Die wesentlichen Parameter wie die Amplitude, die spektrale Lage und die Bandbreite der Absorptionsbanden werden hingegen durch das Modell hinreichend genau beschrieben, sodass zur Simulation der Temperaturabhängigkeit übergegangen werden kann. Das 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikal besitzt 41 Atome und demzufolge 117 Schwingungsfreiheitsgrade, deren harmonische Frequenzen quantenchemisch zugänglich sind. Wird die Anregungsenergie des 800 nm Photons kanonisch über alle Schwingungsfreiheitsgrade des Moleküls verteilt, ergibt sich eine Temperatur von 545 K. Die maximale Schwingungstemperatur im hypothetischen Fall einer einzigen virtuellen Frank-Condon aktiven Mode mit der in den Simulationen verwendeten Frequenz  $\Theta_{vib}$  entspricht 19100 K. Da wahrscheinlich mehrere Frank-Condon aktive Moden an den Freiheitsgrad der inneren Konversion koppeln und deren exakte Schwingungsfrequenzen unbekannt sind, ist die tatsächliche Schwingungstemperatur des Moleküls nach Rückkehr in den elektronischen Grundzustand zwischen diesen beiden Grenzwerten zu suchen.

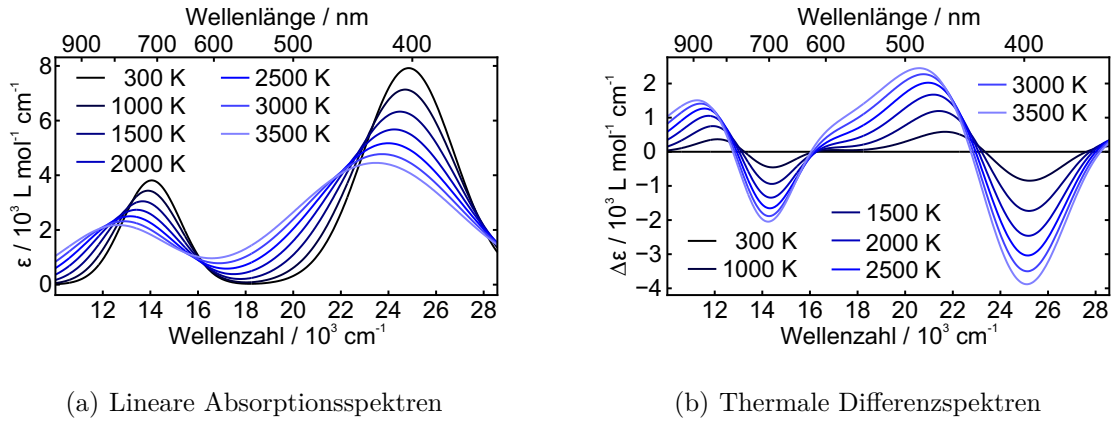
In Abbildung 4.14 (a) sind die berechneten linearen Absorptionsspektren von 1,3,5-Triphenylverdazyl bei verschiedenen Temperaturen von Zimmertemperatur bis 3500 K dargestellt. Erwartungsgemäß kommt es durch Populierung höherer Schwingungsniveaus zu einer Rotverschiebung und gleichzeitiger Verbreiterung der Absorptionsbanden, die mit einer Reduktion der maximalen Amplituden einhergeht. Zum Vergleich mit den im Experiment gemessenen differentiellen optischen Dichten muss von den berech-

**Tab. 4.1:** Parameter der Sulzer-Wieland Simulation für 1,3,5-Triphenylverdazyl in Acetonitril nach Anregung mit 800 nm.

Parameter	$D_0 \rightarrow D_1$	$D_0 \rightarrow D_2$
$\Theta_{vib} / \text{K}$		2250
$\tilde{\nu}_0 / \text{cm}^{-1}$	13950	24700
$\Delta\tilde{\nu}_0 / \text{cm}^{-1}$	1730	2710
$\epsilon_0^m / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	3800	7900



**Abb. 4.13:** Vergleich des experimentellen und des auf Basis des Sulzer-Wieland Modells simulierten linearen Absorptionsspektrums.

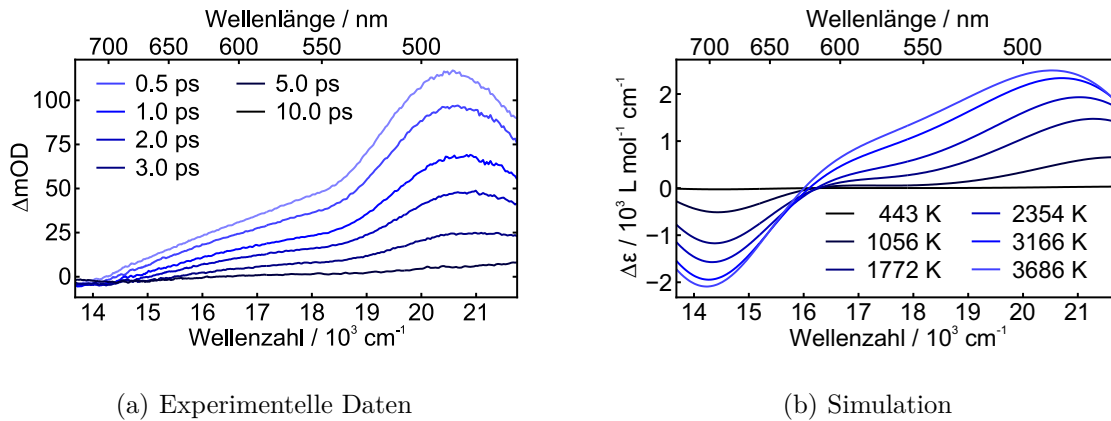


**Abb. 4.14:** Simulierte lineare Absorptions- und thermale Differenzspektren bei verschiedenen Temperaturen. (a) Lineare Absorptionsspektren bei repräsentativen Temperaturen. (b) Thermale Differenzspektren in Bezug auf das Spektrum bei Zimmertemperatur.

neten Absorptionsspektren in Abbildung 4.14 (a) das Spektrums bei Zimmertemperatur subtrahiert werden, was die in Abbildung 4.14 (b) illustrierten thermalen Differenzspektren liefert. Im Bereich der elektronischen Resonanzen kommt es demnach zu negativen differentiellen optischen Dichten, die auf die Reduktion der maximalen Amplitude der Grundzustandsabsorptionen bei Erhöhung der Temperatur zurückzuführen sind. Aufgrund der mit einer Temperaturerhöhung einhergehenden Verbreiterung und Rotverschiebung der Grundzustandsabsorptionsbanden werden für das thermisch angeregte Molekül im Spektralbereich zwischen 450 nm und 620 nm positive differentielle optische Dichte vorausgesagt, die bei 490 nm ihr Maximum erreichen und vorwiegend dem Übergang vom heißen Grundzustand  $D_0^*$  in den zweiten angeregten Zustand  $D_2$  zugeordnet werden können. Die entsprechenden Beiträge des Übergangs  $D_0^* \rightarrow D_1$  sind im nahen infraroten Spektralbereich zu erkennen. Sowohl die spektrale Form der absorptiven Beiträge im sichtbaren Spektralbereich als auch die Position des Absorptionsmaximums bei 490 nm erinnern stark an die in den zeitaufgelösten Messungen registrierten transienten Spektren. Diese Beobachtung untermauert die Annahme, die beobachtete Dynamik des Radikals sei vorwiegend durch vibronisches Abkühlen des heißen Grundzustandes bestimmt. Zur Beschreibung des Abklingverhaltens wird für die Schwingungstemperatur  $T(t)$  zunächst ein monoexponentielles Abklingverhalten

$$T(t) = T(\infty) + [T(0) - T(\infty)] \exp\left(-\frac{t}{\tau_k}\right) \quad (4.4)$$

angenommen, wobei  $T(0)$  und  $T(\infty)$  für die Schwingungstemperaturen direkt nach der Rückkehr in den heißen elektronischen Grundzustand und im thermisch äquilibrierten Zustand sowie  $\tau_k$  für die Zeitkonstante des vibronischen Abkühlens stehen.



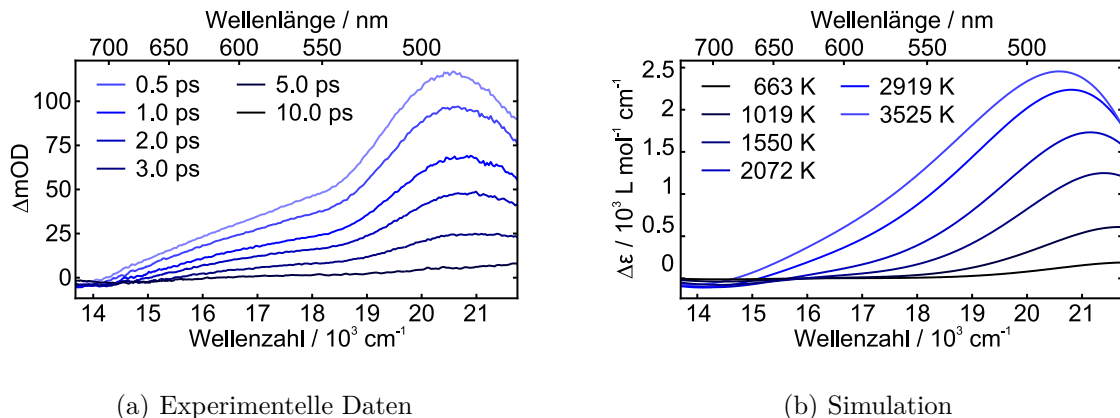
**Abb. 4.15:** Vergleich der experimentellen und der auf Basis des Sulzer-Wieland Modells simulierten differentiellen Absorptionsspektren des 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikals unter Annahme eines monoexponentiellen Abklingverhaltens der Schwingungsenergie. (a) Experimentelle Daten (vgl. Abbildung 4.10). (b) Simulierte Differenzspektren.

Für die Berechnung der in Abbildung 4.15 (b) gezeigten Differenzspektren wurde für die Anfangstemperatur  $T(0) = 4300$  K, für  $T(\infty) = 300$  K und für die Zeitkonstante des Abkühlvorgangs  $\tau_k = 3$  ps zugrunde gelegt. Hierbei ist zu beachten, dass die in Abbildung 4.15 (b) dargestellten Spektren unter Annahme des monoexponentiellen Abklingverhalten (4.4) für die in den experimentellen Daten gewählten Verzögerungszeitpunkte berechnet wurden und die vermerkten Schwingungstemperaturen direkt mit diesen Verzögerungszeitpunkten korrelieren.

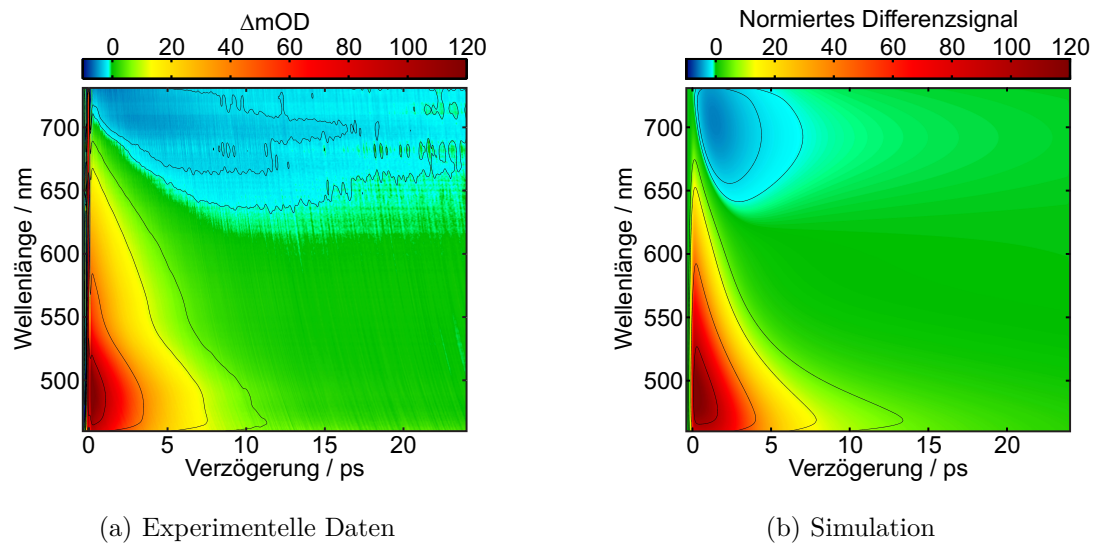
Der Vergleich der simulierten mit den gemessenen transienten Spektren in Abbildung 4.15 lässt erkennen, dass die grundsätzliche Form des Spektrums, sprich die spektrale Lage der Extrema von transienter Absorption und Grundzustandsausbleichen, durch die Simulationen qualitativ zufriedenstellend wiedergegeben werden kann. Die Relaxationsdynamik wird durch das monoexponentielle Abklingverhalten zu Beginn zu langsam und zu späten Verzögerung zu schnell vorausgesagt. Eine weitere Schwäche der Simulation ist die deutlich zu hohe Intensität des mit dem Übergang  $D_0 \rightarrow D_1$  assoziierten Ausbleichens. So wird für die Maxima von Absorption und Ausbleichen in den experimentellen Daten ein Signalverhältnis von etwa 20 zu 1 beobachtet, während die Simulationen ein Verhältnis von 1.15 zu 1 zeigen. Ein Grund für diese erhebliche Abweichung könnte die Überlagerung des Ausbleichens mit einer zusätzlichen transienten Absorption sein, was bereits im vorangegangenen Abschnitt bei der Vorstellung der experimentellen Ergebnisse vermutet wurde. Um dieser Schwäche in der Simulation gerecht zu werden, wird der Absorptionsquerschnitt des Übergangs  $D_0 \rightarrow D_1$  phänomenologisch durch Multiplikation mit einem Faktor 0.08 reduziert und zudem ein biexponentielles Abklingverhalten mit einem weiteren Parameter  $f$  angenommen:

$$T(t) = T(\infty) + [T(0) - T(\infty)] \left\{ f \exp\left(-\frac{t}{\tau_{k,1}}\right) + (1 - f) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{k,2}}\right) \right\} \quad (4.5)$$

Für das verfeinerte Modell wurden die Temperaturen  $T(0)$  und  $T(\infty)$  aus der vorausgegangenen Simulation übernommen. Bei der Optimierung der übrigen Parameter konnte die bestmögliche Übereinstimmung mit den Zeitkonstanten  $\tau_{k,1} = 2$  ps und  $\tau_{k,2} = 20$  ps sowie  $f = 0.86$  erzielt werden. Die mit diesen Parametern simulierten Spektren sind in Abbildung 4.16 (b) dargestellt und stimmen deutlich besser mit den ebenfalls gezeigten experimentellen transienten Spektren in Abbildung 4.16 (a) überein. Sowohl das Amplitudenverhältnis zwischen der starken transienten Absorption und dem überlagerten Signal des Grundzustandsausbleichens als auch die sich zeigende Relaxationsdynamik werden nun weitgehend korrekt wiedergegeben. Mit Hilfe des zugrunde gelegten biexponentiellen Abklingverhaltens ist es nun auch möglich, die zeitlichen Entwicklung der transienten Spektren zu berechnen, die in Abbildung 4.17 (b) in einer Konturdarstellung gezeigt ist. Der direkte Vergleich mit den experimentell ermittelten Ergebnissen in Abbildung 4.17 (a) bestätigt, dass durch das gewählte Modell mit einem biexponentiellen Abklingverhalten die Messdaten gut reproduziert werden können. Folglich scheint der gewählte Ansatz des vibronischen Abkühlens unter den getroffenen Annahmen der Simulation die Messdaten sowohl qualitativ als auch quantitativ zufriedenstellend wiederzugeben. Trotzdem soll an dieser Stelle auf kleinere Mängel der Simulationen hingewiesen werden, die der stark vereinfachenden Annahmen des Sulzer-Wieland Modells geschuldet sind:



**Abb. 4.16:** Vergleich der experimentellen und der auf Basis des Sulzer-Wieland Modells simulierten differenziellen Absorptionsspektren des 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikals unter Annahme eines biexponentiellen Abklingverhaltens der Schwingungsenergie und Skalierung des  $D_0 \rightarrow D_1$  Übergangs (Multiplikation mit Faktor 0.08). (a) Experimentelle Daten (vgl. Abbildung 4.10). (b) Simulierte Differenzspektren.

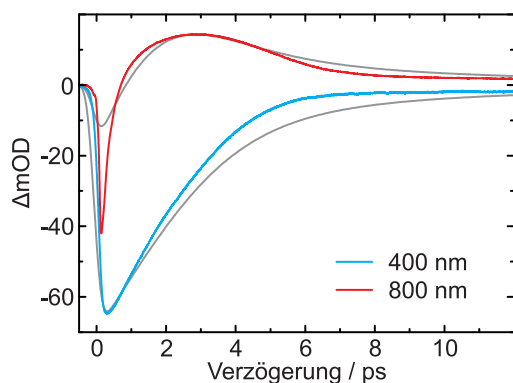


**Abb. 4.17:** Vergleich der experimentellen und simulierten zeitlichen Entwicklung der transienten Spektren des 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikals nach Anregung des ersten angeregten Zustandes. (a) Konturdiagramm der experimentellen Daten (vgl. Abbildung 4.10). (b) Konturdiagramm der auf Basis des Sulzer-Wieland Modells simulierten Daten.

Während zu frühen Verzögerungszeiten (0.5 ps entspricht 3525 K) die spektrale Lage des Bandenmaximums um 490 nm in den Simulationen und den experimentellen Befunden übereinstimmt, fällt die nachfolgende spektrale Verschiebung dieses Absorptionsmaximums in der Simulation zu stark aus. Hinzu kommt, dass der ausgeprägte Knick in den experimentellen Spektren um 550 nm durch die Simulation nicht reproduziert wird. Des Weiteren wird in den Simulationen der Nulldurchgang des Differenzsignals entsprechend der Pump-Probe Verzögerung zwischen 630 nm und 690 nm vorausgesagt, während er in den experimentellen Daten in einem deutlich breiteren Spektralbereich zu beobachten ist (zwischen 600 nm und 710 nm).

Um die durchgeführten Simulationen trotz der genannten Makel weiter zu bestärken, soll das gesamte Modell einem weiteren Test unterzogen werden. Hierzu wurden konventionelle Pump-Probe Messungen mit gleicher Anregungsenergie (Anregungsphoton der Wellenlänge von 800 nm) durchgeführt, die den bisher betrachteten Probereich um die Wellenlängen 400 nm und 800 nm ergänzen. Bei 400 nm wird für das pumpinduzierte Signal ein starker negativer Beitrag des ausgeblichenen  $D_0 \rightarrow D_2$  Übergangs erwartet, der bereits in Abbildung 4.14 (b) prognostiziert wird. Das vibronische Abkühlen des heißen Grundzustandes führt im weiteren Verlauf zu einem Abklingen der negativen differentiellen optischen Dichte auf einer Zeitskala von etwa 5 ps. Ein solches Verhalten kann auch bei der experimentelle Transiente bei 400 nm beobachtet werden, die in Abbildung 4.18 dargestellt ist und zur besseren Vergleichbarkeit die simulierte

Transiente in grau hinterlegt ist. Hierbei wurde angenommen, dass der Probepuls eine spektrale Breite von 10 nm besitzt und die Antwort durch Faltung der simulierten transienten Spektren mit seinem gaußförmigen Abfragespektrum berechnet.



**Abb. 4.18:** Pump-Probe Messungen mit 800 nm und 400 nm Probelicht nach Anregung des ersten angeregten Zustandes. Die nach Sulzer-Wieland simulierten Transienten sind in grau hinterlegt.

bei von der Temperatur ab und verschiebt sich während des Abkühlvorgangs zu kürzeren Wellenlängen. Für das transiente Signal in diesem Bereich ergeben sich somit zu frühen Verzögerungszeiten negative, bei späten positive Signalbeiträge, die auch in der experimentellen Transiente in Abbildung 4.18 wiedergefunden werden. Die ebenfalls gezeigte, in grau hinterlegte Transiente wurde durch Simulation der Absorption des Übergangs  $D_0^* \rightarrow D_1$  für eine Probewellenlänge von 780 nm mit einem gaußförmigen Spektrum einer Breite von 30 nm erhalten und gibt das Zeitverhalten der experimentellen Ergebnisse qualitativ gut wieder. Die experimentellen Ergebnisse der zusätzlichen Pump-Probe Experimente decken sich folglich mit dem vorgeschlagenen mechanistischen Bild des vibronischen Abkühlens eines heißen Grundzustandes und bestätigen somit die durchgeführten Sulzer-Wieland Simulationen mit einem biexponentiellen Abklingverhalten der Schwingungstemperatur.

Die Frage nach dem Ursprung zweier exponentiell abklingender Komponenten der Schwingungstemperatur und der physikochemischen Rechtfertigung des phänomenologisch skalierten  $D_0 \rightarrow D_1$  Übergangs blieben bisher unbeantwortet. Bei genauerer Betrachtung des angenommenen biexponentiellen Abklingverhaltens fällt auf, dass der schnellen Komponente eine Amplitude von 3750 K, der langsameren eine Amplitude von 850 K zugewiesen wurde. Unter der Prämisse, dass bei einer stattfindenden

Der Ursprung des ebenfalls gezeigten, deutlich komplexeren Signals bei einer Probenwellenlänge von 800 nm erschließt sich hingegen erst nach gründlicher Begutachtung. Anderes als bei der im Absorptionsmaximum geprobten Absorptionsbande in nahen ultravioletten Spektralbereich, wird das Radikal mit 800 nm in der niederfrequenten Flanke seiner um 716 nm zentrierten Bande abgefragt. In den Sulzer-Wieland Simulationen wird in diesem Spektralbereich der Nulldurchgang des Differenzsignals vorausgesagt, wie bereits aus der zuvor gezeigten Abbildung 4.14 (b) zu erkennen ist. Die spektrale Lage des Nulldurchgangs hängt hier-



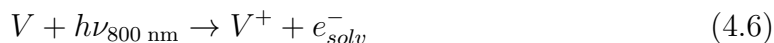
ultraschnellen inneren Konversion nur bestimmte, beim Zustandswechsel  $D_1 \rightarrow D_0^*$  koppeln Mode vibronisch angeregt werden, kommt es für diese zu einer starken vibronischen Anregung, die sich in der Simulation durch eine hohe anfängliche Temperatur von 4300 K der virtuellen Schwingungsmode äußert. Im weiteren Verlauf führen Schwingungsrelaxationsprozesse zu einer Energieumverteilung auf die übrigen Moden des Moleküls und somit zu einer Abkühlung der in der Simulation angenommenen virtuellen Schwingungsmode. Diese Interpretation legt nahe, dass die schnell abklingende Komponente mit einer intramolekularen Schwingungsenergieumverteilung aus den anfänglich schwingungsangeregten Moden verknüpft ist, die mit einer Zeitkonstante von 2 ps zu einer Äquilibration der Anregungsenergie über alle Schwingungsfreiheitsgrade des Radikals führt. Der sich anschließende, langsamer ablaufende Prozess mit einer Zeitkonstanten von 20 ps kann dem intermolekularen Schwingungsenergieübertrag auf umgebende Lösungsmittelmoleküle zugewiesen werden. Insbesondere bei unpolaren Molekülen, zu denen auch das 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikal zählt, läuft dieser Prozess aufgrund der schwachen intermolekularen Wechselwirkungen üblicherweise langsamer ab als die intramolekulare Umverteilung. Nachdem nun der Ursprung des biexponentiellen Abklingverhaltens beleuchtet wurde, soll im nächsten Abschnitt auf mögliche weitere induzierte Absorptionsbeiträge eingegangen werden, die das Grundzustandsausbleichen überlagern und somit die Skalierung des  $D_0 \rightarrow D_1$  Übergangs rechtfertigen könnten.

## 4.2.2 Photooxidation

Bei kontinuierlicher Bestrahlung von gelöstem 1,3,5-Triphenylverdazyl mit ultraviolettem Licht wird auf einer Minutenzeitskala eine allmähliche Verfärbung der anfänglich grünen Lösung hin zu einer violetten Färbung beobachtet. Die dabei stattfindende chemische Umsetzung wird mit einer Einelektronen-Photooxidation des neutralen Radikals zum korrespondierenden 1,3,5-Triphenylverdazylium Kation erklärt, die bereits in früheren Arbeiten beschrieben wurde.<sup>79</sup> Trotz der Tatsache, dass bei Bestrahlung mit langwelligem Licht (800 nm) kein vergleichbarer chemischer Umsatz beobachtet wird, soll im Folgenden dennoch auf die Konsequenzen eines möglichen lichtinduzierten Ablösens des ungepaarten Elektrons vom Molekülgerüst eingegangen werden, wobei analog zu den CTTS (charge-transfer-to-solvent) Anregungen von Anionen ein Elektron auf das Lösungsmittel übertragen und dort solvatisiert wird.<sup>159</sup>

In Acetonitril zeigen solvatisierte Elektronen eine starke Absorption im nahen infraroten Spektralbereich, die gemäß Doan und Schwartz bei 1450 nm einen maximalen Extinktionskoeffizienten von  $20000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  besitzt.<sup>160,161</sup> Bei 716 nm, dem Zentrum der niederenergetischen Absorptionsbande des Verdazyl Radikals, beträgt der

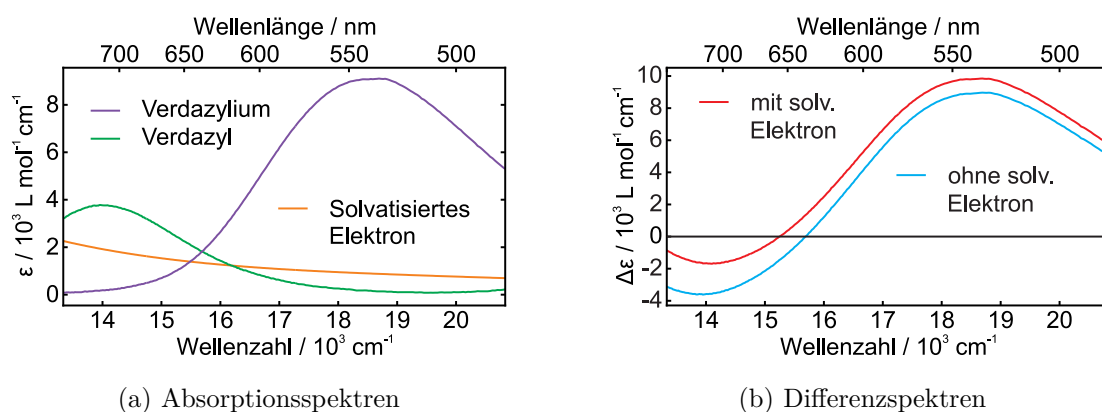
Extinktionskoeffizient der solvatisierten Elektronen noch immer  $2000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  und ist demzufolge nur um einen Faktor 1.5 kleiner als der des Radikals bei dieser Wellenlänge. Die Absorption der solvatisierten Elektronen, insofern diese nach einer Bestrahlung mit 800 nm Anregungslicht intermediär gebildet werden, würde folglich das Signal des Grundzustandsausbleichens zu einem nicht unerheblichen Teil vermindern und eine plausible Erklärung für die stark reduzierte Amplitude des Ausbleichens liefern. Die Generierung solvatisierter Elektronen durch Multiphotonenanregung des Lösungsmittels, wie sie in Wasser und Ammoniak zu beobachten ist<sup>108–110,162</sup>, kann durch die bereits in Abschnitt 4.1.3 vorgestellte Pumpleistungsabhängigkeit ausgeschlossen werden. Der einzig verbleibende Mechanismus, der solvatisierte Elektronen durch einen Einphotonenprozess freisetzen könnte, wäre demnach die Photooxidation:



Bei diesem hypothetischen CTTS-Prozess würde die Bestrahlung mit niederenergetischen 800 nm Photonen das ungepaarte Elektron aus dem Radikal  $V$  herauslösen und das korrespondierende Kation  $V^+$  zurücklassen, wie es auch bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht beschrieben wurde. Das Ausbleiben eines visuell beobachtbaren chemischen Umsatzes könnte in einer vollständigen ultraschnellen geminalen Ladungsrekombination begründet liegen, die bei Reduktion der Anregungsenergie auf ein Photon der Wellenlänge von 800 nm die Fluchtwahrscheinlichkeit der in das Lösungsmittel freigesetzten Elektronen soweit reduziert, dass der chemische Umsatz auf nahezu Null sinkt. Dennoch würde intermediär ein ladungstrennter Zustand vorliegen, bei dem sowohl die Absorption des solvatisierten Elektrons und des 1,3,5-Triphenylverdazylium Kations maßgeblich zum gemessenen Spektrum beitragen.

Die linearen Absorptionsspektren aller beteiligten Spezies, inklusive des Spektrums der Verdazyl Radikale, sind in Abbildung 4.19 (a) dargestellt. Das Verdazylium Kation zeichnet sich durch eine Absorptionsbande bei  $18690 \text{ cm}^{-1}$  (535 nm) aus, die mit  $4600 \text{ cm}^{-1}$  eine enorme Bandenhalbwertsbreite und mit  $9100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  einen ebenso bemerkenswert hohen Extinktionskoeffizienten im Bandenmaximum aufweist.<sup>79,147,163</sup> Demzufolge füllt die Absorption des Verdazylium Kations die gesamte spektrale Lücke zwischen dem  $D_0 \rightarrow D_1$  und  $D_0 \rightarrow D_2$  Übergang des korrespondierenden Radikals. Das ebenfalls gezeigte Absorptionsspektrum der solvatisierten Elektronen in Acetonitril wurde der Literatur entnommen.<sup>160</sup> Durch Subtraktion des Absorptionsspektrums des radikalischen Edukts  $\epsilon(\lambda, \text{Verdazylium})$  von der Summe der Spektren der Intermediate  $\epsilon(\lambda, \text{Verdazyl}) + \epsilon(\lambda, e_{\text{solv}}^-)$  gemäß:

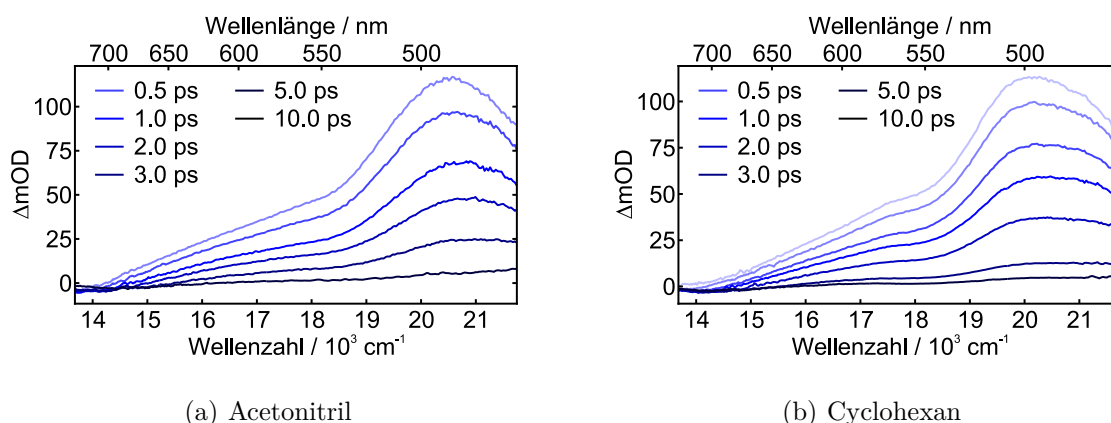
$$\Delta\epsilon(\lambda) = \epsilon(\lambda, \text{Verdazylium}) + \epsilon(\lambda, e_{\text{solv}}^-) - \epsilon(\lambda, \text{Verdazyl}) \quad (4.7)$$



**Abb. 4.19:** Absorptionsspektren und daraus berechnete Differenzspektren der an der Photooxidation beteiligten Spezies. (a) Absorptionsspektren von 1,3,5-Triphenylverdazyl und 1,3,5-Triphenylverdazylumtetrafluoroborat in Acetonitril bei Zimmertemperatur sowie das literaturbekannte Absorptionsspektrum von solvatisierten Elektronen in Acetonitril.<sup>160</sup> (b) Berechnete Differenzspektren der in (a) gezeigten Absorptionsspektren zwischen intermediär gebildetem Kation und Radikal mit und ohne Berücksichtigung solvatisierter Elektronen.

kann das in Abbildung 4.19 (b) in rot illustrierte Differenzspektrum der Photooxidation  $\Delta\epsilon(\lambda)$  erhalten werden. Überraschenderweise erinnert das berechnete Spektrum, auch ohne das Einbeziehen eines heißen Grundzustandes, stark an die experimentellen transienten Spektren. Besonders durch die Berücksichtigung der Absorption solvatisierter Elektronen ergibt sich durch die Überlagerung mit den absorbierenden Beiträgen ein deutlich vermindertes Signal des Grundzustandsausbleichens. Das experimentell ermittelte Intensitätsverhältnis von 20:1 zwischen den Beiträgen der transienten Absorption im grünen und den Beiträgen des Ausbleichens im roten Spektralbereich wird jedoch mit einem Verhältnis von 6:1 nicht befriedigend wiedergegeben. Zudem weichen die spektralen Positionen der Absorptionsmaxima in Experiment und Simulation um etwa 50 nm voneinander ab. Während das Absorptionsmaximum in den experimentellen transienten Spektren 500 ps nach der Anregung bei 485 nm beobachtet wird, fällt die maximale Absorption im berechneten Differenzspektrum der Photooxidation mit dem Bandenzentrum der linearen Absorption des Kations bei etwa 535 nm zusammen.

Da die hypothetischen Intermediate Folgereaktionen, höchstwahrscheinlich einer ultraschnellen geminalen Rekombination unterliegen würden, muss auf deren mögliche Rekombinationsdynamik eingegangen werden. Aus den experimentellen Daten ist bekannt, dass das transiente Signal innerhalb von 20 ps vollständig verschwindet und folglich keine langlebige Spezies zurückbleibt. Sollte tatsächlich eine Photooxidation mit anschließender geminaler Rekombination stattfinden, müsste das Radikal zurückgebildet werden und in seinen elektronischen Grundzustand zurückkehren. Das hätte zur Folge, dass sowohl die negativen als auch positiven Beiträge im Differenzspektrum



**Abb. 4.20:** Transiente Spektren von 1,3,5-Triphenylverdazyl in Acetonitril und Cyclohexan nach Anregung des ersten angeregten Zustandes.

miteinander gekoppelt abklingen und sich ein isobestischer Punkt am Nulldurchgang bei 656 nm ausbilden sollte. In den experimentellen Spektren wird allerdings kein echter isobestischer Punkt beobachtet. Ein weiteres Argument gegen die Photooxidationsthese ergibt sich aus ergänzenden zeitaufgelösten Messungen von 1,3,5-Triphenylverdazyl in Cyclohexan. In Kohlenwasserstoffen zeigen solvatisierte Elektronen ein deutlich rotverschobenes Zimmertemperaturspektrum. Mit einem Absorptionsmaximum bei etwa 2400 nm ist im Vergleich zu Acetonitril eine Rotverschiebung von rund  $3000\text{ cm}^{-1}$  zu vermerken.<sup>164</sup> Erwartungsgemäß sollte sich diese spektrale Verschiebung in einem deutlich kleineren Absorptionsbeitrag der solvatisierten Elektronen und somit einer größeren Amplitude des Grundzustandsausbleichens in den experimentellen Spektren äußern. Wie allerdings aus den in Abbildung 4.20 dargestellten experimentellen Messergebnissen hervorgeht, entspricht die spektrale Form, insbesondere das Amplitudenverhältnis zwischen Absorption und Ausbleichen, den Resultaten die mit dem Lösungsmittel Acetonitril erhalten wurden. Da beim Wechsel auf das unpolare Cyclohexan kein Einfluss des Lösungsmittels auf das Amplitudenverhältnis zu vermerken ist, kann eine Beteiligung von solvatisierten Elektronen am Relaxationsmechanismus und somit die Hypothese der Photooxidation mit anschließender geminaler Rekombination als vorherrschender Relaxationskanal ausgeschlossen werden.

### 4.2.3 Beiträge eines dunklen Zustandes und Anisotropie

Nachdem die Beteiligung solvatisierter Elektronen im Rahmen einer Photooxidation verworfen wurde, muss der Grund für die verminderte Amplitude des Grundzustandsausbleichens in zusätzlichen absorptiven Beiträgen des heißen Grundzustandes gesucht werden, die durch das Sulzer-Wieland Modell noch nicht berücksichtigt sind. Aus

den in Abschnitt 4.1.2 vorgestellten Resultaten der quantenchemischen Rechnungen ist bekannt, dass sich energetisch knapp oberhalb des zweiten angeregten Zustandes spektroskopisch dunkle Zustände (im Folgenden  $D_3$  und  $D_4$  genannt) befinden, die aufgrund ihrer verschwindend kleinen Übergangsdipolmomente keinen Beitrag zu den Zimmertemperaturspektren des Verdazyl Radikals liefern. Durch die Besetzung hoher Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustandes infolge der inneren Konversion könnten jedoch durch Schwingungsankopplung der angeregten Vibrationsfreiheitsgrade Übergänge der Art  $D_0^* \rightarrow D_n$  möglich werden, die das Signal des Grundzustandsausbleichens überlagern.<sup>165</sup> Sollte diese These korrekt sein, würde sich das transiente Signal im besagten Spektralbereich aus zwei Komponenten zusammensetzen, die den Übergängen  $D_0^* \rightarrow D_1$  und den  $D_0^* \rightarrow D_n$  zugeordnet werden könnten. Aus den zuvor angesprochenen quantenchemischen Rechnungen ist weiterhin bekannt, dass die Übergangsdipolmomente für die Übergänge  $D_0 \rightarrow D_1$  und  $D_0 \rightarrow D_2$  parallel zueinander und senkrecht zu den Momenten der Übergänge  $D_0 \rightarrow D_3$  und  $D_0 \rightarrow D_4$  orientiert sind ( $90.85^\circ$  und  $89.92^\circ$  in Bezug auf  $D_0 \rightarrow D_1$ ). Unter der Annahme, dass die Orientierung der Übergangsdipolmomente bei vibronischer Anregung im Wesentlichen erhalten bleibt, sollten die zeitaufgelösten Signale demzufolge eine starke Polarisationsabhängigkeit zeigen, deren Einfluss auf das Signal im Folgenden hergeleitet werden soll.<sup>151</sup>

Es wird angenommen, dass sich das pumpinduzierte Signal  $\Delta OD$  aus den beiden Komponenten  $\Delta A$  einer induzierten Absorption und  $\Delta B$  eines Ausbleichens zusammensetzt:

$$\Delta OD_{iso} = \Delta B_{iso} + \Delta A_{iso} \quad (4.8)$$

Unabhängig vom Vorzeichen kann jeder Komponente  $i$  (Transiente Absorption mit Index A und Ausbleichen mit Index B) ein individuelles Polarisationsverhältnis

$$R_A = \frac{\Delta A_{\perp}}{\Delta A_{\parallel}} = \frac{1 - r_A}{1 + 2r_A} \quad R_B = \frac{\Delta B_{\perp}}{\Delta B_{\parallel}} = \frac{1 - r_B}{1 + 2r_B} \quad (4.9)$$

zugeordnet werden, wobei die Anisotropie  $r_i$  am Zeitnullpunkt durch den Winkel  $\Omega_i$  zwischen den Übergangsdipolmomenten des gepumpten und geprobten Übergangs bestimmt ist und gilt:

$$r_A = \frac{1}{5} \langle (3\cos^2\Omega_A - 1) \rangle \quad r_B = \frac{1}{5} \langle (3\cos^2\Omega_B - 1) \rangle \quad (4.10)$$

Für das Verhältnis der isotropen Signalbeiträge  $\Delta A_{iso}$  und  $\Delta B_{iso}$ , dessen quadratische Wurzel wiederum proportional zum Verhältnis der beiden beteiligten Übergangsdipolmomente  $\mu_A$  und  $\mu_B$  ist, kann wie im Anhang C ausgeführt der Zusammenhang

$$\frac{|\mu_A|}{|\mu_B|} = \sqrt{\frac{|\Delta A_{iso}|}{|\Delta B_{iso}|}} = \sqrt{\left| -\left(\frac{1+2R_A}{1+2R_B}\right) \left(\frac{R-R_B}{R-R_A}\right) \right|} \quad (4.11)$$

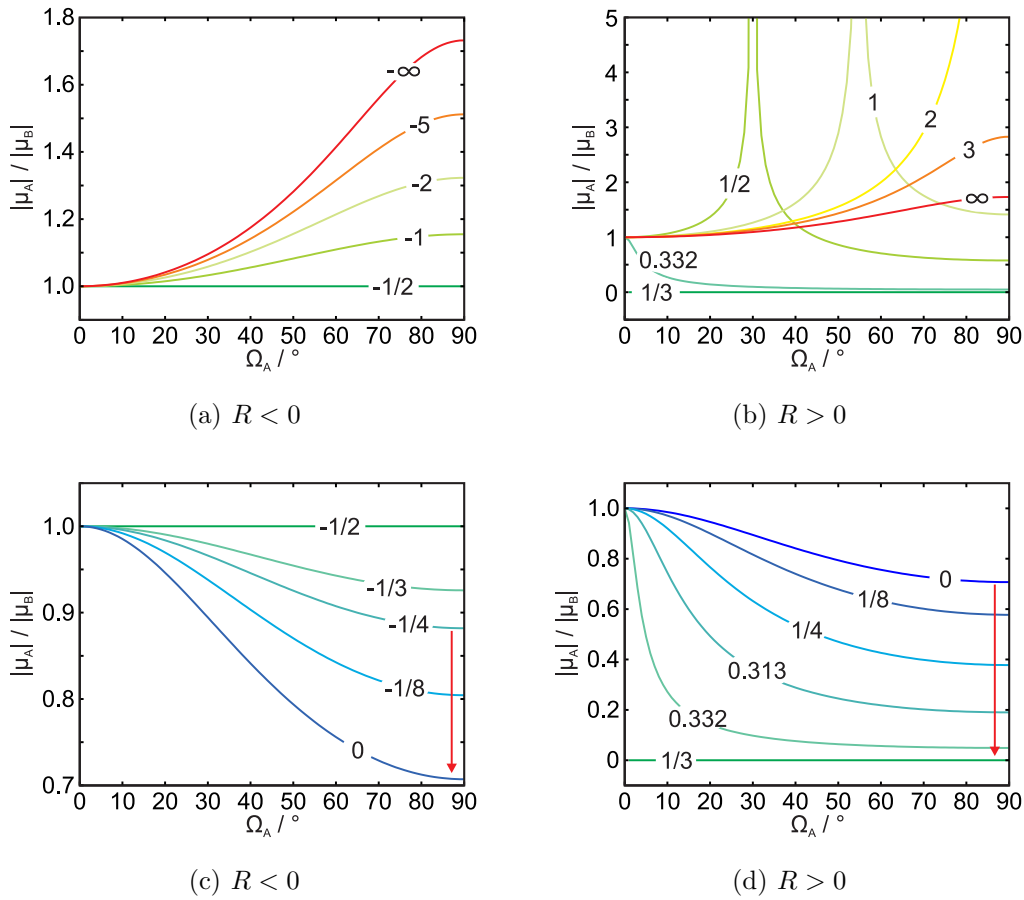
abgeleitet werden, wobei  $R$  das in Abschnitt 2.3 vorgestellte Verhältnis zwischen den pumpinduzierten Signalen  $\Delta OD_{\perp}$  bei senkrechter und  $\Delta OD_{\parallel}$  bei paralleler Pump-Probe Polarisation bezeichnet:

$$R = \frac{\Delta OD_{\perp}}{\Delta OD_{\parallel}} = \frac{1-r}{1+2r} \quad (4.12)$$

Hierdurch besteht die Möglichkeit bei Kenntnis der exakten Winkel  $\Omega_i$  zwischen den beteiligten Übergangsdipolmomenten aus den experimentell zugänglichen Werten für  $R$ , respektive der entsprechenden Nullpunktsanisotropien  $r$ , Informationen über die relative Stärke der sich überlagernden Komponenten zu extrahieren. Da es sich beim Grundzustandsausbleichen um den trivialen Fall handelt, in dem derselbe Übergang abgefragt, der auch gepumpt wird, folgt für den Winkel  $\Omega_B = 0$  und damit  $r_B = 2/5$  beziehungsweise  $R_B = 1/3$ . Der Winkel  $\Omega_A$  soll zunächst nicht weiter spezifiziert und stattdessen das relative Übergangsdipolmoment  $\mu_A$  der zusätzlichen transienten Absorption im Winkelbereich von  $0^\circ$  (parallel orientierte Dipolmomente des gepumpten und abgefragten Übergangs, entspricht  $R_A = 1/3$ ) bis  $90^\circ$  (senkrecht orientierte Dipolmomente des gepumpten und abgefragten Übergangs, entspricht  $R_A = 2$ ) betrachtet werden. Hierzu wurden verschiedene fiktive Werte für  $R$  angenommen und mit Hilfe von Gleichung (4.11) die in Abbildung 4.21 gezeigte Winkelabhängigkeit berechnet.

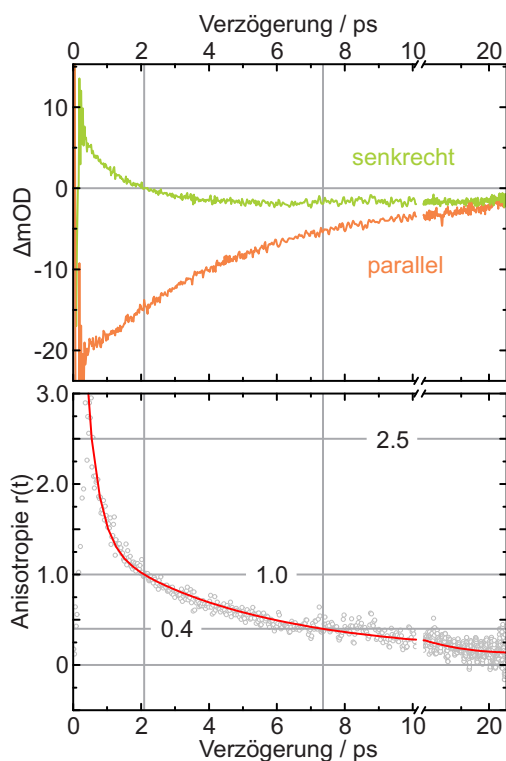
Im Grenzfall parallel orientierter Übergangsmomente ( $\Omega_A = \Omega_B = 0^\circ$ ) kann das Amplitudenverhältnis  $|\mu_A|/|\mu_B|$  die Werte 0 und 1 annehmen, wie anhand der Abbildung 4.21 für einen Winkel  $\Omega_A = 0$  zu entnehmen ist. Für  $|\mu_A|/|\mu_B| = 0$  verschwindet das Übergangsmoment  $\mu_A$  und die beobachtete Anisotropie entspricht der einer einzigen Komponente mit  $r = 2/5$  und  $R = 1/3$ . Im zweiten Fall  $|\mu_A|/|\mu_B| = 1$ , indem die Übergangsdipolmomente der transienten Absorption und des Grundzustandsausbleichens exakt gleich groß sind verschwindet das Pump-Probe Signal und die Funktion  $|\mu_A|/|\mu_B|$  wird unabhängig von  $R$ .

Deutlich vielfältiger ist der Wertebereich im zweiten Grenzfall, in dem die Übergangsdipolmomente mit  $\Omega_A = 90^\circ$  und  $\Omega_B = 0^\circ$  senkrecht zueinander orientiert sind. Für diesen Fall können in Abbildung 4.21 in Abhängigkeit von  $R$  für das Verhältnis der Übergangsdipolmomente  $|\mu_A|/|\mu_B|$  Werte zwischen 0 und  $\infty$  auftreten.<sup>166</sup> Für den letztgenannten Fall  $|\mu_A|/|\mu_B| \rightarrow \infty$  ist das beobachtete Signalverhältnis  $R = 2$  (gelbe Linie in Abbildung 4.21 (b)), was dem Grenzfall eines einzigen Absorptionsbeitrags ( $\mu_B \rightarrow 0$ ) mit einer Anisotropie  $r = -1/5$  entspricht. In den meisten literaturbekann-



**Abb. 4.21:** Berechnetes Verhältnis  $|\mu_A|/|\mu_B|$  der Übergangsdipolmomente einer transienten Absorption  $A$  und eines Ausbleiches  $B$  für verschiedene im Diagramm vermerkte Werte von  $R$  in Abhängigkeit vom Winkel  $\Omega_A$ . Für den trivialen Fall des Ausbleichens wurde ein Wert von  $R_B = 1/3$  zugrunde gelegt.

ten Pump-Probe Untersuchungen werden Anisotropien im Bereich von  $2/5 \geq r \geq -1/5$  beobachtet, was den in Abbildung 4.21 (b) dargestellten Situationen mit  $1/3 \leq R \leq 2$  entspricht.<sup>166–171</sup> Die in der linken Spalte der Abbildung 4.21 gezeigten Fälle, in denen die parallelen und senkrechten differentiellen optischen Dichten verschiedene Vorzeichen aufweisen, sind hingegen, bis auf die Ausnahme von  $R = 0$ , bei der einer der beiden Beiträge Null wird, in der Literatur sehr selten zu finden. Hierbei wird zum Beispiel bei paralleler Polarisation ein Netto-Ausbleichen ( $\Delta OD_{\parallel} < 0$ ) verzeichnet, während bei senkrechter Polarisation eine transiente Absorption ( $\Delta OD_{\perp} > 0$ ) registriert wird. Für die übrigen in Abbildung 4.21 (d) dargestellten Situationen übersteigt die Anisotropie den klassischen Wert von  $2/5$ . Insbesondere der Fall  $R = 1/8$ , bei dem die Anisotropie  $r = 0.7$  ist, darf hierbei nicht mit der gleichzeitigen Abfrage zweier kohärent angeregter entarteter Zustände mit orthogonalen Übergangsdipolmomenten verwechselt werden, die von Galli und anderen diskutiert wurde.<sup>166,172–178</sup>



**Abb. 4.22:** Pump-Probe Signale mit senkrechter und paralleler Pump-Probe Polarisati-on sowie Anisotropie  $r(t)$  bei 720 nm.

erungsbereich bei paralleler Polarisati-on negative beobachtet werden. Hieraus ergeben sich in diesem Verzögerungsbereich für das Verhältnis  $R$  zwischen den Signalen bei senkrechter und paralleler Polarisati-on ebenfalls negative Werte, die in Abbildung 4.21 in den Diagrammen (a) und (c) repräsentiert sind. Nach 500 fs, der frühestmöglichen Verzögerung nach Abklingen des kohärenten Artefakts, wird hierbei ein Signalverhältnis  $R = \Delta OD_{\perp} / \Delta OD_{\parallel} = \sim 5 / (-20) = -1/4$  registriert, was einem Startwert der Anisotropie von  $r = 2.5$  entspricht. Dieser Zustand lässt sich demnach der in Abbildung 4.21 (c) dargestellten Kategorie zuordnen. Für  $\Omega_A = 90^\circ$ , dem quantenchemisch berechneten Winkel zwischen den beteiligten Übergangsdipolmomenten ergibt sich nahe des Zeitnullpunkts ein Amplitudenverhältnisses von  $|\mu_A| / |\mu_B| = 0.882$ . Bei einer Überlagerung des Grundzustandsausbleichens  $B$  mit einer Absorption  $A$  folgt hieraus eine Gesamtamplitude proportional zu  $\mu_A - \mu_B = \mu_A - 0.882 \mu_A = 0.116 \mu_A$ . Dieser Wert erscheint hinsichtlich des in den Sulzer-Wieland Simulationen verwendeten Skalierungsfaktors von 0.08 für den überlagerten Übergang  $D_0^* \rightarrow D_1$  plausibel. Im Verlauf der sich anschließenden Schwingungsrelaxation vermindert sich die thermische Anregung des elektronischen Grundzustandes, bis die gesamte ursprünglich ab-

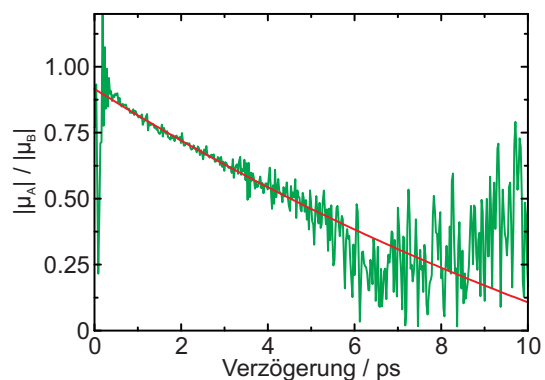
Nun kann zur eigentlichen Motivation, der Klärung des Ursprungs für die verminderte Amplitude des Ausbleichens zurückgekommen werden. Der Annahme zu Beginn dieses Abschnitts zufolge setzt sich das Signal im roten Spektralbereich aus zwei Komponenten zusammen, die den Übergängen  $D_0^* \rightarrow D_1$  und  $D_0^* \rightarrow D_n$  zugeordnet werden können. Als Beleg für diese Hypothese wurden Messungen bei paralleler und senkrechter Polarisati-on durchgeführt, mit denen die Anisotropie spektral und zeitaufgelöst bestimmt werden kann. Die entsprechenden experimentellen Transienten bei einer Probenwellenlänge von 720 nm sowie die daraus berechnete Anisotropie sind in Abbildung 4.22 dargestellt. Innerhalb der ersten 2 ps zeigt die Transiente bei senkrechter Polarisati-on eine positive differentielle optische Dichte, während im selben Verzöge-



sorbierte Photonenenergie an das Lösungsmittel dissipiert und keine Absorption durch den Übergang in die Zustände  $D_n$  mehr möglich ist. Diese Dynamik sollte sich auch in der Zeitabhängigkeit der Anisotropie äußern. Verfolgt man den zeitlichen Verlauf der Pump-Probe Signale in Abbildung 4.22, fällt auf, dass für die differentielle optische Dichte bei paralleler Polarisation stets negative Werte beobachtet werden, während das Signal bei senkrechter Polarisation nach etwa 2 ps das Vorzeichen von positiv auf negativ wechselt. Scheinbar verliert ab diesem Zeitpunkt der Signalbeitrag der transienten Absorption zunehmend an Bedeutung, sodass zu späten Verzögerungszeiten für beide Polarisationen nur die negativen Signalanteile der Grundzustandsausbleichens zurückbleiben. Dieses Verhalten lässt sich auch anhand der in Abbildung 4.22 gezeigten Anisotropie nachvollziehen, die von ihrem Startwert 2.5 bei 500 fs innerhalb von 7.5 ps auf einen Wert von 0.4 abklingt, was der Anisotropie eines einzigen Übergangs mit parallel zur Anregung orientiertem Übergangsdipolmoment entspricht. Demzufolge vermindert sich der Absorptionsbeitrag des Übergangs  $D_0^* \rightarrow D_n$  innerhalb dieses Zeitfensters entsprechend der stattfindenden Vibrationsrelaxation sukzessive, bis er nach etwa 7.5 ps vollständig verschwunden ist. Die im Anschluss beobachtete, deutlich langsamere Dynamik, in der sich die Anisotropie asymptotisch der Null annähert, kann der Rotationsdiffusion zugeordnet werden.

Solange die relative Orientierung der Übergangsdipolmomente durch die Vibrationsrelaxation unbeeinflusst bleibt und diese als konstant angesehen werden kann, z.B.  $\Omega_A = 90^\circ$ , lässt sich der Verlauf der Relaxation anhand der in Abbildung 4.21 gezeigten Pfeile nachvollziehen. Unmittelbar nach der Anregung und ultraschnellen inneren Konversion können bei 720 nm Absorptionen entsprechend der Übergänge  $D_0^* \rightarrow D_1$  und  $D_0^* \rightarrow D_n$  beobachtet werden. Aufgrund der starken vibronischen Anregung des elektronischen Grundzustandes weisen die Signal-

beiträge hierbei unterschiedliche Vorzeichen und ein anfängliches Amplitudenverhältnis von  $|\mu_A| / |\mu_B| = 0.882$  auf. Mit fortschreitender Vibrationsrelaxation nimmt das relative Übergangsdipolmoment  $\mu_A$  der transienten Absorption immer weiter ab, bis sich die Zustände  $D_n$  schlussendlich wieder in spektroskopisch dunkle Zimmertemperaturzustände zurückverwandelt haben. Der exakte zeitliche Verlauf des Amplitudenverhält-



**Abb. 4.23:** Zeitlicher Verlauf des Amplitudenverhältnisses der Übergangsdipolmomente bei 720 nm (grün) und monoexponentielles Abklingverhalten des intermolekularen Schwingungsenergie transfers (rot).

nisses kann aus den experimentellen Daten und dem zuvor besprochenen funktionellen Zusammenhang 4.11 berechnet werden und ist in Abbildung 4.23 illustriert. Hieraus ist zu erkennen, dass das Übergangsdipolmoment der zusätzlichen transienten Absorption mit einer Zeitkonstanten von 20 ps (in Abbildung 4.23 rot gezeigt) monoexponentiell abklingt. Dieser Wert entspricht der Zeitkonstanten des intermolekularen Schwingungsenergietransfers, die in den Sulzer-Wieland Simulationen in Abschnitt 4.2.1 ermittelt wurde.

### 4.3 Fazit

In diesem Kapitel wurde die Dynamik des ersten angeregten Zustandes des stabilen Radikals 1,3,5-Triphenylverdazyl untersucht. Hierzu wurde mit Hilfe von Pump-Probe Techniken der zeitliche Verlauf des Absorptionsverhaltens einer verdünnten Lösung des Radikals in Acetonitril im sichtbaren Spektralbereich verfolgt. Die durch den ultrakurzen 800 nm Anregungspuls eingebrachte Energie wird innerhalb der Zeitauflösung des Experiments strahlungslos durch eine noch nicht näher spezifizierbare innere Konversion auf koppelnde Vibrationsfreiheitsgrade des elektronischen Grundzustandes umverteilt. Das Radikal befindet sich folglich schon wenige hundert Femtosekunden nach der optischen Anregung wieder in seinem elektronischen Grundzustand, bei dem hohe Schwingungsniveaus bestimmter Franck-Condon aktiver Moden besetzt sind. Bevor die Schwingungsenergie durch intermolekularen Schwingungsenergieübertragung in das Lösungsmittel dissipiert wird, kommt es zur intramolekularen Schwingungsenergieumverteilung auf die übrigen, nicht angeregten Freiheitsgrade des Radikals. Durch die Analyse der experimentellen transienten Spektren im Rahmen des Sulzer-Wieland Formalismus zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit von Absorptionsspektren mehratomiger Moleküle konnten den Prozessen der intramolekularen Schwingungsenergieumverteilung und dem intermolekularen Schwingungsenergieübertragung die Zeitkonstanten 2 ps und 20 ps zugeordnet werden. Hierbei wurde ebenfalls festgestellt, dass das Signal des Grundzustandsausbleichens im nahen infraroten Spektralbereich von einer weiteren transienten Absorption überlagert wird, die auf Übergänge in Zustände  $D_n$  knapp oberhalb des zweiten angeregten Zustandes  $D_2$  zurückzuführen sind. Während diese Übergänge im thermisch äquilibrierten Zustand spektroskopisch nicht beobachtbar sind, kommt es bei Population hoher Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustandes zu einer Absorption im nahen infraroten Spektralbereich die im Verlauf der Vibrationsrelaxation sukzessive abklingt. Die Existenz dieser zusätzlichen Absorptionsbeiträge konnte anhand von Untersuchungen der Polarisationsabhängigkeit im betreffenden Spektralbereich belegt werden.

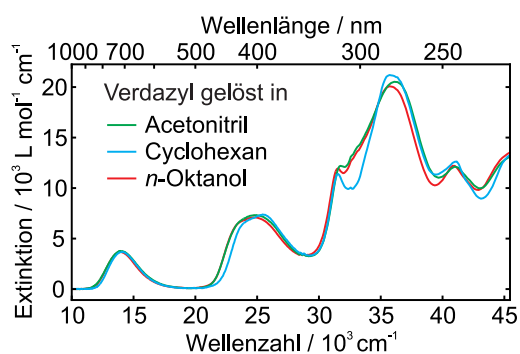
## 5 Zweiter elektronisch angeregter Zustand und Einfluss des Lösungsmittels

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die lichtinduzierte Dynamik des ersten angeregten Zustandes  $D_1$  des 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikals besprochen wurde, sollen die Untersuchungen an dieser Stelle auf den energetisch höherliegenden Zustand  $D_2$  ausgeweitet werden, der mit Licht einer Wellenlänge von 400 nm zugänglich ist. Die zentrale Frage hierbei ist, ob das Radikal aus seinem zweiten angeregten Zustand  $D_2$  ebenfalls ultraschnell in seinen elektronischen Grundzustand zurückkehrt, wie es bereits im Falle des Zustandes  $D_1$  beobachtet wurde und ob die Relaxation gegebenenfalls über den ersten angeregten Zustand erfolgt. Daher werden zunächst die experimentellen Daten des in Acetonitril gelösten 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikals nach Anregung mit 400 nm vorgestellt und mit den Ergebnissen aus dem vorangegangenen Kapitel verglichen. Der zweite Schwerpunkt dieses Kapitels ist der Einfluss des Lösungsmittels auf die Relaxation. Hierzu werden im letzten Teilabschnitt des Kapitels anhand zeitaufgelöster Messungen mit drei verschiedenen Lösungsmitteln Gemeinsamkeiten und Unterschiede der aufgezeichneten Signale diskutiert.

### 5.1 Ergebnisse

#### 5.1.1 Lineare Absorptionsspektren in weiteren Lösungsmitteln

In Abbildung 5.1 sind die statischen Absorptionsspektren von 1,3,5-Triphenylverdazyl in den Lösungsmitteln Acetonitril, Cyclohexan und *n*-Oktanol dargestellt. Die niederenergetischste Bande um  $14000\text{ cm}^{-1}$  (etwa 715 nm) besitzt in allen genannten Lösungsmitteln dieselbe Bandenform und zeigt unabhängig vom Solvens einen maximalen Extinktionskoeffizienten von  $\sim 3800\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ . Deutlich größer ist der Einfluss des Lösungsmittels auf die Absorptionsbande um  $25000\text{ cm}^{-1}$  (400 nm). Beim Wechsel des Lösungsmittels in der Reihenfolge *n*-Oktanol, Acetonitril, Cyclohexan verschiebt sich das Absorptionsmaximum der betrachteten Bande von  $24691\text{ cm}^{-1}$  (405 nm) auf  $24940\text{ cm}^{-1}$  (401 nm) und weiter bis auf  $25445\text{ cm}^{-1}$  (393 nm). Der maximale Extinktionskoeffizient ändert sich hierbei nur unwesentlich und beträgt  $\sim 7300\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ .



**Abb. 5.1:** Lineares Absorptionsspektrum von 1,3,5-Triphenylverdazyl in Acetonitril, Cyclohexan und *n*-Oktanol bei Zimmertemperatur.

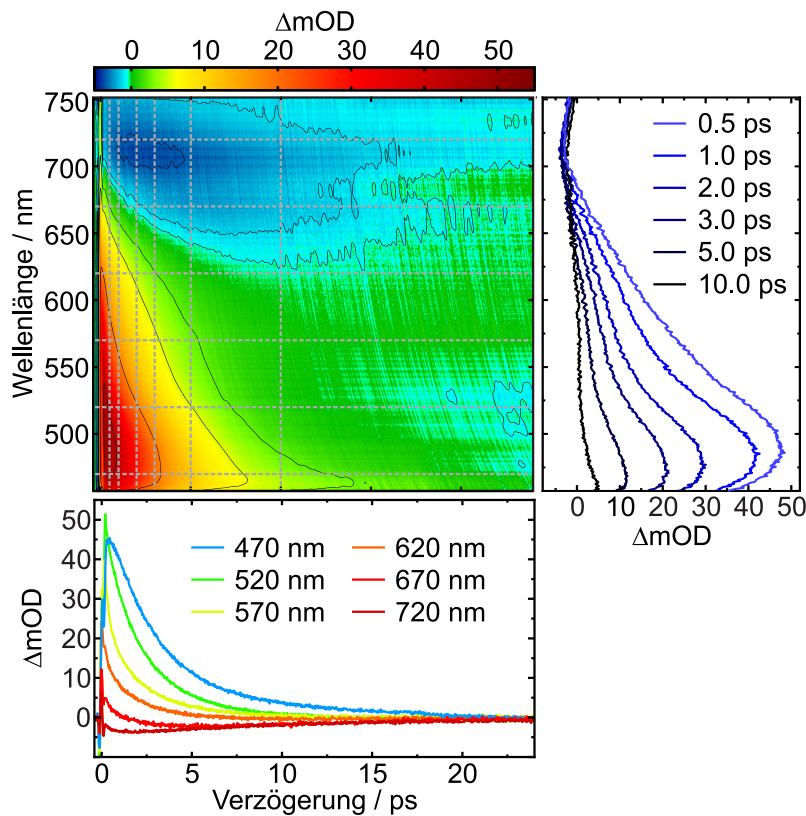
den Absorptionsbanden des ultravioletten Spektralbereichs, insbesondere um etwa  $32000\text{ cm}^{-1}$  ( $313\text{ nm}$ ) ist ein starker Einfluss des Lösungsmittels zu vermerken. Da die UV-Absorptionen im weiteren Verlauf der Diskussion nicht weiter von Belang sind, soll auf eine ausführliche Diskussion der UV-Banden verzichtet werden.

### 5.1.2 Zeitaufgelöste Absorptionsspektroskopie

Um die Relaxationsdynamik des in Acetonitril gelösten 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikals ( $1\text{ mM}$ ) bei Zimmertemperatur nach einer Anregung mit Licht einer Wellenlänge von  $400\text{ nm}$  zu untersuchen wurden sowohl Messungen mit dem konventionellen Pump-Probe als auch dem Pump-Superkontinuum-Probe Experiment durchgeführt. Hierzu wurde analog zu den bereits präsentierten Messungen die Änderung der optischen Dichte parallel und senkrecht zur Polarisation des Anregungslichts abgefragt und anschließend das isotrope Signal berechnet. Auf die Diskussion der individuellen Signale bei paralleler und senkrechter Abfrage, die im Anhang in Abbildung E.2 wiederzufinden sind, soll an dieser Stelle verzichtet werden.

Das isotrope Signal ist in Abbildung 5.2 in Form einer Konturdarstellung mit repräsentativen Schnitten entlang der Verzögerungszeit- und der Wellenlängenchse veranschaulicht und erinnert stark an die Pump-Probe Antwort des Radikals nach Anregung seines ersten angeregten Zustandes  $D_1$  (vergleiche Abbildung 4.10). Zu frühen Verzögerungszeiten kann im kurzwelligen Spektralbereich eine starke, spektral breite transiente Absorption zwischen  $450\text{ nm}$  und  $650\text{ nm}$  beobachtet werden, die bei etwa  $490\text{ nm}$  ihr Intensitätsmaximum besitzt. Im längerwelligen Spektralbereich wechselt die differentielle optische Dichte bei etwa  $675\text{ nm}$  das Vorzeichen, was auf das Grundzustandsausbleichen der  $D_0 \rightarrow D_1$  Absorptionsbande bei  $716\text{ nm}$  zurückzuführen ist.

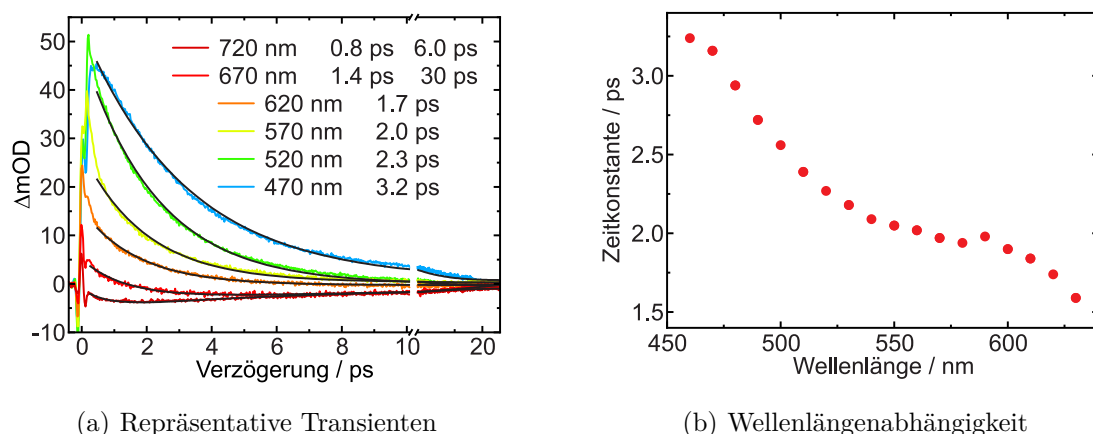
Die Form und die Halbwertsbreite der Absorptionsbande hängt ebenfalls vom verwendeten Lösungsmittel ab. Während die Bande im Falle des Acetonitrils und des *n*-Oktanols ein nur leicht abgeflachtes Maximum aufweist, kann in Cyclohexan eine charakteristische, sehr kantige Bandenform beobachtet werden. Im Vergleich zu Acetonitril und Cyclohexan übertrifft das Lösungsmittel *n*-Oktanol mit  $5800\text{ cm}^{-1}$  die Bandenhalbwertsbreiten der beiden anderen Lösungsmittel um  $100\text{ cm}^{-1}$  respektive  $400\text{ cm}^{-1}$ . Auch bei



**Abb. 5.2:** Aus den Messdaten für parallele und senkrechte Polarisation berechnet isotropes Signal nach Anregung des zweiten angeregten Zustandes von 1,3,5-Triphenylverdazyl in Acetonitril. Die differentielle optische Dichte ist hierbei in Form einer Konturdarstellung, sowie durch repräsentative Schnitte entlang der Probenwellenlängen- und Verzögerungszeitachse dargestellt.

Betrachtet man die Schnitte entlang der Probenwellenlängenachse, die in Abbildung 5.2 rechts neben der Konturdarstellung gezeigt sind, fällt auf, dass das Maximum der transienten Absorption eine um einen Faktor 12 größere Amplitude besitzt als das Signal des Grundzustandsausbleichens. Eine ähnliche Charakteristik wurde bereits bei Diskussion der Pump-Probe Antwort nach Anregung mit 800 nm im vorangegangenen Kapitel bemerkt, wo das Amplitudenverhältnis im Bereich der Grundzustandsabsorptionsbande durch die Überlagerung mit einem zusätzlichen Absorptionsbeitrag in diesem Spektralbereich erklärt werden konnte. Eine weitere Ähnlichkeit der Signale nach Anregung der ersten beiden angeregten Zustände  $D_1$  und  $D_2$  ist die spektrale Blauverschiebung des Absorptionsmaximums, das mit zunehmender Verzögerungszeit von etwa 490 nm bei 0.5 ps nach 470 nm bei 5 ps wandert. Ein vergleichbares Verhalten ist auch für die spektrale Lage des Nulldurchgangs zu bemerken, der sich von etwa 685 nm nach 500 fs auf rund 630 nm nach 10 ps verschiebt.

Die Dynamik von 1,3,5-Triphenylverdazyl nach Anregung mit 400 nm soll anhand der Transienten diskutiert werden, die unterhalb der Konturdarstellung in Abbildung 5.2 dargestellt sind. Nachdem das kohärente Artefakt nach etwa 250 fs abgeklungen ist können für die gezeigten Probewellenlängen unterschiedlich stark ausgeprägte Induktionsperioden beobachtet werden, in denen das Signal nur schwach abklingt oder so-



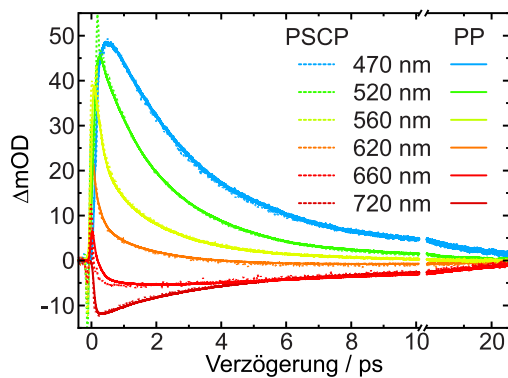
**Abb. 5.3:** Exponentiell abklingende Anpassungsfunktionen an experimentelle Transienten nach Anregung mit 400 nm Anregungslicht sowie (b) Wellenlängenabhängigkeit der erhaltenen Zeitkonstanten im Bereich der transienten Absorption.

gar an Intensität gewinnt. Ein solches Verhalten ist vor allem im Spektralbereich des Grundzustandsausbleichens bei 720 nm zu beobachten, wo die gemessene differentielle optische Dichte innerhalb der ersten Pikosekunden bis auf eine Signalamplitude von etwa  $-4$  mOD sinkt und dort nach etwa 1.5 ps ihr Minimum erreicht. Im Falle der Antwort bei 470 nm behält das Signal zunächst seine anfängliche optische Dichte bevor es nach etwa 0.5 ps beginnt exponentiell abzuklingen.

Um die Dynamik des sich zeigenden Abklingverhaltens zu beurteilen wurden mono- respektive biexponentielle Abklingfunktionen an die experimentellen Transienten angepasst, was anhand von Abbildung 5.3 (a) für repräsentative Probewellenlängen gezeigt ist. Hierbei muss darauf hingewiesen werden, dass zur quantitativen Beschreibung der experimentellen Daten multiexponentielle Abklingverhalten notwendig wären und die hier präsentierten Anpassungen nur zur Abschätzung der Kinetik dienen sollen. Das Abklingverhalten des Absorptionssignals zwischen 470 nm und 620 nm lässt sich durch ein monoexponentielles Abklingverhalten hinreichend beschrieben, wobei die erhaltenen Zeitkonstanten mit Zunahme der Probenwellenlänge von etwa 3.2 ps bei 470 nm auf etwa 1.7 ps bei 620 nm sinken. Diese Wellenlängenabhängigkeit ist in Abbildung 5.3 (b) illustriert. Im langwelligeren Spektralbereich, wo vermutlich eine Überlagerung mehrerer Signalbeiträge vorliegt, muss ein biexponentielles Abklingverhalten mit einer negativen Amplitude für das Grundzustandsausbleichen und einer positiven Amplitude für einen zusätzlichen Absorptionsbeitrag angenommen werden. So kann zum Beispiel die in Abbildung 5.3 (a) dargestellte Transiente bei 720 nm mit den beiden Zeitkonstanten 0.8 ps für die Absorption und 6.0 ps für das Grundzustandsausbleichen beschrieben werden. Ein sehr ähnliches Verhalten konnte bereits bei den Signalen nach Anregung

des Zustandes  $D_1$  beobachtet werden, wo bei gleicher Probewellenlänge die beiden Zeitkonstanten 0.8 ps und 5.3 ps erhalten wurden. Auch die Dynamik im kurzwelligeren Spektralbereich sowie die starke Wellenlängenabhängigkeit der erhaltenen Zeitkonstanten gleicht in weiten Zügen den Beobachtungen nach Anregung des ersten angeregten Zustandes. Schlussendlich bleibt festzuhalten, dass das pumpinduzierte Signal bei beiden Anregungswellenlängen innerhalb von 20 ps nahezu vollständig verschwindet und von einer Rückkehr in den spektroskopischen Ausgangszustand innerhalb dieses Zeitfensters ausgegangen werden kann.

Bevor der Abschnitt abgeschlossen werden kann, sollen die vorgestellten Messdaten des Pump-Superkontinuum-Probe Experiments mit denen noch nicht präsentierten Ergebnissen des konventionellen Pump-Probe Experiments verglichen und auf Konsistenz geprüft werden. Hierzu wurden die experimentellen Transienten des Pump-Probe Experiments entsprechend den Signalamplituden der Pump-Superkontinuum-Probe Antwort skaliert und zum Vergleich gemeinsam in Abbildung 5.4 illustriert. Abgesehen von den Transienten bei 620 nm, die zu frühen Verzögerungszeiten leicht voneinander abweichen, ist eine ausgezeichnete Übereinstimmung der Resultate beider Experimente zu vermerken. Folglich bleibt festzuhalten, dass die Resultate verlässlich reproduziert werden können und in hohem Maße vertrauenswürdig sind.

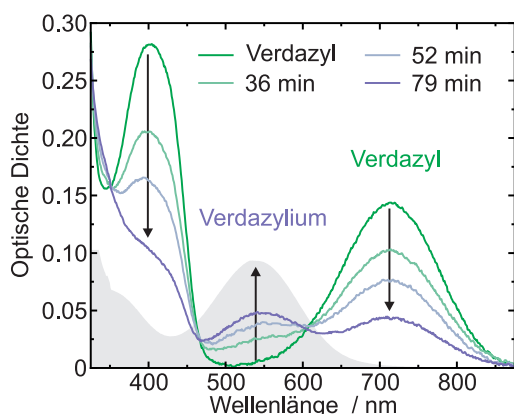


**Abb. 5.4:** Vergleich der Transienten des konventionellen Pump-Probe (PP) und des Pump-Superkontinuum-Probe (PSCP) Experiments. Zur Aufnahme wurde jeweils eine 1 mM 1,3,5-Triphenylverdazyl Lösung in Acetonitril bei Zimmertemperatur eingesetzt und mit paralleler Pump-Probe Polarisation gearbeitet. Die Amplituden der mit dem konventionellen Pump-Probe Experiment erhaltenen Transienten wurden entsprechend der Daten des PSCP Experiments skaliert.

### 5.1.3 Photoinduzierte Zersetzung

In Kapitel 4.2.2 wurde bereits darauf hingewiesen, dass in einer früheren Arbeit eine lichtinduzierte Zersetzung von Lösungen des 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikals bei kontinuierlicher Bestrahlung mit ultraviolettem Licht beschrieben wurde.<sup>79</sup> Um diesen Effekt bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm mit der Lichtquelle der zeitaufgelösten Experimente zu verifizieren, wurde eine 1 mM Lösung in Acetonitril in einer Quarzküvette großflächig (etwa 20 mm<sup>2</sup>) mit 400 nm Femtosekundenpulsen einer mittleren

Leistung von 110 mW bestrahlt und in regelmäßigen Abständen lineare Absorptionsspektren aufgenommen, die in Abbildung 5.5 dargestellt sind. Hierin ist zu erkennen, dass die charakteristischen Absorptionsbanden des Verdazyl Radikals um 401 nm und 716 nm innerhalb von 79 min etwa 2/3 ihrer Intensität verlieren und simultan eine neue Absorptionsbande bei etwa 550 nm an Intensität gewinnt. Diese Produktabsorption kann dem 1,3,5-Triphenylverdazylium Kation zugewiesen werden, dessen lineares Absorptionsspektrum in Abbildung 5.5 grau hinterlegt wurde und gut mit der spektralen Lage der hineinwachsenden Bande übereinstimmt.



**Abb. 5.5:** Lineare Absorptionsspektren während der photoinduzierten Zersetzung von 1,3,5-Triphenylverdazyl in Acetonitril bei Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von 400 nm.

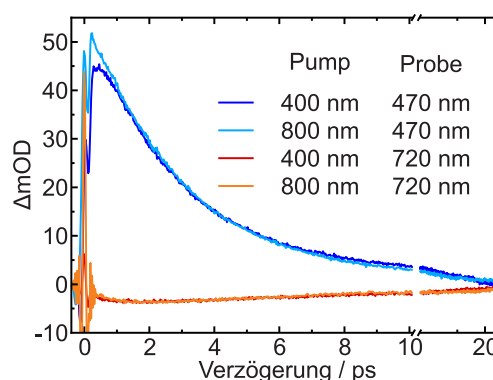
Folglich kommt es durch die Bestrahlung des Radikals zu einem Ablösen des ungepaarten Elektrons und somit zur Bildung des kationischen Verdazyliums. Diese Photooxidation lässt sich selbst mit dem Auge anhand der Farbe der bestrahlten Lösung verfolgen, die sich von einer anfänglich grünen zu einer zunehmend violetten Färbung verändert. Da in den zeitaufgelösten Experimenten mit einer Durchflusszelle gearbeitet wurde, die ein großes Reservoir an frischer Probelösung bereithält und zudem die Anregungsleistung um etwa die Hälfte geringer war als bei den Zersetzungsstudien konnte im Pump-Probe Experiment kein Farbumschwung beobachtet werden. Auch beim Vergleich linearer Absorptionsspektren, die unmittelbar vor und nach jeder Messung aufgenommen wurden, waren keine Absorptionsänderungen der relevanten Bandenintensitäten des Radikals zu verzeichnen. Des Weiteren wurde bei den zeitaufgelösten Messungen ein nahezu vollständiges Abklingen des transienten Signals innerhalb von etwa 20 ps beobachtet, womit auf eine verschwindend kleine Quantenausbeute der photoinduzierten Zersetzung geschlossen werden kann. Es ist folglich davon auszugehen, dass die Photooxidation für die Relaxation nach elektronischer Anregung einen nur unbedeutenden Nebenkanal darstellt, der im Folgenden nicht weiter diskutiert werden soll.

Folglich kommt es durch die Bestrahlung des Radikals zu einem Ablösen des ungepaarten Elektrons und somit zur Bildung des kationischen Verdazyliums. Diese Photooxidation lässt sich selbst mit dem Auge anhand der Farbe der bestrahlten Lösung verfolgen, die sich von einer anfänglich grünen zu einer zunehmend violetten Färbung verändert. Da in den zeitaufgelösten Experimenten mit einer Durchflusszelle gearbeitet wurde, die ein großes Reservoir an frischer Probelösung bereithält und zudem die Anregungsleistung um etwa die Hälfte geringer war als bei den Zersetzungsstudien konnte im Pump-Probe Experiment kein Farbum-

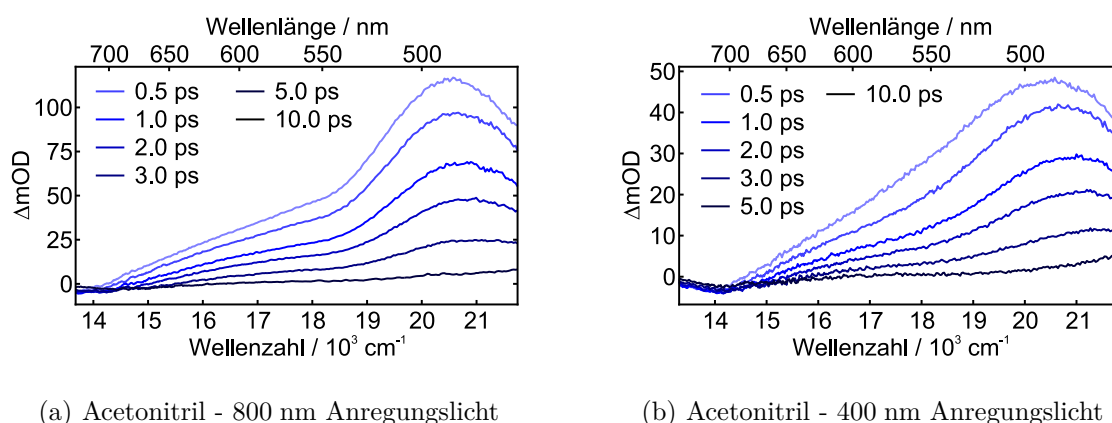


## 5.2 Diskussion

Bei der Vorstellung der Messergebnisse wurden bereits einige Ähnlichkeiten der zeitaufgelösten Signale beider Anregungswellenlängen (400 nm und 800 nm) angesprochen. Tatsächlich entspricht die Antwort nach Anregung des Zustandes  $D_2$  in weiten Zügen der, die nach Anregung von  $D_1$  beobachtet werden konnte. Dieser erstaunliche Befund lässt sich anhand der in Abbildung 5.6 gezeigten transienten Spektren bei den Anregungswellenlängen 400 nm und 800 nm verifizieren, die in beiden Fällen starke transienten Absorptionen um 490 nm und ein im Vergleich dazu sehr schwaches Grundzustandsausbleichen im roten Spektralbereich zeigen. Auch die transiente Antwort, die exemplarisch in Abbildung 5.7 anhand der Transienten bei 470 nm nahe der maximalen transienten Absorption und 720 nm im Zentrum des Grundzustandsausbleichens verglichen wird, zeigt bei beiden Anregungswellenlängen ein identisches Abklingverhalten. Diese verblüffende Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse legt nahe, dass sich das Molekül in beiden Fällen bereits wenige hundert Femtosekunden nach der Anregung in einem gemeinsamen Zustand befindet, der dieselben transienten Absorp-



**Abb. 5.7:** Vergleich der Dynamik nach Anregung des ersten und zweiten angeregten Zustandes. Die Intensitäten der Signale nach Anregung von  $D_1$  wurden entsprechend der Signale nach Anregung von  $D_2$  skaliert.



**Abb. 5.6:** Vergleich experimenteller transienter Spektren von 1,3,5-Triphenylverdazyl in Acetonitril nach Anregung des ersten und zweiten angeregten Zustandes.

tionen mit derselben Relaxationskinetik zeigt. Da im Falle der Anregung des Zustandes  $D_1$  eine ultraschnelle Relaxation innerhalb weniger hundert Femtosekunden in den vibronisch angeregten Grundzustand  $D_0^*$  identifiziert werden konnte, muss dieser gemeinsame Zustand der vibronisch heiße Grundzustand  $D_0^*$  sein, sodass für die Relaxation aus dem zweiten angeregten Zustand prinzipiell zwei Relaxationspfade in Betracht kommen - die direkte Relaxation  $D_2 \rightarrow D_0^*$  und die schrittweise Relaxation  $D_2 \rightarrow D_1 \rightarrow D_0^*$ . Ungeachtet welcher dieser Pfade tatsächlich beschritten wird, sollten die aufgezeichneten Signale maßgeblich durch Absorptionen des vibronisch heißen Grundzustandes  $D_0^*$  bestimmt sein und die beobachtete Kinetik die Vibrationsrelaxation innerhalb dieses Zustandes wiedergeben. Daher sollen zunächst die Sulzer-Wieland Simulationen, die im Rahmen der Diskussion im vorangegangenen Kapitel erarbeitet wurde, erneut auf die Probe gestellt und mit den experimentellen Befunden nach der Anregung mit 400 nm Anregungslicht abgeglichen werden.

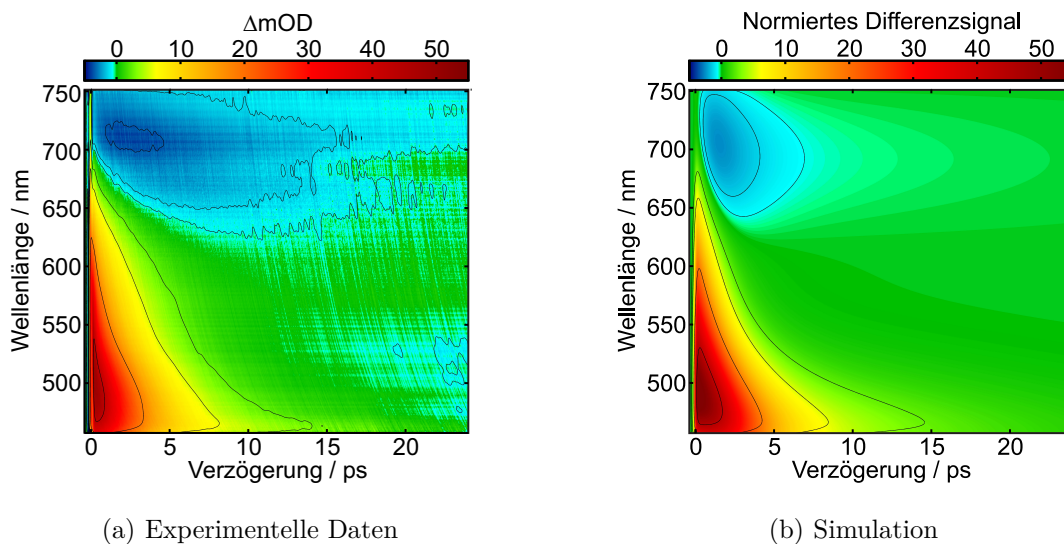
### 5.2.1 Der heiße Grundzustand

Die Absorptionsspektren des vibronisch heißen elektronischen Grundzustandes von 1,3,5-Triphenylverdazyl wurden bereits im vorangegangenen Abschnitt mit Hilfe des Sulzer-Wieland Formalismus in Abhängigkeit der Schwingungstemperatur  $T$  einer virtuellen Vibrationsmode berechnet (Parameter siehe Tabelle 4.1). Ausgehend von dieser Temperaturabhängigkeit konnten durch Berücksichtigung eines zusätzlichen Absorptionsbeitrags ( $D_0^* \rightarrow D_n$ ) die zeitaufgelösten Differenzspektren des Radikals nach Anregung des ersten angeregten Zustandes rekonstruiert und das zugrundeliegende Abklingverhalten der Vibrationsrelaxation innerhalb des elektronischen Grundzustandes charakterisiert werden. Analog hierzu sollen nun die experimentellen Ergebnisse des Radikals nach Anregung des Zustandes  $D_2$  ausgewertet werden.

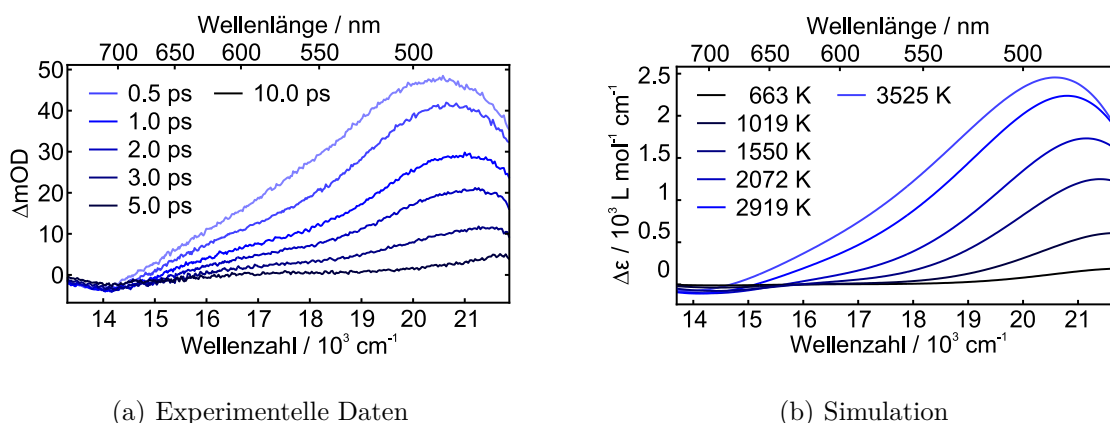
Wie oben erläutert, wird dazu angenommen, dass es durch innere Konversion (direkt oder schrittweise) zur einer quasi-instantanen Wiederbevölkerung des elektronischen Grundzustandes kommt, der nachfolgend durch Schwingungsrelaxation sukzessive abkühlt. Der Grad der vibronischen Anregung wird durch die Schwingungstemperatur  $T$  einer virtuellen Schwingungsmode beschrieben, die ausgehend von der anfänglichen Temperatur  $T(0)$  biexponentiell bis auf Zimmertemperatur abklingt, wie es bereits bei den Simulationen der Vibrationsrelaxation nach Anregung des ersten angeregten Zustandes beobachtet werden konnte (siehe Abschnitt 4.2.1). Hierbei werden alle notwendigen Parameter, inklusive den beiden Zeitkonstanten  $\tau_{k,1} = 2$  ps und  $\tau_{k,2} = 20$  ps des biexponentiellen Abklingverhaltens der Schwingungstemperatur beibehalten. Aufgrund der Ähnlichkeit der Signale nach Anregung des ersten und zweiten angeregten Zustandes werden des Weiteren der zusätzliche Absorptionsbeitrag des Übergangs  $D_0^* \rightarrow D_n$

berücksichtigt und der entsprechende Skalierungsfaktor ohne weitere Anpassungen aus den bestehenden Simulationen übernommen. Demzufolge werden alle Parameter der Sulzer-Wieland Simulationen des vorangegangenen Kapitels unverändert beibehalten und lediglich die anfängliche Schwingungstemperatur  $T(0)$  zur Anpassung genutzt, die aufgrund der verdoppelten Anregungsenergie erwartungsgemäß steigen sollte.

In Abbildung 5.8 sind sowohl die experimentellen Daten als auch die Ergebnisse der Simulation für eine anfängliche Schwingungstemperatur von  $T(0) = 4300$  K dargestellt. Hierin ist zu erkennen, dass die spektrale Lage der Amplitudenmaxima der transienten Absorption und des überlagerten Grundzustandsausbleichens sowie der Nulldurchgang um 680 nm in erstaunlich guter Weise wiedergegeben werden. Auch die Form der experimentellen transienten Spektren die sich anhand von Abbildung 5.9 mit den simulierten vergleichen lässt, wird durch die Simulationen ausgesprochen gut erfasst. Etwas überraschend ist jedoch, dass die hierfür notwendige anfängliche Schwingungstemperatur  $T(0) = 4300$  K, exakt mit der Temperatur übereinstimmt, die auch in den Simulationen für die Anregung des ersten angeregten Zustandes genutzt wurde. Auf eine mögliche Interpretation dieser Beobachtung soll später eingegangen werden. Insgesamt kann aufgrund der exzellenten Übereinstimmung der simulierten heißen Absorptionsspektren des Grundzustandes mit den experimentellen Daten davon ausgegangen werden, dass die in den transienten Signalen beobachtete Dynamik durch Prozesse der Vibrationsrelaxation bestimmt ist. Die Antwort auf die Frage nach dem Mechanismus



**Abb. 5.8:** Vergleich der experimentellen und simulierten zeitlichen Entwicklung der transienten Spektren des 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikals nach Anregung des zweiten angeregten Zustandes. (a) Konturdiagramm der experimentellen Daten (vgl. Abbildung 5.2). (b) Konturdiagramm der auf Basis des Sulzer-Wieland Modells simulierten Daten.



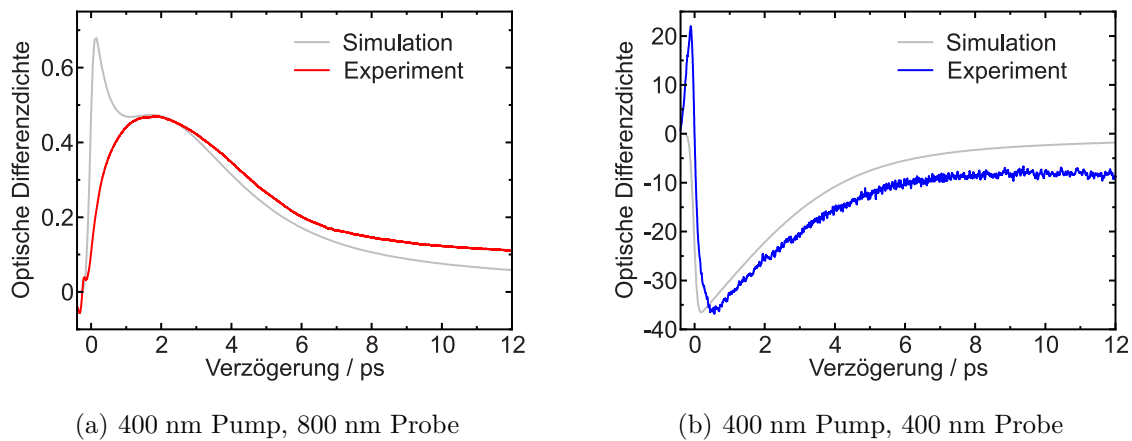
**Abb. 5.9:** Vergleich der experimentellen und der auf Basis des Sulzer-Wieland Modells simulierten differentiellen Absorptionsspektren des 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikals (a) Experimentelle Daten (vgl. Abbildung 5.2). (b) Simulierte Differenzspektren.

der elektronischen Relaxation soll an dieser Stelle fehlen und auf den nächsten Abschnitt verschoben werden. Es bleibt allerdings festzuhalten, dass die Relaxation aus dem zweiten angeregten Zustand ähnlich schnell verläuft wie im Falle des ersten angeregten Zustandes und dass sich das Radikal schon wenige hundert Femtosekunden nach seiner Anregung wieder im elektronischen Grundzustand befindet.

Ergänzend zu den Pump-Superkontinuum-Probe Messungen mit 400 nm Pumplicht wurden Messungen mit dem konventionellen Pump-Probe Experiment durchgeführt. Die experimentellen Transienten der Abfragewellenlängen 800 nm sowie 400 nm sind in Abbildung 5.10 zusammen mit den entsprechenden simulierten Transienten veranschaulicht. Hierin kann bei der Abfrage mit 400 nm Probelicht ein starker negativer Signalbeitrag beobachtet werden, der dem ausgeblichenen  $D_0 \rightarrow D_2$  Übergang zugeordnet werden kann und in ähnlicher Weise durch die Sulzer-Wieland Simulationen vorausgesagt wird. Experimentell können allerdings zu sehr frühen Verzögerungszeiten schnell abklingende Beiträge einer transiente Absorption beobachtet werden, die durch die Simulationen nicht reproduziert werden. Eine mögliche Erklärung hierfür sind Absorptionen des elektronisch angeregten Moleküls während oder vor der inneren Konversion ( $D_2$  oder  $D_1$ ), die durch die Simulation der heißen Grundzustandsabsorption nicht erfasst werden.

Die experimentelle Transiente bei 800 nm zeigt eine hereinwachsende transiente Absorption, die nach etwa 2 ps ihr Maximum erreicht und nachfolgend abklingt. Zum Verständnis dieser Antwort muss daran erinnert werden, dass die Absorptionsbande des Übergangs  $D_0 \rightarrow D_1$  bei einer Abfragewellenlänge von 800 nm in seiner niederenergetischen Flanke abgefragt wird, wo es durch Bandenverbreiterung und spektraler

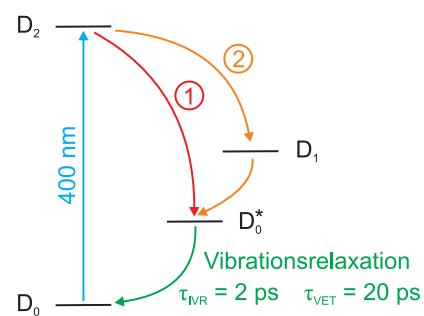
Rotverschiebung bei Temperaturerhöhung zu positiven differentiellen optischen Dichten kommt. Wie anhand der simulierten Transiente in Abbildung 5.10 erkannt werden kann, werden diese positiven Signale auch durch die Sulzer-Wieland Simulationen vorhergesagt. Allerdings sind in den Simulationen zu frühen Verzögerungszeiten weitere Absorptionsbeiträge des Übergang  $D_0^* \rightarrow D_2$  zu erkennen, die sich nicht mit den experimentellen Befunden decken. Die prinzipielle Form nach Erreichen des Plateaus bei etwa 2 ps und das sich anschließende Abklingen werden hingegen zufriedenstellend erfasst, sodass auch diese Resultate die bisherige Interpretation unterstützen.



**Abb. 5.10:** Pump-Probe Messungen mit 800 nm und 400 nm Probelicht nach Anregung mit 400 nm Pumplicht. Die nach Sulzer-Wieland simulierten Transienten sind in grau hinterlegt.

## 5.2.2 Innere Konversion

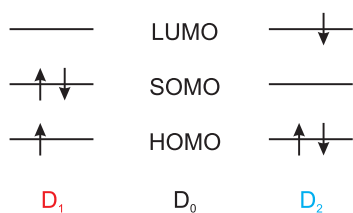
Für die ultraschnelle Rückkehr aus dem zweiten angeregten Zustand sind prinzipiell zwei Relaxationspfade denkbar, nämlich eine direkte und eine schrittweise innere Konversion, die beide in Abbildung 5.11 schematisch illustriert sind. Bei einer direkten inneren Konversion (Pfad 1 in Abbildung 5.11) wird die elektronische Anregungsenergie des zweiten elektronisch angeregten Zustandes  $D_2$  in einem Schritt auf koppelnde Schwingungsfreiheitsgrade übertragen und somit der elektronische Grundzustand mit einer erheblichen vibronischen Anregung präpariert. Die verantwortlichen Freiheitsgrade müssen hierbei nicht zwangsläufig identisch mit denen des zweiten möglichen Zustandswechsels  $D_2 \rightarrow D_1$  vom zweiten zum ersten angeregten Zustand sein



**Abb. 5.11:** Mögliche direkte (1) und schrittweise (2) innere Konversion zur Rückkehr in den elektronischen Grundzustand.

(Pfad 2 in Abbildung 5.11). Ausgehend vom Zustand  $D_1$  würde sich die ebenfalls ultraschnell ablaufende innere Konversion anschließen, die bereits nach Anregung des ersten angeregten Zustandes mit 800 nm Anregungslicht beschrieben wurde und ebenfalls zu einem heißen elektronischen Grundzustand  $D_0^*$  führt. Ohne eine messbare Charakteristik der elektronisch angeregten Zustände während der ultraschnell ablaufenden inneren Konversion ist eine Benennung des beschrifteten Relaxationspfades anhand der experimentellen Messdaten nicht möglich.

Allerdings konnte bei der Simulation der zeitaufgelösten Messdaten festgestellt werden, dass sowohl nach Anregung des ersten als auch des zweiten angeregten Zustandes dieselbe anfängliche Temperatur  $T(0)$  des heißen Grundzustandes erhalten wurden. Übertragen auf das Schema des Relaxationspfades hieße das, dass in beiden Fällen derselbe Betrag der Anregungsenergie auf die Franck-Condon aktiven Moden des elektronischen Grundzustandes übertragen wird. Diese Beobachtung spricht somit klar für einen schrittweise ablaufenden Relaxationsprozess, bei dem die Anregungsenergie in zwei Schritten auf möglicherweise vollständig unterschiedliche vibronische Freiheitsgrade umverteilt wird. Würden die bei der ersten inneren Konversion ( $D_2 \rightarrow D_1$ ) angeregten Schwingungsmoden nicht an die Übergangsdipolmomente der sichtbaren Absorptionen des Grundzustandes koppeln, könnte so unter Umständen nur die im zweiten Schritt ( $D_1 \rightarrow D_0^*$ ) transferierte Anregungsenergie zur spektralen Verbreiterung der Grundzustandsabsorption beitragen und somit eine mit den vorangegangenen Simulationen identische anfängliche Schwingungstemperatur  $T(0)$  der relevanten virtuellen Schwingungsmode beobachtet werden.



**Abb. 5.12:** Qualitatives Molekülorbitalschema des 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikals in den Zuständen  $D_1$  und  $D_2$ .

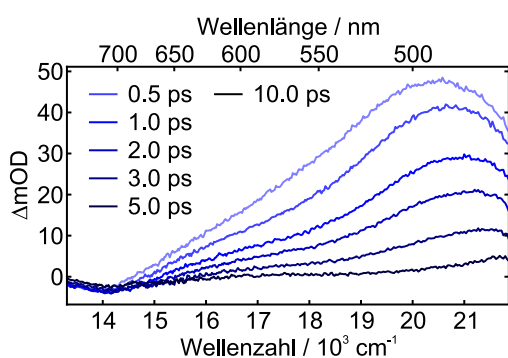
Gegen eine schrittweise Relaxation spricht, dass im klassischen Hückelbild bei einem Zustandswechsel von  $D_1$  nach  $D_2$  insgesamt zwei Elektronen den Zustand wechseln müssten, wie anhand von Abbildung 5.12 nachvollzogen werden kann. Allerdings muss hierbei bedacht werden, dass die hier gezeigten Molekülorbitale mit der Geometrie des elektronischen Grundzustandes erhalten wurden und somit keine geometrische Relaxation im angeregten Zustand berücksichtigt ist, die im Zweifelsfall zu einer Vertauschung der energetischen Abfolge der Energieniveaus führen könnte. Des Weiteren ist davon auszugehen, dass es während des Relaxationsprozesses zu weiteren Veränderungen der Molekülgeometrie kommt, die einen starken Einfluss auf die energetische Lage der Molekülorbitale nimmt.

Zur Identifikation der molekularen Freiheitsgrade, die eine ultraschnelle innere Konversion innerhalb weniger Hundert Femtosekunden erlauben, wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Hierzu wurden nach Vorbild der Phenyltorsion in geschlossenschaligen organischen Systemen die Potentialflächen der niedrigsten angeregten Zustände entlang verschiedener Freiheitsgrade abgerastert um mögliche Potentialflächenkreuzungen oder konische Schnitte zwischen den ersten beiden angeregten und dem elektronischen Grundzustand zu finden.<sup>179,180</sup> Die vorläufigen Resultate deuten auf eine Potentialflächenkreuzung des ersten angeregten Zustandes und des Grundzustandes entlang einer Verzerrungskordinate des zentralen Rings hin, bei der sich die Konformation des Tetrazingerüsts von einer Boot-Anordnung zu einer Sessel-Anordnung verändert. Zwischen dem ersten und dem zweiten angeregten Zustand konnte eine vermiedene Kreuzung für den intermediären Bindungsbruch zwischen dem Stickstoffatom *N1* und dem Ringkohlenstoffatom *C6* identifiziert werden (siehe Abbildung 4.2), die als möglicher Pfad für eine ultraschnelle innere Konversion in den ersten angeregten Zustand in Frage kommen könnte und somit für eine schrittweise Relaxation spricht. Ein weiteres Argument hierfür ist, dass zwischen dem zweiten angeregten Zustand und dem elektronischen Grundzustand bisher keinerlei signifikante energetische Annäherung der Potentialflächen entlang aller abgerasterten Koordinaten gefunden werden konnte, die eine ultraschnelle direkte Relaxation erklären könnte. Alle Details und weiteren Resultate der quantenchemischen Rechnungen sind einer Arbeit von B. Wezislá zu entnehmen.<sup>137</sup>

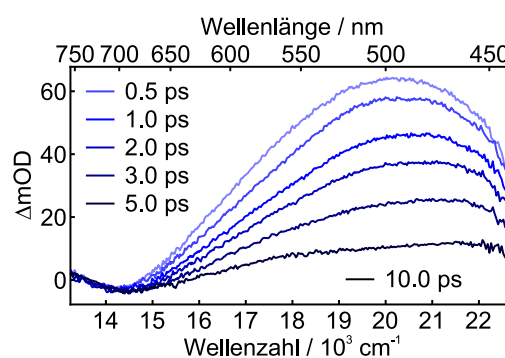
### 5.2.3 Einfluss des Lösungsmittels auf die Vibrationsrelaxation

In den vorangegangenen Abschnitten konnte gezeigt werden, dass die pumpinduzierte Dynamik des Verdazyl Radikals maßgeblich durch die Prozesse der Vibrationsrelaxation bestimmt wird. Vor allem die Geschwindigkeitskonstante des intermolekularen Schwingungsenergie transfers, die auf Stößen mit umgebenden Molekülen basiert, sollte demzufolge eine starke Abhängigkeit vom Lösungsmittel besitzen, welche sich im gemessenen Pump-Probe Signal äußert. Um diesen Einfluss zu verifizieren sollen Messungen mit verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt und die Dynamik, analog zu den bisher präsentierten Pump-Superkontinuum-Probe Messungen des Radikals in Acetonitril, ermittelt werden. Die Auswahl der in Frage kommenden Lösungsmittel ist hierbei jedoch stark beschränkt. Aufgrund der Photolabilität des Radikals in halogenierten Lösungsmitteln<sup>79</sup> (wie zum Beispiel Tetrachlormethan) und der Reduktionsempfindlichkeit in aromatischen Lösungsmitteln<sup>78,181</sup> (wie zum Beispiel Benzol oder Toluol) ist vom Einsatz dieser Lösungsmittel abzusehen. In gesättigten Kohlenwasserstoffen wie zum Beispiel Cyclohexan sind die grünen Kristalle jedoch zersetzungsfrei löslich.

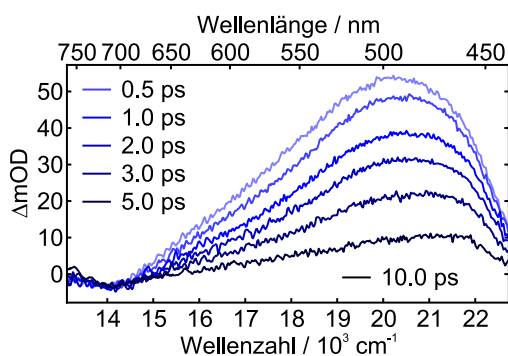
Demgegenüber ist die Löslichkeit von 1,3,5-Triphenylverdazyl in vielen polaren Lösungsmitteln wie Wasser oder kurzkettigen Alkoholen ausgesprochen schlecht, sodass unter den Alkoholen nur langkettige Vertreter wie *n*-Oktanol in Betracht kommen. Dementsprechend wurden neben den Messungen in Acetonitril auch die Lösungsmittel Cyclohexan und *n*-Oktanol vermessen, wobei die erhaltenen transienten Spektren des Radikals nach Anregung des zweiten angeregten Zustandes in Abbildung 5.14 gezeigt sind. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen spektralen Breite der dargestellten Ausschnitte offenbart der Vergleich der transienten Spektren, dass der Wechsel des Lösungsmittels einen nur sehr kleinen Einfluss auf die spektrale Antwort besitzt. Sowohl die starke transiente Absorption um etwa 500 nm als auch das Grundzustandsausbleichen können in allen untersuchten Lösungsmitteln in sehr ähnlicher Weise beobachtet werden. Während die gemessenen transienten Spektren in Acetonitril und *n*-Oktanol nahezu identisch zueinander sind, zeigt die Bande der transienten Absorption im Falle des Cyclohexans eine etwas davon abweichende Form. Hierbei ist darauf hinzuweisen, dass im Falle des Cyclohexans bereits im statischen Spektrum eine etwas kantigere Bandenform des Grundzustandes bemerkt werden konnte. Aufgrund der Ähnlichkeit



(a) Acetonitril



(b) Cyclohexan

(c) *n*-Oktanol

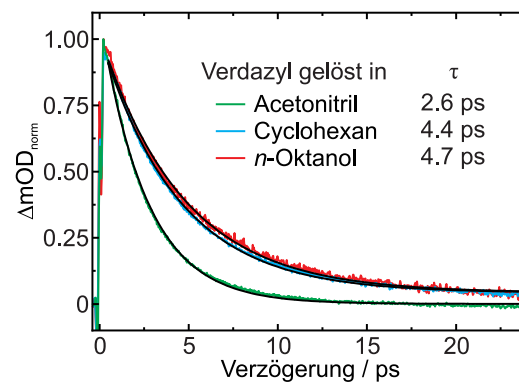
**Abb. 5.14:** Vergleich der transienten Spektren von 1,3,5-Triphenylverdazyl in verschiedenen Lösungsmitteln nach Anregung des zweiten angeregten Zustandes mit Anregungslicht einer Wellenlänge von 400 nm.



der spektralen Antwort ist davon auszugehen, dass in allen Lösungsmitteln die Absorptionen des heißen Grundzustandes  $D_0^*$  beobachtet werden, die die Kinetik der Vibrationsrelaxation innerhalb dieses elektronischen Zustandes wiedergeben sollten.

Bei genauerer Betrachtung der zeitlichen Entwicklung der Spektren, die in Abbildung 5.14 anhand der transienten Signale bei 500 nm verglichen wird, ist zu erkennen, dass mit einem Wechsel des Lösungsmittels von Acetonitril zu Cyclohexan und weiter zu *n*-Oktanol eine Verlangsamung des Abklingvorgangs einhergeht. Zur vorläufigen Beurteilung dieses Vorgangs wurden an die transienten Signale ein monoexponentielles Abklingverhalten angepasst, deren Zeitkonstanten ebenfalls in Abbildung 5.14 vermerkt sind. Demnach klingt das Signal bei 500 nm in Acetonitril mit einer Zeitkonstante von 2.6 ps rund 40 % schneller ab als die Signale in Cyclohexan und *n*-Oktanol, die mit Zeitkonstanten von 4.4 ps und 4.7 ps eine sehr ähnliche Dynamik zeigen.

Um den zugrundeliegenden Prozessen der intermolekularen Schwingungsenergieumverteilung (IVR) und dem intermolekularen Schwingungsenergieübertrag (VET) individuelle Zeitkonstanten zuzuordnen, wurden für die Lösungsmittel Cyclohexan und *n*-Oktanol Sulzer-Wieland Simulationen durchgeführt, deren Parameter den Tabellen E.4 und E.5 des Anhangs entnommen werden können. An dieser Stelle sollen lediglich die in den Simulationen zugrundeliegten Zeitkonstanten der Vibrationsrelaxation diskutiert werden, die in Tabelle 5.1 zusammengestellt sind. Beim Wechsel des Lösungsmittels von Acetonitril auf Cyclohexan beziehungsweise *n*-Oktanol ist eine deutliche Verlangsamung der Energiedissipation durch den intermolekularen Schwingungsenergieübertrag zu verzeichnen, die sich durch die Zunahme der Zeitkonstanten  $\tau_{VET}$  von 20 ps auf 35 ps respektive 40 ps äußert. Diese Tendenz ist nicht weiter verwunderlich, da in der Reihe Acetonitril, Cyclohexan, *n*-Oktanol eine Abnahme der Stoßzahl des Radikals mit Lösungsmittelmolekülen einhergeht, wie nachfolgend ausgeführt wird. Die Zahl der Stöße pro Zeit- und Volumeneinheit  $Z_{LV}$  zwischen zwei unterschiedlichen Teilchen L (Lösungsmittel) und V (Verdazyl Radikal) berechnet sich entsprechend<sup>81</sup>



**Abb. 5.14:** Transienten des 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikals bei 500 nm in verschiedenen Lösungsmitteln mit Zeitkonstanten  $\tau$  des monoexponentiellen Abklingverhaltens.

$$Z_{LV} = \sigma_{LV} \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} N_A^2 c_V \frac{\delta_L}{M_L} \quad (5.1)$$

wobei  $\delta_L$  die Dichte des Lösungsmittels,  $M_L$  die molare Masse des Lösungsmittels,  $c_V = 1$  mM die Konzentration von 1,3,5-Triphenylverdazyl,  $N_A$  die Avogadrozahl,  $\mu$

die reduzierte Masse und  $\sigma_{LV}$  den Stoßquerschnitt beider Teilchen bezeichnet, der sich nach

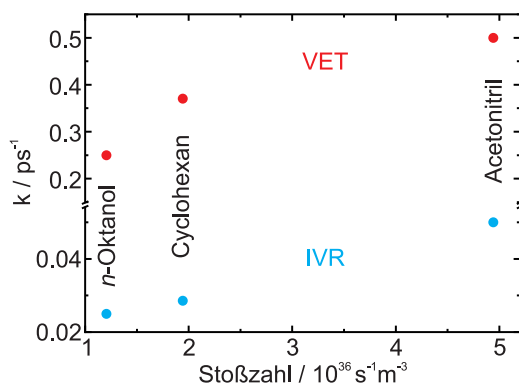
$$\sigma_{LV} = \pi \left( \frac{1}{2} (d_L + d_V) \right)^2 \quad (5.2)$$

aus dem arithmetischen Mittel der Teilchendurchmesser  $d_L$  und  $d_V$  berechnet.<sup>81</sup>

Der Durchmesser der Lösungsmittelmoleküle wurde, wie in Tabelle 5.2 vermerkt aus der Lösungsmitteldichte, der des Verdazyl Radikals aus der quantenchemisch berechneten Struktur mit  $d_V = 12$  Å abgeschätzt. Bei  $T = 300$  K ergeben sich hiermit die in Tabelle 5.2 zusammengestellten Stoßzahlen. Trägt man die Zeitkonstanten der Vibrationsrelaxation, die bei den Sulzer-Wieland Simulationen erhalten wurden, reziprok gegen die berechnete Stoßzahlen des Radikals auf, erhält man die in Abbildung 5.15 gezeigte Abhängigkeit. Wie erwartet, kann hierin für den Prozess des intermolekularen Schwingungsenergie transfers (in Abbildung 5.15

**Tab. 5.1:** Zeitkonstanten der Sulzer-Wieland Simulation für verschiedene Lösungsmittel.

Lösungsmittel	$\tau_{IVR}$ / ps	$\tau_{VET}$ / ps
Acetonitril	2.0	20
Cyclohexan	2.7	35
<i>n</i> -Oktanol	3.0	40



**Abb. 5.15:** Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  der Vibrationsrelaxation gegen die Stoßzahl des Radikals mit Lösungsmittelmolekülen.

rot gezeigt) mit zunehmender Stoßzahl ein Ansteigen der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  beobachtet werden.

Betrachtet man die Geschwindigkeitskonstanten der intramolekularen Schwingungsenergieumverteilung ist ebenfalls eine Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel zu vermerken. Die Zeitkonstanten der Sulzer-Wieland Simulation nehmen hierbei in der Reihe Acetonitril, Cyclohexan, *n*-Oktanol von 2 ps auf 2.7 ps auf schließlich 3 ps zu. Die Tatsache, dass das Lösungsmittel Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante der intramolekularen Schwingungsenergieumverteilung nimmt, ist nicht ungewöhnlich und wurde für diverse Spezies anhand der Beschleunigung der Kinetik beim Wechsel von der Gasphase in die gelöste Phase gezeigt.<sup>182–185</sup> Man nimmt an, dass es durch elastische Stöße des angeregten Moleküls mit umgebenden Lösungsmittelmolekülen zu einer Erhöhung der Zustandsdichte und somit zu einer effektiveren intramolekularen

Energieumverteilung kommt. Dementsprechend sollte die Geschwindigkeitskonstante der intramolekularen Schwingungsenergieumverteilung mit steigender Zahl der Stöße zunehmen. Qualitativ lässt sich dieses Verhalten auch experimentell bestätigen, wie aus der Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  der intramolekularen Schwingungsenergieumverteilung gegen die berechnete Stoßzahl in Abbildung 5.15 hervorgeht.

**Tab. 5.2:** Berechnete Stoßzahlen des Verdazyl Radikals in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	$\delta_L^{186}$ $g mL^{-1}$	$M_L$ $g mol^{-1}$	$\mu$ $10^{-25} kg$	$d_L$ $\text{Å}$	$\sigma_{LV}$ $\text{Å}^2$	$Z_{LV}$ $10^{36} s^{-1} m^{-3}$
Acetonitril	0.7857	41.05	0.603	2.746	170.8	4.941
Cyclohexan	0.7739	84.16	1.102	3.506	188.9	1.942
<i>n</i> -Oktanol	0.8262	130.23	1.527	3.968	200.3	1.206

### 5.3 Fazit

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt die photoinduzierte Dynamik des stabilen Radikals 1,3,5-Triphenylverdazyl nach Anregung seines ersten elektronisch angeregten Zustandes untersucht worden ist, wurden die Studien in diesem Kapitel auf seinen zweiten angeregten Zustand ausgeweitet. Hierzu wurde mit Hilfe von Pump-Superkontinuum-Probe Techniken die zeitliche Entwicklung des Absorptionsverhaltens nach elektronischer Anregung mit 400 nm Pumplicht aufgenommen und eine erstaunliche Ähnlichkeit zu den Messdaten nach Anregung des ersten angeregten Zustandes festgestellt. Hieraus wurde gefolgert, dass mit der Zeitauflösung des verwendeten Experiments für beide Anregungsenergien nur die langsamsten Teilschritte der Relaxation, nämlich die Vibrationsrelaxation innerhalb des elektronischen Grundzustandes beobachtet werden und die Relaxation dorthin schon nach wenigen hundert Femtosekunden abgeschlossen ist. Dementsprechend wird die eingebrachte Energie des Anregungspulses ultraschnell und strahlungslos in Vibrationsfreiheitsgrade des elektronischen Grundzustandes umverteilt, wofür entweder eine direkte ( $D_2 \rightarrow D_0^*$ ) oder eine schrittweise ablaufende innere Konversion mit Beteiligung des ersten angeregten Zustandes ( $D_2 \rightarrow D_1 \rightarrow D_0^*$ ) in Frage kommen. Ungeachtet dessen welcher Relaxationspfad tatsächlich beschritten wird, ist die Relaxation in den elektronischen Grundzustand innerhalb weniger hundert Femtosekunden abgeschlossen und die experimentell erfasste Dynamik durch die Vibrationsrelaxation innerhalb diese Zustandes bestimmt. Einer bei stundenlanger Belichtung bemerkter Photooxidation des in Acetonitril gelösten Radikals ist ein unbedeutender Nebenkanal zuzuweisen.

Zur Auswertung der experimentellen transienten Spektren und deren zeitlicher Entwicklung wurden mit Hilfe des Sulzer-Wieland Formalismus die Absorptionsspektren des heißen Grundzustandes simuliert und hierbei den beiden Teilprozessen der Vibrationsrelaxation individuelle Zeitkonstanten zugeordnet. So konnten für das Lösungsmittel Acetonitril eine Zeitkonstante von 2 ps für die intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung und 20 ps für den intermolekularen Schwingungsenergieübertrag erhalten werden. Beim Wechsel des Lösungsmittels von Acetonitril auf Cyclohexan oder *n*-Oktanol konnte eine Verlangsamung der Relaxation bemerkt werden, die auf eine Verringerung der Stoßrate des Radikals mit Lösungsmittelmolekülen zurückgeführt werden konnte. Diese Beobachtung entspricht den Erwartungen und bekräftigt das mechanistische Bild einer Vibrationsrelaxation innerhalb des elektronischen Grundzustandes.

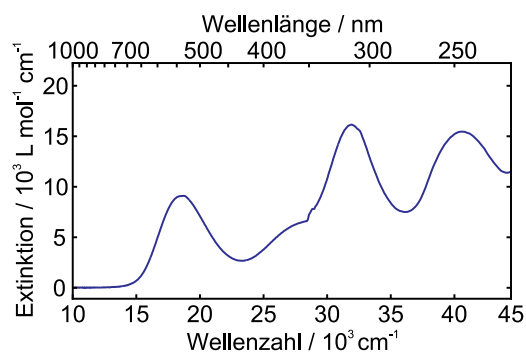
# 6 Photodynamik des korrespondierenden 1,3,5-Triphenylverdazylium - Kations

Das Entfernen des ungepaarten Elektrons vom Rumpf des 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikals führt zu einer geschlossenschaligen kationischen Spezies, dem 1,3,5-Triphenylverdazylium Kation. Wie auch beim Radikal eignen sich die violett gefärbten Lösungen des Kations aufgrund ihrer markanten und starken Absorption im sichtbaren Spektrum besonders gut für absorptionsspektroskopische Untersuchungen. Diese Charakteristik eröffnet die besondere Gelegenheit, den Einfluss des ungepaarten Elektrons auf den Relaxationsmechanismus des Verdazyl/Verdazylium Systems zu studieren. Daher soll in diesem Kapitel mit den Methoden der zeitaufgelösten Absorptionsspektroskopie der Relaxationsmechanismus des 1,3,5-Triphenylverdazyliumtetrafluoroborats beleuchtet und anschließend mit dem des Radikals verglichen werden. Bevor zur Diskussion der experimentellen Ergebnisse übergegangen werden kann sollen jedoch zunächst das lineare Absorptionsspektrum des Kations sowie seine molekulare und elektronische Struktur vorgestellt werden.

## 6.1 Ergebnisse

### 6.1.1 Lineare Absorptionsspektren

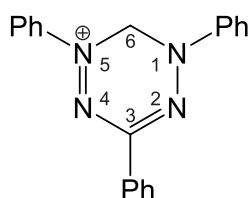
Das lineare Absorptionsspektrum von 1,3,5-Triphenylverdazyliumtetrafluoroborat in Acetonitril ist in Abbildung 6.1 gezeigt. Der ultraviolette Spektralbereich zeichnet sich durch zwei unstrukturierte Banden bei  $40485\text{ cm}^{-1}$  (247 nm) und  $31948\text{ cm}^{-1}$  (313 nm) aus. Die hochenergetischere Bande besitzt ein deutlich abgeflachtes Zentrum mit einem maximalen Extinktionskoeffizienten von  $\sim 15450\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ . Die zweite Bande des ultravioletten Spektralbereichs zeigt



**Abb. 6.1:** Lineares Absorptionsspektrum von 1,3,5-Triphenylverdazyliumtetrafluoroborat in Acetonitril bei Zimmertemperatur.

eine etwas spitzere Form mit einem vergleichbaren maximalen Extinktionskoeffizienten von  $\sim 16150 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Die niederenergetische Flanke dieser Bande geht bei  $28409 \text{ cm}^{-1}$  (352 nm) in eine deutlich ausgeprägte, breite Schulter über, die sich bis weit in den sichtbaren Spektralbereich erstreckt. Bei 400 nm, der Anregungswellenlänge im zeitaufgelösten Experiment, zeigt diese Absorption einen immer noch beachtlichen Extinktionskoeffizienten von  $\sim 3780 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Die violette Färbung der Lösungen resultiert maßgeblich aus der leicht asymmetrischen Absorptionsbande bei  $18691 \text{ cm}^{-1}$  (535 nm) mit einem maximalen Extinktionskoeffizienten von  $\sim 9100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  und einer Halbwertsbreite von  $\sim 4700 \text{ cm}^{-1}$ . Die flachere Flanke dieser Bande geht bei etwa 450 nm in die erwähnte Schulter der niederenergetischeren UV-Absorptionsbande über.

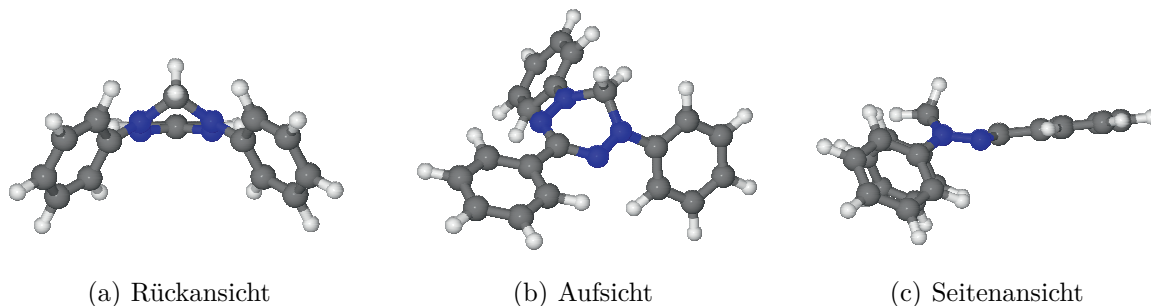
### 6.1.2 Molekulare und elektronische Struktur



**Abb. 6.2:** Lewis-Struktur des 1,3,5-Triphenylverdazylium Kations.

Die Lewis-Struktur des 1,3,5-Triphenylverdazylium Kations ist in Abbildung 6.2 gezeigt. Wie das korrespondierende Radikal besitzt auch das Kation einen zentralen 1,2,4,5-Tetrazinring mit drei Phenylsubstituenten, sodass beide Moleküle, abgesehen vom ungepaarten Elektron des Radikals, dieselbe Konstitution besitzen. Um etwas über den Einfluss des fehlenden, ungepaarten Elektrons auf die molekulare und elektronische Struktur des 1,3,5-Triphenylverdazylium Kations zu erfahren, wurden in Ermangelung literaturbekannter Daten quantenmechanische Rechnungen

durchgeführt, deren Details in Anhang D zusammengefasst sind. Die einzige stabile Konformation des Kations ist in Abbildung 6.3 in drei verschiedenen Ansichten dargestellt und besitzt, wie auch das Radikal,  $C_S$  Symmetrie. Das Tetrazingerüst des 1,3,5-Triphenylverdazylium Kations nimmt eine Wannenkonformation ein, bei der bei-



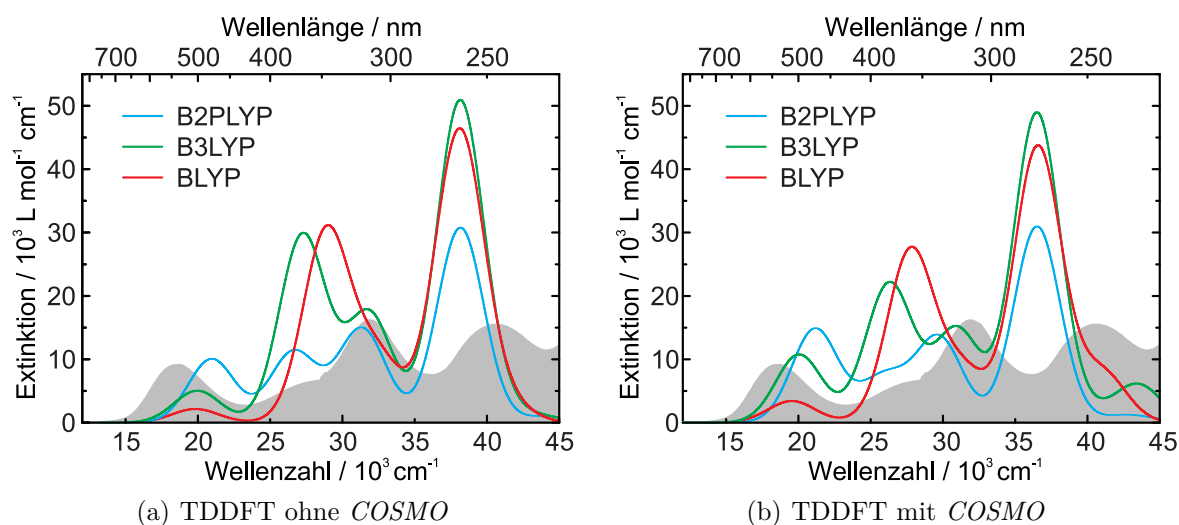
**Abb. 6.3:** Berechnete Struktur des 1,3,5-Triphenylverdazylium Kations in drei Ansichten. Stickstoffatome sind blau, Kohlenstoffatome grau und Wasserstoffatome weiß eingefärbt.

de Ringkohlenstoffatome  $C6$  und  $C3$  mit Winkeln von  $\angle_D(N2\ N1\ N5\ C6) = 46.8^\circ$  und  $\angle_D(N1\ N2\ N4\ C3) = 24.2^\circ$  aus der durch die Stickstoffatome aufgespannten Ringebene herausragen. Im Vergleich zum korrespondierenden Radikal steigt der Diederwinkel  $\angle_D(N2\ N1\ N5\ C6)$  der Methylengruppe ( $C6$  Kohlenstoffatom) um rund  $3.3^\circ$  auf  $46.8^\circ$  ( $43.5^\circ$  im Falle des Radikals). Deutlich markanter sind die Auswirkungen des fehlenden ungepaarten Elektrons auf den zweiten Diederwinkel  $\angle_D(N1\ N2\ N4\ C3)$  des phenylsubstituierten Kohlenstoffatoms  $C3$ , dessen Winkel um rund  $18^\circ$  auf rund  $24.1^\circ$  ansteigt ( $6.1^\circ$  im Falle des Radikals). Der Winkel zwischen den Ringnormalen des Tetrazingerüsts und dem kohlenstoffgebundenen Phenylsubstituenten erhöht sich hingegen nur um rund  $7.5^\circ$  auf  $14.1^\circ$  ( $6.6^\circ$  im Falle des Radikals), sodass auf einen Anstieg des Hybridisierungsgrades am  $C3$  Kohlenstoffatom geschlossen werden kann. Als Folge davon ist der Phenylsubstituent am  $C3$  Kohlenstoffatom nicht mehr vollständig koplanar zur Tetrazinebene orientiert, was anhand von Abbildung 6.3 (c) ersichtlich wird. Die beiden stickstoffgebundenen Phenylsubstituenten sind aufgrund der stärkeren Wannenzerrung des zentralen Rings im Vergleich zum Radikal noch deutlicher aus der Tetrazinebene herausgedreht, sodass der Winkel ihrer Ringnormalen um etwa  $27.1^\circ$  auf  $89.6^\circ$  ( $62.5^\circ$  im Falle des Radikals) anwächst. Bei der Normalmodenanalyse konnten für die vier niedrigsten Frequenzen die Flügelschlagbewegung der stickstoffgebundenen Phenylsubstituenten sowie die drei Linearkombinationen der Substituententorsionen identifiziert werden, die bereits beim Radikal beobachtet werden konnten.

Ausgehend von der beschriebenen energetischen Minimumstruktur wurden zeitabhängige Dichtefunktionalrechnungen mit verschiedenen Funktionalen durchgeführt, bei denen die in Abbildung 6.4 dargestellten UV/Vis Spektren erhalten wurden. Abbildung 6.4 (a) zeigt die theoretischen Spektren des Moleküls im Vakuum, während bei den in 6.4 (b) dargestellten Spektren Lösungsmittelleffekte durch das Kontinuummodell *COSMO* berücksichtigt wurden. In beiden Fällen ist zum Vergleich das experimentelle Spektrum des Kations in Acetonitril in grau hinterlegt.

Das Funktional BLYP (in Abbildung 6.4 in rot dargestellt) kann weder die Intensitätsverhältnisse noch die Anzahl der Banden im betrachteten Spektralbereich adäquat beschreiben. Während die Absorption um 500 nm in ihrer Intensität deutlich unterschätzt wird, übersteigen die berechneten Intensitäten für die UV-Banden die Experimentellen um einen Faktor 2-3. Bei der Absorptionsbande im Zentrum des gezeigten Spektralbereichs fehlt die erwartete Schulter bei etwa 350 nm. Die spektralen Positionen der berechneten Banden weichen im sichtbaren Spektralbereich zu kürzeren, im UV-Bereich zu längeren Wellenlängen hin ab. Die Berücksichtigung des Lösungsmittels hat nur einen marginalen Einfluss auf das Ergebnis der TDDFT Rechnungen und führt mit dem Funktional BLYP zu keinen nennenswerten Veränderungen.

Beim Wechsel auf das Hybridfunktional B3LYP (grün in Abbildung 6.4) ist eine Verbesserung der Übereinstimmung mit den experimentellen Spektren zu bemerken. Während sich die spektrale Lage der Banden bei 500 nm und 260 nm nicht merklich verändert, werden im zentralen Bereich nun zwei getrennte Maxima beobachtet, die der experimentellen Hauptbande bei 313 nm und ihrer Schulter zugewiesen werden können. Die berechneten Intensitäten weichen jedoch noch immer stark von den experimentellen Befunden ab. Insbesondere die Schulter der zentralen Bande sowie die UV-Bande bei 260 nm werden um einen Faktor 2-3 überschätzt. Bei der Bande um 500 nm führt der Wechsel des Funktionals zu einer deutlichen Intensitätssteigerung und somit zu einer klaren Verbesserung im Vergleich zum Funktional BLYP. Bei Gebrauch von *COSMO* kommt es zu einer weiteren Intensitätsverschiebung von der überschätzten Bande bei 350 nm auf die niederenergetischste Bande, die in ihrer Intensität nun nahezu korrekt wiedergegeben wird. Die Intensitäten der Absorptionen um 260 nm und der Schulter bei 350 nm werden hingegen noch immer deutlich überbewertet. Des Weiteren ist bei Berücksichtigung des Lösungsmittels eine spektrale Rotverschiebung der Banden im ultravioletten Spektralbereich zu bemerken.



**Abb. 6.4:** Berechnete elektronische Absorptionsspektren des 1,3,5-Triphenylverdazylium Kations für drei verschiedene Funktionale. Das experimentelle statische Absorptionsspektrum des in Acetonitril gelösten 1,3,5-Triphenylverdazyliumtetrafluoroborats ist in grau hinterlegt. (a) TDDFT Rechnung im Vakuum. (b) TDDFT unter Berücksichtigung des Lösungsmittels Acetonitril durch das Kontinuummodell *COSMO*.

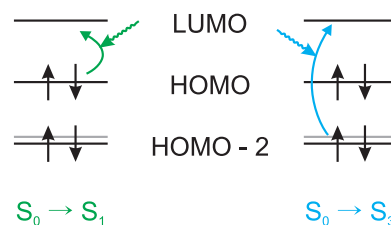
Durch den Einsatz des Doppelhybridfunktionals B2PLYP (blau in Abbildung 6.4) können die spektrale Lage sowie die Intensitäten der Banden im sichtbaren und nahen ultravioletten Spektrum hinreichend genau wiedergegeben werden. Die hochenergetischste Bande im gezeigten Spektralbereich wird allerdings noch immer deutlich in ihrer In-



intensität überschätzt. Bei Berücksichtigung des Lösungsmittels durch *COSMO* kommt es, wie bereits im Falle des B3LYP Funktional zu einer Intensitätsverschiebung von der Bandenschulter bei 350 nm zur Bande bei 500 nm und einer spektralen Verschiebung der UV-Bandenmaxima zu längeren Wellenlängen. Trotz der noch vorhandenen Abweichungen im ultravioletten Spektralbereich sollen für die folgenden Betrachtungen der elektronischen Struktur die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen mit dem Doppelhybridfunktional B2PLYP unter Berücksichtigung von Solvatationseffekten durch das Kontinuummodell *COSMO* herangezogen werden. Für die Probleme bei der Reproduktion des experimentellen Spektrums, vor allem im UV-Bereich, könnte möglicherweise das Gegenion Tetrafluoroborat verantwortlich sein, das in den quantenchemischen Rechnungen unberücksichtigt bleibt.

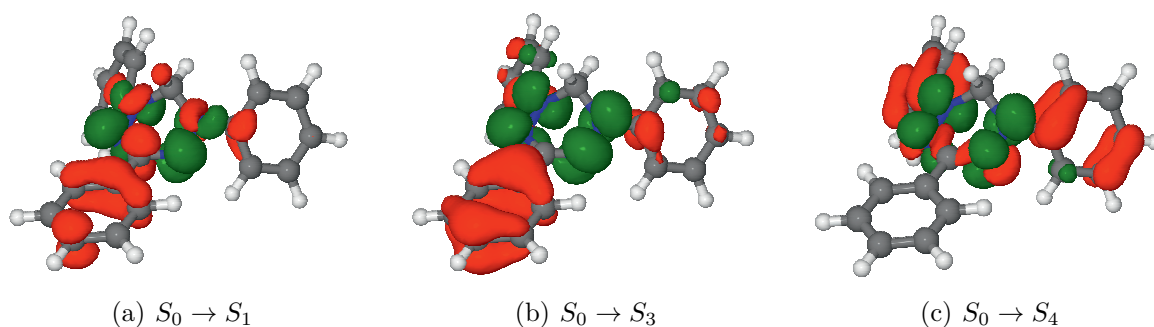
Auf Basis der durchgeführten TDDFT-Berechnungen kann der berechneten Absorptionsbande bei  $21150\text{ cm}^{-1}$  (473 nm) der Übergang in einen Zustand  $S_1$  zugewiesen werden. Diesem Prozess lässt sich im Rahmen der Molekülorbitaltheorie ein Übergang vom höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) in das tiefste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) zuordnen, wie es in Abbildung 6.5 veranschaulicht ist. Der energetisch höherliegende Übergang HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO in einen Zustand  $S_2$  mit einer Resonanzfrequenz von  $24716\text{ cm}^{-1}$  (405 nm) bleibt aufgrund seines verschwindenden Übergangsdipolmoments im berechneten Absorptionsspektrum unsichtbar. Mit der Absorptionsbande bei  $29608\text{ cm}^{-1}$  (338 nm) und deren Schulter bei  $25973\text{ cm}^{-1}$  (385 nm) sind die beiden Zustände  $S_4$  (überwiegend HOMO-5  $\rightarrow$  LUMO) und  $S_3$  (HOMO-2  $\rightarrow$  LUMO) verknüpft, bei denen Elektronen aus tieferliegenden besetzten Orbitalen in das LUMO angeregt werden. Auch dieser Prozess ist am Beispiel des Zustandes  $S_3$  anhand von Abbildung 6.5 verdeutlicht.

Für die drei beobachtbaren Übergänge im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich lassen sich die in Abbildung 6.6 gezeigten elektronischen Differenzdichten berechnen. Hierbei ist eine Zunahme der Elektronendichte in grün, eine Abnahme in rot dargestellt. Bei der Anregung des ersten angeregten Zustandes  $S_1$  kommt es zu einer Verschiebung von  $\pi$ -Elektronendichte vom kohlenstoffgebundenen Phenylsubstituenten und dem bindenden Ringkohlenstoffatom ( $C3$ ) hauptsächlich auf die nahegelegenen Stickstoffatome ( $N2$  und  $N4$ ) des Tetrazingerüsts. Folglich ist der Einfluss des planar orientierten Substituenten auf die Absorptionsbande dieses Übergangs besonders stark, was bereits im Jahre 1966 von Kuhn, Neugebauer und Trischmann beschrie-



**Abb. 6.5:** Molekülorbital-Übergänge der beiden relevanten Absorptionsbanden des 1,3,5-Triphenylverdazylium Kations.

ben wurde.<sup>163</sup> Zu einer sehr ähnlichen Verschiebung von  $\pi$ -Elektronendichte kommt es auch bei der Anregung des dritten angeregten Zustandes  $S_3$ . Hierbei wird jedoch keine Elektronendichte vom bindenden Kohlenstoffatom ( $C^3$ ), sondern ausschließlich von den Phenylkohlenstoffatomen gleichmäßig auf alle Stickstoffatome übertragen. Der Übergang in den vierten angeregten Zustand  $S_4$  geht mit einer Verschiebung der  $\pi$ -Elektronendichte von den stickstoffgebundenen Phenylliganden auf die Stickstoffatome einher. Die ausgesprochen hohen Extinktionskoeffizienten dieser drei Absorptionsbanden können durch die  $\pi \rightarrow \pi^*$  Natur der betreffenden Übergänge begründet werden.

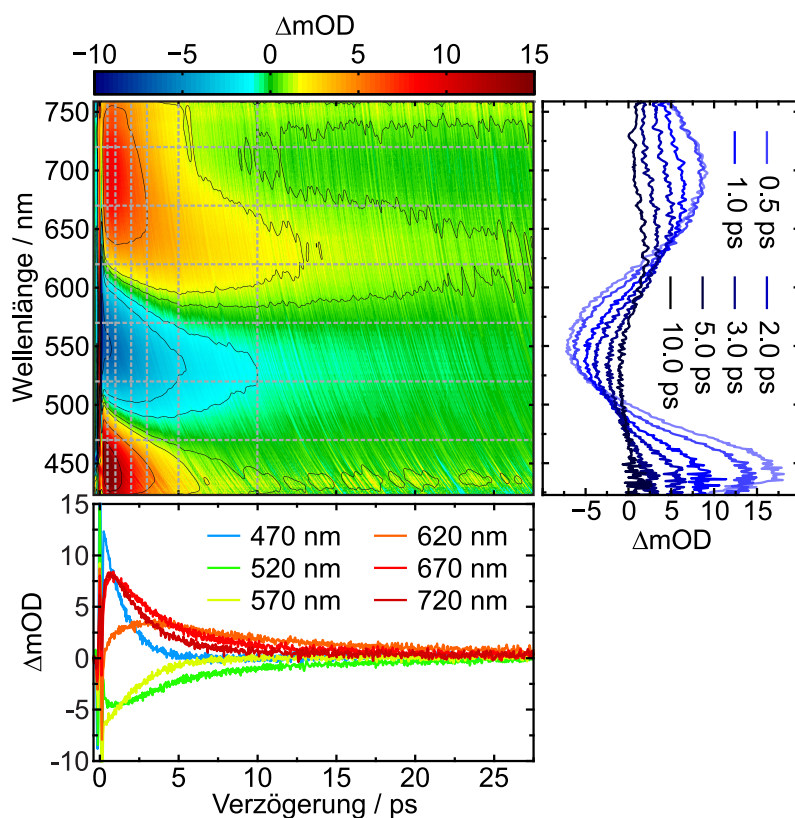


**Abb. 6.6:** Elektronische Differenzdichten für die drei stärksten niederenergetischen optischen Übergänge des Verdazylium Kations (B2PYLP mit *COSMO*). Eine Zunahme der Elektronendichte ist in grün, eine Abnahme in rot dargestellt. (a)  $S_0 \rightarrow S_1$  (b)  $S_0 \rightarrow S_3$  (c)  $S_0 \rightarrow S_4$ .

### 6.1.3 Zeitaufgelöste Absorptionsspektroskopie

Die hier präsentierten Messergebnisse wurden mit Hilfe des Pump-Superkontinuum-Probe Experiments und einer 1 mM 1,3,5-Triphenylverdazyliumtetrafluoroborat Lösung in Acetonitril bei Zimmertemperatur mit 400 nm Anregungslicht erhalten. Die zeitliche Entwicklung der transienten Absorptionsspektren des Kations wurde analog zum Radikal parallel und senkrecht zur Polarisationssebene des Anregungslichts abgefragt und hieraus das in Abbildung 6.7 gezeigte isotrope Signal berechnet. Im Konturdiagramm ist die Pump-Probe Verzögerung auf der horizontalen Achse, die Probewellenlänge entlang der vertikalen Achse aufgetragen. Für jedes Abfragewellenlänge/Verzögerungszeit Wertepaar ist die differentielle optische Dichte entsprechend der Farbkodierung dargestellt, wobei blaue Flächen negative Werte und rote positive repräsentieren.

Zu frühen Verzögerungszeiten können zwei Bereiche positiver differentieller optischer Dichte an den Rändern und ein Bereich negativer differentieller optischer Dichte im Zentrum des Abfragespektrums beobachtet werden. Die transiente Absorption im kurzwelligeren Spektralbereich um 450 nm ist hierbei etwas intensiver als die transiente



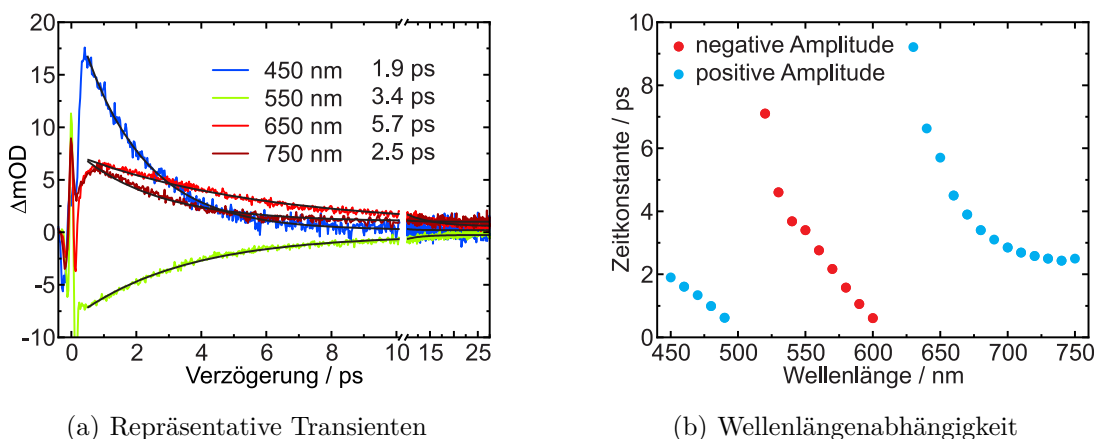
**Abb. 6.7:** Aus den Messdaten für parallele und senkrechte Polarisation berechnet isotropes Signal nach Anregung des ersten angeregten Zustandes von 1,3,5-Triphenylverdazyliumtetrafluoroborat in Acetonitril. Die Änderung der optischen Dichte ist als Konturdarstellung, sowie durch repräsentative Schnitte entlang der Verzögerungszeitachse und der spektralen Achse dargestellt.

Absorption im langwelligen Randbereich zwischen 650 nm und 750 nm. Das negative Signal um 550 nm kann dem Grundzustandsausbleichen des Übergangs  $S_0 \rightarrow S_1$  zugeordnet werden. Anders als beim korrespondierenden Radikal, wo die Amplitude des Grundzustandsausbleichens im Vergleich zu den absorptiven Beiträgen verschwindend gering ausfällt, liegt sie im Falle des Kations in derselben Größenordnung wie die Amplitude der transienten Absorption im langwelligen Spektralbereich. Diese Beobachtung lässt sich besonders gut anhand der transienten Schnitte verifizieren, die rechts neben dem Kontourdiagramm für charakteristische Verzögerungszeiten illustriert sind. Die Amplitude der zu frühen Verzögerungszeiten gemessenen differentiellen optischen Dichte der langwelligen transienten Absorption von 9.1 mOD ist hierbei nur geringfügig höher als der Amplitudenbetrag des Grundzustandsausbleichens von 7.1 mOD. Die maximale Amplitude der kurzwelligen transienten Absorption nach 0.5 ps ist mit etwa 17 mOD um einen Faktor 2 höher als die der langwelligen.

Verfolgt man den zeitlichen Verlauf der transienten Spektren, kann eine spektrale Blauverschiebung des Maximums der langwelligen transienten Absorption von anfänglich 697 nm zu 628 nm nach 10 ps festgestellt werden. Dieses Verhalten lässt sich auch für das Grundzustandsausbleichen beobachten, dessen Minimum von 550 nm bei 0.5 ps nach 515 nm nach 10 ps wandert. Aufgrund der geringen Intensität des Abfragelichts

im kurzwelligen Spektralbereich und des daraus resultierenden starken Rauschens ist eine klare Aussage über das spektrale Zeitverhalten der zweiten transienten Absorption nicht möglich. Die beiden Nulldurchgänge der differentiellen optischen Dichte zeigen eine sehr ähnliche Blauverschiebung von etwa 40 nm, wobei es innerhalb der ersten 10 ps zu einer Verschiebung von 613 nm auf 572 nm für den langwelligen und von 500 nm auf etwa 545 nm für den kurzwelligen Nulldurchgang kommt.

Die transienten Schnitte, die unterhalb des Kontourdiagramms illustriert sind, ermöglichen eine genauere Analyse der sich zeigenden Dynamik. Der Bereich sehr kleiner Verzögerungszeiten ist durch das oszillierende Signal der Kreuzphasenmodulation geprägt und kann nicht weiter zur Auswertung genutzt werden. Nachdem das kohärente Artefakt nach 250 fs abgeklungen ist und nur noch das artefaktfreie resonante Signal beobachtet wird, schließt sich eine bei den dargestellten Abfragewellenlängen verschieden stark ausgeprägte Induktionsperiode an. Bei 720 nm und 670 nm nimmt das transiente Signal innerhalb der ersten 0.75 ps zunächst zu, bevor es das Maximum erreicht und anschließend wieder abklingt. Bei 620 nm ist die Induktionsphase erst nach etwa 3.20 ps abgeschlossen. Das andere Extrem ist bei 470 nm zu beobachten, wo das Signal ohne merkliche Verzögerung direkt monoton abfällt. Ebenfalls keine, beziehungsweise eine nur sehr kurze Induktionsphase, kann für die negative differentielle optische Dichte bei 570 nm registriert werden. Nahe dem Maximum des Grundzustandsausbleichens bei 520 nm klingt das Signal wiederum erst nach etwa 1.10 ps ab.



**Abb. 6.8:** Anpassung und Zeitkonstanten monoexponentiell abklingender Funktionen an repräsentative Transienten von 1,3,5-Triphenylverdazyliumtetrafluorborat nach Anregung mit 400 nm Anregungslicht und Wellenlängenabhängigkeit der erhaltenen Zeitkonstanten.

Um das Abklingverhalten nach der Induktionsperiode vorläufig zu charakterisieren, wurden an die Transienten bei verschiedenen Abfragewellenlängen monoexponentielle Abklingfunktionen angepasst, die exemplarisch in Abbildung 6.8 (a) gezeigt sind. Die

erhaltenen Zeitkonstanten zeigen hierbei eine starke Abhängigkeit von der Wellenlänge, die in Abbildung 6.8 (b) dargestellt ist. Im Bereich der langwelligen transienten Absorption zwischen 750 nm und 630 nm steigen die ermittelten Zeitkonstanten des monoexponentiellen Abklingverhaltens mit fallender Wellenlänge von 2.5 ps (750 nm) auf rund 9.2 ps (630 nm). Die transiente Absorption im kurzwelligen Spektralbereich zeigt ebenfalls eine starke Abhängigkeit von der Abfragewellenlänge. Hier steigt die ermittelte Zeitkonstante von unter einer Pikosekunde bei 480 nm auf 1.9 ps bei 450 nm. In den Bereichen des Vorzeichenwechsels ist eine Anpassung mit einer monoexponentiellen Anpassungsfunktion aufgrund der sich überlagernden Signalbeiträge unterschiedlicher Vorzeichen nicht möglich. Die Dynamik des Grundzustandsausbleichens kann dagegen durch ein monoexponentielles Abklingverhalten mit negativer Amplitude beschrieben werden, wobei abermals die Tendenz steigender Zeitkonstanten bei fallender Wellenlänge beobachtet werden kann. Die Zeitkonstanten reichen hierbei von unter einer Pikosekunde bei 600 nm bis 7.1 ps bei 520 nm. Eine derart starke Abhängigkeit der Relaxationsdynamik von der Abfragewellenlänge konnte bereits für das korrespondierende Radikal beobachtet werden, wo dieses Verhalten durch die Vibrationsrelaxation innerhalb des vibronisch heißen elektronischen Grundzustands erklärt wurde. Abschließend bleibt festzuhalten, dass das transiente Signal im gesamten abgefragten Spektralbereich innerhalb von etwa 25 ps vollständig verschwindet und somit von einer Rückkehr in den elektronischen Grundzustand innerhalb dieser Zeitspanne ausgegangen werden kann.

## 6.2 Diskussion

Nach der photoinduzierten Anregung des gelösten 1,3,5-Triphenylverdazyliumtetrafluoroborats mit Licht einer Wellenlänge von 400 nm klingt das transiente Signal innerhalb von 25 ps vollständig ab. Innerhalb dieses Zeitfensters muss das angeregte Molekül die gesamte zugeführte Photonenenergie an die Umgebung abgeben um in seinen Gleichgewichtszustand zurückzukehren. Der Wechsel des elektronischen Zustandes kann hierbei prinzipiell strahlungslos durch innere Konversion oder strahlungsbehaftet durch Fluoreszenz erfolgen. Da bei der Aufnahme stationärer Fluoreszenzspektren des gelösten Kations keinerlei Emissionen messbar sind, muss nach einer elektronischen Anregung des Zustandes  $S_3$  mit 400 nm Anregungslicht von einer verschwindend geringen Fluoreszenzausbeute ausgegangen werden. Für die Rückkehr in den elektronischen Grundzustand kommen demzufolge nur nichtstrahlende Prozesse, wie die innere Konversion in Betracht, bei denen die Überschussenergie auf vibronische Freiheitsgrade umverteilt wird. Da die transienten Signale des Verdazylium Kations mit stark wellenlängen-

abhängigen Zeitkonstanten abklingen und ein vergleichbares Verhalten schon für das korrespondierenden Radikal beobachtet wurde, soll zunächst ein zum Radikal analoger Mechanismus diskutiert werden, bei dem vorwiegend die Prozesse der Vibrationsrelaxation nach einer ultraschnellen inneren Konversion zur Dynamik der beobachteten Signale beitragen.

### 6.2.1 Vibrationsrelaxation

Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass das angeregte Kation innerhalb der Induktionsphase von etwa 500 fs ultraschnell und strahlungslos in seinen elektronischen Grundzustand zurückkehrt. Ohne die verantwortlichen Freiheitsgrade der zugrundeliegenden inneren Konversion zu benennen, führt dieser Zustandswechsel zu einer hohen vibronischen Anregung von koppelnden Schwingungsmoden und somit zu den Signalen eines vibronisch heißen elektronischen Grundzustandes  $S_0^*$ . Im weiteren Verlauf der Vibrationsrelaxation kommt es durch die Prozesse der intramolekularen Schwingungsenergieumverteilung (IVR) und dem intramolekularen Schwingungsenergieübertrag (VET) zu einem Abbau der vibronischen Anregungsenergie und somit zum Abklingen der transienten Signale. Wie im Falle des Radikals demonstriert wurde, kann ein elektronisches Grundzustandsabsorptionsspektrum eines vibronisch angeregten Moleküls mit Hilfe des Sulzer-Wieland Formalismus berechnet werden, der bereits in Abschnitt 2.4 vorgestellt und in 4.2 und 5.2 angewandt wurde. Die für die Simulation benötigten

**Tab. 6.1:** Parameter der Sulzer-Wieland Simulation für das 1,3,5-Triphenylverdazylium Kations in Acetonitril.

Parameter	$S_0 \rightarrow S_1$	$S_0 \rightarrow S_3$
$\Theta_{vib} / \text{K}$	2150	
$\tilde{\nu}_0 / \text{cm}^{-1}$	18400	28400
$\Delta\tilde{\nu}_0 / \text{cm}^{-1}$	2500	5100
$\epsilon_0^m / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	9100	6600

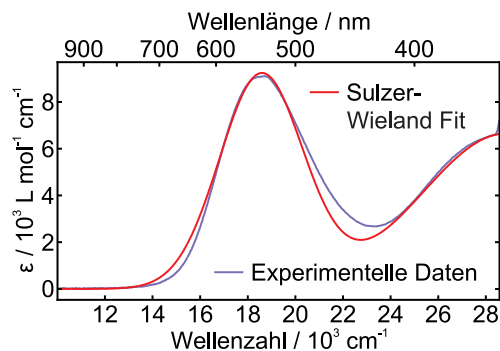
Parameter können dem statischen Absorptionsspektrum bei Zimmertemperatur entnommen werden, das in Abbildung 6.9 in violetter Farbe dargestellt ist. Zur Reproduktion des gezeigten experimentellen Spektrums im relevanten Spektralbereich zwischen 450 nm und 750 nm müssen die zwei Absorptionsbanden um 535 nm und 352 nm berücksichtigt werden, die mit den beiden Übergängen  $S_0 \rightarrow S_1$  und  $S_0 \rightarrow S_3$  einhergehen. Beim Sulzer-Wieland Formalismus sind hierfür

insgesamt sieben Parameter nötig, nämlich eine Schwingungstemperatur  $\Theta_{vib}$  der zugrunde gelegten harmonischen Schwingungsmode und zwei Parametersätze aus Amplitude  $\epsilon_0^m$ , einer spektralen Breite  $\Delta\tilde{\nu}_0$  und der Bandenposition  $\tilde{\nu}_0$  für die beiden einbezogenen Absorptionsbanden. Die bestmögliche Übereinstimmung konnte mit den in Tabelle 6.1 aufgeführten Parameter erzielt werden, die zu dem in Abbildung 6.9

in rot gezeigten, simulierten Absorptionsspektrum führen. Trotz der nicht vollständig korrekt erfassten Bandenasymmetrie der niederenergetischen Absorptionsbande ist der Formalismus in der Lage das Absorptionsspektrum bei Zimmertemperatur hinreichend genau wiederzugeben, sodass mit der Simulation der Temperaturabhängigkeit fortgefahren werden kann.

Das 1,3,5-Triphenylverdazylium Kation besitzt, wie sein korrespondierendes Radikal, 41 Atome und damit 117 Schwingungsfreiheitsgrade, deren harmonische Frequenzen quantenchemisch berechnet werden können. Bei einer Gleichverteilung der Anregungsenergie des 400 nm Photons über alle 117 Schwingungsfreiheitsgrade des Kations ergibt sich ohne Dissipationsverluste eine Temperatur von 865 K. Im hypothetischen Grenzfall, bei dem die gesamte Anregungsenergie in einer einzigen Schwingungsmode mit einer harmonischen Frequenz entsprechend  $\Theta_{vib}$  des Sulzer-Wieland Formalismus lokalisiert wäre, entspräche die maximale Schwingungstemperatur etwa 37000 K. Da im Falle einer inneren Konversion von mehreren koppelnden Schwingungsmoden ausgegangen werden kann, liegt eine realistische Schwingungstemperatur nach Rückkehr in den elektronischen Grundzustand zwischen diesen beiden Grenzwerten.

In Abbildung 6.10 (a) ist das simulierte Absorptionsspektrum bei verschiedenen Temperaturen zwischen 3500 K und Zimmertemperatur dargestellt. Mit einer Erhöhung der Temperatur geht aufgrund der Population hoher Schwingungsniveaus eine Verbreiterung der Bande und eine spektrale Rotverschiebung des Absorptionsmaximums einher. Das hat zur Folge, dass an den Flanken der Absorptionsbanden bei Zimmertemperatur die Extinktionskoeffizienten zu, im Zentrum hingegen abnehmen. Dieses Verhalten äußert sich anhand des Vorzeichens der in Abbildung 6.10 (b) dargestellten Differenzspektren, die die Absorptionsänderung relativ zur Zimmertemperatur angeben. Der langwellige Spektralbereich ist demzufolge von Nettoabsorptionen des  $S_0^* \rightarrow S_1$  Übergangs geprägt, die zwischen 600 nm und 480 nm in negative Beiträge des Grundzustandsausbleichens übergehen. Das Grundzustandsausbleichen der zweiten, mit einem Übergang  $S_0^* \rightarrow S_3$  verknüpften Absorptionsbande wird im kurzwelligeren Spektralbereich unterhalb von etwa 400 nm vorausgesagt. Im Bereich dazwischen überlappen die thermisch verbreiterten Grundzustandsabsorptionsbanden der beiden Übergänge



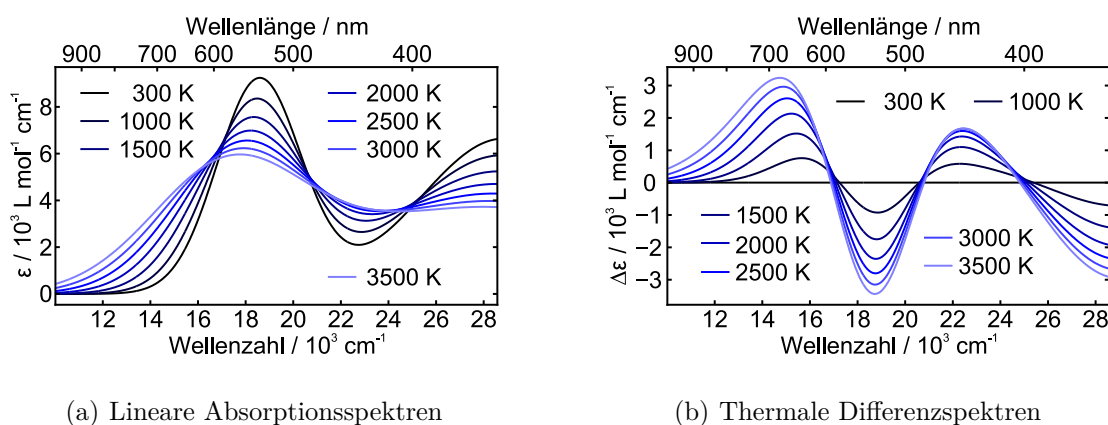
**Abb. 6.9:** Vergleich des experimentellen und des auf Basis des Sulzer-Wieland Modells simulierten linearen Absorptionsspektrums.

$S_0^* \rightarrow S_1$  und  $S_0^* \rightarrow S_3$ , sodass von 400 nm bis 480 nm positive differentielle optische Dichten erhalten werden.

Der in den zeitaufgelösten Messungen abgefragte Spektralbereich zwischen 450 nm und 750 nm ist den Simulationen zufolge durch ein Ausbleichen um 550 nm charakterisiert, das von thermischen Absorptionsbeiträgen der beiden Übergänge  $S_0^* \rightarrow S_1$  und  $S_0^* \rightarrow S_3$  umrandet wird. Diese Vorhersage stimmt qualitativ mit den experimentellen Befunden überein, die in Abbildung 6.11 (a) als Folge transientser Spektren dargestellt sind. Zum besseren Vergleich mit den simulierten Daten wurde für die zeitliche Entwicklung der Schwingungstemperatur zunächst ein monoexponentielles Abklingverhalten mit einer Zeitkonstanten  $\tau_k = 3$  ps entsprechend

$$T(t) = T(\infty) + [T(0) - T(\infty)] \exp\left(-\frac{t}{\tau_k}\right) \quad (6.1)$$

angenommen, wobei  $T(0)$  und  $T(\infty)$  die Schwingungstemperaturen unmittelbar nach der Rückkehr in den heißen elektronischen Grundzustand und im äquilibrierten Zustand repräsentieren. Mit einer Anfangstemperatur  $T(0)$  von 4500 K und einer Referenztemperatur  $T(\infty)$  von 300 K ergeben sich hiermit die in Abbildung 6.11 (b) dargestellten transienten Spektren. Die dort vermerkten Temperaturen entsprechen den in Abbildung 6.11 (a) gewählten Verzögerungszeitpunkten. Während die spektrale Lage der Absorptionsbanden und des Grundzustandsausbleichens durch den gewählten Ansatz korrekt wiedergegeben wird, scheidet das Modell bei der Vorhersage der Intensitätsverhältnisse. Für die beiden Absorptionsbanden um 450 nm und 700 nm wird in den experimentellen Messdaten zu frühen Verzögerungszeiten ein Intensitätsverhältnis

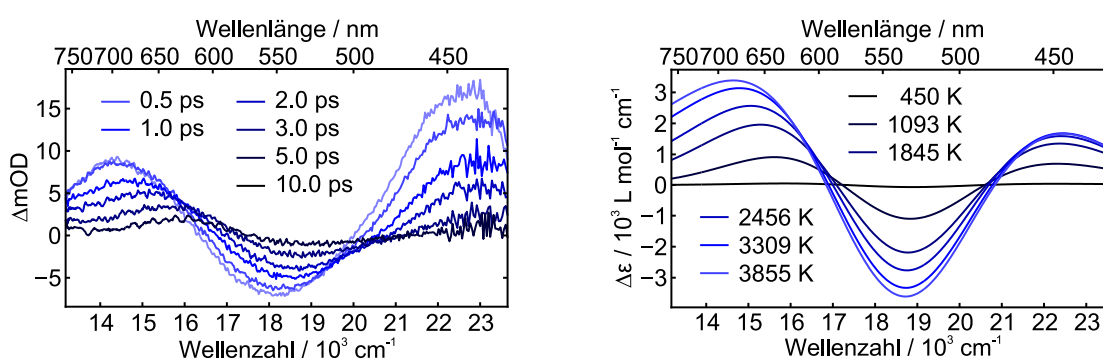


**Abb. 6.10:** Simulierte lineare Absorptions- und thermale Differenzspektren bei verschiedenen Temperaturen. (a) Lineare Absorptionsspektren bei repräsentativen Temperaturen. (b) Thermale Differenzspektren in Bezug auf das Spektrum bei Zimmertemperatur.



von etwa 2:1 beobachtet, wohingegen das Verhältnis der Bandenintensitäten in der Simulation in umgekehrter Reihenfolge prognostiziert wird. Des Weiteren kann in den simulierten Daten für das Grundzustandsausbleichen und die transiente Absorption ein nahezu identische Amplitude vermerkt werden, während experimentell ein Amplitudenverhältnis von 4:5 zu registrieren ist. Zudem wird zwar die spektrale Blauverschiebung des Absorptionsmaximums der langwelligen Absorptionsbande erfasst, nicht jedoch die des Grundzustandsausbleichens, was sich ferner in den zu gering prognostizierten spektralen Verschiebung der Nulldurchgänge des simulieren Signals äußert. Die genannten Unzulänglichkeiten könnten auf das Fehlen eines weiteren Absorptionsbeitrages im kurzwelligen Spektralbereich hindeuten, der in der bisherigen Simulation unberücksichtigt bleibt. Aus den in Abschnitt 6.1.2 besprochenen quantenchemischen Rechnungen ist bekannt, dass zwischen den berücksichtigten Übergängen  $S_0 \rightarrow S_1$  und  $S_0 \rightarrow S_3$  ein weiterer Übergang  $S_0 \rightarrow S_2$  bei einer Mittwellenlänge von 405 nm identifiziert wurde, der aufgrund seines verschwindend kleine Übergangsdipolmoments spektroskopisch nicht beobachtbar ist. Wie bereits im Falle des Radikals beobachtet, kann eine Besetzung hoher vibronischer Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustandes solche, im thermischen Gleichgewicht dunklen Zustände zugänglich machen. In den Simulationen müsste demzufolge weiterer Beitrag zur transienten Absorption des vibronisch angeregten Moleküls berücksichtigt werden.

Ein weiteres Problem der bisher besprochenen simulierten Spektren ist ihre zeitliche Entwicklung. Für das anfänglich angenommene monoexponentielle Abklingverhalten der Schwingungstemperatur ist ein deutlich zu schnelles Abklingverhalten zu späten Verzögerungszeiten zu verzeichnen, dem im Folgenden ebenfalls Rechnung getragen



(a) Experimentelle Daten

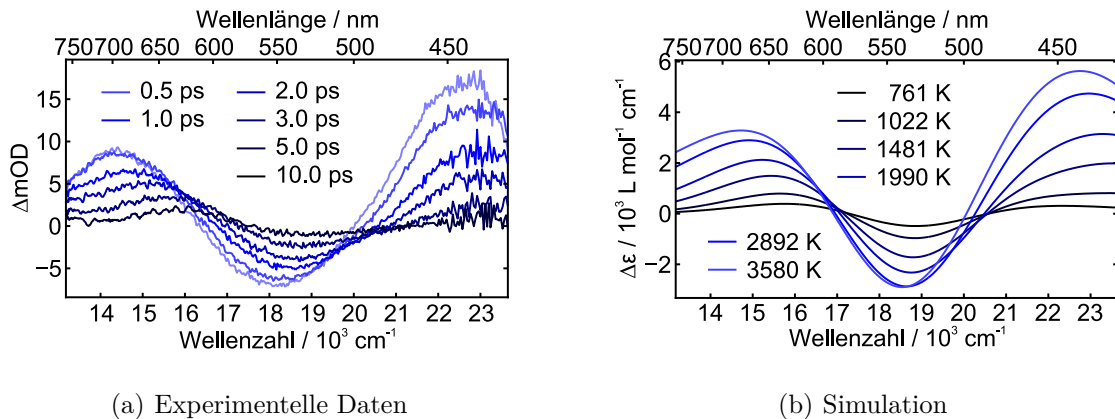
(b) Simulation

**Abb. 6.11:** Vergleich der experimentellen und der auf Basis des Sulzer-Wieland Modells simulierten differentiellen Absorptionsspektren des 1,3,5-Triphenylverdazylium Kations unter Annahme eines monoexponentiellen Abklingverhaltens der Schwingungsenergie. (a) Experimentelle Daten (vgl. Abbildung 6.7). (b) Simulierte Differenzspektren.

werden muss. Um dieser Schwäche des bisherigen Modells gerecht zu werden, wird im Folgenden ein biexponentielles Abklingverhalten entsprechend

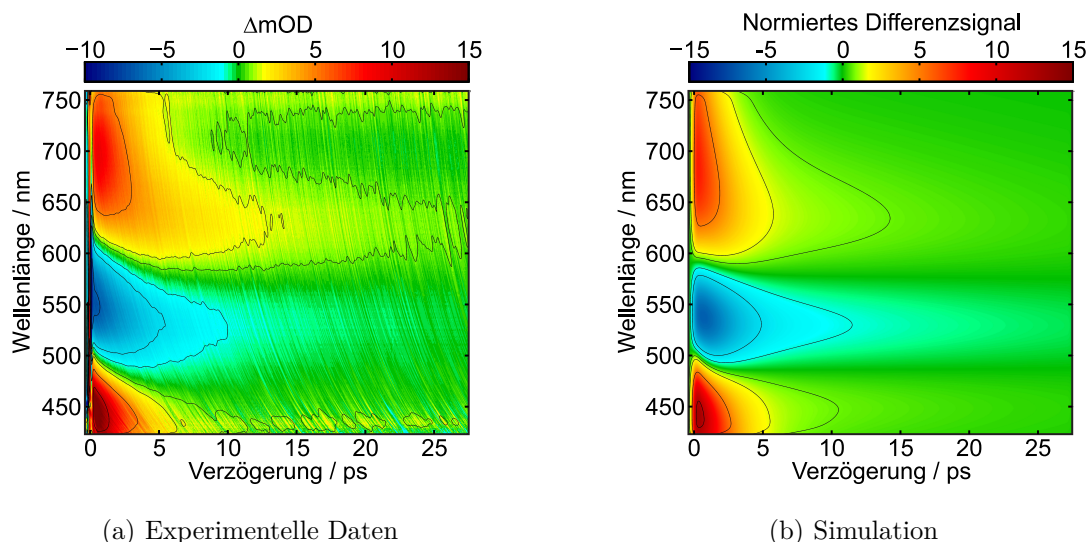
$$T(t) = T(\infty) + [T(0) - T(\infty)] \left\{ f \exp\left(-\frac{t}{\tau_{k,1}}\right) + (1 - f) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{k,2}}\right) \right\} \quad (6.2)$$

angenommen, wobei die beiden Zeitkonstanten  $\tau_{k,1}$  und  $\tau_{k,2}$  die Prozesse der intramolekularen Schwingungsenergieumverteilung und dem intermolekularen Schwingungsenergie transfer an die Umgebung beschreiben. Die Temperaturen  $T(0)$  und  $T(\infty)$  werden aus der vorangegangenen Simulation übernommen und der Skalierungsfaktor  $f$  zur Optimierung freigegeben. Mögliche Absorptionsbeiträge des Übergangs  $S_0^* \rightarrow S_2$  (Absorption um 405 nm), die nur während der vibronischer Anregung beobachtbar wären, werden durch Addition einer zusätzlichen Absorptionsbande entsprechend des Sulzer-Wieland Formalismus (siehe Gleichung 2.21 in Kapitel 2.4.1) mit der Bandenposition  $\tilde{\nu}_{0,d}$ , der spektralen Breite  $\Delta\tilde{\nu}_{0,d}$ , der Amplitude  $\epsilon_{0,d}^m$  berücksichtigt. Die Bandenposition  $\tilde{\nu}_{0,d}$  wird hierbei auf  $24691 \text{ cm}^{-1}$  (405 nm), der berechneten Zentralfrequenz des betreffenden Übergangs gesetzt. Für die Amplitude  $\epsilon_{0,d}^m$  wird ein monoexponentielles Abklingverhalten mit der Zeitkonstanten der intramolekularen Schwingungsenergieumverteilung angenommen und die spektrale Breite  $\Delta\tilde{\nu}_{0,d}$  zur Optimierung freigegeben. Insgesamt ergeben sich hiermit vier Optimierungsparameter, nämlich die spektrale Breite  $\Delta\tilde{\nu}_{0,d}$ , die beiden Zeitkonstanten  $\tau_{k,1}$  und  $\tau_{k,2}$  sowie der Skalierungsfaktor  $f$ . Die bestmögliche Übereinstimmung mit den experimentellen Daten kann für die Zeitkonstanten  $\tau_{k,1} = 1.7 \text{ ps}$  (intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung) und  $\tau_{k,2} =$



**Abb. 6.12:** Vergleich der experimentellen und der auf Basis des Sulzer-Wieland Modells simulierten differentiellen Absorptionsspektren des 1,3,5-Triphenylverdazylium Kations unter Annahme eines biexponentiellen Abklingverhaltens der Schwingungsenergie und Berücksichtigung des  $S_0 \rightarrow S_2$  Übergangs. (a) Experimentelle Daten (vgl. Abbildung 6.7). (b) Simulierte Differenzspektren.

30 ps (intermolekulare Schwingungsenergieübertragung), den Skalierungsfaktor  $f = 0.85$  und die spektrale Breite  $\Delta\tilde{\nu}_0 = 1750 \text{ cm}^{-1}$  erzielt werden, womit die in Abbildung 6.12 (b) abgebildeten differentiellen Absorptionsspektren resultieren. Die Berücksichtigung der zusätzlichen transienten Absorption des Übergangs  $S_0 \rightarrow S_2$  führt dazu, dass nun die Intensitätsverhältnisse der Absorptionsbeiträge korrekt erfasst werden und eine signifikante Blauverschiebung des Grundzustandsausbleichens vorhergesagt wird, die in den experimentellen Daten in sehr ähnlicher Weise zu beobachten ist. Des Weiteren wird durch das biexponentielle Abklingverhalten die Dynamik des Abkühlvorgangs nahezu perfekt wiedergegeben, wie sich anhand der Kontourdarstellungen in Abbildung 6.13 verifizieren lässt. Demzufolge kann die beobachtete Photodynamik des 1,3,5-Triphenylverdazylium Kations durch die Vibrationsrelaxation im schwingungsangeregten elektronischen Grundzustand beschrieben werden, wobei der Prozess der intramolekularen Schwingungsenergieumverteilung mit einer Zeitkonstanten von 1.7 ps zu einer Äquilibration der Schwingungsenergie über alle 117 Schwingungsmoden des Moleküls führt. Die theoretische berechnete Temperatur von 865 K (siehe oben) bei Gleichverteilung der Photonenenergie über alle Schwingungsmoden entspricht hierbei in etwa der in den Simulationen zugrunde gelegten Amplitude der schnell abklingenden Komponente des biexponentiellen Abklingverhaltens von 930 K. Dem langsameren Teilprozess des intermolekularen Schwingungsenergieübertrags, der zur Dissipation der Anregungsenergie an die Umgebung führt, kann die Zeitkonstante von 30 ps zugewiesen werden.

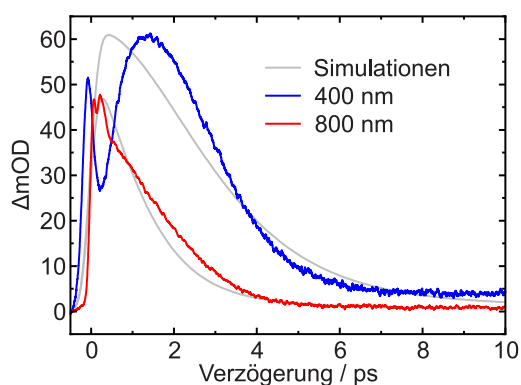


**Abb. 6.13:** Vergleich der experimentellen und simulierten zeitlichen Entwicklung der transienten Spektren des 1,3,5-Triphenylverdazylium Kations nach Anregung mit Licht einer Wellenlänge von 400 nm. (a) Konturdiagramm der experimentellen Daten (vgl. Abbildung 6.7). (b) Konturdiagramm der auf Basis des Sulzer-Wieland Modells simulierten Daten.

## 6.2.2 Ergänzende Pump-Probe Messungen

Um den in den Sulzer-Wieland Simulationen zugrunde gelegten Relaxationsmechanismus zu bekräftigen und eine Beteiligung des Übergangs  $S_0^* \rightarrow S_2$  zu bestätigen, wurden ergänzende Pump-Probe Messungen mit 400 nm Anregungslicht durchgeführt. Die hierbei erhaltenen transienten Signale bei einer Abfrage mit 800 nm und 400 nm sind in Abbildung 6.14 dargestellt.

Entsprechend der Sulzer-Wieland Simulation sind bei einer Abfrage mit 800 nm Probelicht ausschließlich die Absorptionsbeiträge der thermisch verbreiterten Grundzustandsabsorption zu erwarten, die mit einem Übergang in den Zustand  $S_1$  einhergehen. Aufgrund des Rückgangs der spektralen Breite der betreffenden Absorptionsbande während des Abkühlvorgangs ist mit einem monoton fallenden transienten Signal zu rechnen. Auch die in Abbildung 6.14 rot dargestellte experimentelle Transiente bei 800 nm zeigt nach Abklingen der Kreuzphasenmodulation ein monoton fallendes Signal, das innerhalb von 6 ps vollständig verschwindet. Der Vergleich mit der in grau hinterlegten simulierten Transiente bestätigt, dass sich die experimentell beobachtete Zeitskala des Abklingvorgangs mit den Simulationen deckt.



**Abb. 6.14:** Pump-Probe Messungen mit 800 nm und 400 nm Probelicht nach Anregung mit 400 nm Pumplicht. Die aus den Sulzer-Wieland Simulationen berechneten Transienten sind in grau hinterlegt.

weiteren Absorptionsbeitrags auszugehen, was die in den Simulationen getroffenen Annahmen unterstützt. Allerdings lässt sich beim Vergleich der in Abbildung 6.14 dargestellten experimentellen und der in grau hinterlegten simulierten Transiente erkennen, dass die Simulationen die Absorption innerhalb der ersten 3 ps nicht zufriedenstellend wiedergibt. Der wahrscheinlichste Grund hierfür ist die Vernachlässigung der angrenzenden UV-Absorptionsbande, die aus Gründen der Vereinfachung in den

Deutlich interessanter ist das transiente Signal bei einer Abfragewellenlänge von 400 nm, wo es den Simulationen zufolge zur einer Überlagerung von Beiträgen der beiden Übergänge  $S_0^* \rightarrow S_2$  und  $S_0^* \rightarrow S_3$  kommen sollte. Käme die Pump-Probe Antwort in diesem Spektralbereich ausschließlich durch den Übergang  $S_0 \rightarrow S_3$  zustande, der zuvor auch gepumpt wird, sollten zu frühen Verzögerungszeiten negative Signalbeiträge des Grundzustandsausbleichen zu beobachten sein. Da experimentell jedoch ausschließlich positive differentielle optische Dichte gemessen werden, ist von einer Beteiligung eines

Sulzer-Wieland Simulationen unberücksichtigt bleibt. Schlussendlich ist jedoch festzuhalten, dass trotz der Abweichungen zu frühen Verzögerungszeiten die vorausgesagte Dynamik in etwa mit den experimentellen Befunden übereinstimmt und beide Signale - das experimentelle und das berechnete - innerhalb von 7 ps bis auf wenige Prozent der anfänglichen Amplitude abgeklungen sind.

### 6.3 Fazit

Im vorliegenden Kapitel wurde die Änderung des Absorptionsverhaltens verdünnter Lösungen des 1,3,5-Triphenylverdazyliumtetrafluoroborats nach elektronischer Anregung des Zustandes  $S_3$  im gesamten sichtbaren Spektralbereich mit Hilfe von Pump-Probe Techniken untersucht. Die sich zeigende zeitliche Entwicklung der transienten Spektren lässt auf eine ultraschnelle innere Konversion mit anschließender Vibrationsrelaxation des schwingungsangeregten heißen elektronischen Grundzustandes schließen, deren zeitabhängiges Signal durch Simulationen auf Basis des Sulzer-Wieland Formalismus reproduziert werden konnte. Trotz der durchgeführten quantenchemischen Rechnungen, bei denen nach Potentialflächenkreuzungen entlang von Normalmoden und diversen anderen Freiheitsgraden wie zum Beispiel der Substituententorsion oder dem  $N5-C6$  Bindungsbruch gesucht wurde, gelang es nicht den exakten Mechanismus des ultraschnellen strahlungslosen Zustandswechsel zu identifizieren. Dennoch befindet sich das Kation schon wenige Hundert Femtosekunden nach der photoinduzierten Anregung wieder in seinem elektronischen Grundzustand, bei dem bestimmte Franck-Condon aktive Schwingungsmoden stark angeregt sind. Im weiteren Verlauf führen die intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung (IVR) und der intermolekulare Schwingungsenergietransfer (VET) zu einer Äquilibration und Dissipation der Anregungsenergie, wobei diesen beiden Prozessen die Zeitkonstanten 1.7 ps und 30 ps zugeordnet werden können. Bei der Analyse mit Hilfe des Sulzer-Wieland Formalismus konnte des Weiteren die Beteiligung eines im thermischen Gleichgewicht spektroskopisch dunklen Übergangs aufgedeckt werden, der nur im Falle hoher vibronischer Anregung an Oszillatorstärke gewinnt und beobachtbar wird.

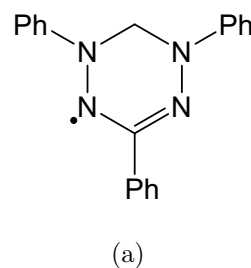
Ein vergleichbarer Fall vibronischer Kopplung konnte bereits bei der Studie des korrespondierenden Radikals beobachtet werden, wo es ebenfalls durch Anregung hoher Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustandes zu Absorptionsbeiträgen eines im statischen Zimmertemperaturspektrum dunklen Übergangs kommt. Generell betrachtet entsprechen sich die Relaxationsmechanismen der beiden Spezies - des 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikal und des korrespondierenden Kations - in weiten Zügen. In beiden Fällen wird die zugeführte Energie durch Anregung von  $\pi$ -Elektronen mittels

ultraschneller innerer Konversionsprozesse in Schwingungsfreiheitsgrade des elektronischen Grundzustandes transferiert. Sowohl beim Radikal als auch beim Kation kann die erfasste Dynamik der Pump-Probe Antwort den Prozessen der intramolekularen Schwingungsenergieumverteilung und des intermolekularen Schwingungsenergie-transfers zugewiesen werden. Die beobachteten Zeitkonstanten der intramolekularen Umverteilung liegen hierbei mit  $\tau_{IVR}^R = 2.0$  ps und  $\tau_{IVR}^K = 1.7$  ps in einer vergleichbaren Größenordnung. Für die Lösungen in Acetonitril ist im Falle des Radikals ein mit  $\tau_{VET}^R = 20$  ps deutlich schneller ablaufender Dissipationsprozess zu verzeichnen als für das Kation, das trotz scheinbar höherer Polarität eine Zeitkonstante von  $\tau_{VET}^K = 30$  ps zeigt. Möglicherweise ist hierbei der Einfluss des Tetrafluoroborat Gegenions sichtbar, das zu einer anteiligen Abschirmung des Kations vor desaktivierenden Stößen mit Lösungsmittelmolekülen beiträgt.

## Zusammenfassung

Zum Verständnis eines jeden chemischen oder biochemischen Prozesses sind detaillierte Informationen über die Kinetik intra- und intermolekularer Energieumverteilung unverzichtbar.<sup>39,40</sup> In der kondensierten Phase spielen insbesondere dynamische Solvent-Solvens Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle für Geschwindigkeit und Richtung einer chemischen Reaktion.<sup>39–43</sup> Aufgrund der oftmals hohen Reaktivität und der einhergehenden kurzen Grundzustandslebensdauer offenschaliger Moleküle, sogenannter Radikale, sind Informationen zur Dynamik ihrer angeregten Zustände sowie photochemischen oder photophysikalischen Primärprozessen, vor allem zu ungeladenen organischen Vertretern in der kondensierten Phase sehr rar.<sup>34</sup> In dieser Arbeit konnte durch Einsatz von zeit- und frequenz aufgelösten absorptionsspektroskopischen Methoden das bisherige, noch sehr lückenhafte Bild photodynamischer Prozesse von Radikalen durch die gewonnenen Erkenntnisse zum 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikal, als ladungsneutrales organisches Radikal in der kondensierten Phase sinnvoll ergänzt werden.

Bei 1,3,5-Triphenylverdazyl, dessen Lewis-Struktur in Abbildung 7.1 gezeigt ist, handelt es sich um ein sogenanntes stabiles Radikal, das aufgrund der Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über alle Stickstoffatome seines Tetrazingerüsts und besonders guten mesomeren Stabilisierung durch die Phenylsubstituenten stabil gegenüber Luft, Wasser und den allermeisten Lösungsmitteln ist.<sup>70–72</sup> In Lösung sind seine beiden niederenergetischsten elektronisch angeregten Zustände  $D_1$  und  $D_2$  durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen 800 nm und 400 nm zugänglich, was im Rahmen der durchgeführten Pump-Superkontinuum-Probe Experimente zur photoinduzierten Anregung und Untersuchung der Dynamik der präparierten Zustände genutzt wurde. Bei diesen Studien konnte herausgefunden werden, dass das Radikal sowohl nach Anregung seines ersten als auch seines zweiten elektronisch angeregten Zustandes innerhalb weniger hundert Femtosekunden durch ultraschnelle strahlungslose innere Konversionsprozesse in seinen elektronischen Grundzustand zurückkehrt, wobei ein erheblicher Teil der eingebrachten Anregungsenergie in koppelnde Schwingungsfreiheitsgrade transfe-



**Abb. 7.1:** Lewis-Struktur von 1,3,5-Triphenylverdazyl.

riert wird. Nach der Rückkehr in den elektronischen Grundzustand sind folglich hohe Schwingungsniveaus bestimmter Schwingungsmoden besetzt und das Radikal zeigt das Absorptionsspektrum eines sogenannten heißen Grundzustandes mit stark verbreiterten und rotverschobenen Banden. Im Laufe der sich anschließenden Vibrationsrelaxation kommt es zur intramolekularen Schwingungsenergieumverteilung (IVR) auf zunächst unangeregte Schwingungsmoden und durch die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel zu intermolekularen Schwingungsenergieübertragung (VET) und somit zur Dissipation der vibronischen Anregungsenergie. Durch Simulation temperaturabhängiger Absorptionsspektren im Rahmen des Sulzer-Wieland Formalismus und unter Berücksichtigung einer zusätzlichen transienten Absorption eines im thermischen Gleichgewicht spektroskopisch dunklen Übergangs ( $D_0^* \rightarrow D_n$ ) konnten die experimentellen Ergebnisse der zeitaufgelösten Messungen reproduziert und für beide Anregungsenergien dieselben zwei Zeitkonstanten, nämlich  $\tau_{IVR} = 2$  ps und  $\tau_{VET} = 20$  ps im Lösungsmittel Acetonitril erhalten werden. Beim Wechsel des Lösungsmittels von Acetonitril auf Cyclohexan oder *n*-Oktanol konnte eine Verlangsamung der Vibrationsrelaxation festgestellt werden, die auf eine Verringerung der Stoßrate des Radikals mit Lösungsmittelmolekülen zurückgeführt werden konnte.

Ergänzend zu den zeitaufgelösten Messungen des 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikals wurden Experimente mit dem geschlossenschaligen, korrespondierenden 1,3,5-Triphenylverdazylium Kation durchgeführt, das abgesehen vom fehlenden ungepaarten Elektron dieselbe Konstitution wie das Radikal besitzt. Bei den Pump-Superkontinuum-Probe Messungen mit verdünnten Lösungen des 1,3,5-Triphenylverdazyliumtetrafluorboratsalzes in Acetonitril wurde mit Licht einer Wellenlänge von 400 nm der Zustand  $S_3$  angeregt und die zeitliche Entwicklung der transienten Spektren im gesamten sichtbaren Spektralbereich aufgenommen. Ähnlich zur Dynamik des Radikals kehrt auch das Kation durch eine ultraschnelle innere Konversion innerhalb der Zeitauflösung in seinen elektronischen Grundzustand zurück, sodass experimentell im Wesentlichen die Dynamik der sich anschließenden Vibrationsrelaxation des schwingungsangeregten heißen elektronischen Grundzustandes verfolgt werden kann. Auch im Falle des Kations konnte das zeitabhängige Signal durch temperaturabhängige Simulationen der Grundzustandsabsorption reproduziert und den Prozessen der Vibrationsrelaxation die Zeitkonstanten  $\tau_{IVR} = 1.7$  ps und  $\tau_{VET} = 30$  ps zugeordnet werden. Bei der Analyse der Messdaten mit Hilfe des Sulzer-Wieland Formalismus konnte, ähnlich zum Radikal, die Beteiligung eines im thermischen Gleichgewicht spektroskopisch dunklen Übergangs aufgedeckt werden, der nur im Falle hoher vibronischer Anregung an Oszillatorstärke gewinnt und beobachtbar wird.



# Literaturverzeichnis

- [1] K. H. Cheeseman, T. F. Slater, *British Medical Bulletin* **1993**, *49*(3), 481–493.
- [2] H. Sies, *European Journal of Biochemistry* **1993**, *215*(2), 213–219.
- [3] D. Harman, *Journal of Gerontology* **1956**, *11*(3), 298–300.
- [4] D. Harman, *Antioxidants and Redox Signaling* **2003**, *5*(5), 557–561.
- [5] D. Harman, *Mutation Research / DNAGing* **1992**, *275*(3-6), 257 – 266.
- [6] P. Kiranmayi, *International Research Journal of Pharmacy* **2014**, *5*(7), 550–553.
- [7] V. I. Lushchak, *Chemico-Biological Interactions* **2014**, *224*, 164 – 175.
- [8] M. Valko, D. Leibfritz, J. Moncol, M. T. Cronin, M. Mazur, J. Telser, *The International Journal of Biochemistry and Cell Biology* **2007**, *39*(1), 44 – 84.
- [9] S. Hekimi, J. Lapointe, Y. Wen, *Trends in Cell Biology* **2011**, *21*(10), 569 – 576.
- [10] P. L. Cramer, J. M. Campbell, *Industrial and Engineering Chemistry* **1949**, *41*(5), 893–897.
- [11] R. Norrish, G. Porter, B. Thrush, *Nature* **1952**, *169*(4301), 582–583.
- [12] C. A. Taatjes, N. Hansen, D. L. Osborn, K. Kohse-Höinghaus, T. A. Cool, P. R. Westmoreland, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 20–34.
- [13] D. R. Glowacki, M. J. Pilling, *ChemPhysChem* **2010**, *11*(18), 3836–3843.
- [14] N. Hansen, T. A. Cool, P. R. Westmoreland, K. Kohse-Höinghaus, *Progress in Energy and Combustion Science* **2009**, *35*(2), 168 – 191.
- [15] J. D. Savee, E. Papajak, B. Rotavera, H. Huang, A. J. Eskola, O. Welz, L. Sheps, C. A. Taatjes, J. Zádor, D. L. Osborn, *Science* **2015**, *347*(6222), 643–646.
- [16] J. S. Francisco, J. T. Muckerman, H.-G. Yu, *Accounts of Chemical Research* **2010**, *43*(12), 1519–1526.
- [17] P. S. Monks, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 376–395.

- [18] C. George, W. Behnke, C. Zetzsch, *ChemPhysChem* **2010**, *11*(14), 3059–3062.
- [19] Y. Elshorbany, I. Barnes, K. H. Becker, J. Kleffmann, P. Wiesen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2010**, *224*(7-8), 967–987.
- [20] A. Fuente, S. García-Burillo, M. Gerin, D. Teyssier, A. Usero, J. R. Rizzo, P. de Vicente, *The Astrophysical Journal Letters* **2005**, *619*(2), L155.
- [21] H. Feuchtgruber, F. P. Helmich, E. F. van Dishoeck, C. M. Wright, *The Astrophysical Journal Letters* **2000**, *535*(2), L111.
- [22] J. Cernicharo, N. Marcelino, E. Roueff, M. Gerin, A. Jiménez-Escobar, G. M. Muñoz Caro, *The Astrophysical Journal Letters* **2012**, *759*(2), L43.
- [23] L. M. Ziurys, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2006**, *103*(33), 12274–12279.
- [24] W. M. Irvine, L. M. Ziurys, L. W. Avery, H. E. Matthews, P. Friberg, *Astrophysical Letters and Communications* **1988**, *26*, 167–180.
- [25] M. S. Schenewerk, L. E. Snyder, A. Hjalmarsen, *The Astrophysical Journal Letters* **1986**, *303*, L71–L74.
- [26] E. F. van Dishoeck, D. J. Jansen, P. Schilke, T. G. Phillips, *The Astrophysical Journal Letters* **1993**, *416*, L83.
- [27] B. E. Turner, B. Zuckerman, *The Astrophysical Journal Letters* **1978**, *225*, L75–L79.
- [28] J. Cernicharo, M. Guelin, *Astronomy and Astrophysics* **1996**, *309*, L27–L30.
- [29] M. Guelin, J. Cernicharo, M. J. Travers, M. C. McCarthy, C. A. Gottlieb, P. Thaddeus, M. Ohishi, S. Saito, S. Yamamoto, *Astronomy and Astrophysics* **1997**, *317*, L1–L4.
- [30] M. Guelin, N. Neininger, J. Cernicharo, *Astronomy and Astrophysics* **1998**, *335*, L1–L4.
- [31] W. S. Adams, *Astrophysical Journal* **1941**, *93*, 11.
- [32] D. L. Lambert, Y. Sheffer, S. R. Federman, *Astrophysical Journal* **1995**, *438*, 740–749.
- [33] M. Guelin, J. Cernicharo, G. Paubert, B. E. Turner, *Astronomy and Astrophysics* **1990**, *230*, L9–L11.

- [34] L. J. Johnston, *Chemical Reviews* **1993**, *93*(1), 251–266.
- [35] H. Hock, S. Lang, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1944**, *77*(3-4), 257–264.
- [36] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen: Organische Reaktionen, Stereochemie, Moderne Synthesemethoden*, 3. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag, Berlin, **2007**.
- [37] G. Moad, D. Solomon, *The Chemistry of Radical Polymerization*, 2. Aufl., Elsevier Inc., Oxford, **2006**.
- [38] M. D. Lecher, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie: Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*, 4. Aufl., Birkhäuser Verlag, Basel, **2010**.
- [39] A. Rosspeintner, B. Lang, E. Vauthey, *Annual Review of Physical Chemistry* **2013**, *64*(1), 247–271.
- [40] J. Abmann, M. Kling, B. Abel, *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*(20), 2226–2246.
- [41] A. Pigliucci, G. Duvanel, L. M. L. Daku, E. Vauthey, *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111*(28), 6135–6145.
- [42] T. Elsaesser, W. Kaiser, *Annual Review of Physical Chemistry* **1991**, *42*(1), 83–107.
- [43] J. T. Hynes, *Annual Review of Physical Chemistry* **1985**, *36*(1), 573–597.
- [44] N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaian, *Principles of Molecular Photochemistry - An Introduction*, University Science Books, Sausalito, **2009**.
- [45] I. Fischer, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 59–69.
- [46] M. Zierhut, B. Noller, T. Schultz, I. Fischer, *The Journal of Chemical Physics* **2005**, *122*(9), 094302.
- [47] T. Schultz, J. S. Clarke, T. Gilbert, H.-J. Deyerl, I. Fischer, *Faraday Discuss.* **2000**, *115*, 17–31.
- [48] T. Schüßler, W. Roth, T. Gerber, C. Alcaraz, I. Fischer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*(5), 819–825.
- [49] B. Noller, R. Maksimenka, I. Fischer, M. Armone, B. Engels, C. Alcaraz, L. Poisson, J.-M. Mestdagh, *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111*(10), 1771–1779.

- [50] J. Herterich, T. Gerbich, I. Fischer, *ChemPhysChem* **2013**, *14*(17), 3906–3908.
- [51] T. Schultz, I. Fischer, *The Journal of Chemical Physics* **1997**, *107*(19), 8197–8200.
- [52] I. Fischer, P. Chen, *The Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*(17), 4291–4300.
- [53] Y. Huang, J. B. Hopkins, *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*(23), 9585–9591.
- [54] D. Gosztola, M. P. Niemczyk, W. Svec, A. S. Lukas, M. R. Wasielewski, *The Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104*(28), 6545–6551.
- [55] T. Häupl, R. Lomoth, L. Hammarström, *The Journal of Physical Chemistry A* **2003**, *107*(4), 435–438.
- [56] L. Zhao, R. Lian, I. A. Shkrob, R. A. Crowell, S. Pommeret, E. L. Chronister, A. D. Liu, A. D. Trifunac, *The Journal of Physical Chemistry A* **2004**, *108*(1), 25–31.
- [57] S. Amarie, U. Förster, N. Gildenhoff, A. Dreuw, J. Wachtveitl, *Chemical Physics* **2010**, *373*(1-2), 8 – 14.
- [58] J.-C. Gumy, E. Vauthey, *The Journal of Physical Chemistry A* **1997**, *101*(46), 8575–8580.
- [59] S. Pagès, B. Lang, E. Vauthey, *The Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110*(24), 7547–7553.
- [60] M. Koch, A. Rosspeintner, K. Adamczyk, B. Lang, J. Dreyer, E. T. J. Nibbering, E. Vauthey, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*(26), 9843–9848.
- [61] A. Rosspeintner, E. Vauthey, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 25741–25754.
- [62] J. Grilj, P. Buchgraber, E. Vauthey, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*(28), 7516–7522.
- [63] D. A. Horke, G. M. Roberts, J. R. R. Verlet, *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115*(30), 8369–8374.
- [64] M. J. Hope, M. P. Higlett, D. L. Andrews, S. R. Meech, I. D. Hands, J. L. Dunn, C. A. Bates, *Chemical Physics Letters* **2009**, *474*(1-3), 112 – 114.

- [65] R. Hicks, *Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **2010**.
- [66] D. Griller, K. U. Ingold, *Accounts of Chemical Research* **1976**, *9*(1), 13–19.
- [67] R. Kuhn, H. Trischmann, *Angewandte Chemie* **1963**, *75*(6), 294–295.
- [68] R. Kuhn, H. Trischmann, *Mh. Chem.* **1964**, *95*(2), 457–479.
- [69] D. E. Berry, R. G. Hicks, J. B. Gilroy, *Journal of Chemical Education* **2009**, *86*(1), 76.
- [70] B. D. Koivisto, R. G. Hicks, *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249*(23), 2612 – 2630.
- [71] F. A. Neugebauer, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1973**, *12*(6), 455–464.
- [72] R. G. Hicks, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1321–1338.
- [73] B. Pilawa, *Annalen der Physik* **1999**, *8*(3), 191–254.
- [74] C. Train, L. Norel, M. Baumgarten, *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253*(19-20), 2342 – 2351.
- [75] I. Ratera, J. Veciana, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 303–349.
- [76] O. M. Polumbrik, *Russ. Chem. Rev.* **1978**, *47*(8), 767–781.
- [77] G. N. Lipunova, T. G. Fedorchenko, O. N. Chupakhin, *Russian Chemical Reviews* **2013**, *82*(8), 701.
- [78] A. I. Bogatyreva, O. M. Polumbrik, A. L. Buchachenko, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1974**, (10), 2204–2208.
- [79] N. F. Guba, L. N. Ganyuk, V. D. Podhodenko, *Teor. Eksp. Khim.* **1981**, *17*(3), 254–257.
- [80] L. N. Ganyuk, N. F. Guba, V. D. Podhodenko, *Teor. Eksp. Khim.* **1982**, *18*(3), 321–324.
- [81] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH Verlag GmbH, **1997**.
- [82] H. Haken, H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie - Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*, Springer Verlag, Berlin, **2002**.

- [83] C. N. Banwell, E. M. McCash, *Molekülspektroskopie - Ein Grundkurs*, Oldenbourg Verlag München, **1999**.
- [84] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 5. Aufl., (Hrsg.: M. Bär), Wiley-VCH Verlag GmbH, **2013**.
- [85] G. A. Worth, L. S. Cederbaum, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2004**, *55*, 127–158.
- [86] R. E. Schirmer, *Modern Methods of Pharmaceutical Analysis*, 2. Aufl., Bd. Volume I, CRC-Press, Boca Raton, **1991**.
- [87] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, Sausalito, **1991**.
- [88] R. E. Blankenship, *Molecular Mechanism of Photosynthesis*, Blackwell Science Ltd., **2002**.
- [89] J. Reichrath, *Experimental Dermatology* **2007**, *16*(7), 618–625.
- [90] E. Tapavicza, A. M. Meyer, F. Furche, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20986–20998.
- [91] P. Springbett, S. Buglass, A. R. Young, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* **2010**, *101*(2), 160 – 168.
- [92] H. Kandori, *Retinal Binding Proteins in cis-trans Isomerization in Biochemistry*, (Hrsg.: C. Dugave), Wiley VCH, **2006**.
- [93] A. H. Zewail, *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39*(15), 2586–2631.
- [94] A. H. Zewail, *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*(48), 12427–12446.
- [95] M. Fushitani, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.* **2008**, *104*, 272–297.
- [96] A. N. Tarnovsky, W. Gawelda, M. Johnson, C. Bressler, M. Chergui, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*(51), 26497–26505.
- [97] R. Huber, T. Köhler, M. O. Lenz, E. Bamberg, R. Kalmbach, M. Engelhard, J. Wachtveitl, *Biochemistry* **2005**, *44*(6), 1800–1806.
- [98] J. Pérez Lustres, A. Dobryakov, A. Holzwarth, M. Veiga, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*(20), 3758–3761.

- 
- [99] S. Kovalenko, A. Dobryakov, I. Ioffe, N. Ernsting, *Chemical Physics Letters* **2010**, *493*(4-6), 255 – 258.
- [100] H. Vennekate, D. Schwarzer, J. Torres-Alacan, P. Vöhringer, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*(28), 10095–10103.
- [101] M. Olschewski, S. Knop, J. Lindner, P. Vöhringer, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*(37), 9634–9654.
- [102] M. Olschewski, J. Lindner, P. Vöhringer, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*(9), 2602–2605.
- [103] D. Czurlok, J. Torres-Alacan, P. Vöhringer, *The Journal of Chemical Physics* **2015**, *142*(21), 212402.
- [104] D. Czurlok, J. Gleim, J. Lindner, P. Vöhringer, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2014**, *5*(19), 3373–3379.
- [105] J. Torres-Alacan, J. Lindner, P. Vöhringer, *ChemPhysChem* **2015**, *16*(11), 2289–2293.
- [106] J. Torres-Alacan, P. Vöhringer, *International Reviews in Physical Chemistry* **2014**, *33*(4), 521–553.
- [107] J. Torres-Alacan, U. Das, A. C. Filippou, P. Vöhringer, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*(49), 12833–12837.
- [108] J. Urbanek, P. Vöhringer, *The Journal of Physical Chemistry B* **2014**, *118*(1), 265–277.
- [109] J. Urbanek, P. Vöhringer, *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117*(29), 8844–8854.
- [110] J. Urbanek, A. Dahmen, J. Torres-Alacan, P. Königshoven, J. Lindner, P. Vöhringer, *The Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116*(7), 2223–2233.
- [111] C. Rullière, *Femtosecond Laser Pulses*, Springer Verlag, New York, **2003**.
- [112] R. Berera, R. van Grondelle, J. T. M. Kennis, *Photosynth. Res.* **2009**, *101*, 105–118.
- [113] M. Lorenc, M. Ziolk, R. Naskrecki, J. Karolczak, J. Kubicki, A. Maciejewski, *Applied Physics B* **2002**, *74*(1), 19–27.
- [114] A. M. Weiner, *Ultrafast Optics*, Wiley & Sons Inc., **2008**.

- [115] K. Ekvall, P. van der Meulen, C. Dhollande, L.-E. Berg, S. Pommeret, R. Naskrecki, J.-C. Mialocq, *Journal of Applied Physics* **2000**, *87*(5), 2340–2352.
- [116] S. A. Kovalenko, A. L. Dobryakov, J. Ruthmann, N. P. Ernsting, *Phys. Rev. A* **1999**, *59*, 2369–2384.
- [117] A. L. Dobryakov, S. A. Kovalenko, A. Weigel, J. L. Pérez-Lustres, J. Lange, A. Müller, N. P. Ernsting, *Review of Scientific Instruments* **2010**, *81*(11), 113106.
- [118] U. Megerle, I. Pugliesi, C. Schriever, C. Sailer, E. Riedle, *Applied Physics B* **2009**, *96*(2-3), 215–231.
- [119] D. Polli, L. Lüer, G. Cerullo, *Review of Scientific Instruments* **2007**, *78*(10), 103108.
- [120] G. Auböck, C. Consani, R. Monni, A. Cannizzo, F. van Mourik, M. Chergui, *Review of Scientific Instruments* **2012**, *83*(9), 093105.
- [121] J. Lakowicz, *Prinziples of Fluorescence Spectroscopy*, Springer Verlag, New York, **2006**.
- [122] G. R. Fleming, *Chemical applications of ultrafast spectroscopy*, Oxford University Press, New York, **1986**.
- [123] P. Sulzer, Dissertation, *Intensitätsverteilung eines kontinuierlichen Absorptionsspektrums in Abhängigkeit von Wellenzahl und Temperatur*, ETH Zürich, **1952**.
- [124] P. Sulzer, K. Wieland, *Helv. Phys. Acta* **1952**, *25*, 653–676.
- [125] E. U. Condon, *Phys. Rev.* **1928**, *32*, 858–872.
- [126] O. Schalk, J.-P. Yang, A. Hertwig, H. Hippler, A. N. Unterreiner, *Molecular Physics* **2009**, *107*(20), 2159–2167.
- [127] D. C. Astholz, L. Brouwer, J. Troe, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1981**, *85*(7), 559–564.
- [128] C. Weinert, Diplomarbeit, *Pump-Probe Spektroskopie des stabilen Radikals 1,3,5-Triphenylverdazyl*, Universität Bonn, **2012**.
- [129] Coherent, *Operator’s Manual Vitesse Diode-Pumped Modelocked Ti:Sapphire Laser*, **2010**.
- [130] Coherent, *Operator’s Manual Verdi V-2/V-5/V-6 Diode-Pumped Lasers*, **2005**.



- [131] Coherent, *Operator's Manual Verdi V-18 Diode-Pumped Laser*, **2005**.
- [132] Coherent, *Operator's Manual RegA 9000*, **1994**.
- [133] Coherent, *Customer Training Manual RegA 9050*, **1998**.
- [134] Coherent, *Operator's Manual The Coherent Model 9400 Optical Amplifier (OPA)*, **1994**.
- [135] Z. Bor, B. Rácz, *Optics Communications* **1985**, *54*(3), 165 – 170.
- [136] K. Winkler, Diplomarbeit, *Ultraschneller Optischer Kerr-Effekt von Wasser und schwerem Wasser*, Universität Göttingen, **2000**.
- [137] B. Wezislá, Dissertation, Universität Bonn, **in Vorbereitung**.
- [138] K. Winkler, Dissertation, *Ultraschnelle, lichtinduzierte Primärprozesse im elektronisch angeregten Zustand des Grün Fluoreszierenden Proteins (GFP)*, Universität Göttingen, **2002**.
- [139] A. M. Zheltikov, *Physics-Uspekhi* **2006**, *49*(6), 605.
- [140] A. L. Gaeta, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 3582–3585.
- [141] A. Brodeur, F. Ilkov, S. Chin, *Optics Communications* **1996**, *129*(3-4), 193 – 198.
- [142] P. Vöhringer, Habilitationsschrift, *Kohärente Photochemie des Triiodid-Ions: Quantendynamik und Femtosekundenspektroskopie*, Universität Karlsruhe, **1998**.
- [143] T. Kühne, P. Vöhringer, *The Journal of Chemical Physics* **1996**, *105*(24), 10788–10802.
- [144] T. Kühne, R. Küster, P. Vöhringer, *Chemical Physics* **1998**, *233*, 161 – 178.
- [145] A. Baratz, S. Ruhman, *Chemical Physics Letters* **2008**, *461*, 211 – 217.
- [146] M. Engeser, *Persönliche Mitteilung zur massenspektroskopischen Reinheitsprüfung*, Universität Bonn, **2014**.
- [147] A. R. Katritzky, S. A. Belyakov, *Synthesis* **1997**, *1997*(1), 17–19.
- [148] P. Vöhringer, *Persönliche Mitteilung zu den Ergebnissen des zeitkorrelierten Einzelphotonenzählens*, Universität Bonn, **2013**.

- [149] M. Seidel, Dissertation, *Solvatationsdynamik an biologischen Grenzschichten*, Universität Göttingen, **2003**.
- [150] P. Zilkens, Diplomarbeit, *Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie von dendrimergekapselten Gold-Nanoclustern*, Universität Bonn, **2008**.
- [151] C. Weinert, B. Wezislá, J. Lindner, P. Vöhringer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 13659–13671.
- [152] D. E. Williams, *Journal of the American Chemical Society* **1969**, *91*(5), 1243–1245.
- [153] D. E. Williams, *Acta Crystallographica Section B* **1973**, *29*(1), 96–102.
- [154] P. Fischer, *Tetrahedron* **1967**, *23*(4), 1939 – 1952.
- [155] P.-O. Löwdin, *The Journal of Chemical Physics* **1950**, *18*(3), 365–375.
- [156] P.-O. Löwdin, in *Advances in Quantum Chemistry*, Bd. 5, Academic Press, **1970**, S. 185 – 199.
- [157] S. Mukamel, *Principles of nonlinear optical spectroscopy*, Oxford University Press, New York, **1995**.
- [158] D. Schwarzer, P. Kutne, C. Schröder, J. Troe, *The Journal of Chemical Physics* **2004**, *121*(4), 1754–1764.
- [159] X. Chen, S. E. Bradforth, *Annual Review of Physical Chemistry* **2008**, *59*(1), 203–231.
- [160] S. C. Doan, B. J. Schwartz, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4*(9), 1471–1476.
- [161] S. C. Doan, B. J. Schwartz, *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117*(16), 4216–4221.
- [162] S. Kratz, J. Torres-Alacan, J. Urbanek, J. Lindner, P. Vöhringer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 12169–12176.
- [163] R. Kuhn, F. Neugebauer, H. Trischmann, *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* **1966**, *97*(4), 1280–1289.
- [164] L. Kevan, H. A. Gillis, K. Fueki, T. Kimura, *The Journal of Chemical Physics* **1978**, *68*(11), 5203–5205.

- [165] T. Azumi, K. Matsuzaki, *Photochemistry and Photobiology* **1977**, *25*(3), 315–326.
- [166] Y. Liang, M. Klinger, O. Schalk, A.-N. Unterreiner, *The Journal of Chemical Physics* **2013**, *139*(22), 224309.
- [167] E. R. Smith, D. A. Farrow, D. M. Jonas, *The Journal of Chemical Physics* **2005**, *123*(4), 044102.
- [168] A. Albrecht Ferro, D. M. Jonas, *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *115*(14), 6281–6284.
- [169] D. A. Farrow, W. Qian, E. R. Smith, A. A. Ferro, D. M. Jonas, *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *128*(14), 144510.
- [170] E. R. Smith, D. M. Jonas, *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115*(16), 4101–4113.
- [171] D. M. Jonas, M. J. Lang, Y. Nagasawa, T. Joo, G. R. Fleming, *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*(30), 12660–12673.
- [172] C. Galli, K. Wynne, S. M. LeCours, M. Therien, R. Hochstrasser, *Chemical Physics Letters* **1993**, *206*(5-6), 493 – 499.
- [173] S. Hess, H. Bürsing, P. Vöhringer, *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *111*(12), 5461–5473.
- [174] O. Schalk, A. Unterreiner, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2011**, *225*(9-10), 927–938.
- [175] D. A. Farrow, E. R. Smith, W. Qian, D. M. Jonas, *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *129*(17), 174509.
- [176] S. Cho, M. W. Mara, X. Wang, J. V. Lockard, A. A. Rachford, F. N. Castellano, L. X. Chen, *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115*(16), 3990–3996.
- [177] V. Nagarajan, E. T. Johnson, J. C. Williams, W. W. Parson, *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*(12), 2297–2309.
- [178] H. Hippler, M. Olzmann, O. Schalk, A.-N. Unterreiner, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2005**, *219*(3), 389–398.
- [179] J. Schroeder, J. Troe, P. Vöhringer, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2011**, *188*(1-2), 287–306.

- [180] J. Schroeder, D. Schwarzer, J. Troe, P. Vöhringer, *Chemical Physics Letters* **1994**, *218*(1-2), 43 – 50.
- [181] A. Melezhik, L. Ganyuk, V.G.Pokhodenko, *Teor. Eksp. Khim.* **1979**, *15*(3), 314–319.
- [182] R. von Benten, O. Link, B. Abel, D. Schwarzer, *The Journal of Physical Chemistry A* **2004**, *108*(3), 363–367.
- [183] W. Y. Sohn, K.-J. Cho, S. Y. Lee, S. S. Kang, Y. D. Park, H. Kang, *Chemical Physics Letters* **2012**, *525-526*, 37 – 43.
- [184] V. Lenchenkov, C. She, T. Lian, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*(40), 19990–19997.
- [185] T. Kiba, S. Sato, S. Akimoto, T. Kasajima, I. Yamazaki, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2006**, *178*(2-3), 201 – 207.
- [186] W. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 92. Aufl., CRC-Press, Boca Raton, **2011**.
- [187] MiKTeX: up-to-date implementation of TeX and related programs for Windows, Version 2.9, <http://miktex.org/>, **2012**.
- [188] TeXnicCenter: LaTeX Editor für Windows, Version 1.0 Stable Release, <http://www.texniccenter.org/>, **2008**.
- [189] JabRef Reference Manager, Version 2.10, <http://jabref.sourceforge.net/>, **2014**.
- [190] Agilent Technologies, VEE Pro, Version 9.2, **2011**.
- [191] MathWorks Inc., Matlab: The Language of Technical Computing, Version 8.0.0.783 (R2012b), **2012**.
- [192] OriginLab Corporation, Northampton, MA., OriginPro, Version 8G, **2009**.
- [193] Parametric Technology Corporation, Mathcad, Version 14.0.0.165, **2007**.
- [194] Microsoft Corporation, Excel 2010, Bestandteil von Microsoft Office Professional Plus 2010, Version 14.0.7145.5000, **2010**.
- [195] Corel Corporation, CorelDraw X5, Version 15.2.0.686, **2010**.
- [196] F. Neese, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2012**, *2*(1), 73–78.

- [197] Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D, Version 14.2.9, <http://www.jmol.org/>, **2014**.
- [198] Persistence of Vision Pty. Ltd., Williamstown, Victoria, Australia, Persistence of Vision™ Raytracer, Version 3.7.0, <http://www.povray.org/>, **2013**.
- [199] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [200] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [201] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *97*(4), 2571–2577.
- [202] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [203] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chemical Physics Letters* **1995**, *240*(4), 283 – 290.
- [204] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theoretical Chemistry Accounts* **1997**, *97*(1-4), 119–124.
- [205] A. Dreuw, M. Head-Gordon, *Chemical Reviews* **2005**, *105*(11), 4009–4037.
- [206] E. K. U. Gross, J. F. Dobson, M. Petersilka, *Density Functional Theory II*, (Hrsg.: R. F. Nalewajski), Springer Verlag, Berlin, **1996**.
- [207] S. Hirata, M. Head-Gordon, *Chemical Physics Letters* **1999**, *314*(3-4), 291 – 299.
- [208] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [209] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*(7), 5648–5652.
- [210] S. Grimme, *The Journal of Chemical Physics* **2006**, *124*(3), 034108.
- [211] S. Grimme, F. Neese, *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *127*(15), 154116.
- [212] F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chemical Physics* **2009**, *356*(1-3), 98 – 109.
- [213] F. Neese, *Journal of Computational Chemistry* **2003**, *24*(14), 1740–1747.
- [214] F. Neese, G. Olbrich, *Chemical Physics Letters* **2002**, *362*(1-2), 170 – 178.
- [215] T. Petrenko, S. Kossmann, F. Neese, *The Journal of Chemical Physics* **2011**, *134*(5), 054116.
- [216] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.

- [217] S. Sinnecker, A. Rajendran, A. Klamt, M. Diedenhofen, F. Neese, *The Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110*(6), 2235–2245.

# A Pulscharakterisierung und Kreuzkorrelationen

**Tab. A.1:** Pulscharakteristika der Fundamentalen und bei verschiedenen OPA-Wellenlängen.  $\lambda$ : Wellenlänge,  $\Delta t_{AC}$ : Autokorrelationshalbwidthsbreite,  $\Delta t_{Puls}$ : reale Pulshalbwidthsbreite unter Annahme eines gaußförmigen Pulsprofils,  $\Delta\lambda$ : Bandbreite in nm;  $\Delta\nu$ : Bandbreite in THz,  $\Delta t_{Puls} \Delta\nu$ : Zeit-Bandbreite-Produkt.

$\lambda$ / nm	$\Delta t_{AC}$ / fs	$\Delta t_{Puls}$ / fs	$\Delta\lambda$ / nm	$\Delta\nu$ / THz	$\Delta t_{Puls} \Delta\nu$
470	89.5	63.3	7	9.5	0.602
480	92.8	65.6	7	9.1	0.598
490	85.3	60.3	8	10.0	0.603
500	101.0	71.4	8	9.6	0.685
510	83.4	59.0	9	10.3	0.612
520	96.0	67.9	11	12.2	0.828
530	108.8	76.9	8	8.5	0.657
540	79.0	55.9	9	9.3	0.518
550	79.0	55.9	12	11.9	0.665
560	105.4	74.5	9	8.6	0.641
570	82.7	58.5	11	10.2	0.594
580	82.4	58.3	14	12.5	0.728
590	97.9	69.2	11	9.5	0.656
600	75.7	53.5	14	11.7	0.624
610	84.3	59.6	15	12.1	0.721
620	73.4	51.9	14	10.9	0.566
630	72.3	51.1	18	13.6	0.695
640	71.1	50.3	17	12.5	0.626
650	67.9	48.0	18	12.8	0.613
660	80.6	57.0	17	11.7	0.667
670	77.1	54.5	18	12.0	0.656
680	75.0	53.0	21	13.6	0.722
690	64.8	45.8	21	13.2	0.606
700	62.3	44.1	23	14.1	0.621
710	79.3	56.1	26	15.5	0.868
720	60.0	42.4	25	14.5	0.613
800	57.4	40.6	25	11.7	0.476

**Tab. A.2:** Berechnete und gemessene Kreuzkorrelationshalbwertsbreiten bei verschiedenen Wellenlängen.  $\lambda_{Probe}$ : Wellenlänge des Probelichts,  $\Delta t_{Pump}$ : Pulshalbwertsbreite des Pumplichts,  $\Delta t_{Probe}$ : Pulshalbwertsbreite des Probelichts,  $\Delta t_{KK,cal}$ : berechnete Kreuzkorrelationshalbwertsbreite,  $\Delta t_{KK,exp}$ : experimentelle Kreuzkorrelationshalbwertsbreite.

$\lambda_{Probe} / \text{nm}$	$\Delta t_{Pump} / \text{fs}$ 800 nm	$\Delta t_{Probe} / \text{fs}$	$\Delta t_{KK,cal} / \text{fs}$ 800 nm	$\Delta t_{KK,exp} / \text{fs}$ 800 nm	$\Delta t_{KK,exp} / \text{fs}$ 400 nm
470	40.6	63.3	75.2		108.9
480	40.6	65.6	77.1		101.9
490	40.6	60.3	72.7		100.9
500	40.6	71.4	82.1		101.0
510	40.6	59.0	71.6		111.0
520	40.6	67.9	79.1	103.7	116.1
530	40.6	76.9	87.0		112.9
540	40.6	55.9	69.1	97.8	103.4
550	40.6	55.9	69.1		98.5
560	40.6	74.5	84.8	99.4	98.1
570	40.6	58.5	71.2		101.4
580	40.6	58.3	71.0	128.1	151.6
590	40.6	69.2	80.2		100.4
600	40.6	53.5	67.2	86.6	98.3
610	40.6	59.6	72.1		100.6
620	40.6	51.9	65.9	110.6	95.7
630	40.6	51.1	65.3		100.5
640	40.6	50.3	64.6	93.4	105.8
650	40.6	48.0	62.9		104.9
660	40.6	57.0	70.0	99.7	118.8
670	40.6	54.5	68.0		98.3
680	40.6	53.0	66.8	107.6	96.0
690	40.6	45.8	61.2		95.4
700	40.6	44.1	60.0	98.8	92.0
710	40.6	56.1	69.3		95.6
720	40.6	42.4	58.7	90.5	96.7



## B Fokusbereich

Zur Bestimmung der Fokusbereich wird die Abhängigkeit der durch eine Lochblende transmittierten Leistung vom Blendendurchmesser  $d$  aufgenommen. In diesem Abschnitt soll die zugrundeliegende analytische Funktion hergeleitet werden, mit der durch Anpassung an die gemessene Abhängigkeit vom Blendendurchmesser der Fokusbereich ermittelt werden kann.

Für die räumliche Gestalt des Pulses orthogonal zur Ausbreitungsrichtung  $z$  wird ein symmetrisches zweidimensionales Gaußprofil mit einer Varianz von  $\sigma^2$  angenommen:

$$\begin{aligned} g(x, y) &= \frac{1}{2\pi\sigma^2} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x^2}{\sigma^2} + \frac{y^2}{\sigma^2}\right)\right) \\ &= \frac{1}{2\pi\sigma^2} \exp\left(-\frac{(x^2 + y^2)}{2\sigma^2}\right) \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

Aus der Definition des Kreises  $r^2 = x^2 + y^2$  folgt:

$$g(x, y) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{B.2})$$

Durch die Lochblende mit dem Durchmesser  $d$  wird das zweidimensionale Gaußprofil kreisförmig in seinem Randbereich beschnitten. Die Integration über beide Raumdimensionen in Zylinderkoordinaten mit  $dA = r d\phi dr$  liefert nach Ausführen der Integration über den Winkel  $\phi$ :

$$\begin{aligned} \int g(x, y) dA &= \int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{d}{2}} \frac{r}{2\pi\sigma^2} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right) dr d\phi \\ &= 2\pi \int_0^{\frac{d}{2}} \frac{r}{2\pi\sigma^2} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right) dr \\ &= \frac{1}{\sigma^2} \int_0^{\frac{d}{2}} r \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right) dr \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Durch Substitution mit

$$u(r) = \frac{r^2}{2\sigma^2} \quad \frac{du}{dr} = \frac{r}{\sigma^2} \quad u\left(\frac{d}{2}\right) = \frac{d^2}{8\sigma^2} \quad (\text{B.4})$$

ergibt sich nach Umformen und Ausführen der Integration:

$$\begin{aligned} \int g(x, y) dA &= \frac{1}{\sigma^2} \int_0^{u(\frac{d}{2})} r \exp(-u) \frac{\sigma^2}{r} du \\ &= \int_0^{u(\frac{d}{2})} \exp(-u) du \\ &= [1 - \exp(-u)]_0^{u(\frac{d}{2})} \\ &= 1 - \exp\left(-\frac{d^2}{8\sigma^2}\right) \end{aligned} \tag{B.5}$$

Für die Halbwertsbreite eines Gaußprofil gilt  $\text{FWHM} = 2\sqrt{2\ln(2)}\sigma$  und damit:

$$I(d) = \int g(x, y) dA = 1 - \exp\left(-\frac{\ln(2) d^2}{\text{FWHM}^2}\right) \tag{B.6}$$

## C Verhältnis zweier Übergangsdipolmomente

In Abschnitt 4.2.3 wurde zur Bestimmung des Verhältnis zweier Übergangsdipolmomente  $\mu_A$  und  $\mu_B$  zueinander ein Zusammenhang zum experimentell messbaren Polarisationsverhältnis  $R$  zwischen dem Signal bei paralleler und senkrechter Abfrage in Bezug auf die Polarisation der Anregung angewandt. An dieser Stelle soll gezeigt werden, dass folgender Zusammenhang gilt:

$$\begin{aligned} \frac{|\mu_A|}{|\mu_B|} &= \sqrt{\frac{|\Delta A_{iso}|}{|\Delta B_{iso}|}} = \sqrt{\left| -\left(\frac{1+2R_A}{1+2R_B}\right) \left(\frac{R-R_B}{R-R_A}\right) \right|} \\ &= \sqrt{\left| -\frac{R-R_B+2RR_A-2R_AR_B}{R-R_A+2RR_B-2R_AR_B} \right|} = \sqrt{|S|} \end{aligned} \quad (C.1)$$

Für die Beiträge  $R$ ,  $R_A$ ,  $R_B$  und deren Produkte folgt durch Erweiterung auf den gleichen Nenner:

$$R = \frac{\Delta OD_{\perp}}{\Delta OD_{\parallel}} = \frac{\Delta A_{\perp} + \Delta B_{\perp}}{\Delta A_{\parallel} + \Delta B_{\parallel}} = \frac{\Delta B_{\perp} \Delta A_{\parallel} \Delta B_{\parallel} + \Delta A_{\perp} \Delta A_{\parallel} \Delta B_{\parallel}}{\Delta A_{\parallel} \Delta B_{\parallel} (\Delta A_{\parallel} + \Delta B_{\parallel})} \quad (C.2)$$

$$R_A = \frac{\Delta A_{\perp}}{\Delta A_{\parallel}} = \frac{\Delta A_{\perp} \Delta B_{\parallel} (\Delta A_{\parallel} + \Delta B_{\parallel})}{\Delta A_{\parallel} \Delta B_{\parallel} (\Delta A_{\parallel} + \Delta B_{\parallel})} = \frac{\Delta A_{\perp} \Delta A_{\parallel} \Delta B_{\parallel} + \Delta A_{\perp} \Delta B_{\parallel}^2}{\Delta A_{\parallel} \Delta B_{\parallel} (\Delta A_{\parallel} + \Delta B_{\parallel})} \quad (C.3)$$

$$R_B = \frac{\Delta B_{\perp}}{\Delta B_{\parallel}} = \frac{\Delta B_{\perp} \Delta A_{\parallel} (\Delta A_{\parallel} + \Delta B_{\parallel})}{\Delta A_{\parallel} \Delta B_{\parallel} (\Delta A_{\parallel} + \Delta B_{\parallel})} = \frac{\Delta B_{\perp} \Delta A_{\parallel} \Delta B_{\parallel} + \Delta B_{\perp} \Delta A_{\parallel}^2}{\Delta A_{\parallel} \Delta B_{\parallel} (\Delta A_{\parallel} + \Delta B_{\parallel})} \quad (C.4)$$

$$R R_A = \frac{\Delta A_{\perp} (\Delta A_{\perp} + \Delta B_{\perp})}{\Delta A_{\parallel} (\Delta A_{\parallel} + \Delta B_{\parallel})} = \frac{\Delta A_{\perp}^2 \Delta B_{\parallel} + \Delta A_{\perp} \Delta B_{\perp} \Delta B_{\parallel}}{\Delta A_{\parallel} \Delta B_{\parallel} (\Delta A_{\parallel} + \Delta B_{\parallel})} \quad (C.5)$$

$$R R_B = \frac{\Delta B_{\perp} (\Delta A_{\perp} + \Delta B_{\perp})}{\Delta B_{\parallel} (\Delta A_{\parallel} + \Delta B_{\parallel})} = \frac{\Delta B_{\perp}^2 \Delta A_{\parallel} + \Delta A_{\perp} \Delta B_{\perp} \Delta A_{\parallel}}{\Delta A_{\parallel} \Delta B_{\parallel} (\Delta A_{\parallel} + \Delta B_{\parallel})} \quad (C.6)$$

$$R_A R_B = \frac{\Delta A_{\perp} \Delta B_{\perp}}{\Delta A_{\parallel} \Delta B_{\parallel}} = \frac{\Delta A_{\perp} \Delta B_{\perp} \Delta A_{\parallel} + \Delta A_{\perp} \Delta B_{\perp} \Delta B_{\parallel}}{\Delta A_{\parallel} \Delta B_{\parallel} (\Delta A_{\parallel} + \Delta B_{\parallel})} \quad (\text{C.7})$$

Durch Einsetzen der Ausdrücke (C.2) bis (C.7) in die quadrierte Gleichung (C.1) ergibt sich durch kürzen des gemeinsamen Nenners  $\Delta A_{\parallel} \Delta B_{\parallel} (\Delta A_{\parallel} + \Delta B_{\parallel})$ :

$$\begin{aligned} S &= -\frac{R - R_B + 2 R R_A - 2 R_A R_B}{R - R_A + 2 R R_B - 2 R_A R_B} \\ &= -\frac{\Delta B_{\perp} \Delta A_{\parallel} \Delta B_{\parallel} + \Delta A_{\perp} \Delta A_{\parallel} \Delta B_{\parallel} - \Delta B_{\perp} \Delta A_{\parallel} \Delta B_{\parallel} - \Delta B_{\perp} \Delta A_{\parallel}^2}{\Delta B_{\perp} \Delta A_{\parallel} \Delta B_{\parallel} + \Delta A_{\perp} \Delta A_{\parallel} \Delta B_{\parallel} - \Delta A_{\perp} \Delta A_{\parallel} \Delta B_{\parallel} - \Delta A_{\perp} \Delta B_{\parallel}^2} \dots \\ &\dots \frac{+2 \Delta A_{\perp}^2 \Delta B_{\parallel} + 2 \Delta A_{\perp} \Delta B_{\perp} \Delta B_{\parallel} - 2 \Delta A_{\perp} \Delta B_{\perp} \Delta A_{\parallel} - 2 \Delta A_{\perp} \Delta B_{\perp} \Delta B_{\parallel}}{+2 \Delta B_{\perp}^2 \Delta A_{\parallel} + 2 \Delta A_{\perp} \Delta B_{\perp} \Delta A_{\parallel} - 2 \Delta A_{\perp} \Delta B_{\perp} \Delta A_{\parallel} - 2 \Delta A_{\perp} \Delta B_{\perp} \Delta B_{\parallel}} \\ &= -\frac{\Delta A_{\perp} \Delta A_{\parallel} \Delta B_{\parallel} - \Delta B_{\perp} \Delta A_{\parallel}^2 + 2 \Delta A_{\perp}^2 \Delta B_{\parallel} - 2 \Delta A_{\perp} \Delta B_{\perp} \Delta A_{\parallel}}{\Delta B_{\perp} \Delta A_{\parallel} \Delta B_{\parallel} - \Delta A_{\perp} \Delta B_{\parallel}^2 + 2 \Delta B_{\perp}^2 \Delta A_{\parallel} - 2 \Delta A_{\perp} \Delta B_{\perp} \Delta B_{\parallel}} \\ &= \left( \frac{2 \Delta A_{\perp} + \Delta A_{\parallel}}{2 \Delta B_{\perp} + \Delta B_{\parallel}} \right) \left( \frac{\Delta A_{\perp} \Delta B_{\parallel} - \Delta A_{\parallel} \Delta B_{\perp}}{\Delta A_{\perp} \Delta B_{\parallel} - \Delta A_{\parallel} \Delta B_{\perp}} \right) \\ &= \frac{2 \Delta A_{\perp} + \Delta A_{\parallel}}{2 \Delta B_{\perp} + \Delta B_{\parallel}} = \frac{\Delta A_{iso}}{\Delta B_{iso}} = \left[ \frac{|\mu_A|}{|\mu_B|} \right]^2 \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

## D Software und Details der quantenchemischen Rechnungen

**Software:** Diese Arbeit wurde mit dem Textsatzsystem *LaTeX* verfasst. Hierfür wurde die Windows-Implementierung *MiKTeX*<sup>187</sup>, der Editor *TeXnicCenter*<sup>188</sup> und die Literaturdatenbank *JabRef*<sup>189</sup> verwendet. Die zur Messdatenerfassung verwendeten Programme wurden von Boris Wezislá in der Programmiersprache *VEE*<sup>190</sup> erstellt. Die anschließende Messdatenverarbeitung erfolgte mit *Matlab*<sup>191</sup>. Zur Darstellung theoretischer und experimenteller Ergebnisse wurde auf die Programme *Matlab*<sup>191</sup>, *Origin*<sup>192</sup>, *Mathcad*<sup>193</sup>, *Excel*<sup>194</sup> und *CorelDraw*<sup>195</sup> zurückgegriffen.

Quantenchemische Berechnungen wurden mit dem Softwarepaket *ORCA*<sup>196</sup> ausgeführt. Zur Erstellung der Graphiken der theoretisch berechneten Strukturen und der Elektronen-Differenzdichten wurden die Softwarepakete *Jmol*<sup>197</sup> und *POV-Ray*<sup>198</sup> genutzt.

**Detail der quantenchemischen Rechnungen:** Alle gezeigten Resultate quantenchemischer Rechnungen wurden mit Hilfe des Softwarepakets *ORCA*<sup>196</sup> erhalten. Zur Optimierung der Startgeometrie wurde das DFT-Funktional BP86<sup>199,200</sup> und der def2-TZVPP<sup>201,202</sup> triple-zeta Basissatz unter Gebrauch der RI-Näherung mit dem Hilfsbasissatz def2-TZVPP/J<sup>203,204</sup> genutzt. Dabei gilt eine Geometrieoptimierung als konvergiert falls alle der folgenden Kriterien erfüllt werden: Energieänderung  $< 10^{-6} E_h$ , quadratischer Mittelwert des Atomversatzes  $< 10^{-4} r_B$  und der quadratischer Mittelwert des Energiegradienten  $< 3 * 10^{-5} E_h/r_B$ . Stationäre Punkte wurden durch Berechnung der Hesse-Matrix auf echte lokale Minima geprüft. Geometrierelaxierte Scans der Energiehyperfläche wurden analog zu den beschriebenen Methoden und Konvergenzkriterien der Geometrieoptimierung durchgeführt.

Die zeitabhängigen DFT-Berechnungen<sup>205,206</sup> erfolgten innerhalb der Tamm-Dancoff Näherung<sup>207</sup> mit den GGA-Funktionalen BP86<sup>199,200</sup> und BLYP<sup>199,208</sup>, dem Hybridfunktional B3LYP<sup>199,208,209</sup> beziehungsweise dem Doppelhybridfunktional B2PYP<sup>210,211</sup>, jeweils unter Gebrauch des def2-TZVPP<sup>201,202</sup> Basissatzes. In den beiden letztgenannten Fällen des Hybrid- und Doppelhybridfunktionals wurde ohne signifikanten Verlust an Genauigkeit zur Beschleunigung der Rechnung die RI-J/COS-X Näherung<sup>212-215</sup> mit dem Hilfsbasissatz def2-TZVPP/C<sup>203,204</sup> verwendet. Solvatationseffekte wurden durch das Kontinuummodell COSMO berücksichtigt.<sup>216,217</sup>

Zur Konstruktion der gezeigten theoretischen UV/Vis Spektren wurde für jeden vorhergesagten Übergang ein Gaußprofil einer Halbwertsbreite von  $3750\text{ cm}^{-1}$  angenommen, dessen Mittwellenlänge und Amplitude durch die berechnete Übergangsenergie und Oszillatorstärke bestimmt wird. Das durch Summation der individuellen Gaußprofile aller beteiligten Übergänge erhaltene theoretische Spektrum wurde anschließend entlang seiner Energieachse derart verschoben, dass es zu einer bestmöglichen Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum im sichtbaren Spektralbereich kommt. Die zur Erstellung der gezeigten Graphiken verwendeten Verschiebungsparameter  $\Delta\nu_S$  und Skalierfaktoren  $F_S$  sind Tabelle D.1 zu entnehmen.

**Tab. D.1:** Verschiebungsparameter  $\Delta\nu_S$  und Skalierfaktoren  $F_S$  der durch TDDFT-Berechnungen erhaltenen Absorptionsspektren für das Verdazyl Radikal und das Verdazylium Kation mit und ohne Gebrauch von *COSMO*.

(a) Verdazyl: TDDFT ohne <i>COSMO</i>			(b) Verdazyl: TDDFT mit <i>COSMO</i>		
Funktional	$F_S$	$\Delta\nu_S$	Funktional	$F_S$	$\Delta\nu_S$
B2PLYP	0.625	$-1553.47\text{ cm}^{-1}$	B2PLYP	0.666	$-294.88\text{ cm}^{-1}$
B3LYP	0.500	$0\text{ cm}^{-1}$	B3LYP	0.588	$1736.57\text{ cm}^{-1}$
BLYP	0.555	$2069.59\text{ cm}^{-1}$	BLYP	0.588	$5631.96\text{ cm}^{-1}$
(c) Verdazylium: TDDFT ohne <i>COSMO</i>			(d) Verdazylium: TDDFT mit <i>COSMO</i>		
Funktional	$F_S$	$\Delta\nu_S$	Funktional	$F_S$	$\Delta\nu_S$
B2PLYP	0.700	$2656.14\text{ cm}^{-1}$	B2PLYP	0.700	$1000.13\text{ cm}^{-1}$
B3LYP	1.000	$3328.78\text{ cm}^{-1}$	B3LYP	1.000	$2214.18\text{ cm}^{-1}$
BLYP	1.000	$6647.46\text{ cm}^{-1}$	BLYP	1.000	$6112.41\text{ cm}^{-1}$

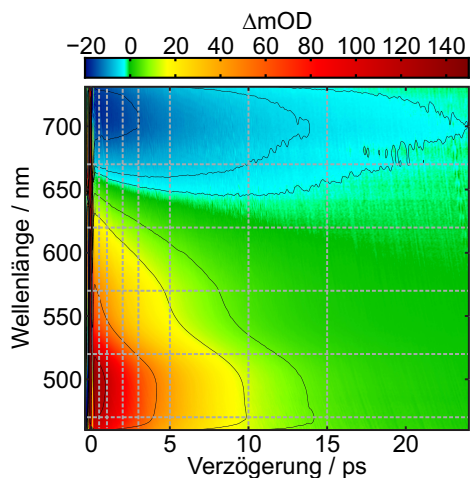
## E Weitere Messdaten

**Tab. E.1:** Details der zeitaufgelösten Pump-Superkontinuum-Probe Messungen.

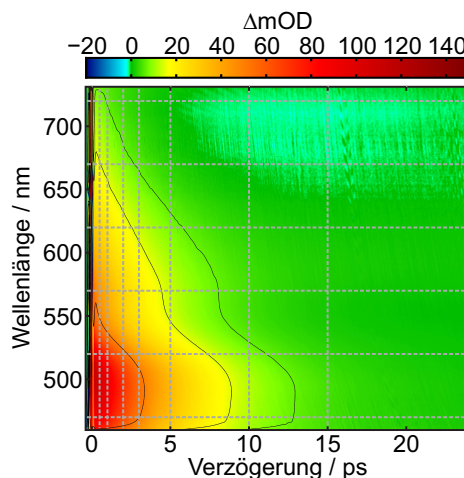
Probensubstanz	Lösungsmittel	Konz.	Zelle	$\lambda_{Pump}$	Pol.	Abb.
1,3,5 Triphenylverdazyl	MeCN	1 mM	Flow	800 nm	P	4.8
					S	4.8
1,3,5 Triphenylverdazyl	CH	1 mM	Flow	800 nm	P	E.1
					S	E.1
1,3,5 Triphenylverdazyl	MeCN	1 mM	Flow	400 nm	P	E.2
					S	E.2
1,3,5 Triphenylverdazyl	CH	1 mM	Rot	400 nm	P	E.3
					S	E.3
1,3,5 Triphenylverdazyl	Oktanol	1 mM	Rot	400 nm	P	E.4
					S	E.4
1,3,5 Triphenylverdazylium-tetrafluoroborat	MeCN	0.5 mM	Rot	400 nm	P	E.5
					S	E.5

**Tab. E.2:** Details der berechneten isotropen Signale.

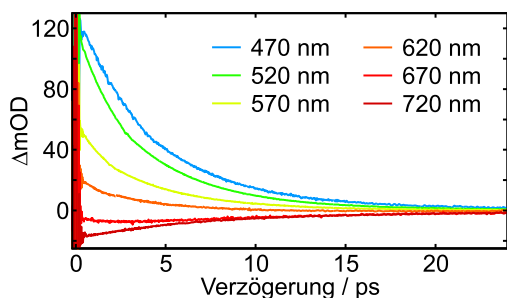
Probensubstanz	Lösungsmittel	Konz.	Zelle	$\lambda_{Pump}$	Abb.
1,3,5 Triphenylverdazyl	MeCN	1 mM	Flow	800 nm	4.10
1,3,5 Triphenylverdazyl	CH	1 mM	Flow	800 nm	E.6
1,3,5 Triphenylverdazyl	MeCN	1 mM	Flow	400 nm	5.2
1,3,5 Triphenylverdazyl	CH	1 mM	Rot	400 nm	E.8
1,3,5 Triphenylverdazyl	Oktanol	1 mM	Rot	400 nm	E.10
1,3,5 Triphenylverdazylium-tetrafluoroborat	MeCN	0.5 mM	Rot	400 nm	6.7



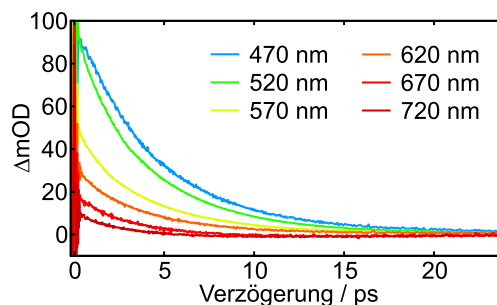
(a) Konturdiagramm - Parallele Polarisation



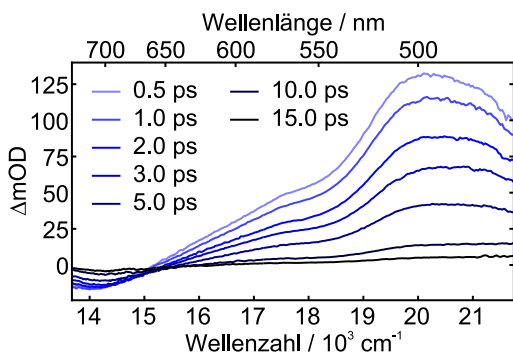
(b) Konturdiagramm - Senkrechte Polarisation



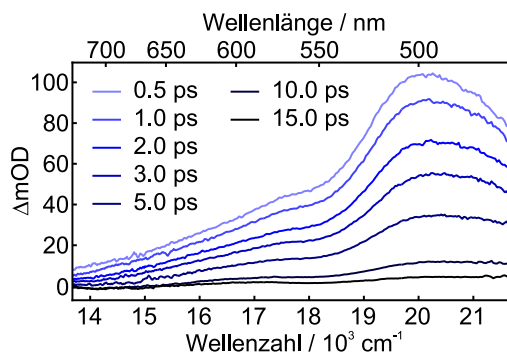
(c) Transienten - Parallele Polarisation



(d) Transienten - Senkrechte Polarisation



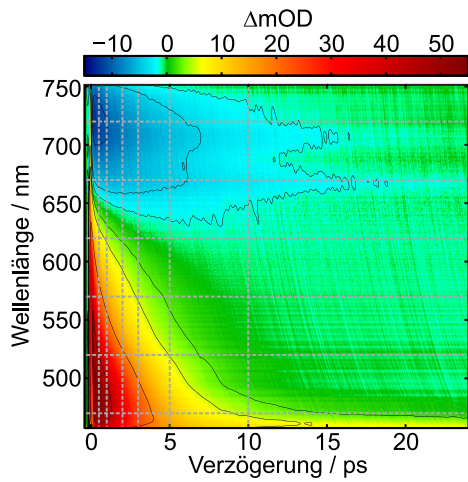
(e) Transiente Spektren - Parallele Polarisation



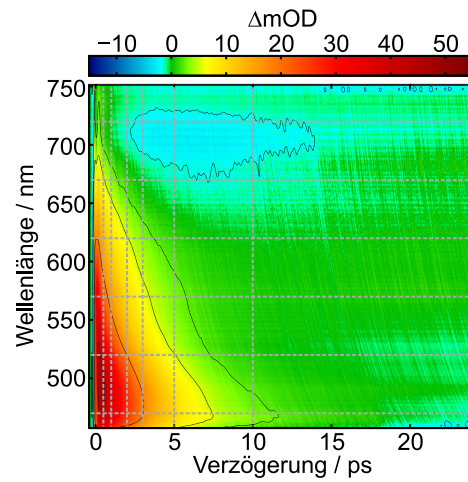
(f) Transiente Spektren - Senkrechte Polarisation

**Abb. E.1:** Zeitaufgelöste Messdaten des Pump-Superkontinuum-Probe Experiments für 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikale in Cyclohexan nach Anregung mit 800 nm Pumplicht. (a),(b) Konturdiagramme der Änderung der optischen Dichte  $\Delta mOD$  bei paralleler und senkrechter Polarisation. Rote Flächen entsprechen einer transienten Absorption, blaue einem Ausbleichen. (c),(d) Transienten für verschiedene Wellenlängen. (e),(f) Transiente Spektren für repräsentative Verzögerungszeitpunkte.

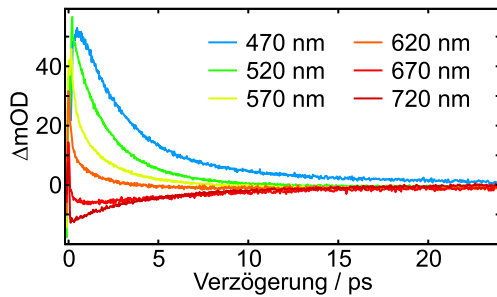




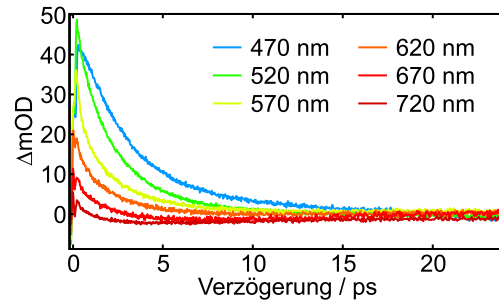
(a) Konturdiagramm - Parallele Polarisation



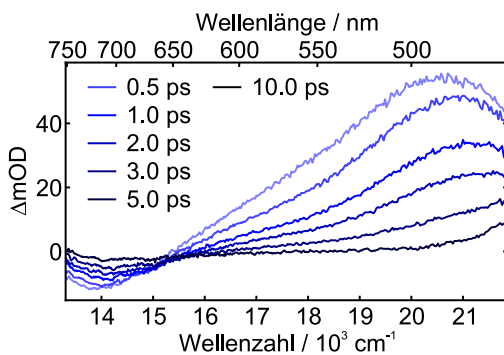
(b) Konturdiagramm - Senkrechte Polarisation



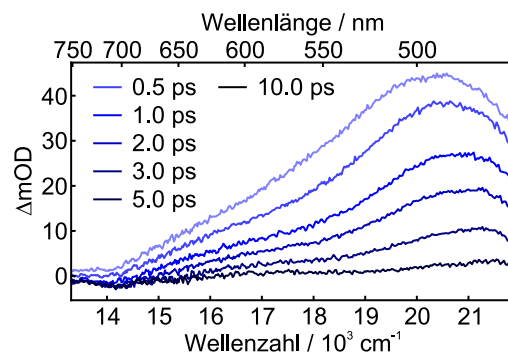
(c) Transienten - Parallele Polarisation



(d) Transienten - Senkrechte Polarisation

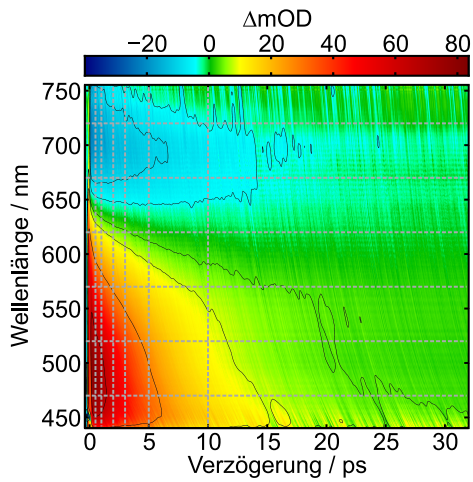


(e) Transiente Spektren - Parallele Polarisation

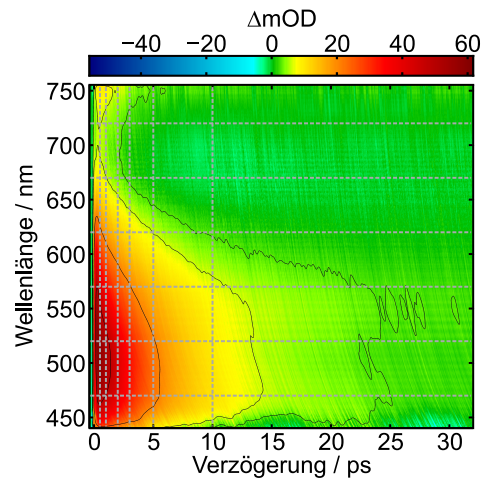


(f) Transiente Spektren - Senkrechte Polarisation

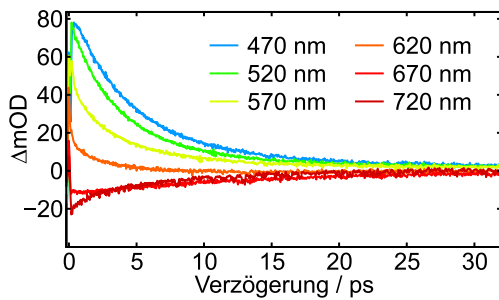
**Abb. E.2:** Zeitaufgelöste Messdaten des Pump-Superkontinuum-Probe Experiments für 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikale in Acetonitril nach Anregung mit 400 nm Pumplicht. (a),(b) Konturdiagramme der Änderung der optischen Dichte  $\Delta mOD$  bei paralleler und senkrechter Polarisation. Rote Flächen entsprechen einer transienten Absorption, blaue einem Ausbleichen. (c),(d) Transienten für verschiedene Wellenlängen. (e),(f) Transiente Spektren für repräsentative Verzögerungszeitpunkte.



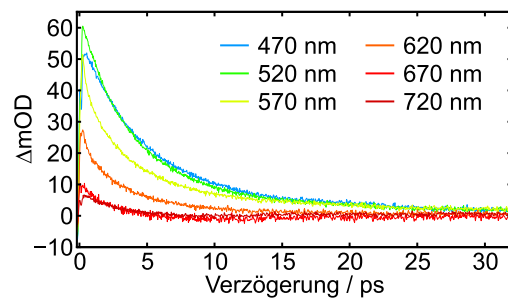
(a) Konturdiagramm - Parallele Polarisation



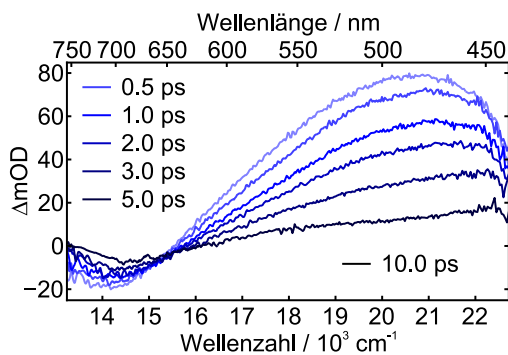
(b) Konturdiagramm - Senkrechte Polarisation



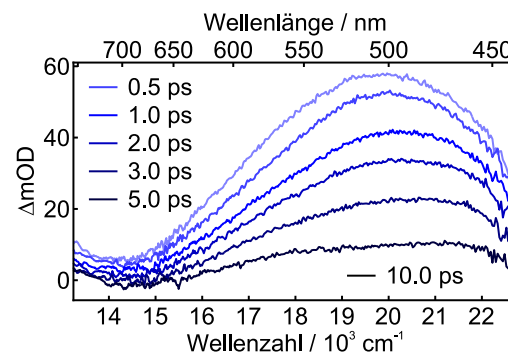
(c) Transienten - Parallele Polarisation



(d) Transienten - Senkrechte Polarisation

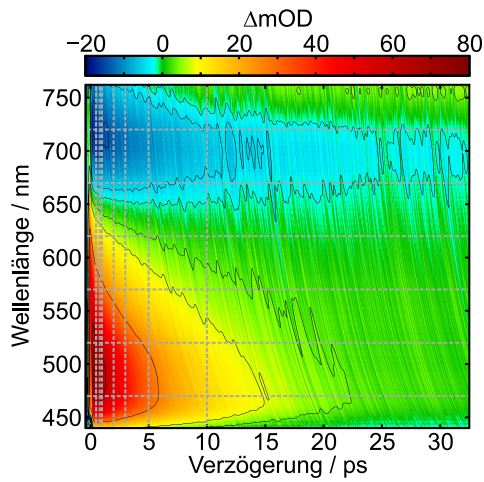


(e) Transiente Spektren - Parallele Polarisation

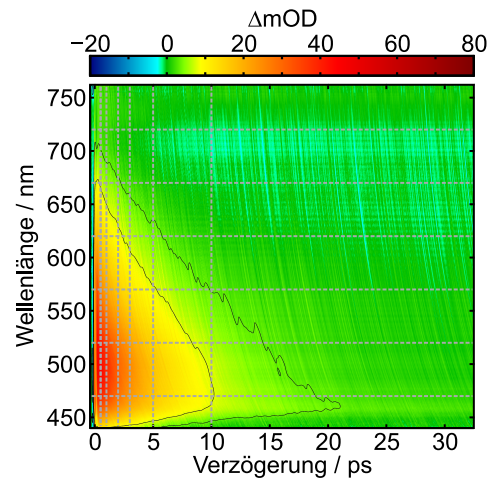


(f) Transiente Spektren - Senkrechte Polarisation

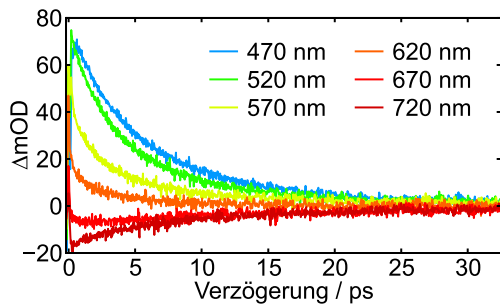
**Abb. E.3:** Zeitaufgelöste Messdaten des Pump-Superkontinuum-Probe Experiments für 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikale in Cyclohexan nach Anregung mit 400 nm Pumplicht. (a),(b) Konturdiagramme der Änderung der optischen Dichte  $\Delta mOD$  bei paralleler und senkrechter Polarisation. Rote Flächen entsprechen einer transienten Absorption, blaue einem Ausbleichen. (c),(d) Transienten für verschiedene Wellenlängen. (e),(f) Transiente Spektren für repräsentative Verzögerungszeitpunkte.



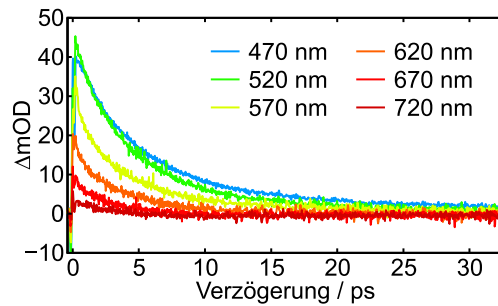
(a) Konturdiagramm - Parallele Polarisation



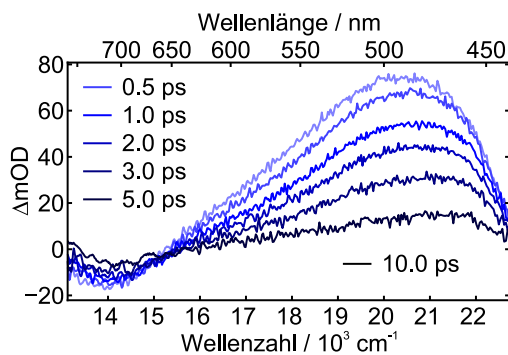
(b) Konturdiagramm - Senkrechte Polarisation



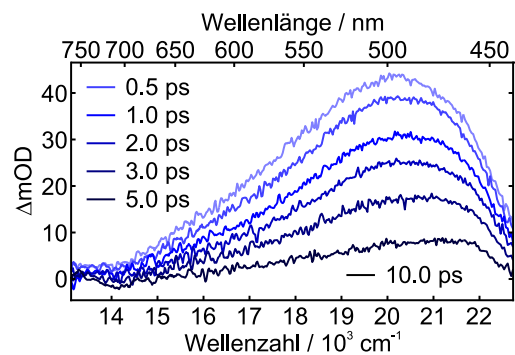
(c) Transienten - Parallele Polarisation



(d) Transienten - Senkrechte Polarisation

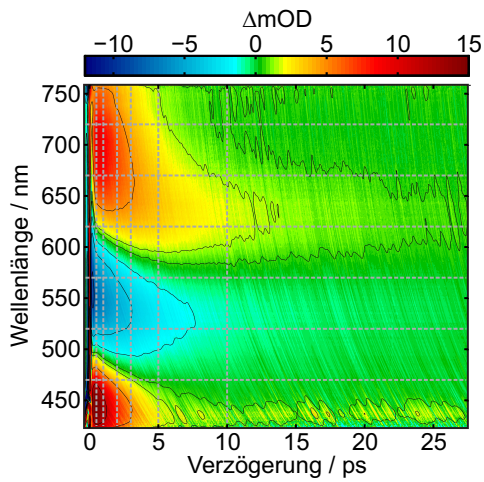


(e) Transiente Spektren - Parallele Polarisation

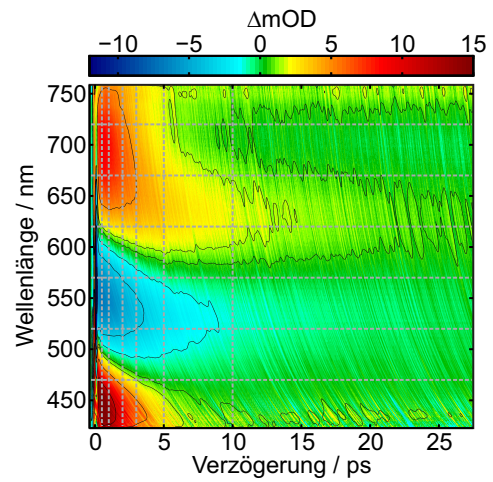


(f) Transiente Spektren - Senkrechte Polarisation

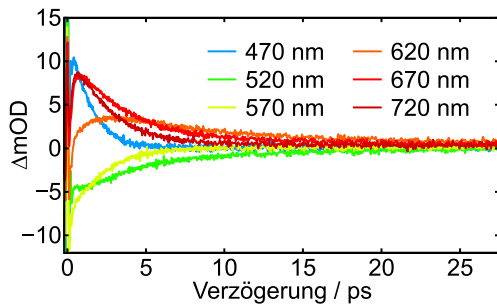
**Abb. E.4:** Zeitaufgelöste Messdaten des Pump-Superkontinuum-Probe Experiments für 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikale in *n*-Oktanol nach Anregung mit 400 nm Pumplicht. (a),(b) Konturdiagramme der Änderung der optischen Dichte  $\Delta mOD$  bei paralleler und senkrechter Polarisation. Rote Flächen entsprechen einer transienten Absorption, blaue einem Ausbleichen. (c),(d) Transienten für verschiedene Wellenlängen. (e),(f) Transiente Spektren für repräsentative Verzögerungszeitpunkte.



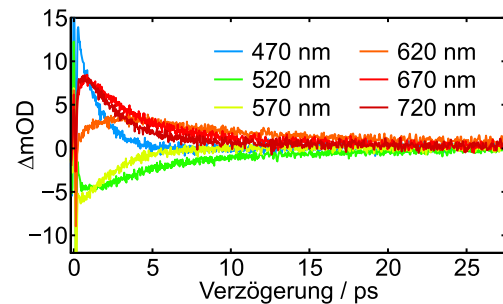
(a) Konturdiagramm - Parallele Polarisation



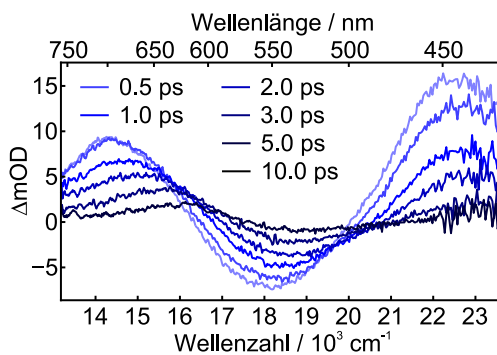
(b) Konturdiagramm - Senkrechte Polarisation



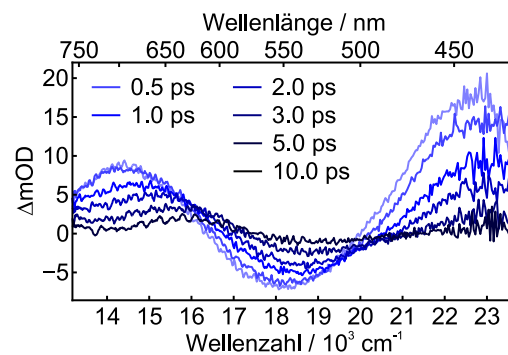
(c) Transienten - Parallele Polarisation



(d) Transienten - Senkrechte Polarisation

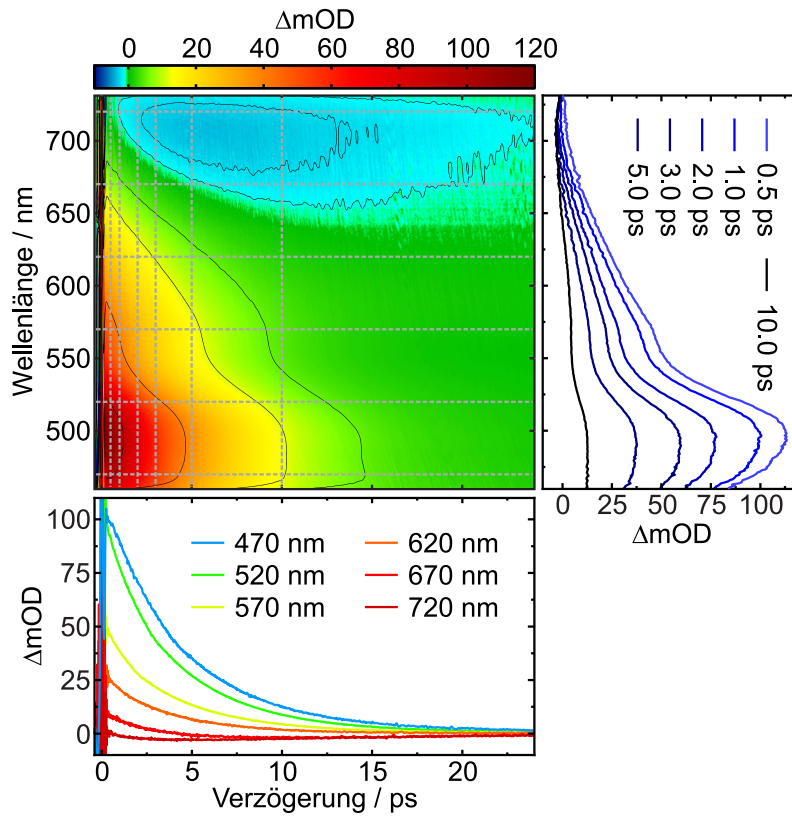


(e) Transiente Spektren - Parallele Polarisation

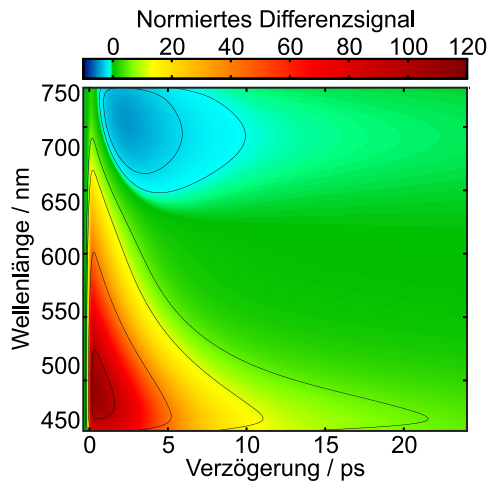


(f) Transiente Spektren - Senkrechte Polarisation

**Abb. E.5:** Zeitaufgelöste Messdaten des Pump-Superkontinuum-Probe Experiments für 1,3,5-Triphenylverdazyltetrafluoroborat in Acetonitril nach Anregung mit 400 nm Pumplicht. (a),(b) Konturdiagramme der Änderung der optischen Dichte  $\Delta mOD$  bei paralleler und senkrechter Polarisation. Rote Flächen entsprechen einer transienten Absorption, blaue einem Ausbleichen. (c),(d) Transienten für verschiedene Wellenlängen. (e),(f) Transiente Spektren für repräsentative Verzögerungszeitpunkte.



**Abb. E.6:** Aus den Messdaten für parallele und senkrechte Polarisation berechnet isotropes Signal nach Anregung des ersten angeregten Zustandes von 1,3,5-Triphenylverdazyl in Cyclohexan. Die differentielle optische Dichte ist hierbei in Form einer Konturdarstellung, sowie durch repräsentative Schnitte entlang der Probenwellenlängen- und Verzögerungszeitachse dargestellt.



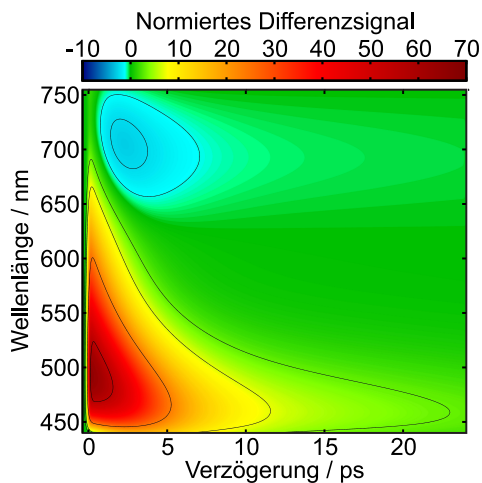
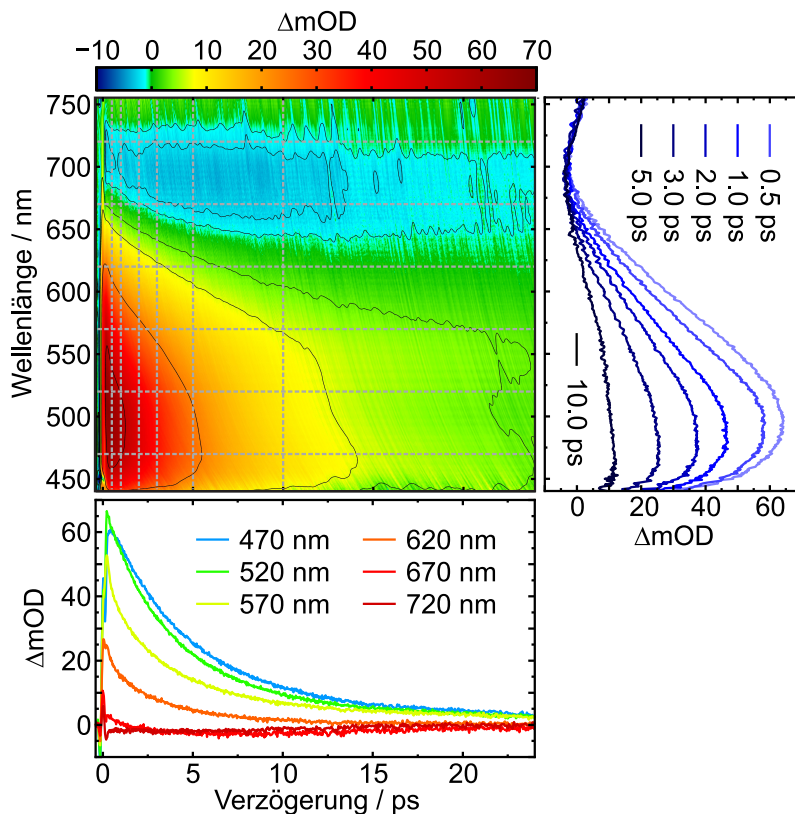
**Abb. E.7:** Simulierter zeitlicher Verlauf der transienten Spektren von 1,3,5-Triphenylverdazyl in Cyclohexan nach Anregung mit 800 nm Pumplicht.

Parameter	$D_0 \rightarrow D_1$	$D_0 \rightarrow D_2$
$\Theta_{vib} / \text{K}$	2250	
$\tilde{\nu}_0 / \text{cm}^{-1}$	13950	25000
$\Delta\tilde{\nu}_0 / \text{cm}^{-1}$	1650	3000
$\epsilon_0^m / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	3650	7700

Parameter			
$\tau_{IVR} / \text{ps}$	2.7	$\tau_{VET} / \text{ps}$	35
$T(\infty) / \text{K}$	4300	$T(0) / \text{K}$	300
$f$	0.86	$SF_{01}$	0.08

**Tab. E.3:** Parameter der Sulzer-Wieland Simulation für 1,3,5-Triphenylverdazyl in Cyclohexan nach Anregung mit 800 nm Pumplicht.

**Abb. E.8:** Aus den Messdaten für parallele und senkrechte Polarisation berechnetes isotropes Signal nach Anregung des zweiten angeregten Zustandes von 1,3,5-Triphenylverdazyl in Cyclohexan. Die differentielle optische Dichte ist hierbei in Form einer Konturdarstellung, sowie durch repräsentative Schnitte entlang der Probenwellenlängen- und Verzögerungszeitachse dargestellt.

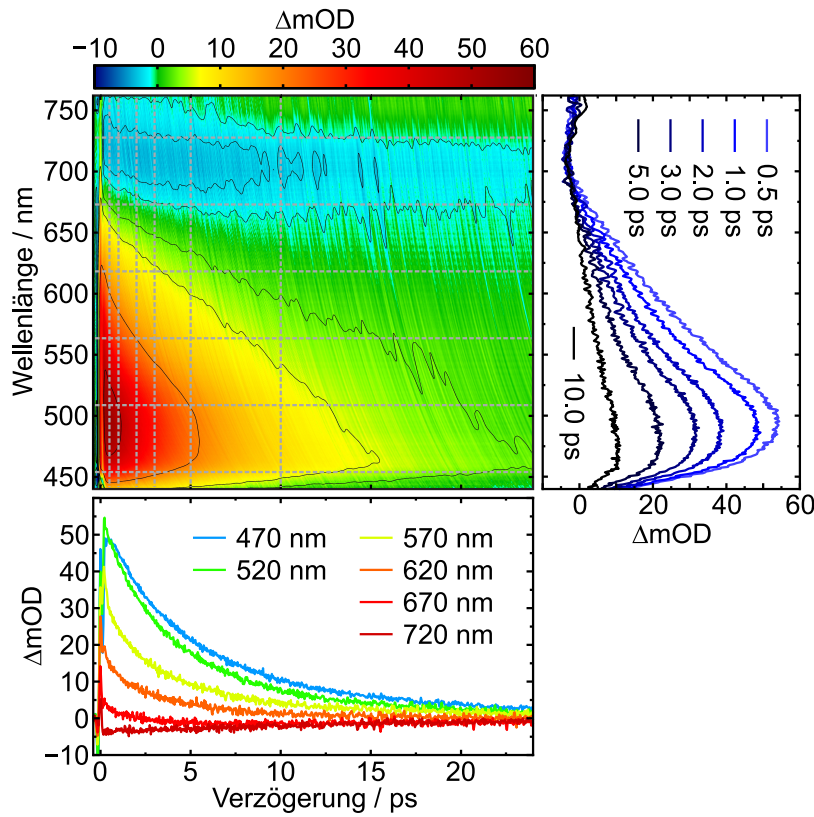


**Abb. E.9:** Simulierter zeitlicher Verlauf der transienten Spektren von 1,3,5-Triphenylverdazyl in Cyclohexan nach Anregung mit 400 nm Pumplicht.

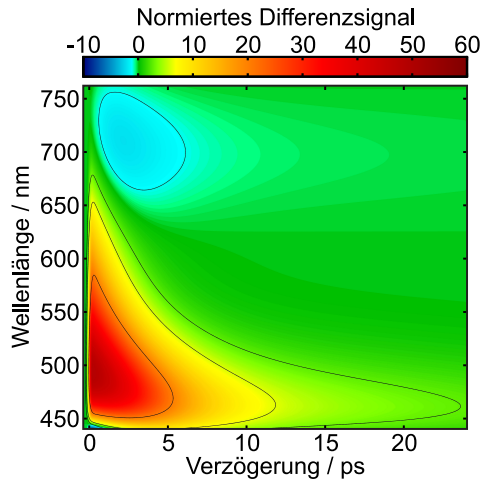
Parameter	$D_0 \rightarrow D_1$	$D_0 \rightarrow D_2$
$\Theta_{vib} / \text{K}$		2250
$\tilde{\nu}_0 / \text{cm}^{-1}$	13950	25000
$\Delta\tilde{\nu}_0 / \text{cm}^{-1}$	1650	3000
$\epsilon_0^m / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	3650	7700

Parameter			
$\tau_{IVR} / \text{ps}$	2.7	$\tau_{VET} / \text{ps}$	35
$T(\infty) / \text{K}$	4300	$T(0) / \text{K}$	300
$f$	0.86	$SF_{01}$	0.08

**Tab. E.4:** Parameter der Sulzer-Wieland Simulation für 1,3,5-Triphenylverdazyl in Cyclohexan nach Anregung mit 400 nm Pumplicht.



**Abb. E.10:** Aus den Messdaten für parallele und senkrechte Polarisation berechnet isotropes Signal nach Anregung des zweiten angeregten Zustandes von 1,3,5-Triphenylverdazyl in *n*-Oktanol. Die differentielle optische Dichte ist hierbei in Form einer Konturdarstellung, sowie durch repräsentative Schnitte entlang der Probenwellenlängen- und Verzögerungszeitachse dargestellt.



**Abb. E.11:** Simulierter zeitlicher Verlauf der transienten Spektren von 1,3,5-Triphenylverdazyl in *n*-Oktanol nach Anregung mit 400 nm Pumplicht.

Parameter	$D_0 \rightarrow D_1$	$D_0 \rightarrow D_2$
$\Theta_{vib} / \text{K}$	2250	
$\tilde{\nu}_0 / \text{cm}^{-1}$	13850	24550
$\Delta\tilde{\nu}_0 / \text{cm}^{-1}$	1750	2700
$\epsilon_0^m / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	3650	7500

Parameter			
$\tau_{IVR} / \text{ps}$	3	$\tau_{VET} / \text{ps}$	40
$T(\infty) / \text{K}$	4300	$T(0) / \text{K}$	300
$f$	0.86	$SF_{01}$	0.08

**Tab. E.5:** Parameter der Sulzer-Wieland Simulation für 1,3,5-Triphenylverdazyl in *n*-Oktanol nach Anregung mit 400 nm Pumplicht.





# Tabellenverzeichnis

2.1	Anisotropie $r$ und Polarisationsverhältnis $R$ bei verschiedenen Winkeln $\Omega$ .	17
3.1	Belichtungszustände und Signalbeiträge des Pump-Superkontinuum-Probe Experiments.	33
3.2	Verwendete Chemikalien.	42
4.1	Parameter der Sulzer-Wieland Simulation für 1,3,5-Triphenylverdazyl in Acetonitril nach Anregung mit 800 nm.	59
5.1	Zeitkonstanten der Sulzer-Wieland Simulation für verschiedene Lösungsmittel.	90
5.2	Berechnete Stoßzahlen des Verdazyl Radikals in verschiedenen Lösungsmitteln.	91
6.1	Parameter der Sulzer-Wieland Simulation für das 1,3,5-Triphenylverdazylum Kations in Acetonitril.	102
A.1	Pulscharakteristika bei verschiedenen Wellenlängen.	127
A.2	Berechnete und gemessene Kreuzkorrelationshalbwertsbreiten.	128
D.1	Verschiebungsparameter und Skalierfaktoren der durch TDDFT-Berechnungen erhaltenen Spektren.	134
E.1	Details der zeitaufgelösten Pump-Superkontinuum-Probe Messungen.	135
E.2	Details der berechneten isotropen Signale.	135
E.3	Parameter der Sulzer-Wieland Simulation für 1,3,5-Triphenylverdazyl in Cyclohexan nach Anregung mit 800 nm Pumplicht.	141
E.4	Parameter der Sulzer-Wieland Simulation für 1,3,5-Triphenylverdazyl in Cyclohexan nach Anregung mit 400 nm Pumplicht.	142
E.5	Parameter der Sulzer-Wieland Simulation für 1,3,5-Triphenylverdazyl in $n$ -Oktanol nach Anregung mit 400 nm Pumplicht.	143



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Allgemeine Lewis-Struktur der Kuhn-Verdazyle und Struktur des 1,3,5-Triphenylverdazyls. . . . .	3
2.1	Franck-Condon Prinzip eines vertikalen Übergangs. . . . .	7
2.2	Jablonski-Diagramm zur Veranschaulichung photophysikalischer Relaxationsprozesse nach elektronischer Anregung. . . . .	8
2.3	Belichtungszustände des Pump-Probe Experiments. . . . .	12
2.4	Orientierungen der Übergangsdipolmomente der durch Einphotonenabsorption angeregten Moleküle. . . . .	15
2.5	Reflexionsmethode nach Condon zur Berechnung eines kontinuierlichen Absorptionsspektrums. . . . .	18
3.1	Schematischer Aufbau der Lichtquelle mit optionalen Bauteilen zum Betrieb des Pump-Superkontinuum-Probe (PSCP) sowie des Pump-Probe (PP) Experiments. . . . .	22
3.2	Aufbau des Pump-Probe Experiments. . . . .	23
3.3	<i>Rapid Scan</i> Anordnung und Details zur interferometrischen Kalibrierung.	25
3.4	Flussdiagramm zur Messdatenerfassung und Signalgenerierung im Pump-Probe Experiment. . . . .	27
3.5	Normierte Autokorrelationen und Kreuzkorrelationen bei verschiedenen Wellenlängen. . . . .	28
3.6	Schematischer Aufbau des Pump-Superkontinuum-Probe Experiments.	31
3.7	Foto und Spektrum des Weißlichtkontinuums. . . . .	32
3.8	Elektronische Messdatenerfassung im Pump-Superkontinuum-Probe Experiment. . . . .	34
3.9	Technische Details zur Realisierung der vier verschiedenen Belichtungszustände des Pump-Superkontinuum-Probe Experiments. . . . .	35
3.10	Flussdiagramm der programmatischen Messdatenverarbeitung im Pump-Superkontinuum-Probe Experiment. . . . .	37
3.11	Korrektur der Gruppengeschwindigkeitsdispersion des Probelichtes. . .	39
3.12	Fokusbereich des Pump- und Probestrahls sowie Diodenkennlinie der Diodenzeilen. . . . .	41

---

4.1	Lineares Absorptionsspektrum von 1,3,5-Triphenylverdazyl in Acetonitril.	45
4.2	Lewis-Struktur des 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikals. . . . .	46
4.3	Berechnete molekulare Struktur des 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikals. .	46
4.4	Spindichte des 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikals. . . . .	47
4.5	Berechnete elektronische Absorptionsspektren des 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikals für drei verschiedene Funktionale. . . . .	48
4.6	Molekülorbital-Übergänge der beiden energetisch tiefliegenden Absorptionsbanden des 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikals. . . . .	49
4.7	Elektronische Differenzdichten für die beiden niederenergetischen optischen Übergänge des Verdazyl Radikals. . . . .	49
4.8	Zeitaufgelöste Messdaten des Pump-Superkontinuum-Probe Experiments für 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikale in Acetonitril nach Anregung mit 800 nm Pumplicht. . . . .	51
4.9	Anpassung und Zeitkonstanten monoexponentiell abklingender Funktionen an repräsentative Transienten von 1,3,5-Triphenylverdazyl nach Anregung mit 800 nm Anregungslicht und Wellenlängenabhängigkeit der erhaltenen Zeitkonstanten. . . . .	52
4.10	Aus den Messdaten für parallele und senkrechte Polarisierung berechnetes isotropes Signal nach Anregung des ersten angeregten Zustandes von 1,3,5-Triphenylverdazyl in Acetonitril. . . . .	54
4.11	Vergleich der Transienten des konventionellen Pump-Probe und des Pump-Superkontinuum-Probe Experiments. . . . .	55
4.12	Abhängigkeit des Pump-Probe Signals von der Energie der Pumppulse.	56
4.13	Vergleich des experimentellen und des auf Basis des Sulzer-Wieland Modells simulierten linearen Absorptionsspektrums. . . . .	59
4.14	Simulierte lineare Absorptions- und thermale Differenzspektren bei verschiedenen Temperaturen. . . . .	60
4.15	Vergleich der experimentellen und der auf Basis des Sulzer-Wieland Modells simulierten differentiellen Absorptionsspektren des 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikals unter Annahme eines monoexponentiellen Abklingverhaltens der Schwingungsenergie. . . . .	61
4.16	Vergleich der experimentellen und der auf Basis des Sulzer-Wieland Modells simulierten differentiellen Absorptionsspektren des 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikals unter Annahme eines biexponentiellen Abklingverhaltens der Schwingungsenergie und Skalierung des $D_0 \rightarrow D_1$ Übergangs. .	62

---

4.17	Vergleich der experimentellen und simulierten zeitlichen Entwicklung der transienten Spektren des 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikals nach Anregung des ersten angeregten Zustandes. . . . .	63
4.18	Pump-Probe Messungen mit 800 nm und 400 nm Probelicht nach Anregung des ersten angeregten Zustandes. . . . .	64
4.19	Absorptionsspektren und daraus berechnete Differenzspektren der an der Photooxidation beteiligten Spezies. . . . .	67
4.20	Transiente Spektren von 1,3,5-Triphenylverdazyl in Acetonitril und Cyclohexan nach Anregung des ersten angeregten Zustandes. . . . .	68
4.21	Berechnetes Verhältnis der Übergangsdipolmomente einer transienten Absorption und eines Ausbleiches für verschiedene Werte von $R$ in Abhängigkeit vom Winkel $\Omega_A$ . . . . .	71
4.22	Differentielle optische Dichte mit senkrechter und paralleler Pump-Probe Polarisation sowie Anisotropie bei 720 nm. . . . .	72
4.23	Zeitlicher Verlauf des Amplitudenverhältnisses der Übergangsdipolmomente bei 720 nm und monoexponentielles Abklingverhalten des intermolekularen Schwingungsenergie transfers. . . . .	73
5.1	Lineares Absorptionsspektrum von 1,3,5-Triphenylverdazyl in Acetonitril, Cyclohexan und $n$ -Oktanol. . . . .	76
5.2	Aus den Messdaten für parallele und senkrechte Polarisation berechnetes isotropes Signal nach Anregung des zweiten angeregten Zustandes von 1,3,5-Triphenylverdazyl in Acetonitril. . . . .	77
5.3	(a) Exponentiell abklingende Anpassungsfunktionen an experimentelle Transienten nach Anregung mit 400 nm Anregungslicht sowie Wellenlängenabhängigkeit der erhaltenen Zeitkonstanten. . . . .	78
5.4	Vergleich der Transienten des konventionellen Pump-Probe und des Pump-Superkontinuum-Probe Experiments. . . . .	79
5.5	Lineare Absorptionsspektren während der photoinduzierten Zersetzung von 1,3,5-Triphenylverdazyl in Acetonitril bei Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von 400 nm. . . . .	80
5.7	Vergleich der Dynamik nach Anregung des ersten und zweiten angeregten Zustandes. . . . .	81
5.6	Vergleich experimenteller transienter Spektren von 1,3,5-Triphenylverdazyl in Acetonitril und nach Anregung des ersten und zweiten angeregten Zustandes. . . . .	81

---

5.8	Vergleich der experimentellen und simulierten zeitlichen Entwicklung der transienten Spektren des 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikals nach Anregung des zweiten angeregten Zustandes. . . . .	83
5.9	Vergleich der experimentellen und der auf Basis des Sulzer-Wieland Modells simulierten differentiellen Absorptionsspektren des 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikals. . . . .	84
5.10	Pump-Probe Messungen mit 800 nm und 400 nm Probelicht nach Anregung mit 400 nm Pumplicht. . . . .	85
5.11	Mögliche Innere Konversionen zur Rückkehr in den elektronischen Grundzustand. . . . .	85
5.12	Qualitatives Molekülorbitalschema des 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikals in den Zuständen $D_1$ und $D_2$ . . . . .	86
5.14	Vergleich der transienten Spektren von 1,3,5-Triphenylverdazyl in verschiedenen Lösungsmitteln und nach Anregung des zweiten angeregten Zustandes. . . . .	88
5.14	Transienten des 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikals bei 500 nm in verschiedenen Lösungsmitteln mit Zeitkonstanten des monoexponentiellen Abklingverhaltens. . . . .	89
5.15	Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten der Vibrationsrelaxation gegen die Stoßzahl des Radikals mit Lösungsmittelmolekülen. . . . .	90
6.1	Lineares Absorptionsspektrum von 1,3,5-Triphenylverdazyliumtetrafluoroborat in Acetonitril. . . . .	93
6.2	Lewis-Struktur des 1,3,5-Triphenylverdazylium Kations. . . . .	94
6.3	Berechnete Struktur des 1,3,5“=Triphenylverdazylium Kations. . . . .	94
6.4	Berechnete elektronische Absorptionsspektren des 1,3,5-Triphenylverdazylium Kations für drei verschiedene Funktionale. . . . .	96
6.5	Molekülorbital-Übergänge der beiden relevanten Absorptionsbanden des 1,3,5-Triphenylverdazylium Kations. . . . .	97
6.6	Elektronische Differenzdichten für die drei stärksten niederenergetischen optischen Übergänge des Verdazylium Kations. . . . .	98
6.7	Aus den Messdaten für parallele und senkrechte Polarisierung berechnetes isotropes Signal nach Anregung des ersten angeregten Zustandes von 1,3,5-Triphenylverdazyliumtetrafluoroborat in Acetonitril. . . . .	99
6.8	Anpassung und Zeitkonstanten monoexponentiell abklingender Funktionen an repräsentative Transienten von 1,3,5-Triphenylverdazyliumtetrafluoroborat nach Anregung mit 400 nm Anregungslicht und Wellenlängenabhängigkeit der erhaltenen Zeitkonstanten. . . . .	100

---

6.9	Vergleich des experimentellen und des auf Basis des Sulzer-Wieland Modells simulierten linearen Absorptionsspektrums. . . . .	103
6.10	Simulierte lineare Absorptions- und thermale Differenzspektren bei verschiedenen Temperaturen. . . . .	104
6.11	Vergleich der experimentellen und der auf Basis des Sulzer-Wieland Modells simulierten differentiellen Absorptionsspektren des 1,3,5-Triphenylverdazylium Kations unter Annahme eines monoexponentiellen Abklingverhaltens der Schwingungsenergie. . . . .	105
6.12	Vergleich der experimentellen und der auf Basis des Sulzer-Wieland Modells simulierten differentiellen Absorptionsspektren des 1,3,5-Triphenylverdazylium Kations unter Annahme eines biexponentiellen Abklingverhaltens der Schwingungsenergie und Berücksichtigung des $S_0^* \rightarrow S_2$ Übergangs. . . . .	106
6.13	Vergleich der experimentellen und simulierten zeitlichen Entwicklung der transienten Spektren des 1,3,5-Triphenylverdazylium Kations nach Anregung mit Licht einer Wellenlänge von 400 nm. . . . .	107
6.14	Pump-Probe Messungen mit 800 nm und 400 nm Probelicht nach Anregung mit 400 nm Pumplicht. . . . .	108
7.1	Lewis-Struktur von 1,3,5-Triphenylverdazyl. . . . .	111
E.1	Zeitaufgelöste Messdaten des Pump-Superkontinuum-Probe Experiments für 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikale in Cyclohexan nach Anregung mit 800 nm Pumplicht. . . . .	136
E.2	Zeitaufgelöste Messdaten des Pump-Superkontinuum-Probe Experiments für 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikale in Acetonitril nach Anregung mit 400 nm Pumplicht. . . . .	137
E.3	Zeitaufgelöste Messdaten des Pump-Superkontinuum-Probe Experiments für 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikale in Cyclohexan nach Anregung mit 400 nm Pumplicht. . . . .	138
E.4	Zeitaufgelöste Messdaten des Pump-Superkontinuum-Probe Experiments für 1,3,5-Triphenylverdazyl Radikale in <i>n</i> -Oktanol nach Anregung mit 400 nm Pumplicht. . . . .	139
E.5	Zeitaufgelöste Messdaten des Pump-Superkontinuum-Probe Experiments für 1,3,5-Triphenylverdazyltetrafluoroborat in Acetonitril nach Anregung mit 400 nm Pumplicht. . . . .	140
E.6	Aus den Messdaten für parallele und senkrechte Polarisation berechnetes isotropes Signal nach Anregung des ersten angeregten Zustandes von 1,3,5-Triphenylverdazyl in Cyclohexan. . . . .	141

E.7	Simulierter zeitlicher Verlauf der transienten Spektren von 1,3,5-Triphenylverdazyl in Cyclohexan nach Anregung mit 800 nm Pumplicht. . . .	141
E.8	Aus den Messdaten für parallele und senkrechte Polarisation berechnetes isotropes Signal nach Anregung des zweiten angeregten Zustandes von 1,3,5-Triphenylverdazyl in Cyclohexan. . . . .	142
E.9	Simulierter zeitlicher Verlauf der transienten Spektren von 1,3,5-Triphenylverdazyl in Cyclohexan nach Anregung mit 400 nm Pumplicht. . . .	142
E.10	Aus den Messdaten für parallele und senkrechte Polarisation berechnetes isotropes Signal nach Anregung des zweiten angeregten Zustandes von 1,3,5-Triphenylverdazyl in <i>n</i> -Oktanol. . . . .	143
E.11	Simulierter zeitlicher Verlauf der transienten Spektren von 1,3,5-Triphenylverdazyl in <i>n</i> -Oktanol nach Anregung mit 400 nm Pumplicht. . . .	143



# Danksagung

Zu guter Letzt ist noch denjenigen zu danken die zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben. Zu allererst möchte ich meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Vöhringer für die Betreuung meiner Arbeit danken. Während meiner Zeit in seiner Arbeitsgruppe konnte ich stets auf seine Unterstützung zählen, selbst beim Putzen des RegA's und des Vitesse. Darüber hinaus danke ich Herrn Prof. Dr. Schiemann für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Auch Herrn Dr. Lindner gilt ein besonderer Dank für seine umfassende experimentelle Expertise von der ich mir viel Nützliches abschauen konnte. Auch sein großer Einsatz in der Lehre, insbesondere die perfekt ausgearbeiteten Musterlösungen sollten an dieser Stelle nicht unerwähnt bleiben.

Boris Wezislá ist für die Programmierung einer äußerst komfortablen Messsoftware und die langjährige Zusammenarbeit mit vielen lohnenden Diskussionen, Pubquizzes und Spieleabende zu danken. Nicht weniger wichtig hierfür waren Annika Gehrman und Denis Czurlók mit denen ich neben Doppelkopf auch viel zur Allgemeinbildung gelernt habe. Die gemeinsame Zeit war stets kurzweilig und von einer humorvollen und familiären Atmosphäre. Ohne euch wäre alles deutlich schwieriger gewesen!

Der gesamten Arbeitsgruppe, sowie den Werkstätten danke ich für die gute Zusammenarbeit. Im Besonderen sind hier die oftmals genialen und schnellen Lösungen bei feinmechanischen Problemen von Herrn Königshoven hervorzuheben. Annette Schäfermeier danke ich für ihre wertvolle Unterstützung bei der Synthese und Aufreinigung der Probensubstanzen sowie die Gespräche über die Alpen.

Mein allergrößter Dank gilt jedoch meiner Familie, auf deren Unterstützung ich jederzeit zählen kann! Vielen Dank dafür!