

**Zeitaufgelöste  
Femtosekunden-Infrarotspektroskopie  
an einem Ferracyclobutadien  
zur Aufklärung des ultraschnellen  
photoinduzierten Ligandenaustauschs**

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

vorgelegt von  
**Boris Wezislá**  
aus Hamburg

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. Alexander C. Filippou

Tag der mündlichen Prüfung: 28.02.2017  
Erscheinungsjahr: 2017

*The best people possess a feeling for beauty,  
the courage to take risks,  
the discipline to tell the truth,  
the capacity for sacrifice.*

*Ironically, their virtues make them vulnerable;  
they are often wounded, sometimes destroyed.*

ERNEST HEMINGWAY



# Kurzdarstellung

Diese Arbeit hat es sich zum Ziel gesetzt, die ultraschnellen Primärprozesse nach der optischen Anregung des Tricarbonyl-Ferracyclobutadien-Komplexes  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$  im Ultravioletten, und insbesondere die Natur von transient gebildeten, kurzlebigen Zwischenstufen aufzuklären.

Diese Fragestellung ist wissenschaftlich relevant, da Ferracyclobutadiene als spezieller Vertreter der Metallacyclobutadiene eine Rolle als Alkinmetathesekatalysator spielen könnte. Die photochemische Steuerung solcher Reaktionen ist wirtschaftlich von großem Interesse. Weiterhin erlaubt das Wissen über den exakten Ablauf der Primärprozesse es möglicherweise, durch Bestrahlung mit Licht gezielt neue, komplexere Ferracyclobutadiene zugänglich zu machen.

Die Beleuchtung dieser Fragestellung erfolgte durch die Verwendung ultraschneller zeitaufgelöster Infrarotspektroskopie, wofür im Rahmen dieser Arbeit ein bereits vorhandenes Femtosekunden-UV-MIR-Spektrometer erweitert und verbessert wurde. Die erhaltenen transienten Spektren stellten sich als zu komplex heraus, um unmittelbar interpretiert zu werden, da sie durch eine Überlagerung der Signale mehrerer zeitgleich existierender Spezies gebildet werden. Folglich musste eine Zerlegung der Spektren in ihre Komponenten erfolgen, wodurch die Anwesenheit einer primär gebildeten Zwischenspezies offenbart wurde. Durch Einbeziehung der analytischen Lösung eines kinetischen Modells konnte der gesamte zeitliche Verlauf der spektralen Antwort des Ferracyclobutadiens auf das Anregungsereignis simuliert werden. Auf diese Weise war es möglich, exakte Werte für die Lebensdauern der beteiligten reaktiven Zwischenstufen zu erhalten.

Um die Natur des gefundenen Intermediates zu klären, wurden umfangreiche quantenchemische Berechnungen an verschiedenen denkbaren Strukturen durchgeführt. Aus diesen konnte abgeleitet werden, dass es sich bei der innerhalb von 5 ps primär gebildeten Spezies um den energetisch niedrigsten Triplettzustand des Systems handelt. Dieser besitzt eine verhältnismäßig hohe Lebensdauer von 70 ps und zerfällt größtenteils unter Zurückbildung des Grundzustandes.

Aus dem Triplettzustand ist der Austausch eines Carbonyl-Liganden durch ein Lösungsmittelmolekül möglich, wobei das hierdurch gebildete Ferracyclobutadien  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_2(\text{NCMe})]^+$  stabil ist. Die Effizienz dieser Reaktion ist von der Menge der verbleibenden Schwingungsexzessenergie abhängig, wie eine stark von der Anregungswellenlänge abhängige Primärquantenausbeute anzeigt. Diese beträgt 8 % bei 355 nm und 22 % bei 266 nm.

Ein Vergleich der Resultate der quantenchemischen Rechnungen am untersuchten Ferracyclobutadien mit der Photochemie anderer niedervalenter Eisen-carbonyle führt zur Eingrenzung auf zwei mögliche Reaktionspfade für die Austauschreaktion, wobei einer von ihnen „assoziativ-dissoziativ“ über eine oktaedrische Zwischenstufe  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_3(\text{NCMe})]^+$ , und der andere „dissoziativ-assoziativ“ über eine sehr elektronenarme 14-Valenzelektronen-Spezies  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_2(\square)]^+$  verläuft. Eine genaue Diskriminierung zwischen diesen beiden Varianten muss in einer Folgeuntersuchung erfolgen.

Die in der systematischen Untersuchung der dynamischen Prozesse des Ferracyclobutadiens gefundene langlebige Triplett-Spezies könnte Ausgangspunkt für die präparative photochemische Erzeugung neuartiger Verbindungen innerhalb dieser Klasse sein. Hierzu ist es jedoch notwendig, die Lebensdauer dieses Intermediates durch Wahl geeigneter Bedingungen oder Substituenten weiter zu erhöhen.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzdarstellung</b>	<b>1</b>
<b>1 Einleitung und Motivation</b>	<b>5</b>
1.1 Hintergrund und Literaturüberblick . . . . .	5
1.2 Motivation und Zielsetzung . . . . .	9
1.3 Aufbau dieser Arbeit . . . . .	10
<b>2 Experimentelle Grundlagen, Aufbauten und Methoden</b>	<b>11</b>
2.1 Statische Messungen . . . . .	11
2.2 Zeitaufgelöste Messungen . . . . .	12
2.3 Probe und Probenvorbereitung . . . . .	22
2.4 Quantenchemische Methoden . . . . .	23
<b>3 Experimentelle Befunde</b>	<b>27</b>
3.1 Stationäre Messungen . . . . .	27
3.2 Zeitaufgelöste Messungen . . . . .	30
<b>4 Analyse und Diskussion der Daten</b>	<b>37</b>
4.1 Spektrale Komponentenanalyse . . . . .	37
4.2 Zeitabhängigkeit der Anpassungsparameter . . . . .	42
4.3 Kinetisches Modell . . . . .	46
4.4 Ergebnisse der globalen Anpassung . . . . .	54
<b>5 Quantenchemische Rechnungen</b>	<b>63</b>
5.1 Elektronische Struktur des Tricarbonylkomplexes . . . . .	63
5.2 Möglichkeit eines konzertierten Mechanismus . . . . .	70
5.3 Beteiligung der Faltschwingung . . . . .	74
5.4 Berechnung möglicher Intermediatstrukturen . . . . .	77
<b>6 Diskussion</b>	<b>85</b>
6.1 Dynamische Primärprozesse des Ferracyclobutadiens . . . . .	85
6.2 Vergleich mit anderen Eisencarbonylen . . . . .	88
6.3 Ligandenanlagerung im angeregten Zustand . . . . .	91
<b>7 Fazit und Ausblick</b>	<b>95</b>

<b>Verzeichnisse</b>	<b>97</b>
Literaturverzeichnis . . . . .	97
Abkürzungsverzeichnis . . . . .	109
Symbolverzeichnis . . . . .	112
Abbildungsverzeichnis . . . . .	115
Tabellenverzeichnis . . . . .	116
Softwareverzeichnis . . . . .	117
<b>Danksagung</b>	<b>119</b>
<b>Akademischer Lebenslauf</b>	<b>121</b>
<b>A Weitere Informationen zur globalen Anpassung</b>	<b>123</b>
A.1 MATLAB-Anpassungsroutinen . . . . .	123
A.2 Ergebnisprotokolldateien der globalen Anpassung . . . . .	146
A.3 Integration der Ratengleichungen des kinetischen Modells . . . . .	153
<b>B Weitere Informationen zu den quantenchemischen Rechnungen</b>	<b>157</b>
B.1 ORCA-Kontrolldateien . . . . .	157
B.2 Optimierte Geometrien . . . . .	158
B.3 Skripte zur Potentialflächenextraktion . . . . .	169

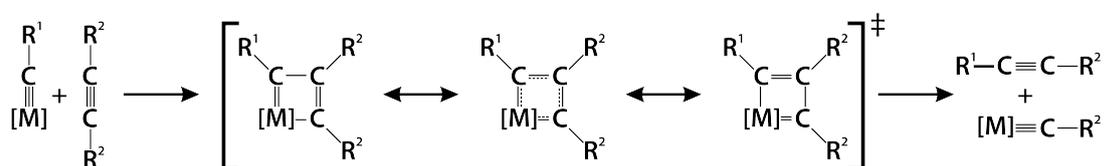
# Kapitel 1

## Einleitung und Motivation

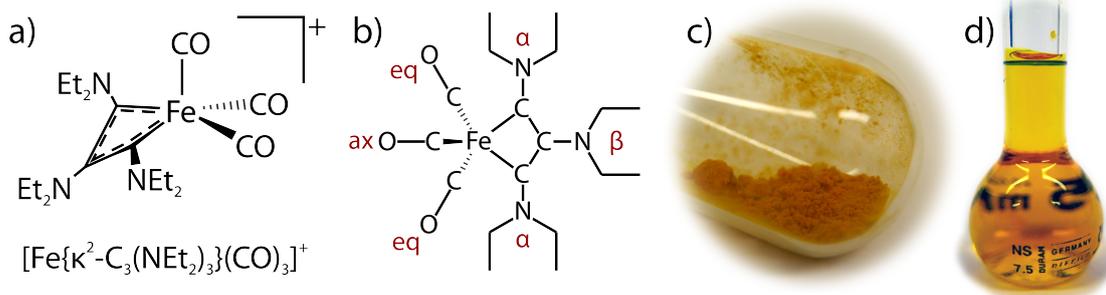
### 1.1 Hintergrund und Literaturüberblick

Metallacyclobutadiene (MCBD) stellen eine Klasse von organometallischen Molekülen dar, welche auch heute noch Gegenstand regen Forschungsinteresses sind, obwohl ihre Entdeckung sich bereits im Jahre 1970 vollzog [1]. Dies ist vor allem der Tatsache geschuldet, dass sie bereits seit langer Zeit als zentrale Intermediate in der industriell wichtigen Alkinmetathese gehandelt werden. Erste homogene Alkinmetathese-Katalysatoren auf Basis von Metallcarbonylen wurden bereits im Jahre 1974 entdeckt [2], und schon ein Jahr später wurde von Katz und McGinnis, in Analogie zum bereits etablierten Mechanismus der Olefin-Metathese von Chauvin, der auch heute noch favorisierte Mechanismus vorgeschlagen [3]. Dieser ist in Abbildung 1.1 schematisch dargestellt, und beinhaltet eine formale [2+2]-Cycloaddition des Ausgangsalkins an die Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung der aktiven Spezies, eines Metallalkylidin-Komplexes, und besitzt als Übergangszustand besagte MCBD-Komplexe. Der Mechanismus wurde inzwischen durch theoretische Berechnungen von Ziegler untermauert [4a].

Im Zuge der Suche nach geeigneten metallzentrierten Metathesekatalysatoren gelang der Gruppe von Schrock im Jahre 1982 erstmalig eine Darstellung verschiedener stabiler MCBD von Wolfram, Molybdän und Rhenium, welche dadurch einer genaueren Untersuchung zugänglich wurden [5]. In deren Verlauf konnte gezeigt werden, dass die 18-Valenzelektronen-Regel bei Komplexen dieser Art nur



**Abbildung 1.1:** Schematische Darstellung des Katz-Mechanismus für die Alkinmetathese, mit Metallacyclobutadienen als vorgeschlagener Zwischenstufe.

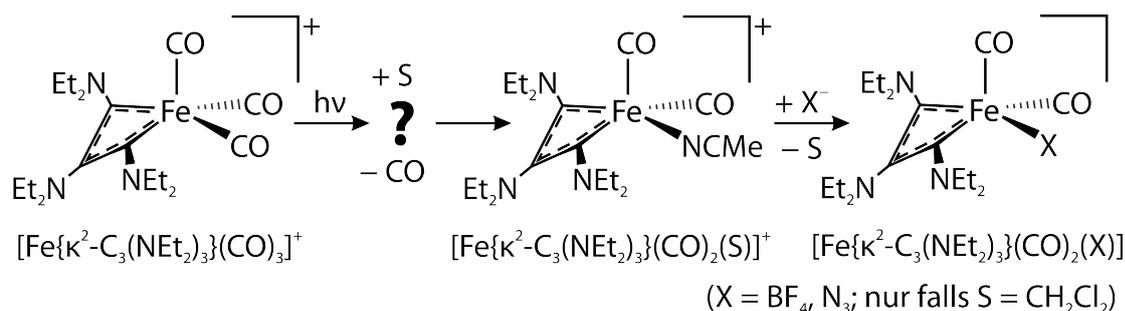


**Abbildung 1.2:** Ein neuartiges Ferracyclobutadien  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ . **a)** Räumliche Darstellung des gefalteten Metallacyclus. **b)** Konnektivitätsdiagramm mit Benennung der Positionen: eq = äquatorial / ax = axial in Bezug auf die Carbonylliganden;  $\alpha$  und  $\beta$  beziehen sich auf die Position der gesamten  $\text{C}(\text{NEt}_2)$ -Einheit relativ zum Eisenzentrum. **c)** Substanz in fester Form unter Argon in einem Schlenkgefäß. **d)** Substanz in Acetonitril gelöst.

begrenzt anwendbar ist [4b], und dass die Liganden an den Kohlenstoffatomen des Ringsystems über die Zwischenstufe von Metallatetrahedranen valenzisomerisieren können [6, 7]. Seit Kurzem wird außerdem über einen weiteren, von Frenking vorgeschlagenen, assoziativen Mechanismus der Alkinmetathese diskutiert, nach welchem ein stabiles Metallacyclobutadien unter gewissen Umständen als fähiger Metathese-Katalysator auftreten könnte [8a].

MCBDs werden in Analogie zu den Metall-Carbin-Komplexen, aus welchen sie im Katz-Mechanismus gebildet werden, gemäß der Ligandensphäre und den Substituenten am Ring in den Schrock- und Fischer-Typ unterteilt [7]. Eine Diskussion und Übersicht über bisher synthetisierte MCBD-Spezies findet sich in der Literatur [9b]. Der Gruppe von Filippou ist es vor Kurzem gelungen, die ersten bekannten Ferracyclobutadiene (FeCBD) zu synthetisieren [9], welche vom Fischer-Typ sind und Eisen in der Oxidationsstufe 0 enthalten. Sie besitzen die allgemeine Formel  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3\text{Y}_3\}(\text{L})_3]^+$  und tragen einen extrem elektronenreich substituierten Didehydroallyl-Liganden  $\{\text{C}_3\text{Y}_3\}^+$  ( $\text{Y} = \text{NR}_2, \text{OR}$ ), welcher zusammen mit den neutralen 2-Elektronen-Liganden L diese, durch Mößbauer-Spektroskopie bestätigte, niedrige Oxidationsstufe stabilisiert.

Ein typischer Vertreter der Gruppe der FeCBD ist  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ , welches drei Carbonylliganden in der Ligandensphäre des Eisens trägt und sich durch eine erstaunliche Stabilität besonders in Lösung auszeichnet. Schematische Struktur, Konnektivität und Farbe dieses Komplexes sind in Abbildung 1.2 gezeigt. Das Eisenzentrum ist verzerrt quadratisch-pyramidal koordiniert, wobei die drei Carbonylliganden die axiale und zwei *cis*-ständige äquatoriale Positionen besetzen, und der Didehydroallyl-Ligand die verbleibenden beiden äquatorialen Positionen überbrückt. Der zentrale Vierring ist gefaltet, wobei der Faltungswinkel in der Kristallstruktur  $(127.28 \pm 0.10)^\circ$  beträgt [9b]. Außerdem wird



**Abbildung 1.3:** Dynamischer Prozess nach Anregung mit UV-Photonen der Wellenlänge 266 nm und 355 nm. Der Primärprozess (?) konnte in den bisherigen Step-Scan-Experimenten nicht aufgelöst werden [10].

eine extensive Delokalisierung der Elektronendichte über das gesamte System  $\text{N}^\alpha = \text{C}^\alpha = \text{C}^\beta = \text{C}^\alpha = \text{N}^\alpha$  gefunden. Dies ist insofern sehr bemerkenswert, als dass üblicherweise MCBD in zwei Klassen eingeteilt werden. Entweder führt eine extensive Delokalisierung der Elektronendichte zur Planarisierung des Rings, oder es besteht eine unsymmetrische Lokalisation der Elektronen im Sinne eines „echten“ Cyclobutadien mit alternierenden langen und kurzen Bindungen und sich daraus ergebender Faltung des Rings [4].

Die beschriebene Substanz wurde in der Gruppe von Vöhringer in einer dieser Arbeit vorhergehenden Studie hinsichtlich ihrer photochemischen Eigenschaften untersucht [10], in der Hoffnung, auf diese Weise Aussagen in Bezug auf die Alkinmetathese-Reaktivität treffen zu können, oder neuartige FeCBD durch lichtinduzierte Reaktionen zu erhalten. Bei diesen zeitabhängigen Untersuchungen des Infrarotspektrums, welche mittels der Step-Scan-Technik [11] auf einer Zeitskala von Nanosekunden bis Millisekunden erfolgte, wurde nach Anregung mit Licht der Wellenlängen 266 nm und 355 nm ein ultraschneller Ligandenaustausch am Eisenzentrum beobachtet, wobei ein äquatorialer Carbonylligand durch ein Lösungsmittelmolekül ersetzt wird, wie in Abbildung 1.3 gezeigt ist. Dieser primäre Photoprozess findet auf einer Zeitskala statt, welche kleiner ist als die Zeitauflösung des durchgeführten Experiments und konnte daher nicht aufgelöst werden. Der primär gebildete Lösungsmittelkomplex  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_2(\text{S})]^+$  (wobei S für das Lösungsmittel steht) ist im Falle von Acetonitril stabil, da dieses starke 2-Elektronen-Donor-Eigenschaften besitzt. Im Falle des nur schwach koordinierenden Solvens Dichlormethan zerfällt er unter Koordination des Gegenions zu  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_2(\text{FBF}_3)]$ . In letzterem Fall ist es ebenfalls möglich, den Primärkomplex durch Anbieten von Azidionen als externe Pseudohalogenidliganden zu  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_2(\text{N}_3)]$  abzufangen.

Ein solcher photoinduzierter Verlust eines Carbonylliganden ist in der Chemie der Übergangsmetallcarbonylkomplexe nichts Ungewöhnliches [12]. Die Natur der angeregten Zustände des FeCBD-Komplexes wurde bereits als Metall-zu-

Ligand Ladungstransfer (MLCT, von *engl.* metal-to-ligand charge-transfer) identifiziert [10]. Die Anregung eines solchen MLCT Zustands durch Absorption eines resonanten Photons erfolgt nach dem Franck-Condon Prinzip unter Erhaltung der Geometrie und Solvatation. Die Übertragung von Elektronendichte auf den Liganden, entsprechend einer formellen Oxidation des Metallzentrums und einer formellen Reduktion des Liganden [13], führt im Allgemeinen jedoch dazu, dass die vertikale Anregung zu einem Punkt auf der angeregten Potentialhyperfläche (PES, von *engl.* potential energy surface) führt, der deutlich über deren Minimum und außerhalb der Gleichgewichtskonformation von Komplex und Solvathülle liegt. Daher folgt auf die Anregung üblicherweise eine auf der Femtosekunden-skala ablaufende Umordnung des angeregten Moleküls und der es umgebenden Lösungsmittelmoleküle. Diese dynamischen Prozesse lassen sich grundsätzlich in vier Kategorien einteilen [12]:

- (i) Unmittelbare Abspaltung eines Liganden, entweder durch die Dissoziation oder Homolyse einer Metall-Ligand-Bindung, auf einer stark repulsiven oder nur quasi-gebundenen Potentialfläche. Dieser Prozess ist üblicherweise nach ungefähr 1 ps abgeschlossen und wird beispielsweise bei Übergangsmetall-Carbonyl-Komplexen mit einem stickstoffkoordinierenden organischen Liganden wie Bipyridin (beispielsweise in  $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{bpy})$  [14]), 1,4-Diazabutadien (in  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{R-DAB})$  [15]), oder Tetraazabutadien (in  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{N}_4\text{Me}_2)$  [16]) gefunden, wobei es hier jeweils zur Dissoziation eines CO-Liganden kommt. Die Bindungshomolyse einer Metall-Benzyl-Bindung findet sich unter anderem bei  $\text{Mn}(\text{Bz})(\text{CO})_3(\text{R-DAB})$  [17].
- (ii) Vibronische Relaxation in einen immer noch elektronisch angeregten, aber üblicherweise gebundenen, thermischen Gleichgewichtszustand. Dieser Zustand ist meistens ein Spin-Triplett und besitzt Lebensdauern  $>100$  ps [18]. Dies ist lang genug, damit photochemische Reaktionen wie Assoziation eines zusätzlichen Liganden (beispielsweise bei 1,10-Phenanthrolin-Komplexen  $\text{M}(\text{CO})_4(\text{phen})$ ,  $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$  [19]), oxidative Addition (beispielsweise bei  $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{Me})_2(\text{phen})$  [20]) oder Reaktionen direkt an den formell reduzierten Liganden (beispielsweise im Carbin-Komplex  $[\text{Os}(\text{CPh})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]^+$  [21]) stattfinden und auch nachgewiesen werden können.
- (iii) Verzögerte Abspaltung eines Liganden nach der bei (ii) beschriebenen Bildung eines äquilibrierten angeregten Zustands. Ein bekanntes Beispiel für einen solchen Prozess findet sich beim Wolfram-Komplex  $\text{W}(\text{CO})_5(\text{py-X})$  mit substituiertem Pyridin-Liganden ( $\text{X} = \text{CN}, \text{C}(\text{O})\text{Me}$  [22]), Ähnliches wird jedoch bei anderen Komplexen wie  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py-X})]^{3-}$  [23], oder  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  [24] beobachtet. Diese Abspaltung ist dadurch zu erklären, dass der zunächst

gebildete  $^3\text{MLCT}$  Zustand<sup>(i)</sup> langsam durch thermische Anregung im Sinne der Theorie des Übergangszustands [25] in einen höherliegenden, repulsiven Ligandenfeldübergang  $^3\text{LF}$  übergeht, aus welchem anschließend direkt das Photoprodukt unter Dissoziation des am schwächsten gebundenen Liganden hervorgeht.

- (iv) Rückkehr in den Grundzustand nach Ablauf der Lebensdauer des angeregten Zustands. Dies ist ein Konkurrenzprozess zu allen vorher genannten Folgereaktionen, insbesondere im Falle der Bildung eines intermediär äquilibrierten  $^3\text{MLCT}$  Zustands. Allerdings existieren auch Systeme, in denen der direkt angeregte  $^1\text{MLCT}$  Zustand photostabil ist, und als einziger Folgeprozess seine Rückkehr in den Grundzustand geschieht. Diese Relaxation kann strahlungslos, beispielsweise durch innere Konversion unter Mithilfe des Lösungsmittels, oder auch strahlungsbehaftet als Fluoreszenz oder Phosphoreszenz auftreten.

Welche dynamischen Prozesse nach der vertikalen Anregung einer MLCT-Bande auftreten, und mit welchen Raten bestimmte Produkte gebildet werden, ist abhängig von der genauen Form der Potentialhyperflächen aller beteiligten Zustände und deren jeweiligen Kopplungen. Experimentelle und theoretische Untersuchungen der Primärprozesse stellen besonders für organometallische Komplexe eine Herausforderung dar, da deren große Zustandsdichte in der Region der MLCT-Banden dazu führt, dass verschiedene Zustände unterschiedlichen Orbitalcharakters mischen, koppeln, sich gegenseitig beeinflussen, oder anderweitig interagieren.

Im vorliegenden Fall wird das primäre Photoprodukt, der Lösungsmittelkomplex  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_2(\text{NCMe})]^+$ , mit einer Geschwindigkeit gebildet, die sich mit dem Step-Scan-Spektrometer nicht zeitlich auflösen lässt. Die Kinetik dieses Ligandenaustauschs liegt bisher im Dunkeln, prinzipiell können Prozesse der Arten (i) und (iii) hierfür verantwortlich sein. Da außerdem die bei der vorherigen Untersuchung [10] gefundenen Signale von unerwartet kleiner Intensität sind, ist zu vermuten, dass ein Teil der angeregten Komplexe innerhalb der Zeitauflösung gemäß eines Prozesses (iv) in den Grundzustand zurückkehrt.

## 1.2 Motivation und Zielsetzung

Der vorherige Abschnitt hat deutlich gemacht, dass die bisher in der Arbeitsgruppe Vöhringer durchgeführten Messungen [10] eine zu geringe Zeitauflö-

(i) Wie in der Literatur üblich, wird die Spin-Multiplizität  $M$ , soweit sie für das Verständnis notwendig ist, vor das Symbol eines Zustands  $S$  als  $^M S$  vorangestellt. Daher steht  $^3\text{MLCT}$  für einen Spin-Triplett-Zustand von der Natur eines MLCT.

sung besitzen, um die Natur des Primärprozesses beim Ligandenaustausch von  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_3]^+$  nach  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_2(\text{NCMe})]^+$  zu identifizieren. Die Aufklärung des Mechanismus der Ligandenabspaltung ist jedoch sehr wünschenswert, um dem gesteckten Ziel, eine potentielle photochemische Reaktivität in Hinblick auf die Synthese neuartiger Ferrazyklen zu untersuchen, gerecht zu werden. Die mechanistische Untersuchung solcher Prozesse führt außerdem zu einem gesteigerten Verständnis der Dynamik angeregter Zustände, der strukturellen Nebenwirkungen der Ladungsübertragung auf einen Liganden, sowie der aus einem angeregten Zustand eventuell auftretenden Nebenreaktionen. Die ultraschnelle zeitaufgelöste Infrarotspektroskopie hat sich in den letzten Jahren als wertvolle Methode herausgestellt, um derartige Prozesse zu beobachten und zu verstehen [26].

Diese Arbeit hat es sich daher zum Ziel gesetzt, die Natur der besagten Primärprozesse an  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ , sowie die Beteiligung von transient auf ultrakurzer Zeitskala gebildeten Intermediaten, aufzuklären. Dazu wurden mit Hilfe des im Rahmen dieser Arbeit erweiterten und optimierten UV-MIR Experiments zeitaufgelöste Infrarotspektren mit Femtosekundenauflösung aufgenommen. Parallel begleiteten ausführliche quantenmechanische Berechnungen die Untersuchungen, um die Natur der elektronisch angeregten Zustände und möglicher Zwischenstufen zu beleuchten.

### 1.3 Aufbau dieser Arbeit

Im Anschluss an diese Einleitung beschreibt Kapitel 2 die verwendeten experimentellen und quantenmechanischen Methoden, und Kapitel 3 stellt die auf diese Weise gewonnenen experimentellen Ergebnisse dar. Aus den erhaltenen transienten Signalen werden in Kapitel 4 im Zuge einer speziellen globalen Anpassung kinetische Geschwindigkeitskonstanten extrahiert. Kapitel 5 legt die Ergebnisse der quantenmechanischen Rechnungen dar, auf deren Grundlage eine Interpretation und Diskussion der experimentellen Daten in Kapitel 6 durchgeführt wird. Kapitel 7 fasst die gewonnenen Erkenntnisse vor dem Hintergrund der formulierten Fragestellungen abschließend zusammen.

Im Anschluss an die Hauptkapitel dieser Arbeit finden sich ab Seite 97 die Verzeichnisse über verwendete Literatur, Abkürzungen, Symbole, Abbildungen, Tabellen und Programme. In Anhang A finden sich zusätzliche Informationen zur globalen Anpassung und der Quellcode der hierfür benutzten Routinen, während Anhang B zusätzliche Informationen zu den quantenchemischen Rechnungen bereit stellt.

# Kapitel 2

## Experimentelle Grundlagen, Aufbauten und Methoden

Das folgende Kapitel soll eine Übersicht über die verwendeten experimentellen und quantenchemischen Methoden geben. Zu Beginn erfolgt eine Beschreibung der verwendeten Spektrometer und Chemikalien, wobei auch insbesondere auf die Datenerfassung und -nachbearbeitung eingegangen wird, da diese im Rahmen dieser Arbeit erweitert und optimiert wurde. Am Ende des Kapitels folgt die Beschreibung der quantenmechanischen Modellchemie,<sup>(i)</sup> welche für die computerchemischen Rechnungen herangezogen wurde.

### 2.1 Statische Messungen

Die Erfassung statischer UV-Vis Spektren erfolgte mittels eines kommerziell erhältlichen Zweistrahl-Spektrometers (Shimadzu UV-160). Die Probensubstanz wurde in einer Küvette aus Quarzglas (Hellma Analytics, Typ 110-QS) mit einer Schichtdicke von 1 mm eingebracht, während im Referenzarm das reine Lösungsmittel in einer typengleichen Küvette positioniert wurde. Vor der Messung fand stets eine Basislinienkorrektur statt, wofür in beiden Strahlengängen die Küvetten mit reinem Lösungsmittel gefüllt waren.

Statische Infrarotspektren wurden im Rahmen dieser Arbeit mittels eines kommerziell erhältlichen Fourier-Transform-Infrarot (FTIR) Spektrometers (Thermo Fisher, Nicolet 5700 FTIR) erhalten. Die Messungen erfolgten, soweit nicht anders vermerkt, mit einer Frequenzauflösung von  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ . Die für diese Experimente verwendeten optischen Zellen sind ein Eigenbau unserer Arbeitsgruppe, und bestehen aus zwei optisch polierten  $\text{CaF}_2$ -Fenstern (MolTech, Radius 17 mm, Dicke 4 mm) mit zwischen gesetzter PTFE-Distanzscheibe von  $500 \mu\text{m}$  Dicke, wel-

---

(i) Als „Modellchemie“ bezeichnet man die Gesamtheit von verwendeter Methode, Basissatz, und weiteren wichtigen Parametern und Approximationen mit Einfluss auf das Ergebnis. Quantenchemische Ergebnisse sind streng genommen nur innerhalb der gleichen Modellchemie vergleichbar.

che von einem Edelstahlgehäuse eingefasst und zusammengepresst werden. Zur Unterdrückung von Hintergrundsignalen, insbesondere durch in der Raumluft enthaltene kleine Moleküle wie  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  wird das gesamte Spektrometer mit gereinigter und getrockneter Luft gespült. Für eine akzeptable Unterdrückung dieser Störgase müssen zwischen dem Einbau der Zelle (und dem damit verbundenen Öffnen der Probenkammer) und dem Beginn der Datenaufnahme mindestens 20 min vergehen.

In einer vollständigen Feinmessreihe wurden nacheinander die Signale der leeren Probenkammer, der leeren Zelle, der Zelle mit Lösungsmittel, und abschließend der Zelle mit Probenlösung vermessen. Aus dem Satz an erhaltenen Signalen lassen sich nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz die Infrarotspektren von Probe, Lösungsmittel und Fenstern errechnen. Weiterhin ist es auf diesem Wege möglich, die gesamte optische Dichte der Zellkonstruktion zu berücksichtigen. Letzteres ist insbesondere in Hinblick auf die zeitaufgelösten Messungen von Bedeutung, da hier sichergestellt werden muss, dass die Zelle einen ausreichend großen Teil des zur Detektion verwendeten Laserlichtes transmittiert.

Zur Durchführung von Fluoreszenzmessungen kam ein kommerziell erhältliches Lumineszenz-Spektrophotometer (Perkin Elmer LS-5) zum Einsatz, wobei die Probensubstanz in einer Küvette aus Quarzglas (Hellma Analytics, Typ 101-QS) mit einer Schichtdicke von 10 mm in das Gerät eingebracht wurde. Die Detektion der emittierten Photonen geschah unter einem Winkel von  $90^\circ$  zum Anregungslicht. Die Überprüfung der ordnungsgemäßen Arbeitsweise des Gerätes unter den gewählten Einstellungen erfolgte durch vorangehende Vermessung mindestens eines geeigneten Fluoreszenzstandards<sup>(ii)</sup> (aus dem Satz C520-7440, Perkin Elmer).

## 2.2 Zeitaufgelöste Messungen

Die zeitaufgelösten Messungen wurden mit Hilfe eines eigens hierfür aufgebauten UV-Pump-MIR-Probe-Spektrometers durchgeführt. Der Aufbau geschah in Zusammenarbeit mit Dr. Jörg Lindner und Robin Milan, und Teile davon sind in einer frühen Form bereits in der Literatur [27, 28] beschrieben.

Im Rahmen dieser Arbeit sind zahlreiche Änderungen zur Erweiterung und Optimierung dieses anfänglichen Aufbaus und des für die Datenerfassung zuständigen Messprogramms vorgenommen worden, darunter der Austausch des Polychromators, sowie Veränderungen am Durchflusssystem für die Probe.

---

(ii) Die in dieser Arbeit verwendeten Standards sind Ovalen ( $\lambda_{\text{exc}} = 440 \text{ nm}$ ), Tetraphenylbutadien ( $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$ ), und Compound 610 (2,5-Di(4-pyridyl)-1,3,4-oxadiazol,  $\lambda_{\text{exc}} = 266 \text{ nm}$ ); alle Standards sind in einer festen Matrix aus PMMA (Polymethylmethacrylat) gelöst.

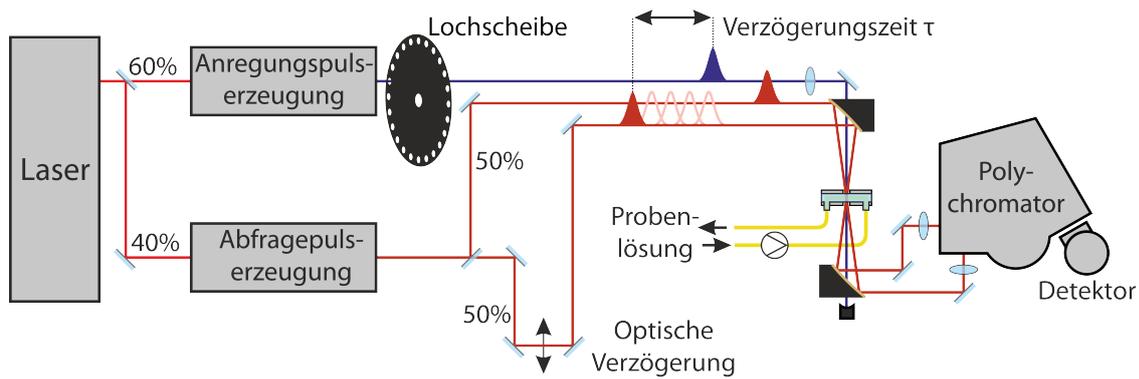


Abbildung 2.1: Schematisches Messprinzip des UV-MIR Experiments.

### 2.2.1 Messprinzip

Der Aufbau des UV-MIR-Experiments, welcher in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt ist, verwendet die für die zeitaufgelöste Aufnahme von transienten Absorptionsspektren gängige Pump-Probe-Geometrie mit frequenz aufgelöster Detektion. Die Lichtimpulse aus dem Laser werden an einem Strahlteiler in einen „Anregungspuls“ und einen „Abtastpuls“ aufgeteilt,<sup>(iii)</sup> deren Frequenzen anschließend durch nichtlineare Prozesse in die für die Messung benötigte Größe transformiert werden.

Der Abtastpuls wird in zwei gleich intensive Teile aufgespalten, wobei die eine Hälfte („Referenz“) so geführt wird, dass sie stets vor dem Anregungspuls die Probe erreicht, während die andere Hälfte („Signal“) diese in einstellbarer Weise entweder gleichzeitig oder nach dem Anregungspuls erreicht. Die beiden Abtastpulsanteile werden anschließend getrennt übereinander durch einen Polychromator geführt, dort in gleicher Weise dispergiert, und schließlich auf einem positionssensitiven Detektor separat und wellenlängenabhängig aufgezeichnet. Dadurch kann für jeden einzelnen Laserimpuls die optische Dichte der Probe zu

$$OD(\lambda) = \lg \frac{I_{\text{Referenz}}(\lambda)}{I_{\text{Signal}}(\lambda)} \quad (2.1)$$

bestimmt werden.

Ziel des Experimentes ist es, die optische Dichte der Probe nicht nur als Funktion der Wellenlänge, sondern außerdem der Verzögerungszeit  $\tau$ , das ist der zeitliche Abstand von Anregungs- und Abtastpuls, aufzunehmen. Dies wird optisch realisiert, indem der Signalanteil des Abtastpulses durch eine Verzögerungsstrecke von variabler Länge  $l$  geleitet wird. Ist das System so einjustiert, dass bei einer bestimmten Länge  $l_0$  der Anregungs- und Abtastpuls exakt gleichzeitig die

(iii) In der Literatur üblich sind die englischen Begriffe *pump pulse* und *probe pulse* für Anregungspuls und Abtastpuls, welche der Methode ihren Namen geben.

Probe erreichen, so kann die gewünschte Verzögerungszeit durch Anpassung der Strecke  $l$  eingestellt werden, da

$$\tau(l) = \frac{(l - l_0)}{c_0} \quad (2.2)$$

Die Lichtgeschwindigkeit überträgt elektronisch nicht handhabbare Verzögerungszeiten im Femtosekundenbereich in den mechanisch zugänglichen Bereich von Mikrometern ( $1 \text{ fs} \triangleq 0.3 \mu\text{m}$ ). Werden nacheinander verschiedene Verzögerungslängen, und damit -zeiten, eingestellt, so lässt sich die ultraschnelle Antwort der Probe auf das Anregungsereignis ausmessen.

Üblicherweise führt das Anregungsereignis nur zu einer sehr kleinen Veränderung des Absorptionsspektrums. Um diesen Anteil abzutrennen und separat zu betrachten wird sich der differentiellen optischen Dichte  $\Delta OD$  bedient, welche als Differenz der optischen Dichte des durch das Pumpereignis gestörten Systems und des ungestörten Systems definiert ist, also

$$\Delta OD(\lambda, \tau) = OD_{mP}(\lambda, \tau) - OD_{oP}(\lambda) \quad (2.3)$$

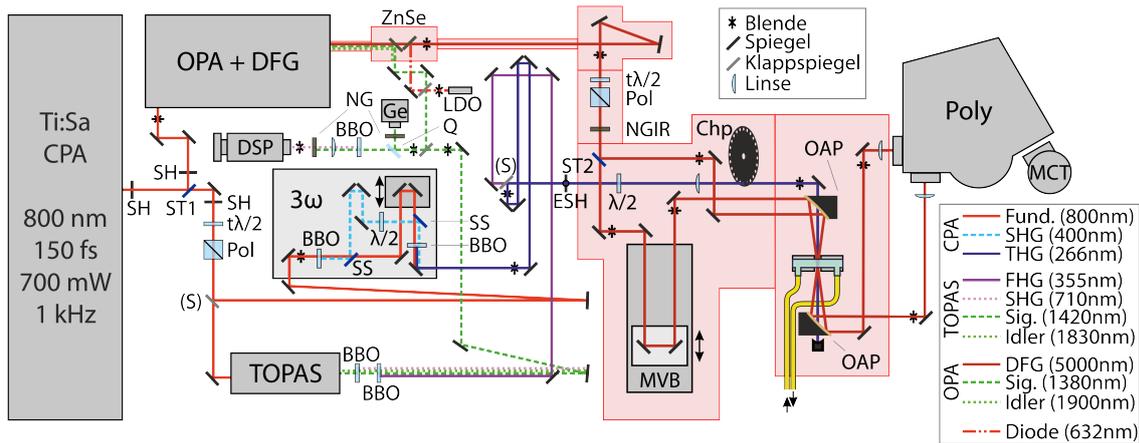
Dabei stehen  $mP$  und  $oP$  für die Anwesenheit („mit Pumpimpuls“) beziehungsweise Abwesenheit („ohne Pumpimpuls“) eines vorangegangenen Anregungsereignisses. Experimentell wird die Messung dieser Größe dadurch realisiert, dass jeder zweite der ultravioletten Anregungspulse an einer mit der Laserrepetitionsrate synchronisierten Lochscheibe (*engl.* chopper) abgeblockt wird. Auf diese Weise werden immer im Wechsel  $OD_{mP}$  und  $OD_{oP}$  gemessen, und schließlich gemäß Gleichung 2.3 paarweise miteinander verrechnet.

Die Größe  $\Delta OD(\lambda, \tau)$  ist so zu interpretieren, dass sie die reine anregungsinduzierte Antwort des Systems darstellt. Positive Antworten entsprechen einer Nettozunahme der Absorption bei dieser Wellenlänge und werden als „transiente Absorption“ bezeichnet. Negative Antworten hingegen deuten auf eine Reduktion der optischen Dichte als Folge des Anregungsereignisses hin und werden als „transientes Ausbleichen“ bezeichnet, wenngleich ein Teil des Signalbeitrags gerade zu frühen Verzögerungszeiten auch durch eine stimulierte Emission erzeugt werden kann.

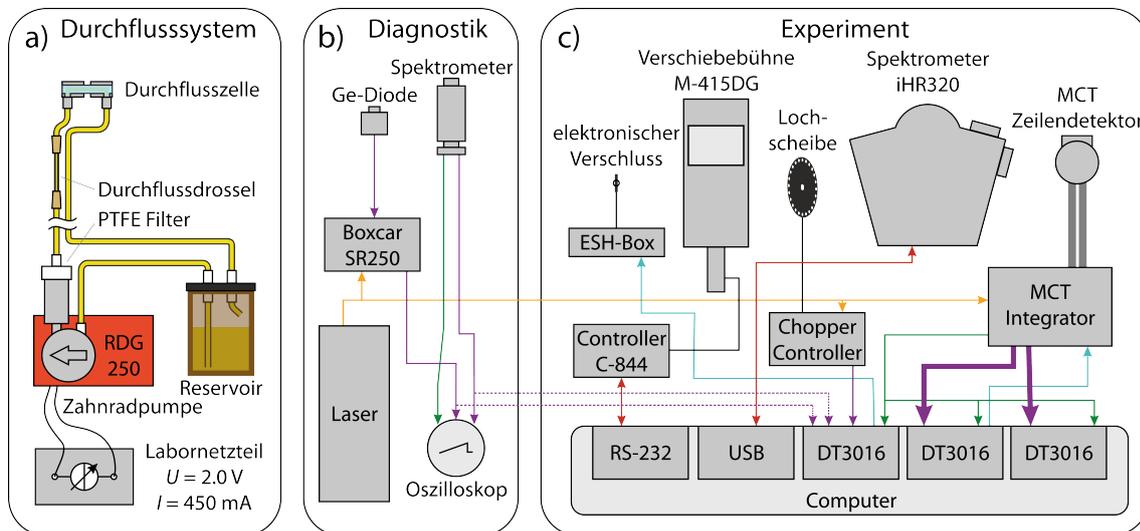
## 2.2.2 Strahlengang

Der vollständige Aufbau des in Abbildung 2.1 skizzierten Experiments ist in Abbildung 2.2 gezeigt, und die einzelnen Komponenten sollen im Folgenden detailliert beschrieben werden. Die verwendeten Abkürzungen beziehen sich dabei, soweit nicht anders angegeben, auf eben diesen Aufbauplan.

Als primäre Lichtquelle auf Basis von mit Titan dotiertem Saphir (Ti:Sa) dient ein in der Arbeitsgruppe selbst gebautes Lasersystem, welches zuletzt von S. Kratz



**Abbildung 2.2:** Aufbau des UV-MIR Experiments auf dem optischen Tisch. Abkürzungen (siehe auch Text in Kapitel 2.2.2):  $3\omega$  = Verdreifachungsmodul, BBO =  $\beta$ -Bariummetaborat Kristall, Chp = synchrone Lochplatte („Chopper“), CPA = regenerativer Verstärker, DFG = Differenzfrequenz-erzeugung, DSP = Diagnostik-Spektrometer, ESH = elektronischer Verschluss, FHG = Frequenzvervierfachte Welle, Ge = Germaniumdiode, LDO = Justage-Laserdiode, MCT = HgCdTe Zeilendetektor, MVB = Motorisierte Verschiebebühne, NG = Neutralglasfilter, NGIR = Neutralglasfilter speziell für mittleres Infrarot, OAP = Parabolspiegelsegment außerhalb der optischen Achse, OPA = optisch parametrischer Verstärker (Eigenbau), Pol = Polarisator, Poly = Polychromator, Q = Quarzplatte, (S) = herausnehmbarer Spiegel zur Wahl des Pumpsystems, SH = Verschluss, SHG = Frequenzverdoppelte Welle, SS = Strahlseparator, ST = Strahlteiler (Reflektivität ST<sub>1</sub> 40 %, ST<sub>2</sub> 50 %), THG = Frequenzverdreifachte Welle, (t) $\lambda/2$  = (frequenzeinstellbare) Verzögerungsplatte, TOPAS = optisch parametrischer Verstärker (Light Conversion), ZnSe = Zink-Selenid Spiegel.



**Abbildung 2.3:** a) Anschlussplan des Durchflusssystems, b) Verschaltungsplan der Diagnostik, c) Verschaltungsplan des Experiments. Kabelfarben: Datenkabel in violett, Steuerungskabel in cyan, bidirektionale Steuer- und Datenkabel in rot, Triggerkabel in grün, Laser-Synchronisation (1 kHz) in gelb.

modifiziert und ausführlich beschrieben wurde [30a]. Dieses liefert einen Zug von Lichtimpulsen mit Energien von  $700 \mu\text{J}$  und Längen von  $150 \text{ fs}$  bei einer Repetitionsrate von  $1 \text{ kHz}$ . Die Energie des Primärsystems wird an einem Strahlteiler ( $\text{ST}_1$ ) aufgeteilt, wobei  $40 \%$  ( $280 \mu\text{J}$ ) des Lichts für die Erzeugung der Abtastpulse verwendet werden. In einem von A. Gehrman gebauten optisch parametrischen Verstärker (OPA) mit direkt anschließender Differenzfrequenzerzeugung (DFG), welcher auf Entwürfen aus der Arbeitsgruppe von P. Hamm basiert [29], werden aus der Fundamentalen mit  $800 \text{ nm}$  Pulse im mittleren Infrarot (MIR) erzeugt, in diesem Fall bei  $5 \mu\text{m}$ . Die Gesamtleistung des OPA beträgt bei dieser Einstellung (Signalwelle bei  $1.38 \mu\text{m}$  und Idlerwelle bei  $1.90 \mu\text{m}$ )  $33 \text{ mW}$ , die DFG liefert daraus MIR-Pulse mit einer Energie von  $1.5 \mu\text{J}$ . Die verbleibenden Anteile an Signal- und Idlerwelle werden durch ein Spiegelpaar aus Zinkselenid ( $\text{ZnSe}$ ) vollständig abgetrennt, und die Signalwelle zur Überwachung von Spektrum und Puls-zu-Puls Stabilität verwendet (Diagnostik). Ebenfalls über die  $\text{ZnSe}$ -Spiegel eingekoppelt wird der Hilfsstrahl aus einer roten Laserdiode (LDO), welcher für die Justage des für das menschliche Auge sonst vollständig unsichtbaren MIR-Strahls unerlässlich ist.

Die auf diesem Wege generierten Abtastpulse passieren eine einstellbare Verzögerungsplatte ( $t\lambda/2$ , Alphalas) und einen Polarisator (Pol, Alphalas), welche zusammen die Möglichkeit der Polarisations-einstellung einerseits und der variablen Abschwächung andererseits bieten. Weitere Abschwächung zur Vermeidung von Überbelichtung auf dem Detektor kann mit Hilfe eines Satzes spezieller Neutralglasfilter für das mittlere Infrarot erfolgen (NGIR, Ni-bedampftes  $\text{ZnSe}$ , Thorlabs). Anschließend wird das Abtastlicht zu gleichen Teilen an einem Strahlteiler ( $\text{ST}_2$ ) in Signal- und Referenzarm aufgeteilt. Ersterer wird zunächst über eine motorisierte Verzögerungsbühne (MVB, Physics Instruments M-415DG) geleitet, bevor beide Strahlen die Probenkammer erreichen. Dort werden sie mit Hilfe eines außerhalb der optischen Achse getroffenen Parabolspiegel-paares aus beschichtetem Gold (OAP, Janos Technology, reflektierte Brennweite  $f = +100 \text{ mm}$  unter einem Winkel von  $90^\circ$ ) in die Durchflusszelle (*vide infra*) fokussiert und hinter dieser wieder kollimiert. Anschließend werden die beiden Strahlen mittels plan-konvexer Linsen ( $f = +100 \text{ mm}$ ) auf die Spalte des Spektrometers (Poly, HORIBA Jobin Yvon iHR320) fokussiert, welches sie exakt übereinanderliegend durchlaufen, und dabei an einem Blazegitter ( $150 \text{ lin mm}^{-1}$ , Blazewinkel  $22^\circ 1'$  für  $5 \mu\text{m}$ ) dispergiert werden. Schließlich werden sie auf die beiden Zeilen eines  $2 \times 32$  Pixel HgCdTe-Detektors (MCT, Infrared Associates MCT-6400) abgebildet.

Die restlichen  $60 \%$  ( $420 \mu\text{J}$ ) der primären Laserstrahlung werden für die Erzeugung der Anregungspulse verwendet, wobei durch einen variablen Abschwächer aus Verzögerungsplatte ( $t\lambda/2$ , Alphalas) und Polarisator (Pol, Alphalas) die

Möglichkeit besteht, die Anregungsenergie einzustellen<sup>(iv)</sup>. Für die Erzeugung stehen zwei unterschiedliche Konfigurationen zur Verfügung, welche durch Herausnehmen beziehungsweise Einsetzen der Spiegel (S) gewählt werden. Die erste Möglichkeit besteht darin, die Frequenz der Fundamentalen zu vervielfachen. Dieses geschieht im Verdopplungs- und Verdreifachungsmodul ( $3\omega$ ), welches bereits in anderen Arbeiten beschrieben [30], und von A. Gehrman optimiert und um eine (im Schema nicht gezeigte) Option zur Frequenzvervierfachung erweitert wurde [29d]. Mit diesem Modul können in bis zu drei doppelbrechenden  $\beta$ -Bariummetaborat Kristallen (BBO,  $\beta$ -Ba<sub>3</sub>(B<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub> [31]) Pulse der Wellenlängen 400 nm, 266 nm und 200 nm erzeugt werden. Das Modul wurde in dieser Arbeit für die Messungen mit 266 nm Anregungswellenlänge verwendet, und lieferte hier bis zu 26  $\mu$ J an Pulsenergie. Die zweite Möglichkeit besteht darin, mit dem Licht der Primärquelle ein kommerzielles OPA-System (TOPAS, Light Conversion) zu betreiben, dessen zugänglicher Wellenlängenbereich (Signal- und Idlerwelle) zwischen 1.2  $\mu$ m und 2.4  $\mu$ m liegt. Mit der hier erzeugten Signal- und Idlerwelle ist über verschiedene nichtlineare Prozesse ein sehr weiter Bereich an Anregungswellenlängen vom ultravioletten bis in den infraroten Spektralbereich zugänglich. In dieser Arbeit wurde die Signalwelle (1.42  $\mu$ m) zunächst in einem BBO-Kristall ( $\theta = 29.2^\circ$ <sup>(v)</sup>;  $d = 1$  mm) auf 710 nm frequenzverdoppelt und dieser Anteil direkt anschließend in einem weiteren BBO-Kristall ( $\theta = 31.0^\circ$ ;  $d = 2$  mm) erneut frequenzverdoppelt, so dass insgesamt frequenzvervierfachte Pulse mit einer Wellenlänge von 355 nm und mit einer Energie von bis zu 7  $\mu$ J entstanden.

Die in einem der beiden beschriebenen Prozesse erzeugten Anregungsphotonen werden in die Probenkammer geleitet, wobei die überwundene Wegstrecke an die Länge des Abtaststrahlengangs angepasst ist, so dass die Lichtimpulse die Probe nahezu gleichzeitig erreichen. In den Strahlengang eingebaut ist dabei eine selbst entwickelte elektromagnetische Verschlussklappe (ESH, von *engl.* shutter), mit dem die Probenanregung entweder programmatisch über ein TTL-Signal oder manuell über einen Tischkippschalter unterbrochen werden kann. Der Verschluss sorgt dafür, dass die lichtempfindliche Probe nicht zu Zeiten photolysiert wird, in denen keine aktive Messung stattfindet (Justage, Fahrtzeit der Verschiebebühne, Datenübertragung, *et cetera*), und senkt damit insgesamt den Verbrauch an Substanz beziehungsweise ermöglicht längere Messungen mit demselben Ansatz.

(iv) Der variable Abschwächer befindet sich ganz zu Anfang im Anregungsstrahlengang, um durch Oberflächenreflexionen eventuell auftretende Vor- oder Nachpulse zu unterdrücken, da diese durch die nachfolgenden nichtlinearen  $I^2$ -Prozesse effektiv unterdrückt werden. Die häufig verwendeten Methoden, einen der beteiligten Umwandlungsprozesse aus seiner optimalen Justage zu verstellen oder eine Irisblende direkt vor der Probenzelle anteilig zu schließen, sind hingegen nicht empfehlenswert, da hierdurch das zeitliche und räumliche Profil des Pulses in Mitleidenschaft gezogen werden kann.

(v) Optimal wäre an dieser Stelle ein Winkel von  $20.0^\circ$ , allerdings stand ein solcher Kristall zum Zeitpunkt des Aufbaus nicht zur Verfügung.

Weiterhin wird kurz vor der Zelle die Polarisationssebene des Anregungslichtes relativ zum Abtastlicht mittels einer Verzögerungsplatte in den sogenannten magischen Winkel<sup>(vi)</sup> (engl. magic angle,  $54.7^\circ$ ) gedreht, um den Signalbeitrag der optischen Rotationsdiffusion zu unterdrücken. Schließlich wird jeder zweite Anregungsimpuls an einer mit der Laser-Repetitionsrate synchronisierten Lochscheibe abgeblockt (*vide supra*), während die verbleibenden Impulse mit einer plankonvexen Linse ( $f = +400$  mm) durch eine Bohrung im Parabolspiegel in die Probenzelle fokussiert werden. Dabei beträgt der Winkel zwischen Anregungs- und Abtaststrahl etwa  $5^\circ$ . Der Fokuspunkt des Anregungsstrahls befindet sich hinter der Zelle, um Artefakte im Zellfenster so weit wie möglich zu unterdrücken. Sein Durchmesser am Ort der Probe beträgt etwa  $400 \mu\text{m}$ . Der Durchmesser des Abtaststrahls an dieser Stelle ist etwas kleiner, wodurch sichergestellt wird, dass die abgefragten Moleküle homogen ausgeleuchtet wurden.

Zur Überwachung der beiden OPA stehen eine Germanium-Photodiode (Ge, GPD Optoelectronics GM8) zur Messung der Stabilität, sowie ein einfaches Spektrometer (DSP, Bausch & Lomb) mit einer 512 Pixel Silizium-Diodenzeile (Hamamatsu S3901-512Q) zur Messung des Spektrums zur Verfügung. Letztere erfolgt nach Frequenzverdopplung der Signalphotonen vor dem Spektrometer, um deren Frequenz in den für die Diodenzeile detektierbaren sichtbaren Bereich zu bringen. Über einen Klappspiegel vor der Germaniumdiode können wahlweise die Signal-Photonen des Selbstbau-OPA (von den ZnSe-Strahlteilern) oder des TOPAS (durch den ersten Umlenkspiegel transmittiert) eingekoppelt werden. Die Signale beider Diagnostikmethoden können bei der Justage gleichzeitig auf einem Oszilloskop betrachtet werden, wobei das Signal der Germaniumdiode zuvor zur Rauschunterdrückung durch einen gesteuerten „Boxcar“-Integrator (Stanford Research Systems Gated Integrator SR250) geschaltet wird, wie in Abbildung 2.3b gezeigt. Die Überwachung des MIR-Spektrums geschieht durch das auch für die zeitabhängigen Messungen verwendete Hauptspektrometer und den HgCdTe-Zeilendetektor.

### 2.2.3 Zelle und Durchflusssystem

Da die Ferracyclobutadien-Probe durch die Bestrahlung mit UV-Photonen teilweise zersetzt wird, ist es für eine erfolgreiche Messung zwingend erforderlich, das beleuchtete Probenvolumen zwischen zwei Laserimpulsen vollständig auszutauschen. Dieser konstante Substanztausch geschieht in einer durch die fein-

---

(vi) Der magische Winkel ( $\arctan \sqrt{2} \approx 54.7^\circ$ ) ist eine Nullstelle des Legendre-Polynoms zweiter Ordnung  $P_2(\cos \theta)$ , das heißt jede Wechselwirkung, die auf diesem basiert, verschwindet im magischen Winkel. Für die Pump-Probe-Spektroskopie betrifft dies insbesondere die optische Rotationsdiffusion, also der Zerfall der durch den polarisierten Anregungspuls präparierten anisotropen räumlichen Verteilung der Moleküle in eine isotrope Verteilung.

mechanische Werkstatt des Instituts für physikalische und theoretische Chemie der Universität Bonn angefertigten Durchflusszelle. Diese ist schematisch in der Arbeit von R. Milan [27, (Abb. 3.5, S. 17)] gezeigt, und besteht in ihrem Herzstück aus zwei optisch polierten  $\text{CaF}_2$ -Fenstern (Korth Kirstalle,  $d = 4 \text{ mm}$ ) mit dazwischen gesetzter PTFE-Distanzscheibe ( $d = 500 \mu\text{m}$ ). Auf der Vorderseite sind Grundplatte, PTFE-Dichtung und Fenster durchbohrt und mit Anschlussgewinden versehen. Im Gegensatz zur Darstellung in [27] wurden an den Bohrstellen zusätzliche  $150 \mu\text{m}$  dicke Dichtringe aus PTFE zwischen Fenster und Hauptdichtung eingesetzt, um die Gesamtdichtigkeit des Systems zu erhöhen.

Die Probenlösung wird ausgehend von einem Vorratsgefäß aus Braunglas durch eine Zahnradpumpe mit vorgesetzter PTFE-Filterkartusche (Radiant Dyes, RDG-250) zirkuliert, welche durch ein handelsübliches Labornetzteil (Voltcraft) betrieben wird.<sup>(vii)</sup> Als Schlauchmaterial kommt ebenfalls PTFE (Innendurchmesser  $4 \text{ mm}$ , Wandstärke  $1 \text{ mm}$ ) zum Einsatz. Direkt vor der Zelle ist ein kurzes Stück PTFE-Schlauch (Innendurchmesser  $1.5 \text{ mm}$ , Wandstärke  $0.75 \text{ mm}$ ) eingefügt, welches als Drossel dient. Dies senkt den dynamischen Druck in der Zelle und verhindert sonst auftretende Leckage. Schlauchverbindungen bestehen zumeist aus PVDF (Serto), am Übergang zur Drossel aus Messing (Swagelok) und direkt an der Zelle aus Edelstahl (Swagelok), und werden zusätzlich mit PTFE-Band abgedichtet. Eine Skizze des Durchflusssystems findet sich in Abbildung 2.3a.

Damit jeder Laserimpuls ein frisches Probenvolumen vorfindet, muss eine bestimmte Mindestflussrate erreicht werden, um den gesamten vom Anregungspuls beleuchteten Bereich innerhalb von  $1 \text{ ms}$  auszutauschen. Diese kann anhand einfacher geometrischer Überlegungen abgeschätzt werden, wodurch sich ein Wert von  $120 \text{ mL min}^{-1}$  ergibt.<sup>(viii)</sup> Durchflussmessungen an der hier beschriebenen Konfiguration, mit Acetonitril als Lösungsmittel und betrieben mit einer optimierten Netzteileneinstellung von  $U = 2.0 \text{ V}$  und  $I = 450 \text{ mA}$  für die Pumpe, ergeben einen ausreichenden Wert von  $200 \text{ mL min}^{-1}$  für die Durchflussrate. Um kontinuierlich arbeiten zu können, benötigt das gesamte Durchflusssystem ein Volumen von mindestens  $120 \text{ mL}$  an Probenlösung.

Versuche, zeitaufgelöste Messungen an  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$  in Dichlormethan durchzuführen, sind daran gescheitert, dass der Dampfdruck von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  so groß ist, dass es bei der Expansion der Probenflüssigkeit hinter den feinen Bohrungen des  $\text{CaF}_2$ -Fensters und dem damit verbundenen Druckabfall zu Ka-

(vii) Zur Verringerung von Schwingungsübertragung auf den optischen Tisch befinden sich diese Bauteile auf einem separaten Labor-Rollwagen.

(viii) Die Flüssigkeitssäule in der Lösung muss zwischen zwei Laserpulsen um den Durchmesser des Anregungsstrahls weiterwandern, also eine Geschwindigkeit von  $400 \mu\text{m} \cdot 1 \text{ kHz} = 40 \text{ cm s}^{-1}$  aufweisen. Die Breite der Flüssigkeitssäule ist  $1 \text{ cm}$ , bei einer Schichtdicke von  $500 \mu\text{m}$  ergibt sich damit eine Mindestflussrate von  $40 \text{ cm s}^{-1} \cdot 1 \text{ cm} \cdot 0.05 \text{ cm} = 2 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} = 120 \text{ mL min}^{-1}$ .

vation kommt. Dadurch entstehen direkt in der optischen Durchflusszelle Gasblasen, die eine zufriedenstellende Messung unmöglich machen.

## 2.2.4 Steuerung und Datenerfassung

Das gesamte Experiment wird von einem zentralen Messrechner aus einem einzelnen Messprogramm heraus gesteuert, der Verschaltungsplan ist in Abbildung 2.3c zu sehen. Das Messprogramm ist durch J. Lindner in Agilent VEE 6 geschrieben, und im Rahmen dieser Arbeit erweitert und an den iHR320 Polychromator angepasst worden. Es bietet verschiedene Justage- und Diagnosemodi neben der zentralen Datenerfassungsfunktion.

Die motorisierte Verschiebebühne wird durch einen eigenen Controller (Physik Instrumente C-844) gesteuert, welcher bidirektional vom Messprogramm über die serielle RS-232 Schnittstelle angesteuert wird. Das Spektrometer wird, ebenfalls bidirektional, über die USB-Schnittstelle angesteuert, wobei die Kommunikation mit dem Messprogramm über eine ActiveX-Komponente aus dem vom Hersteller erhältlichen Software Development Kit (SnyderJY SDK) geschieht.

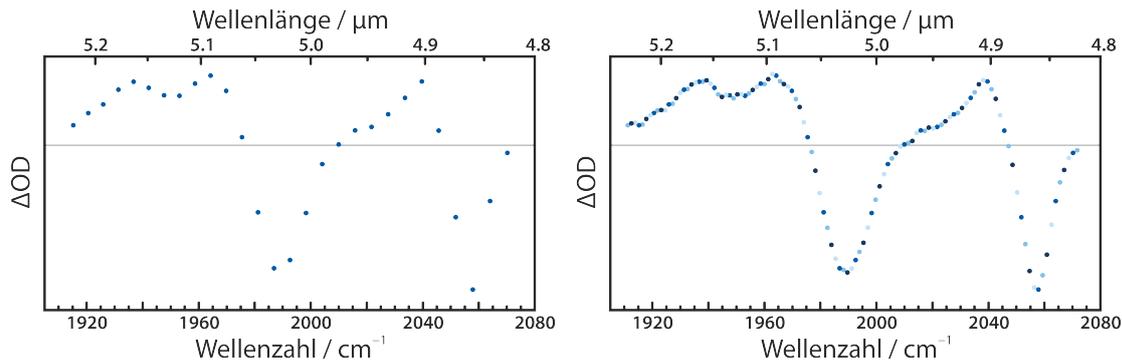
Zur Datenaufnahme ist der Messrechner mit insgesamt drei internen Einsteckkarten zur Messdatenerfassung (Data Translation DT3016) ausgestattet. Zwei dieser Karten werden exklusiv dafür verwendet, um die Daten des HgCdTe-Detektors auszulesen, welche im Anschluss an einen vom Computer digital gesendeten Startimpuls von der im Hause gebauten Integrationselektronik übertragen werden. Über die dritte Einsteckkarte werden weitere 16 Kanäle aufgezeichnet, unter anderem das Signal einer Lichtschranke an der Lochscheibe, so dass dem Messprogramm der Schaltungszustand des Anregungsstrahlengangs bekannt ist. Außerdem können über diese Karte die Diagnostiksignale aufgezeichnet und der elektronische Verschluss angesteuert werden.

Im Datenaufnahmemodus fährt das Messprogramm nacheinander die in der gewählten Zeitachse vorgegebenen Verzögerungszeiten an. Während der Bewegung der Verschiebebühne bleibt der elektronische Verschluss geschlossen, um die photolytische Zersetzung der Probe in dieser Zeit aufzuhalten. Bei jeder Verzögerungszeit werden die Signale des Detektors ausgelesen, wobei zunächst das vorher bestimmte Dunkelstromsignal des Detektors abgezogen wird. Diese Signale werden anschließend in  $\Delta OD$  umgewandelt, wobei über eine vorher vorgegebene Anzahl an Laserimpulsen gemittelt wird.<sup>(ix)</sup>

Um eventuell auftretende sehr schmalbandige Signale, sowie durch Laserenergiewankungen auf der Zeitskala der gesamten Datenerfassung auftretenden

---

(ix) Wenn das Abtastsignal mit  $S(\lambda)$ , das Referenzsignal mit  $R(\lambda)$ , und das TTL-Signal der Lichtschranke an der Lochscheibe mit  $C$  bezeichnet wird (wobei  $C = 5$  V bedeutet, dass der Chopper durchlässig ist), so geschieht die Mittelung bei  $n$  aufgenommenen Datenpunkten gemäß  $\Delta OD = -\frac{2}{n} \sum_n \left( \lg \left( \frac{S(\lambda)}{R(\lambda)} \right) \cdot \text{sgn}(C - 2.5 \text{ V}) \right)$ .



**Abbildung 2.4:** Auswirkung des Stitchings. Links: Ergebnisse der 32 Pixel ohne Stitching; einige Strukturen sind schwer zu erkennen. Rechts: Mit vierfachem Stitching ( $k = 4$ ; eine Datenpunktfarbe pro Monochromatoreinstellung) und 128 Datenpunkten ist der Verlauf des Spektrums deutlich besser zu beurteilen.

de Datenausreißer, besser erkennen zu können, wird die Anzahl der aufgenommenen Pixel virtuell erhöht. Dieser Prozess wird als „Stitching“ (engl. für heften, nähen) bezeichnet. Dazu wird die Zentralfrequenz des Monochromators in  $k$  Bruchteilen der spektralen Pixelbreite auf dem Detektor (welche bei dem in dieser Messreihe verwendeten Gitter 14 nm beträgt) verschoben. Dadurch werden statt der 32 Pixel des Detektors  $32 \cdot k$  Datenpunkte pro Verzögerungszeit erhalten, wie in Abbildung 2.4 dargestellt ist. Es sei an dieser Stelle noch einmal ausdrücklich darauf hingewiesen, dass dadurch die tatsächliche Auflösung der Erfassung nicht erhöht wird. Das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert sich in gleicher Weise, wie es eine Erhöhung der aufgenommenen Datenpunkte um den Faktor  $k$  bewirken würde, auch der damit verbundene zusätzliche Zeitaufwand ist vergleichbar. Der wirkliche Vorteil ist jedoch die exaktere Lokalisation von Signalen mit einer Halbwertsbreite in der Größenordnung der spektralen Pixelbreite und darunter.

Ein weiteres großes Problem der Messungen an Metallkomplexen, welche photolytisch zersetzt werden, ist eine mit zunehmender Messzeit verschlechterte Empfindlichkeit. Dies ist vor allem der Tatsache geschuldet, dass diese Substanzen unter dauerhaftem Lichteinfluss ultimativ zu Metall-Nanopartikeln zersetzt werden. Diese lagern sich, ähnlich wie in einer Dipolfalle [32], auf dem von den Lichtstrahlen beleuchteten Teil des Eintrittsfensters ab und verringern dessen Transmission. Dadurch scheint die absolute Größe der beobachteten Signale mit voranschreitender Messzeit auch bei gleicher Verzögerungszeit abzunehmen. Dieser Effekt legt eine obere Schranke für die Gesamtdauer einer einzelnen Messung fest. Durch das Schließen der elektronischen Verschlussklappe ESH außerhalb aktiver Messungen kann die unnötige Belichtung minimiert und so die mögliche Messzeit maximiert werden. Trotzdem ist es notwendig, nach jeder einzelnen Messung die Position der Zelle in der Ebene senkrecht zum Strahl zu verschieben, um für die folgende Wiederholung eine neue Stelle auf dem Fenster zu verwenden.

Bei den im folgenden Kapitel gezeigten Messungen wurde daher darauf geachtet, dass die einzelnen Messungen nicht zu lange dauern. Diese Zeit wurde dadurch festgelegt, dass die Bühne auf eine einzelne Verzögerungszeit in der Nähe von 10 ps eingestellt, und die Zeit bis zu einer sichtbaren Abnahme der Gesamtintensität des transienten Spektrums unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht gemessen wurde. Sie beträgt für den in dieser Arbeit vermessenen Eisenkomplex etwa 20 min, so dass eine Einzelmessung nicht mit mehr als 15 min Bestrahlungszeit pro Fensterposition durchgeführt wurde.

Die aufgezeichneten Daten besitzen üblicherweise bei den verwendeten Einstellungen (vergleiche auch Tabelle 3.1 in Kapitel 3.2) ein sehr gutes Signal-Rausch-Verhältnis. Daher beschränkt sich die Nacharbeitung der Daten auf ein Minimum. Zum einen ist hier die Korrektur der Wellenlängenchse zu nennen, welche notwendig wird, wenn die Position des HgCdTe-Detektors nicht optimal zur Justage des Spektrometers passt. Befindet sich der Detektor nicht exakt in der Fokusebene des Polychromators, so entspricht die lineare Dispersion  $d\lambda/dx$  nicht dem im Datenerfassungsprogramm gespeicherten Wert und die Wellenlängenchse scheint um einen Faktor  $\sigma$  gestaucht oder gestreckt. Ist das dispergierte Abbild des Pulses weiterhin lateral auf dem Detektor verschoben, so besitzt die Wellenlängenchse einen konstanten Versatz  $\Delta\lambda$ . Diese Effekte sind jedoch in keiner Weise mit der Datenerfassung selbst verkoppelt, so dass eine Korrektur der Wellenlängenchse nachträglich gemäß Gleichung 2.4 möglich ist.

$$\lambda_{corr} = \sigma \cdot \lambda_{orig} + \Delta\lambda \quad (2.4)$$

Die für diese Korrektur benötigten Parameter  $\sigma$  und  $\Delta\lambda$  können entweder durch eine Referenzmessung an einer Eichsubstanz wie  $W(CO)_6$  [33], oder, falls die Probe ausgezeichnete Resonanzen bekannter Position im vermessenen Wellenlängenbereich besitzt, direkt mit Hilfe des Probenspektrums bestimmt werden. Bei ordnungsgemäßer Justage des Spektrometers sollte  $\sigma$  sehr nah bei eins liegen, während die Abweichung der Mittenfrequenz  $\Delta\lambda$  bis zu 20 nm betragen kann.

Außerdem findet im Anschluss an die Datenerfassung eine Basislinienkorrektur nullter Ordnung statt, das heißt es wird ein konstanter Betrag  $\Delta OD_0$  abgezogen. Dieser Wert wird im einfachsten Fall dadurch bestimmt, dass Randpixel, an denen sicher kein Signal der Probe zu erwarten ist, für jede Verzögerungszeit einzeln zusammen gemittelt werden.

## 2.3 Probe und Probenvorbereitung

Der in dieser Arbeit untersuchte Eisenkomplex,  $[Fe(\kappa^2-C_3(NEt_2)_3)(CO)_3]BF_4$ , dessen Struktur bereits in Kapitel 1.1 in Abbildung 1.2a gezeigt wurde, ist dankenswerterweise von unseren Kooperationspartnern aus der Arbeitsgruppe von

A. C. Filippou zur Verfügung gestellt, und dort anhand bekannter Vorschriften [9] aus dem entsprechenden Ferracyclobutenon [9a, 34] synthetisiert worden. Der Komplex liegt als gelbes Pulver vor, und ist in dieser kristallinen Form luft- und vor allem wasserempfindlich. Die Substanz wurde daher stets wie in Abbildung 1.2c gezeigt unter gereinigtem Argon gelagert, und ihre Handhabung erfolgte mittels der laborüblichen Schlenk-Techniken, ebenfalls unter Argon.

Für die Messungen wurde der Komplex in Acetonitril gelöst (VWR ProLabo, HiPerSolv CHROMANORM super gradient grade für die HPLC, 99.9 %, <30 ppm Wasser). Nach dem Anbrechen der Lösungsmittelgebinde wurde diesen Molekularsieb (Porengröße 3 Å, AppliChem GmbH) hinzugefügt, um den Wassergehalt niedrig zu halten. In wasserfreier Lösung ist der Komplex deutlich stabiler und kann über einige Stunden, je nach Dichtigkeit des Gefäßes oder Systems sogar einige Tage, aufbewahrt werden. Daher müssen für Messungen an frisch angesetzten Lösungen keine besonderen Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden.

Eine Zersetzung der Probensubstanz kann bereits auf einfachem optischen Wege daran erkannt werden, dass die Lösung ihre rein-gelbe Farbe verliert und deutlich orange wird.

## 2.4 Quantenchemische Methoden

Quantenmechanische Rechnungen wurden mit Hilfe der ORCA Programmsuite [35] durchgeführt. Aus Gründen der Größe der Moleküle wurde dabei auf die Dichtefunktionaltheorie (DFT) zurückgegriffen [36, 37]. Als Funktional wurde Grimmes B97-D3 Funktional gewählt, bestehend aus dem B97D GGA-Funktional [38] mit Becke-Johnson-Dämpfungsschema [39]. Analytische Gradienten im angeregten Zustand sind für dieses Funktional in Version 3.0.3 von ORCA noch nicht implementiert. Daher musste für Rechnungen, die von diesen abhängen (Optimierung angeregter Zustände, Frequenzrechnungen im angeregten Zustand), auf das BP-86 Funktional [40] zurückgegriffen werden. Einige Vergleichsrechnungen wurden mit dem deutlich rechenintensiveren Hybridfunktional B3LYP [41] durchgeführt, allerdings ergab sich für die betrachteten Systeme kein signifikanter Mehrwert in der Genauigkeit, der die erheblich gesteigerten Zeitkosten rechtfertigen würde, wie in Abschnitt 5.1 gezeigt wird. Als Basissatz kamen Ahlrichs Triple- $\zeta$  Basissätze def2-TZVPP und def2-TZVP [42] zum Einsatz.

Lösungsmittelleffekte wurden im Sinne des „Conductorlike Solvation Model“ (COSMO) [43] berücksichtigt. Dies ist nicht vollständig unproblematisch, da es bei der Berechnung von FeCBD-Komplexen immer wieder zu Schwierigkeiten bei der Diagonalisierung der COSMO- $A$ -Matrix kommt. Diese entstehen durch sehr kleine Eigenwerte dieser Matrix, welche durch numerisches Rauschen negativ werden können, woraufhin es zum Zusammenbruch der SCF-Prozedur kommen

kann. Als Lösung wurde die Zahl der Punkte der numerischen Integrationsgitter erheblich erhöht, um dieses Rauschen zu vermindern.<sup>(x)</sup>

Für Geometrierechnungen und geometrie-relaxierte Potentialflächenmodellierungen wurden die Konvergenzkriterien strikter formuliert; verlangt werden eine Energiedifferenz  $< 1 \cdot 10^{-6} E_h$ , ein quadratisches Mittel der Koordinatenveränderungen  $< 6 \cdot 10^{-4} a_0$  und ein quadratisches Mittel des geometrischen Gradienten  $< 3 \cdot 10^{-5} a_0$ . Bei der Optimierung von Einzelstrukturen wurde zudem durch Frequenzrechnungen (*vide infra*) sichergestellt, dass es sich bei den gefundenen Geometrien um lokale Minima der geometrischen Potentialhyperfläche handelt.

Die Berechnung von Eigenschaften und Geometrien angeregter Zustände geschah mittels der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT) [44] unter Zuhilfenahme der Tamm-Dancoff-Approximation (TDA) [45], wobei jeweils die untersten 40 Singulett- und Triplettzustände berechnet wurden. Der TD-DFT Formalismus entspricht formell einer Konfigurationswechselwirkung der Einfachanregungen (CIS) [46]. Die vorhergesagten UV-Spektren wurden durch Überlagerung einzelner Gaußprofile erzeugt, wobei die Mittenposition den berechneten Übergängen und die Fläche den berechneten Übergangsdipolmomenten entspricht; die Halbwertsbreite wurde mit  $4000 \text{ cm}^{-1}$  angenommen.<sup>(xi)</sup> Eine häufig im Zusammenhang mit TD-DFT verwendete „UV-Korrektur“ [47], also das Verschieben des Spektrums auf der Frequenzachse, wurde als unwissenschaftlich erachtet und nicht durchgeführt. Sie ist darüber hinaus für die verwendeten Funktionale bei den betrachteten metallorganischen Spezies nicht notwendig.

Die Berechnung von Infrarotspektren wurde durch numerische Frequenzrechnungen durchgeführt. Dazu wurde jede der Koordinaten der Gleichgewichtsgeometrie um  $\pm 0.005 a_0$  ausgelenkt und daraus die Hesse-Matrix in paraboloider Näherung berechnet. Die erhaltenen Frequenzen wurden um den Faktor 1.025 nach oben skaliert. Dieser Faktor wurde so gewählt, dass die berechneten Bandenpositionen für die CO-Streckschwingungen des Ausgangskomplexes  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$  zu den experimentell bestimmten Positionen passen. Die vorhergesagten IR-Spektren wurden durch Überlagerung einzelner Lorentzprofile (Gleichung 4.2) erzeugt, wobei die Mittenposition den skalierten Übergängen und die Fläche den berechneten Oszillatorstärken entspricht; die Halbwertsbreite wurde mit  $20 \text{ cm}^{-1}$  angenommen.<sup>(xii)</sup>

---

(x) Für die verschiedenen Rechnungen wurde dazu in der Kontrolldatei die Zeile `!GridN GridXM NoFinalGrid NoFinalGridX` verwendet, wobei **N** üblicherweise 4 gesetzt wurde, in besonders problematischen Fällen aber auf bis zu 7 erhöht werden musste. Dies hat erheblichen Einfluss auf die benötigte Rechenzeit.

(xi) Die UV-Spektrensimulation wurde mittels des Hilfsprogrammes `orca_mapspc` durchgeführt.

(xii) Die IR-Spektrensimulation wurde mittels eines Mathcad-Skriptes durchgeführt [48], da das Hilfsprogramm `orca_mapspc` entgegen der Angaben im Handbuch keine Lorentzprofile unterstützt.

Zur Beschleunigung der Rechnungen wurde die „Resolution of Identity“ (RI-J) Näherung [49] für den Coulomb-Term verwendet, zusammen mit den speziell hierfür optimierten Auxiliar-Basissätzen def2-TZVPP/J und def2-TZVP/J [42c]. Für die Rechnungen mit Hybridfunktionalen wurde für die Berechnung des exakten Austauschterms die „Chain-of-Spheres“ (COS-X) Approximation [50] verwendet. Die RIJ-COSX Näherung steht auch für TD-DFT-Rechnungen zur Verfügung [51]. Abweichungen vom hier beschriebenen Protokoll werden gesondert im Text aufgeführt.



# Kapitel 3

## Experimentelle Befunde

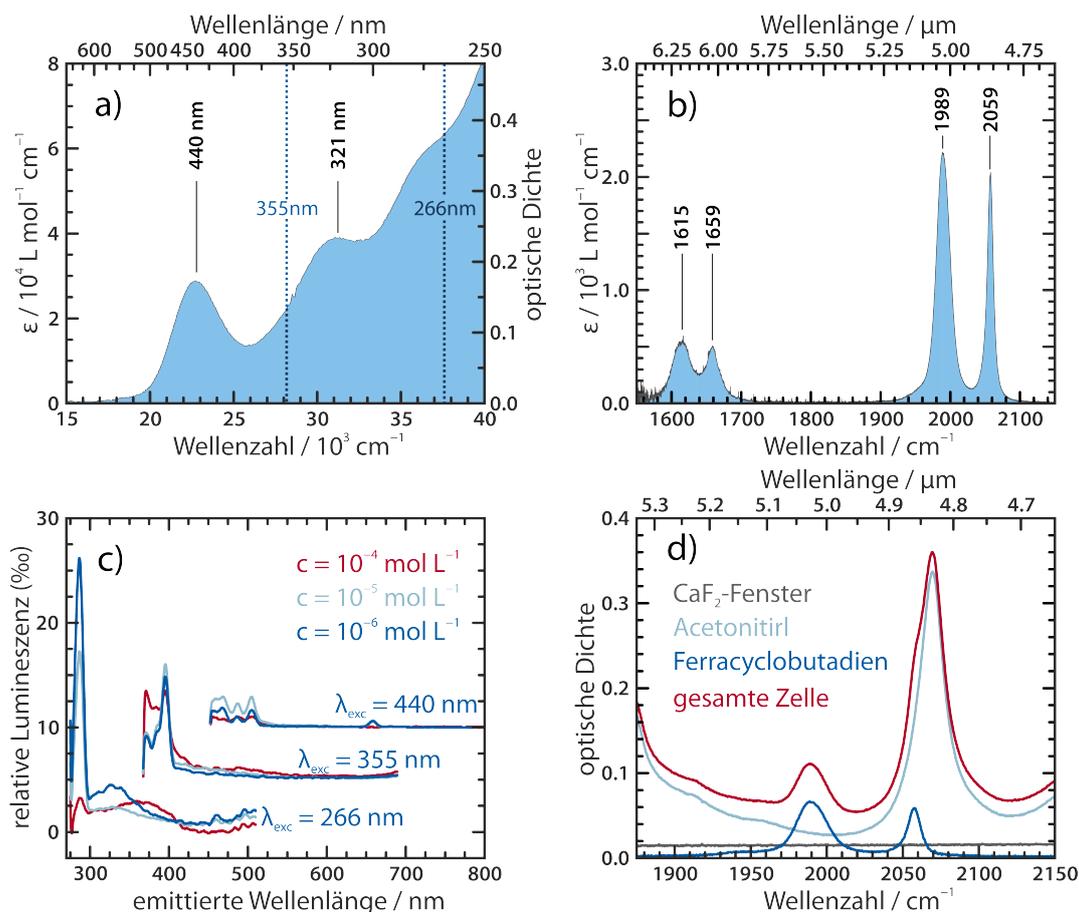
Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen an  $[\text{Fe}(\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3)(\text{CO})_3]\text{BF}_4$  dargestellt und besprochen.

### 3.1 Stationäre Messungen

Zunächst soll auf die stationären Messungen eingegangen werden, deren Ergebnis in Abbildung 3.1 gezeigt ist.

Das elektronische Absorptionsspektrum in Abbildung 3.1a zeigt, dass der Metallkomplex Licht aller Wellenlängen unterhalb von etwa 500 nm absorbiert, wodurch seine gelbe Farbe zu erklären ist. Bei etwa 440 nm befindet sich die weitgehend vom Rest des Absorptionsspektrums getrennte Bande des niederenergetischsten elektronischen Übergangs. Das nächste Bandenmaximum findet sich experimentell bei 321 nm, und weiter ins Ultraviolette steigt die Absorption immer weiter an. Die Anregungswellenlängen der in dieser Arbeit vorgestellten zeitaufgelösten Messungen, 266 nm und 355 nm, sind in der Abbildung eingezeichnet. Diese Werte wurden gewählt, da die vorangehenden Messungen mit geringerer Zeitauflösung [28] ebenfalls diese Anregungswellenlängen verwendeten, und so ein direkter Vergleich der Ergebnisse möglich ist. Dem Spektrum ist zu entnehmen, dass die Anregung bei 355 nm in der niederenergetischen Flanke der zweiten Bande erfolgt, während die hochenergetische Anregungswellenlänge weit in der intensiven UV-Bande liegt.

Den für die Messungen entscheidenden Bereich des Infrarotspektrums des Tricarbonyl-Ferracyclobutadiens im Bereich der C–O-Streckschwingungen zeigt Abbildung 3.1b. Die Carbonylschwingungen selbst liegen bei  $1989\text{ cm}^{-1}$  und  $2059\text{ cm}^{-1}$  und besitzen ein Flächenverhältnis von etwa 2 : 1. Dies zeigt, dass das  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragment lokal eine Symmetrie der Punktgruppe  $\text{C}_{3v}$  besitzt, wodurch die drei Streckschwingungen durch Linearkombination in eine totalsymmetrische Normalmode (irreduzible Darstellung  $\text{A}_1$ ) und eine zweifach entartete asymmetrische Normalmode (irreduzible Darstellung E) aufspalten. In der niedrigeren  $\text{C}_s$ -Symmetrie des gesamten Komplexes wird letztere Entartung theoretisch auf-



**Abbildung 3.1:** Stationäre Spektren von  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ , bei einer Konzentration von  $0.6 \text{ mmol L}^{-1}$  in MeCN. **a)** Stationäres UV-Vis Spektrum; **b)** Stationäres FTIR-Spektrum im Bereich der C–O-Streckschwingungen; **c)** Emissionsspektren bei verschiedenen Konzentrationen und Anregungswellenlängen, die Spektren der drei Anregungswellenlängen sind jeweils um 5% zueinander verschoben; **d)** Optische Dichte der gesamten Durchflusszelle im Frequenzbereich des MIR-Pulses, aufgespalten in einzelne Beiträge.

gehoben, allerdings scheint diese sekundäre Aufspaltung der asymmetrischen Normalmoden kleiner als die Halbwertsbreite der Banden zu sein. Weiterhin sind in diesem Bereich zwei Schwingungsbanden bei  $1614 \text{ cm}^{-1}$  und  $1659 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, welche dem Kohlenstoffgerüst des Allyl-Liganden und damit dem Cyclobutadien-Kern zuzuordnen sind, und daher im Folgenden als „Ringschwingungen“ bezeichnet werden sollen. Diese Schwingungen sind in der vorherigen Untersuchung ebenfalls zeitaufgelöst beobachtet worden.

Weiterhin wurde überprüft, ob der vorliegende Tricarbonyl-Ferracyclobutadien-Komplex fluoresziert. Die gemessenen Emissionsspektren sind in Abbildung 3.1c dargestellt, wobei beide in den zeitaufgelösten Messungen verwendeten Anregungswellenlängen, sowie die Zentralwellenlänge der niederenergetischen Bande als Excitationswellenlänge benutzt wurden. Aus diesen Spektren

ist erkennbar, dass im Wesentlichen keine Lumineszenz des Metallkomplexes gemessen werden kann, die in den Emissionsspektren sichtbaren sehr schwachen Signale können ausnahmslos Raman-Banden des Lösungsmittels Acetonitril zugeordnet werden. Dies bedeutet, dass der Ferracyclobutadienkomplex entweder über nicht fluoreszente Zustände relaxiert, oder dass die Fluoreszenz im Infraroten liegt, da das Spektrometer nur den sichtbaren Spektralbereich bis zu einer Wellenlänge von 800 nm abdeckt.

Es soll hier darauf hingewiesen werden, dass die Wahl von Acetonitril als Lösungsmittel nicht vollständig frei von Komplikationen ist, was die exakte Erfassung des Infrarotspektrums angeht. Das tatsächliche FTIR-Spektrum der gesamten Durchflusszelle, aufgegliedert in die einzelnen Signalbeiträge, ist in Abbildung 3.1d dargestellt. Hier ist sofort ersichtlich, dass die stationäre Absorption des Ferracyclobutadiens nur einen kleinen Teil der totalen optischen Dichte ausmacht. Insbesondere überlagert ein Kombinationston des Lösungsmittels bei  $2069\text{ cm}^{-1}$  die symmetrische Streckschwingung des  $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ -Fragments. Dies erschwert eine hochgenaue Messung des IR-Spektrums insbesondere in zeitaufgelöster Form. Auffällig ist, dass das Integralverhältnis der beiden Streckschwingungssignale leicht von seinem idealen Wert von 2 : 1 abweicht. Die Messung der Ringschwingungen des Ferrocyclobutadiens werden dadurch erschwert, dass Acetonitril auf Grund der asymmetrischen  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingung bei  $1448\text{ cm}^{-1}$  im Bereich von  $1200\text{ cm}^{-1}$  bis  $1600\text{ cm}^{-1}$  lichtundurchlässig ist. Die beiden Signale der Gerüstschwingungen befinden sich dadurch deutlich auf der Flanke dieser Absorptionsbande, was zu einem verschlechterten Signal-Rausch-Verhältnis führt. Bei zeitaufgelösten Messungen kommt hinzu, dass möglicherweise auftretende rotverschobene transiente Spezies auf Grund der Opazität der Zelle unterhalb von  $1600\text{ cm}^{-1}$  undetektierbar sind. Für die ultraschnelle zeitabhängige Messung des Ringschwingungsbereiches müsste daher auf volldeutertes Acetonitril ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) ausgewichen werden, worauf in dieser Arbeit aus Zeitgründen und auch auf Grund der hohen Kosten für die benötigte Menge von 120 mL pro Ansatz an deuteriertem Lösungsmittel verzichtet wurde.

Mit dem Problem der Lösungsmittelbanden zusammenhängend ist das der optimalen Konzentration der Probenlösung. Je größer die optische Dichte der Lösung im Bereich der untersuchten Schwingungsbanden ist, desto größer sind die zu erwartenden differentiellen optischen Dichten, was wiederum das Signal-Rausch-Verhältnis positiv beeinflusst. Allerdings führt eine zu große optische Dichte dazu, dass so weit in das Spektrum des Abtastpulses hineingeschnitten wird, dass die Zeitauflösung zerstört wird. Üblicherweise hat sich eine *totale* optische Dichte von 0.3 am Maximum der untersuchten Absorptionen bewährt, was bedeutet, dass genau 50 % des Lichtes absorbiert werden. Da jedoch der Lösungsmittel-Kombinationston in diese totale optische Dichte eingeht, muss dessen Beitrag so weit wie möglich zurück gedrängt werden. Hierfür muss im Prinzip

die optische Weglänge bei gleichzeitiger Erhöhung der Probenkonzentration verringert werden. Dadurch erhöht sich allerdings der dynamische Strömungswiderstand der Durchflusszelle bis zu einem Punkt<sup>(i)</sup>, an dem die Durchflussrate unter den für den vollständigen Austausch der Substanz zwischen zwei Laserpulsen benötigten kritischen Wert fällt. Als Kompromiss wurde daher eine Schichtdicke von 500  $\mu\text{m}$  und eine Konzentration von 600  $\mu\text{mol L}^{-1}$  gewählt, so dass bei ausreichender Flussrate eine maximale totale optische Dichte von 0.36, und eine maximale optische Dichte der Probensubstanz von 0.07 erreicht wird. Die optische Dichte im Bereich der Anregungswellenlänge beträgt hier 2.2 für 266 nm und 0.9 für 355 nm, was bedeutet, dass ein Großteil der Photolyseereignisse bereits in den ersten etwa 100  $\mu\text{m}$  hinter dem vorderen Zellfenster stattfinden wird.

## 3.2 Zeitaufgelöste Messungen

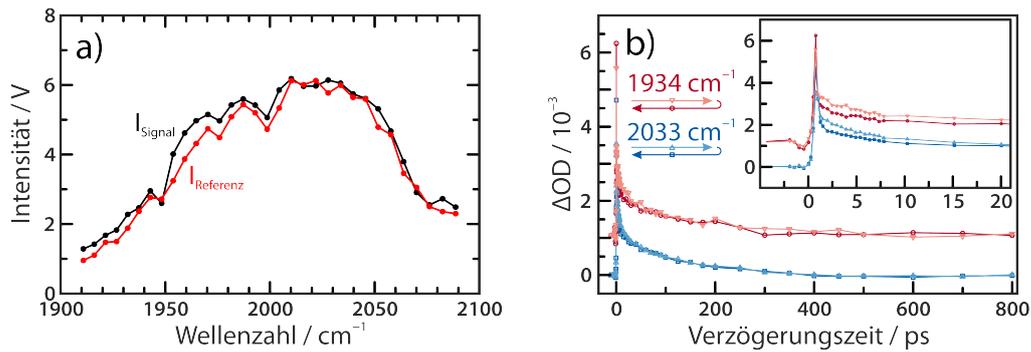
### 3.2.1 Voruntersuchungen

Für die zeitaufgelösten Messungen wurde der Abtastpuls im mittleren Infrarot in den spektralen Bereich der C–O-Streckschwingungen des Komplexes gelegt. Wie das Pulsspektrum in Abbildung 3.2a zeigt, kann dabei ein Bereich von etwa 200  $\text{cm}^{-1}$  abgedeckt werden. Das Spektrum verdeutlicht weiterhin den sehr guten Abgleich der beiden Pulsbestandteile und die einwandfreie Justage des Systems. Die Intensität wurde mittels NGIR-Filtern so eingestellt, dass sie für die zentralen Frequenzen sicher im Bereich der linearen Detektorantwort liegt. Die hochenergetische Flanke des Spektrums ist deutlich steiler als die niederenergetische, da hier die Absorption der Lösungsmittelbande zum Tragen kommt. Da alle Pixel mindestens eine Intensität von 1 V erhalten, muss keines von ihnen für die Auswertung verworfen werden. Dennoch ist am Rand des gemessenen Bereichs mit einem reduzierten Signal-Rausch-Verhältnis zu rechnen.

Zur Überprüfung der Signalstabilität wurden doppelte Transienten aufgenommen, wie sie in Abbildung 3.2b für zwei exemplarische Frequenzen gezeigt sind. Dabei wurde zunächst ein Messlauf in Richtung zunehmender Verzögerungszeiten durchgeführt, und direkt im Anschluss ohne Pause ein weiterer in Rückrichtung. Die gesamte Messzeit, und damit Bestrahlung der Probe, ist durch diese Prozedur etwa doppelt so hoch wie bei üblichen Messungen. Werden die jeweils zusammengehörenden Transienten verglichen, so kann für frühe Verzögerungszeiten, das entspricht dem Anfang und dem Ende des Messlaufes, eine kleine Abnahme der absoluten Signalintensität festgestellt werden. Dies kann durch die

---

(i) Die Mindestdicke der PTFE-Abstandsscheibe in der Durchflusszelle, die noch ausreichenden Durchfluss gewährleistet, liegt zwischen 400  $\mu\text{m}$  und 500  $\mu\text{m}$ . Für kleinere Schichtdicken müsste eine andere Durchflusszelle konstruiert werden.



**Abbildung 3.2:** a) Spektrum der beiden Anteile des MIR-Pulses direkt auf dem HgCdTe-Detektor. b) Messung zur Verdeutlichung der Signalstabilität, am Beispiel zweier Einzeltransienten nach Anregung mit 266 nm. Die Transienten bei  $1934\text{ cm}^{-1}$  wurden zur besseren Übersicht um  $1 \cdot 10^{-3}$  OD nach oben geschoben.

bereits in Abschnitt 2.2.4 (Seite 21) erwähnte Ablagerung von Metallpartikeln auf dem vorderen Zellfenster erklärt werden, und unterstreicht erneut die Notwendigkeit, die Bestrahlungszeit der Probe kurz zu halten. Über weite Teile des Bereiches sind jedoch keine Unterschiede zu erkennen, so dass davon ausgegangen werden kann, dass dieser Effekt für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen nicht relevant ist. Dies wurde allerdings mit einer deutlichen Begrenzung der maximal möglichen Messzeit erkauft, wofür die Zahl der Punkte auf der Zeitachse auf etwa 45 beschränkt werden musste. Auf Grund des ebenfalls in Abbildung 3.2b erkennbaren deutlichen kohärenten Artefakts zu frühen Verzögerungszeiten sind transiente Spektren für Verzögerungszeiten kleiner als 2 ps nicht verwendbar. Eine hinreichend genaue Modellierung oder Entfaltung dieses Störsignals, wie sie in der Literatur oft vorgenommen wird [52, 53], verbietet sich dadurch, dass auf Grund der Messzeitbeschränkungen nicht genügend Punkte auf der Verzögerungszeitachse zur Verfügung stehen, um das Artefakt genau genug abzubilden. Daher werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit im Allgemeinen nur Signale ab einer Verzögerungszeit von 2 ps betrachtet.

Außerdem wurde bei der weiteren Auswertung festgestellt, dass die räumliche Überlappung von Anregungs- und Abtastpuls bei sehr hohen Verzögerungszeiten schlechter wird, was sich in einem zusätzlichen und artifiziellen Abklingen der transienten Signale in Richtung der Basislinie bemerkbar macht. Dies ist auf die lange Wegstrecke von circa 15 cm zurück zu führen, welche die Verzögerungsbühne während der Messung überbrücken muss. Hier führen bereits kleine Abweichungen dazu, dass sich der Lichtstrahl in Abhängigkeit von der Bühnenposition verlegt. Testmessungen an einer Germaniumplatte, die im Zusammenhang mit der Grundjustage des Systems durchgeführt wurden, belegen jedoch, dass der Einfluss dieser Verschiebung auf das gemessene  $\Delta OD$  bei kleinen Verzögerungszeiten hinreichend klein im Vergleich zum Rauschen ist. In Folge dessen werden

für die Auswertung nur Messungen bis zu einer Verzögerungszeit von 300 ps verwendet.

Die Parameter für die Korrektur von Wellenlängenachse und Basislinie, die in Abschnitt 2.2.4 beschrieben wurden, wurden direkt an den gemessenen Daten ermittelt. In der Wellenlängenachse ist keine Korrektur der Streckung notwendig ( $\sigma = 1$ ), allerdings musste sie um  $\Delta\lambda = +16.5$  nm verschoben werden, wobei als Referenzpunkte die Position der beiden Banden des Ferracyclobutadien-Komplexes dienten. Bei der Basislinienkorrektur, die zunächst durch Mittlung der hochenergetischen Randpixel für jede Verzögerungszeit durchgeführt wurde, konnte ein einfacher biexponentieller Zusammenhang zwischen  $\Delta OD_0$  und der Verzögerungszeit  $\tau$  gefunden werden,<sup>(ii)</sup> welcher daraufhin für die Korrektur der Signale verwendet wurde. Die beiden Zeitkonstanten liegen im Bereich von 5 ps und 100 ps und passen damit sehr gut zu den Werten, die für solvatisierte Elektronen in Acetonitril und die anschließende Umwandlung in dimere Radikal-Anionen gefunden werden [54]. Wie erwartet ist die absolute Menge an erzeugten solvatisierten Elektronen umso größer, je tiefer die Anregung im Ultravioletten stattfindet.

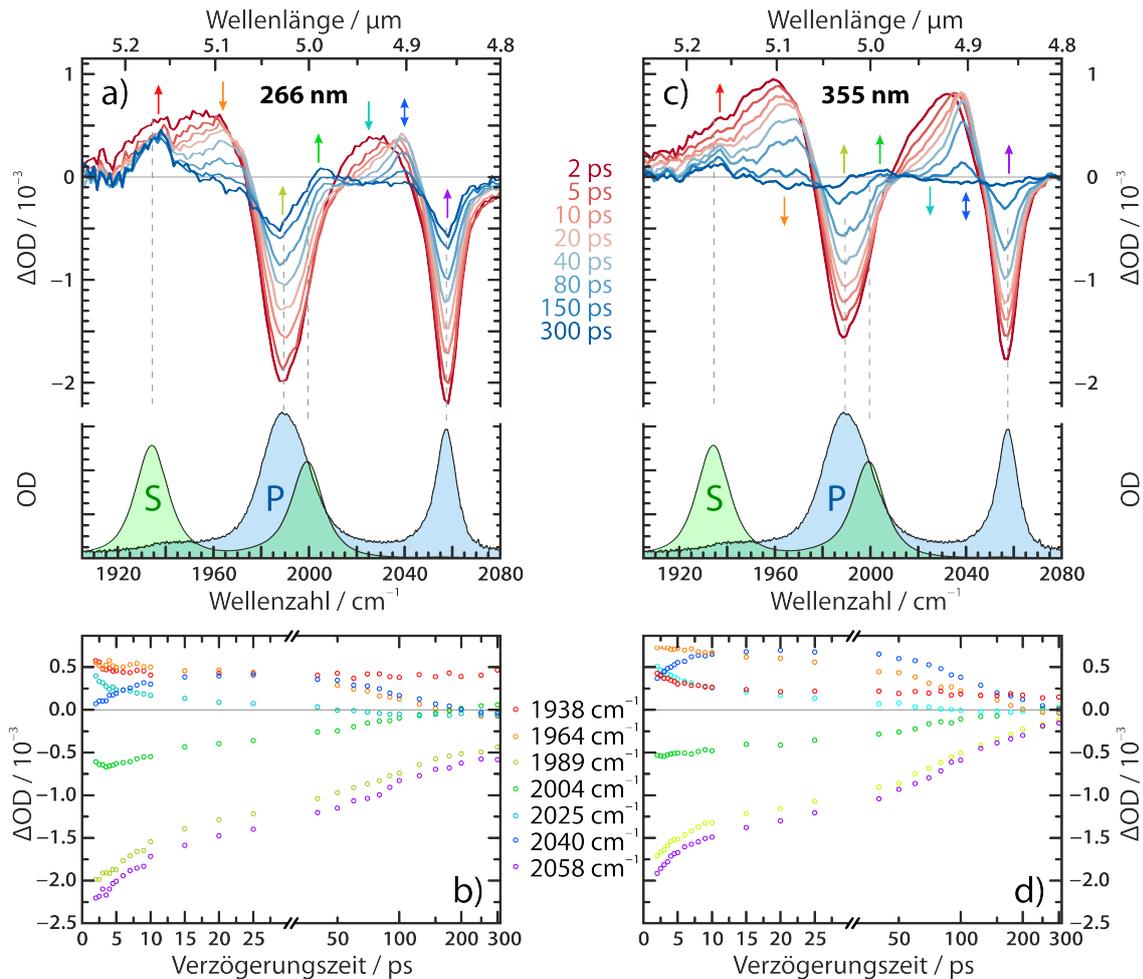
### 3.2.2 Zeitabhängige Antwort von $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$

Die zeitabhängige Antwort von  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$  nach Anregung mit Photonen der Wellenlänge 266 nm oder 355 nm wurde mit den in Tabelle 3.1 angegebenen Messparametern aufgezeichnet. Die Signale sind in Abbildung 3.3 gezeigt, wobei außer der oben beschriebenen Korrektur der Wellenlängenachse keinerlei Nachbearbeitung durchgeführt wurde.

Durch den Vergleich der transienten Signale mit den direkt unterhalb davon eingezeichneten stationären FTIR-Spektren ist sofort ersichtlich, dass direkt nach der Anregung die Signale des Ausgangskomplexes  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_3]^+$ , welcher im Folgenden mit **P** (für *engl.* parent) abgekürzt werden soll, bei  $1989\text{ cm}^{-1}$  und  $2058\text{ cm}^{-1}$  transient ausgeblencht werden. Gleichzeitig entstehen direkt nach der Anregung neue transiente Absorptionen bei  $1970\text{ cm}^{-1}$  und  $2030\text{ cm}^{-1}$ , welche zu einer primär gebildeten angeregten Spezies gehören, die fortan mit **A** bezeichnet wird. Durch die elektronische Anregung ist dieses Signal rotverschoben,<sup>(iii)</sup> da die Natur der Anregung einem Ladungstransfer in Richtung der Carbonylliganden ( $^1\text{MCCT}$ ) entspricht, was durch die Besetzung von  $\pi^*$ -Orbitalen zu einer Schwächung der C–O-Bindung führt. Die Banden dieser transienten

(ii) Die Zusammenhänge lauten  $\Delta OD_0(\tau) = -0.0055 + 0.458 \cdot \exp(-\tau/7.9713\text{ ps}) + 0.4834 \cdot \exp(-\tau/158.5793\text{ ps})$  für 266 nm und  $\Delta OD_0(\tau) = -0.0095 + 0.0731 \cdot \exp(-\tau/3.1318\text{ ps}) + 0.1679 \cdot \exp(-\tau/101.5214\text{ ps})$  für 355 nm.

(iii) Eine Rotverschiebung bezeichnet eine Verschiebung zu kleineren Frequenzen. Das Gegenteil wird Blauverschiebung genannt.



**Abbildung 3.3:** Ergebnisse der zeitaufgelösten Infrarot-Messungen am Tricarbonyl-Ferracyclobutadien  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$  in Acetonitril nach Anregung mit 266 nm-Photonen (a und b) bzw. 355 nm-Photonen (c und d). Oben: Transiente Spektren an ausgewählten Verzögerungszeiten. Mitte: Stationäre FTIR-Spektren der Ausgangsverbindung (P) und des entstehenden Produktes (S). Unten: Transienten an den durch die farbigen Pfeile angegebenen spektralen Positionen.

Laserpulse pro Datenpunkt und Durchlauf	4000
Wiederholungen der Transienten	10
totale Mittlung pro Verzögerungszeit	$20000 \times \Delta OD$
Stitching-Zentralwellenlängen	$5000.0 \text{ cm}^{-1}$ $5003.5 \text{ cm}^{-1}$
	$5007.0 \text{ cm}^{-1}$ $5010.5 \text{ cm}^{-1}$
Anregungsenergie	5 μJ
Konzentration	$600 \mu\text{mol L}^{-1}$ in $\text{CH}_3\text{CN}$
optische Pfadlänge	500 μm
Winkel zwischen Anregungs- & Abtastpolarisation	$54.7^\circ$ (magischer Winkel)

**Tabelle 3.1:** Messparameter der zeitaufgelösten Messungen an  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ .

Absorption sind zunächst breit und erstrecken sich zu niedrigeren Frequenzen. Mit zunehmender Verzögerungszeit werden sie deutlich schmaler und symmetrischer. Dieses Verhalten liegt üblicherweise darin begründet, dass der elektronisch angeregte Zustand direkt nach seiner Erzeugung eine große Menge zusätzlicher Schwingungsenergie trägt. Diese verteilt sich durch ultraschnelle intramolekulare Umverteilung kanonisch auf verschiedene interne Freiheitsgrade um. Durch die anharmonische Kopplung dieser Schwingungen mit niederfrequenteren Moden ergibt sich die im Spektrum ersichtliche Signalform ([53, 55, 56].<sup>(iv)</sup> Die Dauer der Schwingungsrelaxation insbesondere der an die Carbonyl-Streckschwingungen gekoppelten niederenergetischen Moden scheint, wie eine Studie an Metallcarbonylkomplexen  $M(\text{CO})_6$  mit  $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$  ergeben hat [57], in erster Linie von der Natur des Lösungsmittels abzuhängen. Nachdem ein Großteil der Schwingungsrelaxation abgeschlossen ist, klingt das angeregte Signal kontinuierlich und ohne weitere Verschiebung ab. Zwischen der Absorption und ihrem korrespondierenden Ausbleichsignal ist dann sogar ein nahezu isobestischer Punkt zu erkennen. Dies bedeutet zum Einen, dass es sich bei **A** um einen eigenständigen Zustand handeln muss und *nicht* um den (Schwingungs-)heißen Grundzustand. Die andere Konsequenz ist, dass für große Verzögerungszeiten fast ausschließlich eine direkte Umwandlung von **A** in **P** stattfindet. Die Bildung des decarbonylierten Komplexes  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_2(\text{NCMe})]^+$ , im Folgenden **S** für Solvenskomplex, ist dann bereits abgeschlossen.

Eben diese Bildung des Komplexes **S** kann im Spektrum durch das Erscheinen von Banden an der durch dessen stationäres FTIR-Spektrum vorausgesagten Position<sup>(v)</sup> beobachtet werden. Allerdings ist die Bande bei  $2003\text{ cm}^{-1}$  zu allen Zeiten durch das Grundzustandsausbleichen überlagert. Das niederenergetische Signal bei  $1938\text{ cm}^{-1}$  ist hingegen zu späten Zeiten deutlich erkennbar, zu frühen Verzögerungszeiten wird auch dieses Signal überlagert, in diesem Falle von der niederenergetischen Flanke des heißen angeregten Zustands **A**.

Direkt ersichtlich ist für beide Anregungswellenlängen, dass nur ein kleiner Teil der angeregten Komplexe **A** einen Carbonylliganden abspaltet. Dies ist insbesondere dadurch zu erkennen, dass das transiente Ausbleichen mit zunehmender Verzögerungszeit deutlich abklingt, was gleichbedeutend mit einer Wiederbevölkerung des Grundzustandes der Ausgangsverbindung ist. Aus dem Verhältnis der transienten optischen Dichte des Ausbleichsignals bei  $2058\text{ cm}^{-1}$  zu frühen ( $\Delta mOD(2\text{ ps}) = -2.20$ ) und späten Zeiten ( $\Delta mOD(300\text{ ps}) = -0.58$ ), vergleiche

(iv) Eine genauere Beschreibung dieser Signalform findet sich in Kapitel 4.1.

(v) Der Komplex  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_2(\text{NCMe})]\text{BF}_4$  wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. A. C. Filippou durch U. Das synthetisiert und charakterisiert. Das abgebildete FTIR-Spektrum wurde mir dankenswerterweise von ihm zur Verfügung gestellt, und ist bereits in der Literatur beschrieben [9b, 10].

Abbildung 3.3b, lässt sich eine Primärquantenausbeute  $\Phi$  von nur 26 % für 266 nm abschätzen.

Wird die Energie der Anregungsphotonen auf 355 nm gesenkt, so sinkt  $\Phi$  auf etwa 7 %. Abgesehen von dieser offensichtlichen Exzessenergie-Abhängigkeit sind Form und zeitliche Evolution der Signale sehr ähnlich zueinander, was besonders im Vergleich der Transienten in Abbildungen 3.3b und 3.3d ersichtlich wird, welche in ihrer Form nahezu identisch sind. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die Relaxation nach beiden Anregungsereignissen zu einem sehr frühen Zeitpunkt, höchstwahrscheinlich unterhalb von 2 ps, über einen gemeinsamen Zustand verläuft.

Insgesamt zeigen sowohl die Transienten als auch die transienten Spektren eine komplizierte Struktur, die durch mehrere überlagerte Prozesse entsteht. Zusammenfassend muss festgehalten werden, dass mindestens drei Prozesse an der zeitlichen Entwicklung der spektralen Antwort beteiligt sind: die Relaxation der Exzess-Schwingungsenergie im angeregten Zustand **A**, eine dominant auftretende Abregung beziehungsweise innere Konversion dieses Zustandes unter Rückbildung des Grundzustands **P**, und der in deutlich geringerem Umfang auftretende Austausch eines CO-Liganden durch ein Lösungsmittelmolekül unter Bildung des Solvenskomplexes **S**.

In den zeitaufgelösten Messungen finden sich zunächst keine Hinweise auf weitere Zwischenstufen, welche für den untersuchten Zeitbereich ab 2 ps eine Rolle spielen. Sollten dennoch weitere Spezies an der Relaxation beteiligt sein, dann können diese keinen großen Signalanteil besitzen. Das bedeutet entweder, dass sie zu jedem Zeitpunkt nur in sehr kleinen Konzentrationen vorliegen, oder aber im beobachteten Bereich keine Absorptionen mit nennenswerter Oszillatorstärke besitzen. Letzteres ist freilich unwahrscheinlich, da Carbonyl-Streckschwingungen sehr gute Oszillatoren sind. Wenn hingegen die Konzentration dieser Zwischenstufen klein ist, so muss der Prozess, welcher zu ihrer Bildung führt, der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein, und alle Folgereaktionen müssen deutlich schneller ablaufen.

Es kann durchaus sein, dass der Beitrag der gesuchten Zwischenstufe nicht erkennbar ist, da er in so kleinem Maße eingeht, dass er nicht durch einfaches Betrachten der Spektren mit dem Auge erkennbar ist. Zur Interpretation dieser komplexen Daten ist es daher zwingend erforderlich, die verschiedenen zeitlichen und spektralen Komponenten zu entflechten und einzeln zu betrachten.



# Kapitel 4

## Analyse und Diskussion der Daten

Das vorherige Kapitel hat gezeigt, dass die experimentell erhaltenen Daten eine Überlagerung vieler einzelner Signalbeiträge darstellen. Im Folgenden soll nun gezeigt werden, wie diese Beiträge isoliert und so Rückschlüsse auf die kinetischen Abläufe und das eventuelle Vorhandensein kleinerer Signalbeiträge gezogen werden können.

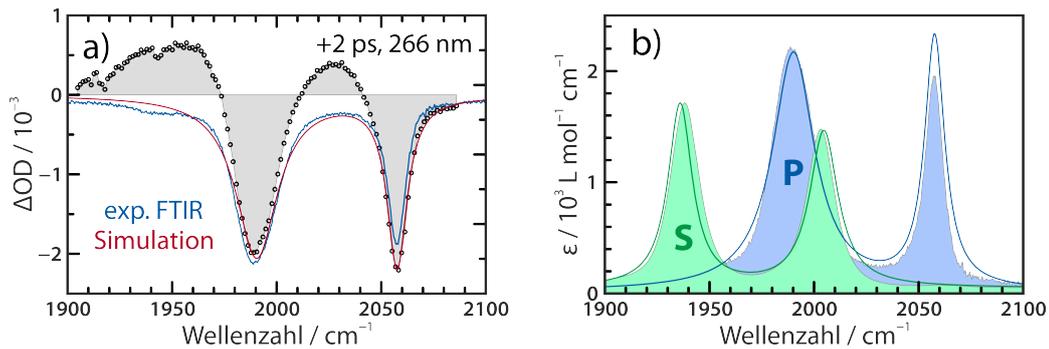
Dabei wird die allgemeine Vorgehensweise zunächst am Beispiel der Messungen mit einer Anregungswellenlänge von 266 nm gezeigt, damit der Prozess der Auswertung anhand der größeren Signale nachvollzogen werden kann. Auf die Unterschiede bei der Verwendung von 355 nm Photonen wird an geeigneter Stelle eingegangen.

### 4.1 Spektrale Komponentenanalyse

Die Basis für die folgenden Überlegungen stellt eine Komponentenanalyse der transienten Spektren  $\Delta OD(\tilde{\nu}, \tau)$  dar, welche als Überlagerung von Beiträgen einzelner elektronischer Zustände aufgefasst werden. Im vorhergehenden Abschnitt 3.2 wurden bereits drei zum Signal beitragende Spezies benannt, auf die sich im Spektrum eindeutige Hinweise ergeben: Moleküle, die sich im Grundzustand **P** befinden beziehungsweise bereits in diesen zurückgekehrt sind, weiterhin solche, die sich durch den Laserpuls in einem angeregten Zustand **A** befinden, und schließlich werden auf der Zeitskala des Experimentes auch Solvenskomplexe **S** sichtbar, die durch Austausch eines äquatorialen Carbonylliganden durch ein Lösungsmittelmolekül entstanden sind.

Das transiente Spektrum  $\Delta OD(\tilde{\nu}, \tau)$  zu jeder Verzögerungszeit  $\tau$  lässt sich als Summe der einzelnen Komponentenspektren  $\Delta OD_{\mathbf{X}}(\tilde{\nu}, \tau)$  darstellen. Ist der dekadische Extinktionskoeffizient  $\varepsilon(\tilde{\nu})$  aller beteiligten Spezies bekannt oder lässt sich dieser abschätzen, so kann das Signal gemäß des Lambert-Beer'schen Gesetzes modelliert werden durch

$$\Delta OD(\tilde{\nu}, \tau) = \sum_{\mathbf{X}=\mathbf{P},\mathbf{A},\mathbf{S}} \Delta OD_{\mathbf{X}}(\tilde{\nu}, \tau) = \sum_{\mathbf{X}=\mathbf{P},\mathbf{A},\mathbf{S}} \Delta c_{\mathbf{X}}(\tau) \cdot d \cdot \varepsilon_{\mathbf{X}}(\tilde{\nu}, \tau) \quad (4.1)$$



**Abbildung 4.1:** Vergleich der synthetischen Doppel-Lorentz-Spektren mit dem Experiment. **a)** Vergleich des skalierten FTIR-Spektrums von  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$  (blau) und eines simulierten Spektrums (rot) mit dem transienten Spektrum nach 2 ps (Fläche). **b)** Vergleich der für die Simulation verwendeten Komponentenspektren (Linie) mit ihren jeweiligen FTIR-Spektren (Fläche).

Die (effektive) Schichtdicke  $d$  stellt in diesem Modell so etwas wie einen globalen Skalierungsfaktor dar, die Extinktionskoeffizienten  $\epsilon(\tilde{\nu})$  bestimmen die Form des Komponentenspektrums, und die differentielle Konzentration  $\Delta c(\tau)$ , das heißt die Konzentrationsänderung als Reaktion auf den Anregungspuls, beschreibt die Zeitabhängigkeit. Durch den Anregungspuls wird Besetzung aus dem Grundzustand in andere Zustände transferiert, daher ist  $\Delta c_{\text{P}} < 0$  und  $\Delta c_{\text{A}}, \Delta c_{\text{S}} > 0$  für alle Verzögerungszeiten  $\tau$ . Ist die Form des Komponentenspektrums konstant, das heißt, dass  $\epsilon_{\text{X}}$  nicht von  $\tau$  abhängt, so kann mit diesem Ansatz im Idealfall die Zeit- und Frequenzabhängigkeit entkoppelt werden.

Um kinetische Informationen extrahieren zu können, bedarf es an Modellen für die Komponentenspektren. Für Tricarbonyl-Komplexe im Grundzustand (**P**) ist die naheliegende Vorgehensweise, das stationäre IR-Spektrum hierfür zu verwenden. Wie in Abschnitt 3.1 bereits erwähnt, kommt es hier zu leichten Abweichungen vom Integralverhältnis von 1 : 2 (symmetrische : asymmetrische Streckschwingung), die hochfrequente Bande ist etwas schwächer als erwartet. In Abbildung 4.1a wird das invertierte und skalierte stationäre Spektrum (blaue Linie) mit dem transienten Spektrum bei einer Verzögerungszeit von 2 ps verglichen. Hier wird deutlich, dass die ausgebleichene Bande der entarteten asymmetrischen Streckschwingungen gut durch das stationäre Spektrum wiedergegeben wird, das FTIR-Spektrum jedoch im Bereich der symmetrischen Streckschwingung etwas zu klein ist, um die Form korrekt wiederzugeben. Um eine bessere Modellierung des Ausbleichsignals zu erzielen, wird das Komponentenspektrum von **P** stattdessen als Summe zweier flächennormierter Lorentz-Profile

$$\Gamma^{(\text{Lo})}(\tilde{\nu}; \tilde{\nu}_0, \Delta) = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{\Delta}{\Delta^2 + 4 \cdot (\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2} \quad (4.2)$$

mit jeweils einer eigenen Zentralwellenzahl  $\tilde{\nu}_0$  und Halbwertsbreite  $\Delta$ , aber festem Flächenverhältnis, angenommen. Das simulierte Komponentenspektrum für den Grundzustand ergibt sich damit als

$$\varepsilon_{\mathbf{P}}(\tilde{\nu}) = \varepsilon_{\mathbf{P}}^0 \cdot \left[ \Gamma^{(\text{Lo})}(\tilde{\nu}; \tilde{\nu}_0^{(\text{Lo11})}, \Delta^{(\text{Lo11})}) + 2 \cdot \Gamma^{(\text{Lo})}(\tilde{\nu}; \tilde{\nu}_0^{(\text{Lo12})}, \Delta^{(\text{Lo12})}) \right] \quad (4.3)$$

mit fünf zeitunabhängigen Parametern. Wie aus der roten Linie in Abbildung 4.1a ersichtlich, beschreibt dieses synthetische IR-Spektrum das transiente Ausbleichen besonders im Bereich der Ausbleichbande bei  $2059 \text{ cm}^{-1}$  deutlich besser. Die Parameter hierfür können im Wesentlichen aus dem stationären Spektrum abgelesen werden, sie werden in engen Grenzen jedoch variiert, um eine bestmögliche Beschreibung des transienten Ausbleichens zu frühen Verzögerungszeiten  $\leq 5 \text{ ps}$  zu erreichen.

Ein direkter Vergleich von synthetischem und experimentellem IR-Spektrum findet sich in Abbildung 4.1b. Es ist erkennbar, dass das gewählte Komponentenspektrum sehr gut mit der gemessenen Absorption übereinstimmt, und lediglich die Bande der symmetrischen Streckschwingung etwas vergrößert werden musste. Warum diese im stationären Spektrum scheinbar zu klein erscheint, ist nicht direkt ersichtlich. Möglicherweise findet eine Wechselwirkung mit dem überlagerten Lösungsmittel-Kombinationston statt.

Das Komponentenspektrum des experimentell beobachteten Langzeitproduktes, des Dicarboxyl-Solvens-Komplexes (**S**) wird in analoger Vorgehensweise ebenfalls durch eine Summe von zwei Lorentzprofilen dargestellt. Da es sich bei der Spezies **S** um einen Dicarboxylkomplex handelt, ist das Integralverhältnis der beiden Banden nach dem Verlust eines CO-Liganden nur noch 1 : 1, und als Komponentenspektrum ergibt sich analog zu Gleichung 4.3

$$\varepsilon_{\mathbf{S}}(\tilde{\nu}) = \varepsilon_{\mathbf{S}}^0 \cdot \left[ \Gamma^{(\text{Lo})}(\tilde{\nu}; \tilde{\nu}_0^{(\text{Lo21})}, \Delta^{(\text{Lo21})}) + \Gamma^{(\text{Lo})}(\tilde{\nu}; \tilde{\nu}_0^{(\text{Lo22})}, \Delta^{(\text{Lo22})}) \right] \quad (4.4)$$

mit ebenfalls fünf zeitunabhängigen Parametern. Diese werden so gewählt, dass die transienten Spektren zu späten Verzögerungszeiten  $\geq 150 \text{ ps}$  gut beschrieben werden. Wie bereits weiter oben berichtet, konnte die Spezies **S** in der Arbeitsgruppe von A. C. Filippou synthetisiert und vermessen werden [9b, 10], wodurch auch hier ein Vergleich mit dem experimentell erhaltenen Schwingungs-Absorptionsspektrum möglich ist. Dieser erfolgt ebenfalls in Abbildung 4.1b und zeigt eine sehr gute Übereinstimmung bei nur minimalen Abweichungen.

In Bezug auf das Komponentenspektrum für den heißen angeregten Zustand **A** ist die Lage schließlich komplizierter. Dazu soll zunächst kurz darauf eingegangen werden, wie die Form eines heißen Schwingungsspektrums zustande kommt (vergleiche [55, 56]). Im Falle eines reinen harmonischen Oszillators ist diese Form vollständig unabhängig vom Anregungsgrad. Durch real vorhandene Anharmonizitäten ergibt sich eine Abhängigkeit der Übergangsfrequenz vom

Schwingungszustand (das heißt allen Schwingungsquantenzahlen  $n_i$ ) des Systems. Für eine Schwingungsmode  $k$ , welche mit allen anderen Moden  $j \neq k$  mit den Anharmonizitätskonstanten  $\chi_{jk}$  gekoppelt ist, ergibt diese sich gemäß der Gleichung [56a]

$$\tilde{\nu}(n_k \rightarrow n_k + 1) = \tilde{\nu}_k + 2\chi_{kk}n_k + \sum_{j \neq k} \chi_{jk}n_j \quad (4.5)$$

Der erste Summand gibt die Position des (anharmonisch korrigierten) Grundtons der Mode  $k$  an, der zweite die Verschiebung auf Grund der dieser Mode inhärenten Anharmonizität, und der dritte schließlich die Verschiebung durch die Nicht-Diagonal-Anharmonizitäten. Ist das Schwingungsensemble aufgeheizt, das heißt dass Zustände mit verschiedenen Kombinationen an  $n_i > 0$  in größerer Zahl vorkommen, so entstehen eine Vielzahl von möglichen Übergängen leicht unterschiedlicher Frequenzen, welche in Summe ein je nach Menge der Exzessenergie mehr oder weniger stark verbreitertes Signal ergeben. Grundsätzlich ist die spektrale Form eines solchen vibronisch angeregten Zustandes vollständig vorhersagbar, falls alle Einträge, insbesondere auch die nicht-diagonalen, der Anharmonizitätsmatrix  $\chi_{jk}$  bekannt sind [56]. Die Beschaffung dieser Informationen ist jedoch für komplexe Moleküle trotz der großen Fortschritte in der Computerchemie auch heute noch eine zeitintensive Aufgabe.

Für die näherungsweise Anpassung an Fluoreszenzspektren wird in der Literatur das Signalprofil der logarithmischen Normalverteilung verwendet [58], welches ebenfalls zur Beschreibung schwingungsheißer Absorptionsspektren herangezogen wurde [28]. Umformuliert in Wellenzahlen und unter Flächennormierung hat dieses die Form

$$\Gamma^{(\text{LN})}(\tilde{\nu}; \tilde{\nu}_0, \Delta, \rho) = \begin{cases} \left[ (\alpha - \tilde{\nu}) \cdot \gamma \cdot e^{-\frac{\gamma^2}{2}} \right]^{-1} e^{-\frac{1}{2\gamma^2} \cdot \left[ \ln\left(\frac{\alpha - \tilde{\nu}}{\beta}\right) \right]^2} & \tilde{\nu} < \alpha \\ 0 & \tilde{\nu} \geq \alpha \end{cases} \quad (4.6)$$

mit

$$\begin{aligned} \alpha &\equiv \tilde{\nu}_0 + \Delta \cdot \frac{\rho}{\rho^2 - 1} \\ \gamma &\equiv \frac{\ln \rho}{\sqrt{2 \ln 2}} \\ \beta &\equiv e^{\gamma^2} \cdot \Delta \cdot \frac{\rho}{\rho^2 - 1} = e^{\gamma^2} (\alpha - \tilde{\nu}_0) \end{aligned}$$

und beinhaltet als weiteren Parameter, neben Position  $\tilde{\nu}_0$  und Halbwertsbreite  $\Delta$ , die Schiefeit  $\rho$ . Für  $\gamma \rightarrow 0$  geht sie asymptotisch in eine Normalverteilung über [58a]. Werden zwei dieser Profile addiert, so lässt sich die zusätzliche transiente

Komponente		$A_{\mathbf{X}}$ $10^{-3}$	$\tilde{\nu}_0$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta$ $\text{cm}^{-1}$	$\rho$
<b>P</b>	Lorentz 11	*	2057.72	11.60	—
	Lorentz 12	*	1990.21	24.45	—
<b>A</b>	Log-Normal 1	*	*	*	1.55
	Log-Normal 2	*	*	*	2.02
<b>S</b>	Lorentz 21	*	2004.72	16.50	—
	Lorentz 22	*	1935.99	14.05	—

**Tabelle 4.1:** Übersicht über die 17 Parameter, welche für die Zerlegung der transienten Spektren verwendet werden. Die sieben zeitabhängigen Anpassungsparameter sind jeweils mit einem Stern markiert, für die konstanten Parameter ist ein Wert angegeben.

Absorption im zeitabhängigen Spektrum dann gut beschreiben, wenn ebenfalls ein Flächenverhältnis von 1 : 2 angenommen wird. Dies bedeutet, dass die Spezies **A** ebenfalls ein Tricarbonyl-Komplex sein muss. Die Form des Komponentenspektrums von **A** lautet daher

$$\varepsilon_{\mathbf{A}}(\tilde{\nu}, \tau) = \varepsilon_{\mathbf{A}}^0 \cdot \left[ \Gamma^{(\text{LN})}(\tilde{\nu}; \tilde{\nu}_0^{(\text{LN}1)}(\tau), \Delta^{(\text{LN}1)}(\tau), \rho^{(\text{LN}1)}) + 2 \cdot \Gamma^{(\text{LN})}(\tilde{\nu}; \tilde{\nu}_0^{(\text{LN}2)}(\tau), \Delta^{(\text{LN}2)}(\tau), \rho^{(\text{LN}2)}) \right] \quad (4.7)$$

mit sieben Parametern. In der logarithmischen Normalverteilung wird der Prozess der Schwingungsenergieumverteilung dadurch berücksichtigt, dass sowohl Position  $\tilde{\nu}_0^{(\text{LN})}$  als auch Halbwertsbreite  $\Delta^{(\text{LN})}$  der Funktion zeitabhängig sind, die oben erwähnte vollständige Entkopplung von zeit- und frequenzabhängigen Parametern ist somit nicht mehr möglich. Dies ist, neben der nicht ausreichenden Punktedichte in Verzögerungszeitrichtung, der gewichtigste Grund, warum die üblicherweise für solche Daten verwendete Methode der Hauptkomponentenanalyse nur schlecht anwendbar ist.

Da die Komponentenspektren nun verfügbar sind, können sie in Gleichung 4.1 eingesetzt werden, und so für das simulierte transiente Spektrum der Ausdruck

$$\begin{aligned} \Delta OD(\tilde{\nu}, \tau) &= \sum_{\mathbf{X}=\mathbf{P},\mathbf{A},\mathbf{S}} \Delta c_{\mathbf{X}}(\tau) \cdot d \cdot \varepsilon_{\mathbf{X}}(\tilde{\nu}, \tau) & (\Leftrightarrow 4.1) \\ &= A_{\mathbf{P}} \cdot [\Gamma^{(\text{Lo}11)} + 2 \cdot \Gamma^{(\text{Lo}12)}] + A_{\mathbf{A}} \cdot [\Gamma^{(\text{LN}1)} + 2 \cdot \Gamma^{(\text{LN}2)}] \\ &\quad + A_{\mathbf{S}} \cdot [\Gamma^{(\text{Lo}21)} + \Gamma^{(\text{Lo}22)}] & (4.8) \end{aligned}$$

erhalten werden. Hierbei wurden alle das Spektrum skalierenden Parameter zu einer verzögerungszeitabhängigen Komponentenfläche  $A_{\mathbf{X}}$  zusammengezogen.

$$A_{\mathbf{X}}(\tau) = \Delta c_{\mathbf{X}}(\tau) \cdot d \cdot \varepsilon_{\mathbf{X}}^0 \quad (4.9)$$

Von den insgesamt 17 Parametern sind 10 zeitlich invariant. Pro Verzögerungszeit bleiben somit sieben variationelle Parameter: drei Flächen beziehungsweise differentielle Konzentrationen, sowie vier Parameter (zwei Halbwertsbreiten und zwei Positionen) zur Modellierung der Schwingungsenergie-Relaxation im heißen angeregten Zustand A. Eine Übersicht über die Parameter gibt Tabelle 4.1, welche auch die Werte der konstanten Parameter auflistet.

Durch Variation dieser sieben Parameter ist es möglich, das simulierte Spektrum in sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu bringen, wie Abbildung 4.2a exemplarisch für eine Verzögerungszeit demonstriert. Daraus können im Wesentlichen zwei Schlüsse gezogen werden: zum einen ist es auf diese Weise möglich, die Messergebnisse in einzelne spektrale Komponenten zu zerlegen und diese separat zu analysieren, insbesondere in Hinsicht auf die zeitliche Entwicklung der Population der verschiedenen Zustände. Zweitens bedeuten die exzellente Signalrekonstruktion mit dieser Methode allerdings, dass keine weiteren Zustände als die angenommenen eine signifikante Rolle spielen, oder äquivalent dass keine weitere Zwischenspezies einen deutlichen Signalbeitrag liefert.

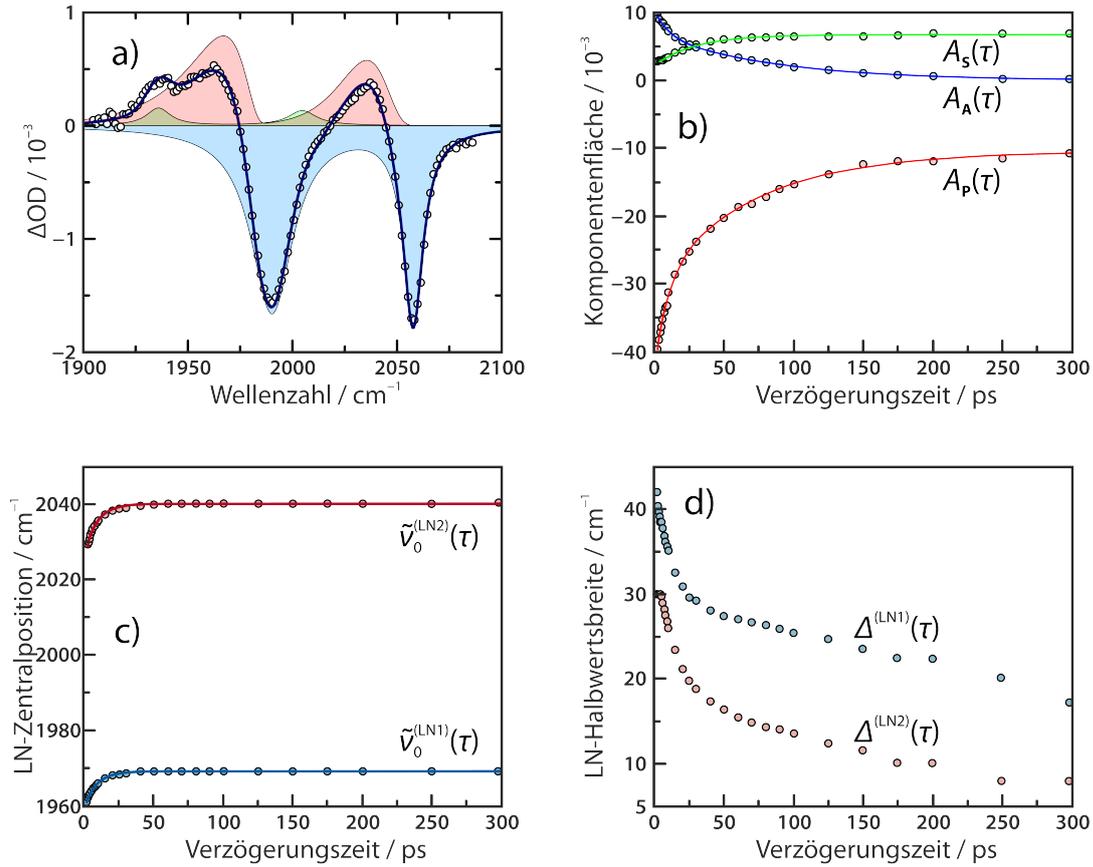
## 4.2 Zeitabhängigkeit der Anpassungsparameter

Die soeben beschriebene Zerlegung kann nun für jede Verzögerungszeit einzeln angewandt werden. Diese Methode ist wenig restriktiv und erlaubt es, eine erste Abschätzung der Kinetik vorzunehmen, welche anschließend verfeinert werden kann. Abbildung 4.2 zeigt die aus dieser Anpassung resultierenden sieben freien Parameter als Funktion der Verzögerungszeit. Es ist deutlich zu erkennen, dass diese sich nicht willkürlich ändern, sondern eine stetige Änderung mit der Verzögerungszeit erfahren. An die Graphen  $y(\tau)$  der Flächen- und Positionsparameter lässt sich mit guter Übereinstimmung eine mono- oder biexponentielle Funktion der Form

$$y(\tau) = y_0 + \sum_{i=0}^k A_i e^{-\frac{\tau}{T_i}} \quad (k = 1, 2) \quad (4.10)$$

mit Amplituden  $A_i$  und Lebensdauern  $T_i$  anpassen. Die Parameter hierfür sind in Tabelle 4.2 zusammengetragen.

Die Zentralpositionen der logarithmischen Normalverteilungen, welche den angeregten Zustand simulieren, verschieben sich auf einer Zeitskala von 10 ps monoexponentiell um jeweils etwa  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Dieser Prozess wird der Schwingungsenergielaxation in diesem Zustand zugeschrieben, für die somit ein zeitlicher Rahmen abgesteckt werden kann. Die Breite der Verteilungen wird ebenfalls mit der Zeit kleiner, das Verhalten ist annähernd biexponentiell. Zu beachten ist, dass



**Abbildung 4.2:** a) Beispiel für die spektrale Zerlegung des transienten Spektrums nach Anregung mit 266 nm Photonen bei einer Verzögerungszeit von 10 ps. Rote Kreise stellen die experimentellen Daten dar, die blaue Linie ist das simulierte Spektrum, und die schattierten Flächen repräsentieren die Beiträge der einzelnen Komponenten (**P** in blau, **A** in rot, und **S** in grün); b-d) Zeitabhängigkeit der sieben variablen Parameter (Anregungswellenlänge 266 nm), falls das Modell zu jeder Verzögerungszeit einzeln an die transienten Spektren angepasst wird. b) Flächenparameter der einzelnen Komponenten; c) Zentralpositionen und d) Halbwertsbreiten der beiden logarithmischen Normalverteilungen zur Modellierung von **A**.

die in Abbildung 4.2c und 4.2d dargestellten vier Parameter gerade für große Verzögerungszeiten nur eingeschränkte Aussagekraft besitzen, da der zeitabhängige Skalierungsfaktor  $A_A$  hier bereits so klein ist, dass ihre exakte Anpassung sehr schwierig ist.

Ein Argument dafür, dass das Abklingverhalten der Zentralposition monoexponentiell ist, während das der Halbwertsbreiten biexponentiell ist, wird aus Studien zur ultraschnellen Photodissoziation von  $W(CO)_5(py-CN)$  [59] abgeleitet. Hier werden für eine schwingungsheiße Spezies, deren Signalform sich durch anharmonische Kopplung der C–O und C–N Streckschwingungen mit niederfrequenten Moden ergibt, zwei Zeitkonstanten von 16 ps und 190 ps für die Dissipation dieser Energie gefunden. Die schnellere der beiden wird der Relaxation

Parameter	$y_0$	$A_1$	$T_1$ ps	$A_2$	$T_2$ ps
<b>a) Anregung bei 266 nm</b>					
$A_P/10^{-3}$	-10.6	-13.3	8.7	-19.7	70.6
$A_A/10^{-3}$	-0.2	3.6	9.5	7.0	85.7
$A_S/10^{-3}$	6.7	-4.4	29.5	—	—
$\nu_0^{(\text{LN1})}/\text{cm}^{-1}$	1968.2	-9.1	9.5	—	—
$\nu_0^{(\text{LN2})}/\text{cm}^{-1}$	2040.0	-13.5	8.8	—	—
<b>b) Anregung bei 355 nm</b>					
$A_P/10^{-3}$	-2.8	-10.0	4.2	-24.8	84.2
$A_A/10^{-3}$	-0.2	4.0	5.4	8.7	89.2
$A_S/10^{-3}$	2.4	-2.3	22.9	—	—
$\nu_0^{(\text{LN1})}/\text{cm}^{-1}$	1970.9	-8.1	11.6	—	—
$\nu_0^{(\text{LN2})}/\text{cm}^{-1}$	2040.0	-10.0	8.3	—	—

**Tabelle 4.2:** Exponentielle Zeitabhängigkeit von fünf der sieben aus der Einzelanpassung erhaltenen Parameter. Die Größen in dieser Tabelle beziehen sich auf Gleichung 4.10.

der niederfrequenten gekoppelten Moden zugeschrieben, während die Relaxation der eigentlichen Hauptmode (C–O oder C–N) mit der langsamen Zeitkonstante voranschreitet. Im Modell der logarithmischen Normalverteilung beschreibt die Blauverschiebung des Maximums im Wesentlichen das Abklingen der anharmonisch gekoppelten Moden, sollte also demnach monoexponentiell sein, während das Abklingen der Halbwertsbreite sowohl vom Anregungsgrad der gekoppelten als auch der primären Moden abhängt, also biexponentiell sein sollte.

Die Flächenparameter  $A_X$  der drei Komponenten, welche über  $\Delta c_X$  Informationen darüber enthalten, wie viele Moleküle sich zu gegebener Zeit in einem Zustand befinden, lassen Rückschlüsse auf die an der Relaxation beteiligten Prozesse zu. Etwa ein Drittel der angeregten Moleküle kann bereits während der ersten zehn Pikosekunden in den Grundzustand zurückkehren, für die restlichen besitzt der obere Zustand eine Lebensdauer von etwa 80 ps. Weiterhin ist die Primärquantenausbeute direkt ablesbar;<sup>(i)</sup> insgesamt kehren 76 % der Ferracyclobutadien-Komplexe nach einer Anregung mit 266 nm Photonen in den Grundzustand zurück, während dieser Anteil bei 355 nm sogar 93 % beträgt. In Folge der Dominanz dieser Wiederbevölkerung besitzen die Zustände **P** und **A** nahezu gleiche Zeitkonstanten, wodurch die Form der Kurven für  $A_P(\tau)$  und  $A_A(\tau)$  in Abbildung 4.2b abgesehen von unterschiedlichen Amplituden spiegelbildlich zueinander ist.

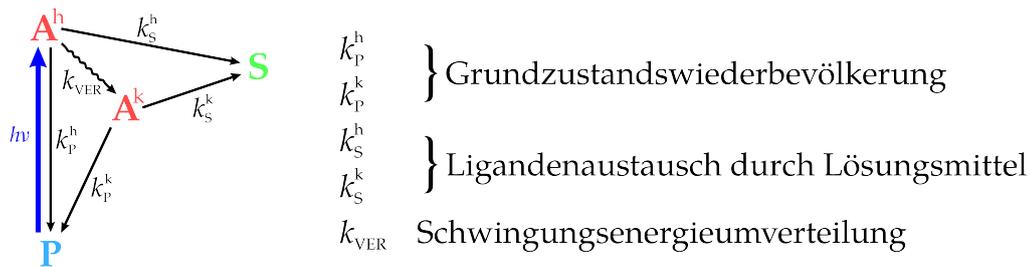
(i) Da  $\Phi = \frac{c_P(\infty)}{c_P(0)}$ , und  $c_P(\tau) \propto A_P(\tau)$ , gilt  $\Phi = \frac{y_0^P}{y_0^P + A_1^P + A_2^P}$

Die zeitliche Entwicklung der Solvenskomplex-Konzentration vermag nicht richtig in das bisher gezeichnete Bild zu passen. Der Flächenverlauf ist zeitlich monoexponentiell mit einer Zeitkonstante von etwa 25 ps, wobei dieser Wert in keinem anderen Parameter vorzufinden ist. Außerdem fällt auf, dass die Kurve für eine Verzögerungszeit  $\tau = 0$  bereits ein knappes Drittel des finalen Wertes besitzt. Daraus den Schluss zu ziehen, dass ein Teil der angeregten Komplexe nahezu instantan einen Liganden austauscht, ist jedoch sicherlich verfrüht. Eine genauere Inspektion des Parameters  $A_S$  bei kleinen Verzögerungszeiten zeigt, dass die Anpassungsroutine hier Probleme hat, die im Vergleich zu den dominanten Signalen des angeregten Zustands winzige Absorption der Moleküle im Zustand **S** genau genug vorher zu sagen. Es ist daher nicht auszuschließen, dass analog zur Zeitabhängigkeit der anderen beiden Flächenparameter für dieses Drittel der gebildeten Solvenskomplexe ein zusätzlicher schneller Reaktionspfad existiert, welche auf Grund der kleinen Amplitude nicht von der numerischen Anpassung erfasst werden kann. In diesem Fall wäre auch die Bildung von **S** biexponentiell.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die naive Vorgehensweise, das Modell zu jeder Verzögerungszeit einzeln an das jeweilige transiente Spektrum anzupassen, erstaunlich gut funktioniert. Die Anpassungsroutine hat offensichtliche Probleme, die Beiträge mit sehr kleinen Amplituden, insbesondere  $\Delta_A^{(LN)}$  für große Zeiten und  $A_S$  für kleine Zeiten, hinreichend genau zu beschreiben. Diese numerische Instabilität ist darauf zurückzuführen, dass das Modell in dem Bereich, in dem eine der Komponenten verschwindet, deutlich überparametrisiert ist.

Dennoch sind bereits erste Zusammenhänge erkennbar. Das Verhalten der Konzentrationen mit der Verzögerungszeit scheint grundsätzlich biexponentiell zu sein, wobei für etwa ein Drittel der Komplexe ein effizienter Pfad zurück in den Grundzustand oder in Richtung des Solvenskomplexes existiert. Die schnelle Zeitkonstante befindet sich etwa in der Größenordnung der Schwingungsenergielaxation. Das Verhältnis zwischen den Kanälen der Grundzustandswiederbevölkerung und des Ligandenaustauschs ist von der Anregungswellenlänge abhängig, und es gibt bisher keinen Hinweis auf eine weitere Zwischenspezies zwischen dem Tricarbonyl- (**P** und **A**) und dem Dicarbonyl-Acetonitril-Komplex (**S**).

Auf Grundlage dieser Befunde ist es denkbar, ein kinetisches Modell zu entwickeln, welches die gefundenen Eigenschaften aufweist, und mit diesem den Verlauf der zeitabhängigen Parameter als Funktion von kinetischen Geschwindigkeitskonstanten wiederzugeben. Da so die vorhandenen transienten Spektren nicht einzeln, sondern vielmehr global angepasst werden können, sollte es möglich sein, die numerischen Instabilitäten für frühe und späte Verzögerungszeiten zurückzudrängen und direkt einen Wert für die in das Modell eingehenden kinetischen Parameter zu erhalten.



**Abbildung 4.3:** Verzweigtes kinetisches Modell mit vereinfachter Schwingungsenergielaxation. Jeder durchgezogene Pfeil symbolisiert eine Elementarreaktion erster Ordnung mit der angegebenen Geschwindigkeitskonstanten  $k_i$ . Die blaue Anregung ist nicht Teil des eigentlichen Modells, sondern geht indirekt über die Wahl der Anfangskonzentrationen ein.

## 4.3 Kinetisches Modell

Aus den bisher extrahierten Informationen soll ein kinetisches Modell abgeleitet werden. Darunter versteht sich ein System von Elementarreaktionen, welche die verschiedenen identifizierten Spezies miteinander verbinden [25]. Dieses Modell wird anschließend verwendet, um ein Protokoll zur globalen Modellierung der zeitlichen Entwicklung der spektralen Antwort auf den Anregungsprozess zu implementieren, mit dem Ziel die kinetischen Parameter, welche das Modell verwendet, aus den Daten zu extrahieren.

### 4.3.1 Herleitung eines einfachen Modells

Abbildung 4.3 zeigt das einfachste Modell, welches mit allen bisherigen Befunden konsistent ist, wie im Folgenden gezeigt wird.

Nach der Anregung befindet sich das System in einem vibrationell und elektronisch angeregten Zustand  $A^h$ , wobei insbesondere auch niederfrequente Schwingungsmoden angeregt sind, welche mit den CO-Streckschwingungen anharmonisch gekoppelt sind, wodurch die breite und asymmetrische Flanke auf der roten Seite der Bande entsteht. Dieser Zustand wird mit der Zeit im Zuge einer Schwingungsenergielaxation zum Zustand  $A^k$  abkühlen, wobei die Energie aus den Vibrationen im Wesentlichen ins Lösungsmittelbad abgegeben wird. Die genaue theoretische Beschreibung eines solchen Relaxationsvorgangs ist möglich [55, 60], allerdings recht komplex. Als Vereinfachung wird daher angenommen, dass die Umwandlung des anfänglich gebildeten „heißen“ Ensembles (Superskript h) an gekoppelten Schwingungszuständen in eine „kalte“ Boltzmannverteilung (Superskript k) durch ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{VER}$  beschrieben werden kann.

$$A^h \xrightarrow{k_{VER}} A^k \quad \Rightarrow \quad \frac{d}{dt}[A^h] = -\frac{d}{dt}[A^k] = -k_{VER} [A^h] \quad (4.11)$$

wobei  $[A]$  eine Konzentration bezeichnet.<sup>(ii)</sup>

Sowohl die zum Grundzustandsausbleichen gehörenden Transienten (siehe Abbildung 3.3b), als auch die Ergebnisse der spektralen Zerlegung (siehe Abbildung 4.2b), deuten darauf hin, dass die Wiederbevölkerung des Grundzustandes biexponentiell in der zeitlichen Abhängigkeit ist. Ein Teil der angeregten Moleküle kehrt innerhalb weniger Pikosekunden dorthin zurück, während der Rest eine Zeit in der Größenordnung von 100 ps dafür benötigt. Dies wird im gezeigten Modell dadurch begründet, dass sowohl aus dem heißen, als auch aus dem kalten angeregten Zustand eine Rückkehr in den Grundzustand stattfinden kann, der erste Pfad sich jedoch durch den mit der Schwingungsenergielaxation einhergehenden Abbau der Population an schwingungsangeregten Teilchen schließt. Die Ratengleichungen sind analog zu Gleichung 4.11 erster Ordnung, und die mit der Wiederbevölkerung assoziierten Geschwindigkeitskonstanten werden mit  $k_p^h$  und  $k_p^k$  für eine Reaktion ausgehend von  $A^h$  beziehungsweise  $A^k$  bezeichnet.

In der Annahme, dass die Dissoziation des äquatorialen CO-Liganden ebenfalls aus dem elektronisch angeregten Zustand geschieht, wie es für viele substituierte Metallcarbonyle der Fall ist [12], wird analog zur Grundzustandswiederbevölkerung eine Reaktion erster Ordnung aus beiden virtuellen Schwingungsenergiezuständen mit den jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten  $k_S^h$  und  $k_S^k$  in das Modell mit einbezogen. Die Beobachtung, dass zu späteren Verzögerungszeiten ein nahezu isosbestischer Punkt zwischen den Signalen von Grundzustandsausbleichen und transienter Absorption des elektronisch angeregten Zustandes entsteht, gibt einen ersten Hinweis darauf, dass die Dissoziation aus dem abgekühlten Zustand  $A^k$  bestenfalls eine untergeordnete Rolle spielt. Diese Vermutung ist damit zu begründen, dass ein isosbestischer Punkt auf eine direkte Umwandlung zweier Spezies ineinander hindeutet, in diesem Falle  $A^k \rightarrow P$ , was signifikant beitragende Nebenreaktionen ausschließt. Die Wichtigkeit des letzteren Pfades wird im folgenden Abschnitt diskutiert werden, da es ohne Weiteres möglich ist, diesen durch das Setzen der externen Rahmenbedingung  $k_S^k = 0$  in der Simulation zu schließen und anschließend die Qualität der Datenwiedergabe durch die beiden Fälle zu vergleichen.

Das in Abbildung 4.3 vorgeschlagene Modell beinhaltet nur diejenigen Spezies, auf welche in den transienten Spektren bisher Hinweise gefunden worden sind. Insbesondere führt das dazu, dass die „Elementarreaktionen“ erster Ordnung, die zu  $k_S^h$  und  $k_S^k$  gehören, scheinbar direkt vom angeregten Tricarbonylkomplex **A** zum Dicarbonyl-Acetonitril-Komplex **S** führen. Diese Vereinfachung ist in der offensichtlichen Abwesenheit einer Zwischenstufe zu begründen. Es sind zwei

(ii) In den kinetischen Ratengleichungen wird, in Einklang mit üblichen Konventionen, die Konzentration einer Spezies **X** mit  $[X]$  statt mit  $c(X)$  oder  $c_X$  angegeben, um die Gleichungen übersichtlicher zu gestalten.

Szenarien denkbar, die dazu führen, dass die Zwischenstufe nicht in großen Konzentrationen gebildet wird.

Für den Fall, dass der Ligandenaustausch, wie nach den Nanosekunden-Messungen vermutet [10], zweistufig über eine koordinativ ungesättigte 14-Valenzelektronen-Zwischenstufe  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_2(\square)]^+$  läuft, welche mit **V** (für „Vakanzkomplex“) bezeichnet wird, deutet eine Abwesenheit von Signalen dieser Zwischenspezies darauf hin, dass die Geschwindigkeitskonstante der Abreaktion von **V** mit dem Lösungsmittel ( $k_{\text{Solv}}$ ) deutlich größer ist als die der Dissoziation des Carbonylliganden ( $k_{\text{Diss}}$ ), wodurch die Konzentration der Zwischenstufe konstant klein wäre. Eine mikroskopische Reaktionssequenz könnte der Form



genügen, wobei zusätzlich die Möglichkeit eingeräumt wurde, dass das abgehende Carbonyl vor Verlassen des Lösungsmittelkäfigs wieder zurück zur Ursprungssubstanz assoziiert ( $k_{\text{Ass}}$ ). Ist nun die Dissoziation der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, das heißt es gilt  $k_{\text{Diss}} \ll k_{\text{Ass}} + k_{\text{Solv}}$ , dann kann für **V** die Näherung eines quasistationären Zustandes verwendet werden [25]. Mit  $d[\text{V}]/dt \approx 0$  ergibt sich für die Reaktionssequenz in Gleichung 4.12 ein Ausdruck der Form  $d[\text{S}]/dt \approx k_{\text{S}} \cdot [\text{A}]$ , also ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung.<sup>(m)</sup>

Die Annahme, dass die koordinative Absättigung des entstehenden Fragments durch ein Lösungsmittelmolekül schneller als die Dissoziation des Carbonyls stattfindet, so dass ersterer Schritt nicht zeitlich aufgelöst werden kann, wird für viele Carbonylkomplexe gefunden [61]. Beispielsweise wurde als Zeitkonstante für die Solvataion von  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  mit EtOH in RIXS-Experimenten ein Wert von 200 fs–300 fs gefunden [75b]. Eine mögliche geminale Rekombination des naszierenden CO-Moleküls mit dem koordinativ ungesättigten Mutterfragment wird in Metallhexacarbonylkomplexen der Gruppe 6 Übergangsmetalle mit einer Zeitkonstante <250 fs angegeben [53], was ebenfalls deutlich schneller ist als die Dissoziationsgeschwindigkeit.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass die vierfach koordinierte Spezies **V** tatsächlich nicht existiert, da der Ligandenaustausch konzertiert und schnell, ähnlich einer  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion, über einen sechsfach koordinierten, oktaedrischen Übergangszustand **O** verläuft. Die elementare Ratengleichung für eine solche konzertierte Reaktion ist zweiter Ordnung mit  $d[\text{S}]/dt = k_{\text{konz}} \cdot [\text{A}] \cdot [\text{MeCN}]$ , allerdings befindet sich das Lösungsmittel in so großem Überschuss, dass dessen

(m) Die vollständige Näherung der Ratengleichung lautet  $\frac{d[\text{S}]}{dt} \approx \frac{k_{\text{Diss}} k_{\text{Solv}} [\text{MeCN}]}{k_{\text{Solv}} [\text{MeCN}] + k_{\text{Ass}} [\text{CO}]} [\text{A}] = k_{\text{S}} [\text{A}]$ .

Die Konzentration des Lösungsmittels kann auf der Zeitskala des Experimentes als konstant angenommen werden. Ebenso kann davon ausgegangen werden, dass jedes gebildete Kontaktpaar genau ein CO Molekül innerhalb des Lösungsmittelkäfigs enthält, so dass auch  $[\text{CO}]$  in guter Näherung als konstant betrachtet werden kann.

Konzentration als konstant angesehen werden kann. Auch dies führt auf eine Form  $d[\mathbf{S}]/dt \approx k_S \cdot [\mathbf{A}]$ , in diesem Fall mit  $k_S = k_{\text{konz}} \cdot [\text{MeCN}]$ .

### 4.3.2 Herleitung der zeitabhängigen Konzentrationen

Das vorgeschlagene Modell beinhaltet lediglich Elementarreaktionen, welche von (pseudo-)erster Ordnung sind. Die Geschwindigkeitsgesetze lauten

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\mathbf{A}^h]}{dt} &= -k_{\text{VER}} [\mathbf{A}^h] - k_P^h [\mathbf{A}^h] - k_S^h [\mathbf{A}^h] \\
 \frac{d[\mathbf{A}^k]}{dt} &= +k_{\text{VER}} [\mathbf{A}^h] - k_P^k [\mathbf{A}^k] - k_S^k [\mathbf{A}^k] \\
 \frac{d[\mathbf{P}]}{dt} &= +k_P^h [\mathbf{A}^h] + k_P^k [\mathbf{A}^k] \\
 \frac{d[\mathbf{S}]}{dt} &= +k_S^h [\mathbf{A}^h] + k_S^k [\mathbf{A}^k]
 \end{aligned} \tag{4.13}$$

mit insgesamt fünf Geschwindigkeitskonstanten. Ein solches homogenes lineares Differentialgleichungssystem erster Ordnung ist analytisch lösbar [62], wie in Anhang A.3 ausführlich gezeigt wird, und die einzelnen Konzentrationen besitzen nach der Integration des Systems alle die Form

$$[\mathbf{X}] = A_0^{\mathbf{X}} + A_1^{\mathbf{X}} \cdot e^{-k_{\text{heiss}} t} + A_2^{\mathbf{X}} \cdot e^{-k_{\text{kalt}} t} \tag{4.14}$$

mit den beiden scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{heiss}} = k_{\text{VER}} + k_P^h + k_S^h$  und  $k_{\text{kalt}} = k_P^k + k_S^k$ , welche direkt mit der Lebensdauer der beiden Zustände  $\mathbf{A}^h$  und  $\mathbf{A}^k$  verknüpft sind. Die exakten Ausdrücke für die Konzentrationen der einzelnen Spezies lauten

$$\begin{aligned}
 \frac{[\mathbf{A}^h]}{c_0} &= e^{-k_{\text{heiss}} t} \\
 \frac{[\mathbf{A}^k]}{c_0} &= -\frac{k_{\text{VER}}}{k_{\text{heiss}} - k_{\text{kalt}}} \cdot e^{-k_{\text{heiss}} t} + \frac{k_{\text{VER}}}{k_{\text{heiss}} - k_{\text{kalt}}} \cdot e^{-k_{\text{kalt}} t} \\
 \frac{[\mathbf{P}]}{c_0} &= \frac{k_{\text{VER}} k_P^k + k_P^h k_{\text{kalt}}}{k_{\text{heiss}} k_{\text{kalt}}} - \frac{k_P^h (k_{\text{heiss}} - k_{\text{kalt}}) - k_{\text{VER}} k_P^k}{k_{\text{heiss}} (k_{\text{heiss}} - k_{\text{kalt}})} \cdot e^{-k_{\text{heiss}} t} \\
 &\quad - \frac{k_{\text{VER}} k_P^k}{k_{\text{heiss}} (k_{\text{heiss}} - k_{\text{kalt}})} \cdot e^{-k_{\text{kalt}} t} \\
 \frac{[\mathbf{S}]}{c_0} &= \frac{k_{\text{VER}} k_S^k + k_S^h k_{\text{kalt}}}{k_{\text{heiss}} k_{\text{kalt}}} - \frac{k_S^h (k_{\text{heiss}} - k_{\text{kalt}}) - k_{\text{VER}} k_S^k}{k_{\text{heiss}} (k_{\text{heiss}} - k_{\text{kalt}})} \cdot e^{-k_{\text{heiss}} t} \\
 &\quad - \frac{k_{\text{VER}} k_S^k}{k_{\text{heiss}} (k_{\text{heiss}} - k_{\text{kalt}})} \cdot e^{-k_{\text{kalt}} t}
 \end{aligned} \tag{4.15}$$

Damit wurde ein Modell aufgestellt, welches alle Beobachtungen erklärt, und welches in der Lage ist, die relativen Spezies-Konzentrationen als Funktion der

Zeit und von fünf Geschwindigkeitskonstanten analytisch darzustellen. Die naheliegende Vorgehensweise, an Hand dieses Modells die Werte für die fünf  $k_i$  direkt aus der biexponentiellen Zeitabhängigkeit der Komponentenflächen, also aus den Parametern  $A_i$ ,  $T_i$  und  $\xi_0$  der Tabelle 4.2, zu extrahieren, scheitert an einer deutlichen Überbestimmung. Diese Problematik entfällt, wenn das Modell bereits zum Zeitpunkt der Anpassung als Randbedingung in die einzelnen Komponentenparameter eingeht.

### 4.3.3 Implementierung als globale Anpassung

Dadurch, dass jetzt ein kinetisches Modell für die zeitliche Entwicklung der Konzentrationen der einzelnen Zustände verfügbar ist, können die Signale auch global angepasst werden.

Für die globale Anpassung muss für die sieben, in Abschnitt 4.2 beschriebenen, verzögerungszeitabhängigen Parameter der spektralen Zerlegung ein geeigneter funktioneller Zusammenhang mit den kinetischen Parametern des Modells gefunden werden, der diese Zeitabhängigkeit beschreibt. Anschließend muss die Anpassung in programmatischer Form implementiert werden.

#### Komponentenflächen

Das kinetische Modell liefert direkt einen Wert für die zeitabhängigen Konzentrationen der verschiedenen Komponenten  $c_X(\tau)$ . Für das Pump-Probe-Experiment werden jedoch die differentiellen Konzentrationen  $\Delta c_X(\tau)$  benötigt, welche sich aus der Differenz der Konzentrationen nach und vor dem Anregungsereignis ergeben. Für die Zustände **A** und **S** ist die Konzentration vor der Anregung bei sorgfältiger Durchführung des Experiments null. Dadurch ist für  $X = \mathbf{A}, \mathbf{S}$  direkt  $\Delta c_X(\tau) = c_X(\tau)$ .

Die Schwingungsanregung im Zustand **A** geht in das Signalprofil der logarithmischen Normalverteilung über die beiden Halbwertsbreiten  $\Delta(\tau)$  und Zentralwellenzahlen  $\tilde{\nu}_0(\tau)$  ein (*vide infra*). Die Fläche der Verteilungsfunktion von **A** hängt von der insgesamt in diesem Zustand vorhandenen Population ab und ist unabhängig davon, wie sich diese auf die beiden Schwingungsensembles **A<sup>h</sup>** und **A<sup>k</sup>** verteilt. Daher ist  $\Delta c_{\mathbf{A}}(\tau) = c_{\mathbf{A}}(\tau) = c_{\mathbf{A}^h}(\tau) + c_{\mathbf{A}^k}(\tau)$ .

Durch den Anregungspuls wird eine Konzentration  $c_0$  an Teilchen aus dem Zustand **P** in den Zustand **A<sup>h</sup>** gehoben (dies war die Randbedingung zur Lösung des Differentialgleichungssystems). Für den Grundzustand fehlt diese Population zu Beginn, und wird mit zunehmender Verzögerungszeit teilweise aus **A** zurückgewonnen. Dadurch ergibt sich für **P** schließlich  $\Delta c_{\mathbf{P}}(\tau) = c_{\mathbf{P}}(\tau) - c_0$ , was in Einklang mit der Erläuterung in Abschnitt 4.1 ganz zu Beginn dieses Kapitels sicherstellt, dass die Signale des Grundzustandes transient ausgeblen werden,

oder äquivalent dass wegen  $c_{\mathbf{P}}(\tau) < c_0$  zu allen Verzögerungszeiten  $\Delta c_{\mathbf{P}}(\tau) < 0$  gilt.

Die erhaltenen differentiellen Konzentrationen können gemäß Gleichung 4.9 in die gesuchten Komponentenflächen  $A_{\mathbf{X}}(\tau)$  umgewandelt werden, wobei zur Vereinfachung der verzögerungszeitunabhängige Skalierungsfaktor  $A_{\mathbf{X}}^0 \equiv c_0 d \varepsilon_{\mathbf{X}}^0$  eingeführt wird, welcher im Grunde einer Umrechnung von  $\varepsilon_{\mathbf{X}}^0$  in Einheiten der differentiellen optischen Dichte entspricht:

$$A_{\mathbf{X}}(\tau) = \Delta c_{\mathbf{X}}(\tau) \cdot d \cdot \varepsilon_{\mathbf{X}}^0 = A_{\mathbf{X}}^0 \cdot \frac{\Delta c_{\mathbf{X}}(\tau)}{c_0} \quad (4.16)$$

Die vollständige Verzögerungszeitabhängigkeit der Komponentenflächen ergibt sich durch Einsetzen des Gleichungssystems 4.15 hierin zu

$$\begin{aligned} A_{\mathbf{A}}(\tau) &= A_{\mathbf{A}}^0 \cdot \frac{c_{\mathbf{A}^{\mathbf{h}}}(\tau) + c_{\mathbf{A}^{\mathbf{k}}}(\tau)}{c_0} = A_{\mathbf{A}}^0 \cdot \left[ \frac{c_{\mathbf{A}^{\mathbf{h}}}(\tau)}{c_0} + \frac{c_{\mathbf{A}^{\mathbf{k}}}(\tau)}{c_0} \right] \\ &= A_{\mathbf{A}}^0 \cdot \left[ \left( 1 - \frac{k_{\text{VER}}}{k_{\text{heiss}} - k_{\text{kalt}}} \right) \cdot e^{-k_{\text{heiss}} \tau} + \frac{k_{\text{VER}}}{k_{\text{heiss}} - k_{\text{kalt}}} \cdot e^{-k_{\text{kalt}} \tau} \right] \\ A_{\mathbf{P}}(\tau) &= A_{\mathbf{P}}^0 \cdot \frac{c_{\mathbf{P}}(\tau) - c_0}{c_0} = A_{\mathbf{P}}^0 \cdot \left[ \frac{c_{\mathbf{A}^{\mathbf{h}}}(\tau)}{c_0} - 1 \right] \\ &= A_{\mathbf{P}}^0 \cdot \left[ \frac{k_{\text{VER}} k_{\mathbf{P}}^{\mathbf{k}} + k_{\mathbf{P}}^{\mathbf{h}} k_{\text{kalt}}}{k_{\text{heiss}} k_{\text{kalt}}} - 1 - \frac{k_{\mathbf{P}}^{\mathbf{h}} (k_{\text{heiss}} - k_{\text{kalt}}) - k_{\text{VER}} k_{\mathbf{P}}^{\mathbf{k}}}{k_{\text{heiss}} (k_{\text{heiss}} - k_{\text{kalt}})} \cdot e^{-k_{\text{heiss}} \tau} \right. \\ &\quad \left. - \frac{k_{\text{VER}} k_{\mathbf{P}}^{\mathbf{k}}}{k_{\text{heiss}} (k_{\text{heiss}} - k_{\text{kalt}})} \cdot e^{-k_{\text{kalt}} \tau} \right] \quad (4.17) \\ A_{\mathbf{S}}(\tau) &= A_{\mathbf{S}}^0 \cdot \frac{c_{\mathbf{S}}(\tau)}{c_0} \\ &= A_{\mathbf{S}}^0 \cdot \left[ \frac{k_{\text{VER}} k_{\mathbf{S}}^{\mathbf{k}} + k_{\mathbf{S}}^{\mathbf{h}} k_{\text{kalt}}}{k_{\text{heiss}} k_{\text{kalt}}} - \frac{k_{\mathbf{S}}^{\mathbf{h}} (k_{\text{heiss}} - k_{\text{kalt}}) - k_{\text{VER}} k_{\mathbf{S}}^{\mathbf{k}}}{k_{\text{heiss}} (k_{\text{heiss}} - k_{\text{kalt}})} \cdot e^{-k_{\text{heiss}} \tau} \right. \\ &\quad \left. - \frac{k_{\text{VER}} k_{\mathbf{S}}^{\mathbf{k}}}{k_{\text{heiss}} (k_{\text{heiss}} - k_{\text{kalt}})} \cdot e^{-k_{\text{kalt}} \tau} \right] \end{aligned}$$

und besitzt insgesamt acht Parameter – fünf Geschwindigkeitskonstanten  $k_i$  und drei Skalierungsfaktoren  $A_{\mathbf{X}}^0$ .

Die beiden Skalierungsfaktoren für die Spezies **P** und **S** müssen nicht variiert werden, sondern können per Randbedingung vorgegeben werden. Dies wird dadurch möglich, dass für große Verzögerungszeiten – nach Abklingen der intermediären Spezies – sowohl die niederenergetische Bande des Solvenskomplexes als auch die hochenergetische Bande des Ausgangskomplexes in den transienten Spektren nicht mehr von anderen Beiträgen überlagert werden. Aus der experimentellen Fläche dieser Banden zu großen Zeiten,  $A_{\mathbf{P}}(\tau \rightarrow \infty)$  und  $A_{\mathbf{S}}(\tau \rightarrow \infty)$ ,

können über die Randbedingungen

$$\begin{aligned}
 A_{\text{P}}(\tau \rightarrow \infty) &= A_{\text{P}}^0 \cdot \left( \frac{k_{\text{VER}} k_{\text{P}}^{\text{k}} + k_{\text{P}}^{\text{h}} k_{\text{kalt}}}{k_{\text{heiss}} k_{\text{kalt}}} - 1 \right) \\
 A_{\text{S}}(\tau \rightarrow \infty) &= A_{\text{S}}^0 \cdot \left( \frac{k_{\text{VER}} k_{\text{S}}^{\text{k}} + k_{\text{S}}^{\text{h}} k_{\text{kalt}}}{k_{\text{heiss}} k_{\text{kalt}}} \right)
 \end{aligned} \tag{4.18}$$

die Größen  $A_{\text{P}}^0$  und  $A_{\text{S}}^0$  direkt bestimmt werden.

Schließlich fehlt für die langsame Komponente des Ligandenaustauschs ( $k_{\text{S}}^{\text{k}}$ ) ein sinnvoller Startwert, da diese nicht in den in Kapitel 4.2 durchgeführten Voranpassungen erschien. Daher wird  $k_{\text{S}}^{\text{k}}$  durch die Primärquantausbeute  $\Phi$  ausgedrückt, für welche aus den Transienten der ausgeblichenen Bande bei  $2058 \text{ cm}^{-1}$  eine sehr gute Schätzung existiert.

$$\begin{aligned}
 \frac{c_{\text{S}}(\tau \rightarrow \infty)}{c_{\text{P}}(\tau \rightarrow \infty)} &= \frac{k_{\text{VER}} k_{\text{S}}^{\text{k}} + k_{\text{S}}^{\text{h}} (k_{\text{P}}^{\text{k}} + k_{\text{S}}^{\text{k}})}{k_{\text{VER}} k_{\text{P}}^{\text{k}} + k_{\text{P}}^{\text{h}} (k_{\text{P}}^{\text{k}} + k_{\text{S}}^{\text{k}})} = \frac{\Phi}{1 - \Phi} \\
 \Leftrightarrow k_{\text{S}}^{\text{k}} &= k_{\text{P}}^{\text{k}} \cdot \frac{\left( \frac{\Phi}{1 - \Phi} \right) k_{\text{heiss}} - k_{\text{S}}^{\text{h}} \left( 1 + \frac{\Phi}{1 - \Phi} \right)}{k_{\text{heiss}} - k_{\text{P}}^{\text{h}} \left( 1 + \frac{\Phi}{1 - \Phi} \right)}
 \end{aligned} \tag{4.19}$$

Eine Variation von  $\Phi$  ist mathematisch natürlich vollständig äquivalent zur direkten Variation von  $k_{\text{S}}^{\text{k}}$ . Da  $k_{\text{S}}^{\text{k}}$  jedoch die unbedeutendste Geschwindigkeitskonstante ist, wird auf diese Weise die globale Anpassung praktisch und numerisch beträchtlich stabilisiert.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass in die Zeitabhängigkeit der drei Komponentenflächen insgesamt sechs variationelle Parameter eingehen –  $k_{\text{VER}}$ ,  $k_{\text{P}}^{\text{h}}$ ,  $k_{\text{P}}^{\text{k}}$ ,  $k_{\text{S}}^{\text{k}}$ ,  $\Phi$ , und  $A_{\text{A}}^0$  – und zwei an den Spektren zu großen Verzögerungszeiten bestimmte Randbedingungen  $A_{\text{P}}(\tau \rightarrow \infty)$  und  $A_{\text{S}}(\tau \rightarrow \infty)$  gemäß Gleichung 4.18.

### Parameter der logarithmischen Normalverteilung

Die vier zeitabhängigen Parameter der logarithmischen Normalverteilung beinhalten den vollständigen zeitabhängigen Beitrag der Schwingungsenergielaxation zur spektralen Antwort des Moleküls. Schon in den lokalen Anpassungen wurde festgestellt, dass sich die Zentralpositionen  $\tilde{\nu}_0^{(\text{LN})}$  der beiden Profilkfunktionen monoexponentiell verschieben. Naheliegenderweise werden sie daher in exakt dieser Weise in die globale Anpassung mit aufgenommen, wobei die Geschwindigkeitskonstante für die Verschiebung direkt mit  $k_{\text{VER}}$  angegeben werden kann. Dies ergibt sich sofort aus der Wahl des Modells in Abbildung 4.3, und bedeutet, dass diese Konstante im Wesentlichen die Geschwindigkeit angibt, mit welcher die niederfrequenten anharmonisch gekoppelten Moden abklingen. Die

Korrelationsfunktion lautet

$$\frac{\tilde{\nu}_0^i(\tau) - \tilde{\nu}_0^i(\infty)}{\tilde{\nu}_0^i(0) - \tilde{\nu}_0^i(\infty)} = e^{-k_{\text{VER}} \tau} \quad \text{mit } i = 1, 2 \quad (4.20)$$

Die beiden Parameter  $\tilde{\nu}_0^i(\infty)$  – sie entsprechen den Bandenpositionen des abgekühlten Zustands  $\mathbf{A}^k$  – können an Hand der transienten Spektren zu späten Verzögerungszeiten mühelos abgelesen werden, und müssen daher nicht variiert werden. Für die Parameter  $\tilde{\nu}_0^i(0)$ , also die Positionen der Maxima der logarithmischen Normalverteilungen zum Zeitpunkt  $\tau = 0$ , lassen sich aus dem transienten Spektrum bei  $\tau = 2$  ps sehr gute Startwerte bilden.

In die Halbwertsbreiten  $\Delta^{(\text{LN})}(\tau)$  geht, wie in Abschnitt 4.2 dargelegt, sowohl die Relaxation der gekoppelten Moden als auch die Relaxation der eigentlich detektierten Carbonylschwingungen ein. Die Zeitabhängigkeit ist daher als biexponentiell anzunehmen, wobei die Wahl der Geschwindigkeitskonstanten auf die beiden scheinbaren Konstanten  $k_{\text{heiss}}$  und  $k_{\text{kalt}}$  fällt, um die Zahl der Parameter nicht unnötig weiter in die Höhe zu treiben. Die Korrelationsfunktion

$$\frac{\Delta^i(\tau) - \Delta^i(\infty)}{\Delta^i(0) - \Delta^i(\infty)} = f^i \cdot e^{-k_{\text{heiss}} \tau} + (1 - f^i) \cdot e^{-k_{\text{kalt}} \tau} \quad \text{mit } i = 1, 2 \quad (4.21)$$

beinhaltet neben den Halbwertsbreiten  $\Delta^i(0)$  und  $\Delta^i(\infty)$  vor und nach Abklingen der Relaxation noch den Anteil  $f^i$  der Halbwertsbreitenveränderung, welcher auf den schnellen Prozess, also das Abklingen der anharmonisch gekoppelten niederfrequenten Moden, zurück geht. Für alle drei Werte lassen sich sehr gute Startparameter aus den transienten Spektren abschätzen, jedoch ist diese Bestimmung nicht exakt genug, einerseits durch die Überlagerung mit anderen Signalen zu frühen Verzögerungszeiten und andererseits auf Grund des verschwindend kleinen Singalbeitrags zu großen Zeiten. Daher müssen für die Beschreibung der Schwingungsrelaxation acht zusätzliche Parameter (zwei Sätze an  $\tilde{\nu}_0(0)$ ,  $\Delta(0)$ ,  $\Delta(\infty)$ , und  $f$ ) variiert werden, welche Informationen über die anharmonische Kopplung der Schwingungsmoden enthalten. Für sie liegen jedoch durchweg sehr gute Startwerte vor, so dass für die numerische Variation sehr enge Grenzen gesteckt werden können.

### Realisierung der Anpassungsroutine

Die globale Anpassungsroutine verwendet insgesamt 14 variationelle Parameter (sechs für die zeitabhängigen Populationen, und acht für die Schwingungsenergielaxation). Sie wurde so konzipiert, dass das kinetische Modell einfach auszutauschen ist, so dass verschiedene Varianten getestet werden können. Die Implementation ist in MATLAB erfolgt, und verwendet die Funktion `lsqcurvefit()` aus der kommerziellen MATLAB Optimization Toolbox [90c, 90d]. Die globale

Anpassungsroutine ist mit ihren Helferfunktionen in Anhang A.1 dieser Arbeit abgedruckt.

Der Variationsbereich der Parameter ist auf physikalisch sinnvolle Werte eingeschränkt.<sup>(iv)</sup> Die Startparameter sind im Wesentlichen aus den Einzelanpassungen übernommen. Routine und Modell stellen sich erfreulicherweise als sehr stabil in Bezug auf die Wahl des Startpunktes heraus, so dass dieser nahezu beliebig innerhalb des vernünftigen Wertebereiches gewählt werden kann, ohne dass Veränderungen am Ergebnis hervorgerufen werden. Dies ist als Beweis dafür zu werten, dass das Modell trotz seiner 14 Variationsparameter nicht überparametrisiert ist. Außerdem verwendet die Routine statt der Geschwindigkeitskonstanten  $k_i$  die Lebensdauern  $T_i = (k_i)^{-1}$ , wie es für die Beschreibung von kinetischen Prozessen im Pikosekundenbereich üblich ist.

In dieser Arbeit wurden verschiedene Parametermodelle verwendet. Zu Beginn der globalen Anpassungen wurde ein Modell verwendet, welches einfach alle sieben zeitabhängigen Parameter biexponentiell annimmt. Später wurde das oben beschriebene kinetische Modell mit fünf Geschwindigkeitskonstanten (5k-Modell) implementiert, welches im Code mit `ModelParallel` bezeichnet wird. Als Folge der ersten Anpassungsergebnisse wurde weiterhin der Fall getestet, dass der langsame Pfad für die Umwandlung  $A^k \rightarrow S$  geschlossen ist, oder äquivalent dass  $k_S^k = 0$ . Für dieses Modell mit nur vier Geschwindigkeitskonstanten (4k-Modell), welches im Code `ModelHotOnly` benannt ist, muss die Randbedingung für die Primärquantenausbeute umgeschrieben werden in

$$k_S^h = \frac{k_P^h \left(1 + \frac{\Phi}{1-\Phi}\right) + \left(\frac{\Phi}{1-\Phi}\right) k_P^k (k_{\text{VER}} + k_P^h)}{k_P^k} \quad (4.22)$$

wie durch Einsetzen von  $k_S^k = 0$  in Gleichung 4.19 und Auflösen nach  $k_S^h$  nachzuvollziehen ist.

## 4.4 Ergebnisse der globalen Anpassung

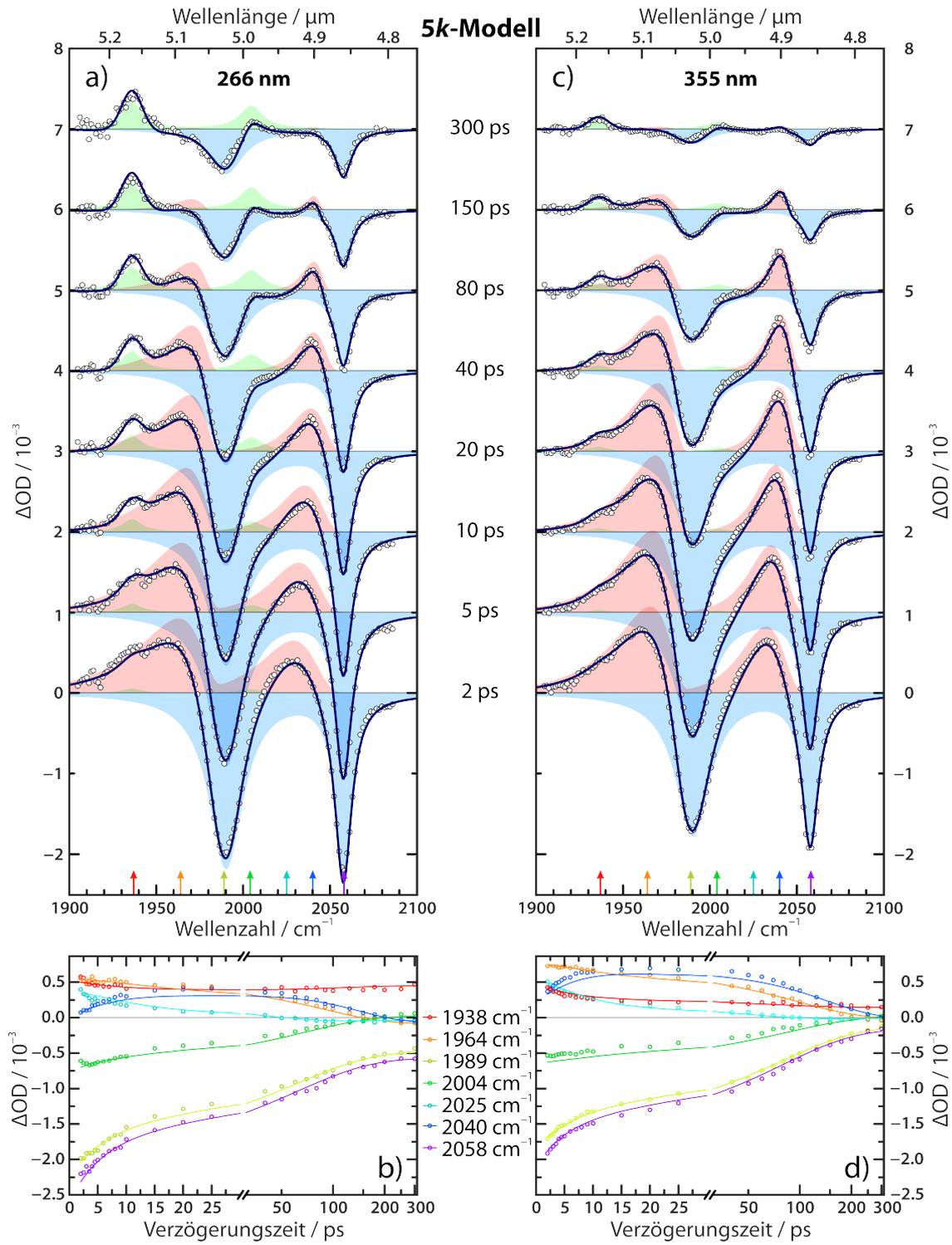
### 4.4.1 Anpassungen mit dem vollständigen Modell

Die im vorigen Kapitel beschriebene globale Anpassung wurde auf die gemessenen Daten angewandt.<sup>(v)</sup> Der Vergleich der nach dem 5-Zeitkonstanten-Modell simulierten Daten mit dem Experiment ist Abbildung 4.4 zu entnehmen. Hier fällt

---

(iv) „Physikalisch sinnvoll“ bedeutet hierbei vor allem, dass Vorzeichen und Größenordnungen beschränkt werden, damit die Anpassungsroutine nicht divergieren oder unphysikalische Lösungen finden kann. Details zu den exakten Wertebereichen sind der Implementation im Anhang zu entnehmen.

(v) Die Ausführungsprotokolle der Anpassungsroutine sind in Anhang A.2 aufgeführt.



**Abbildung 4.4:** Ergebnisse der globalen Anpassung des 5k-Modells (Linien) an die Messdaten (Punkte) für Anregung mit 266 nm (a und b) und 355 nm (c und d). Oben: Transiente Spektren, jeweils vertikal um 1 mOD verschoben. Punkte symbolisieren die experimentellen Daten, blaue, rote und grüne Flächen die Komponenten für P, A und S, und Linien das vorausgesagte Summensignal. Unten: Transienten an den durch die farbigen Pfeile angegebenen spektralen Positionen.

Anregung (Modell)	$T_{\text{VER}}$ ps	$T_{\text{P}}^{\text{h}}$ ps	$T_{\text{P}}^{\text{k}}$ ps	$T_{\text{S}}^{\text{h}}$ ps	$T_{\text{S}}^{\text{k}}$ ps	$T_{\text{heiss}}$ ps	$T_{\text{kalt}}$ ps	$\Phi$ %	$A_{\text{A}}^0$ $10^{-3}$
266 nm (5k)	9.6	15.7	78.6	48.5	299.7	5.3	62.3	22.4	13.1
355 nm (5k)	7.7	16.1	84.8	138.5	1195.5	5.0	79.2	7.9	13.0
266 nm (4k)	12.5	19.4	63.6	25.1	$\infty$	5.8	63.6	23.3	12.9
355 nm (4k)	7.7	16.2	79.2	60.4	$\infty$	4.8	79.2	8.0	13.1

Anregung (Modell)	Log-Normal 1				Log-Normal 2				$\sigma_{\Delta OD}$ $10^{-6}$
	$\tilde{\nu}_0(0)$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta(0)$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta(\infty)$ $\text{cm}^{-1}$	$f$	$\tilde{\nu}_0(0)$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta(0)$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta(\infty)$ $\text{cm}^{-1}$	$f$	
266 nm (5k)	2026.0	40.8	6.8	0.34	1960.6	49.7	17.9	0.49	42.3
355 nm (5k)	2029.9	33.5	8.6	0.49	1964.1	42.0	23.1	0.56	43.3
266 nm (4k)	2029.0	39.1	6.0	0.41	1963.1	48.5	15.7	0.59	53.1
355 nm (4k)	2030.3	33.4	8.3	0.51	1964.5	42.3	22.2	0.60	44.9

**Tabelle 4.3:** Bestimmte Parameter aus der globalen Anpassung. Modell 5k steht für das vollständige 5-Geschwindigkeitskonstanten-Modell, 4k steht für das eingeschränkte 4-Geschwindigkeitskonstanten-Modell, für welches  $k_{\text{S}}^{\text{k}} = 0$  gesetzt wurde.  $\sigma_{\Delta OD}$  bezeichnet die Standardabweichung des vorausgesagten Ergebnisses.

direkt die exzellente Übereinstimmung der Anpassung mit dem Experiment auf. Die Form sowohl der transienten Spektren als auch der Transienten wird sehr gut wiedergegeben, mit nur geringen Abweichungen.

Die aus der Anpassung ermittelten Lebensdauern  $T_i$  sind in Tabelle 4.3 aufgelistet. Es ist sofort ersichtlich, dass die Lebensdauern für Schwingungsenergieumverteilung  $T_{\text{VER}}$  und Grundzustandswiederbevölkerung  $T_{\text{P}}$  nur wenig von der Anregungswellenlänge abhängig sind. Die des Ligandenaustausches  $T_{\text{S}}$  ist hingegen sehr stark hiervon abhängig, was angesichts der stark veränderten Primärquantausbeute wenig überraschend ist.

Es scheint zunächst so, dass die Dissipation der überschüssigen Schwingungsenergie für die Reaktion nach Anregung mit 355 nm schneller vonstatten geht, da  $T_{\text{heiss}}^{(355)} < T_{\text{heiss}}^{(266)}$ . Dies ist insofern überraschend, dass natürlich zu erwarten ist, dass die Umverteilung von Schwingungsenergie umso schneller geschieht, je heißer ein Molekül ist. Die Lösung dieses Paradoxons liegt in der Vereinfachung eben dieses Prozesses im Modell begründet. Hier wird eine unimolekulare Umwandlung von einem „heißen“ Ensemble in ein kanonisches „kaltes“ Ensemble angenommen – und diese Umwandlung ist um so schneller abgeschlossen, je weniger Exzessenergie abzugeben ist, beziehungsweise je näher die beiden En-

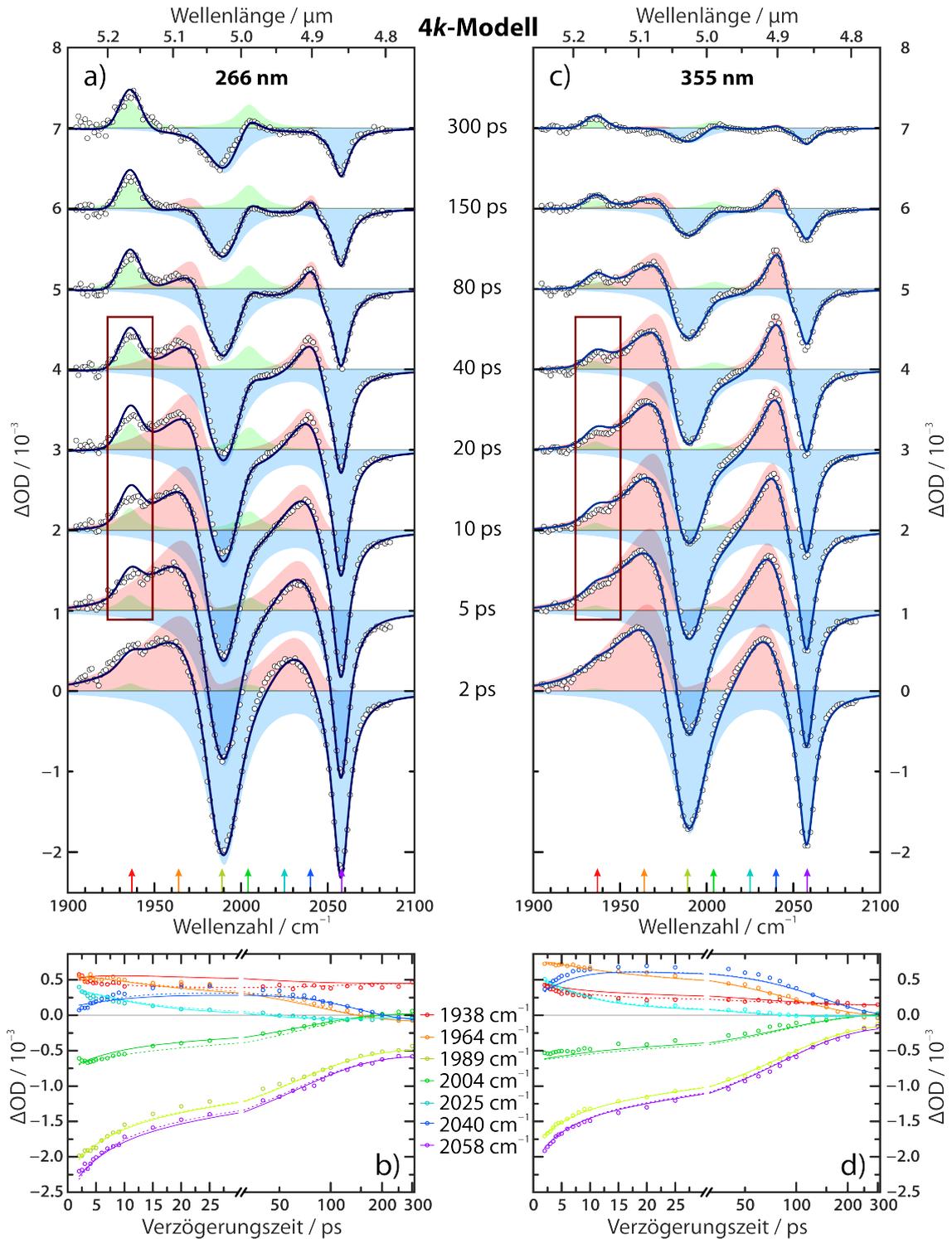
sembles energetisch beieinander liegen. Zur Relaxation des heißen Zustandes bei 355 nm kommt im Falle der 266 nm-Anregung also noch die Zeit hinzu, welche für die Dissipation der Energiedifferenz von 1.17 eV benötigt wird, daher ist letztere größer.

Die sehr ähnliche Form der transienten Spektren bei Anregung mit 266 nm und 355 nm und die Tatsache, dass  $A_A^0$  für beide Anregungswellenlängen nahezu identisch ist, lässt vermuten, dass es sich bei  $A^k$  in beiden Anregungsfällen um den gleichen Zustand handelt. Eine solche Voraussage wird bereits durch die allgemein akzeptierte Regel von Kasha [63] getroffen, welche besagt, dass höhere Zustände üblicherweise schnell und strahlungslos in den untersten angeregten Zustand der jeweiligen Spin-Multiplizität zurückkehren. Wenn  $A^k$  in beiden Anregungsfällen derselbe Zustand ist, so sollten die mit ihm assoziierten Zeitkonstanten, das sind  $T_P^k$  (für  $A^k \rightarrow P$ ) und  $T_S^k$  (für  $A^k \rightarrow S$ ), unabhängig von der Anregungswellenlänge sein. Für den Pfad der Grundzustandswiederbevölkerung stimmt diese Voraussage, denn  $T_P^k$  ist in beiden Fällen etwa 80 ps. Für den Pfad der Dissoziation unterscheiden sich die Werte für  $T_S^k$  um den Faktor vier. Allerdings soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass die ermittelte Größe für  $T_S^k \geq 300$  ps ist, und somit außerhalb des für die Anpassung verwendeten Verzögerungsbereichs von  $2 \text{ ps} \leq \tau \leq 300 \text{ ps}$ . Dies wird numerisch dadurch etwas abgemildert, dass  $T_S^k$  nur indirekt durch Variation von  $\Phi$  erhalten wurde, führt jedoch trotzdem dazu, dass die in der Tabelle aufgeführten Werte für  $T_S^k$  mit einem sehr großen Fehler behaftet sind. Für eine genauere Bestimmung dieses Wertes wäre eine Erweiterung des in die Anpassung einbezogenen Messbereiches notwendig.

#### 4.4.2 Anpassungen mit dem reduzierten Modell

In Anbetracht der offenbar sehr kleinen Zeitkonstante  $k_S^k$  wurden die globalen Anpassungen unter der Annahme wiederholt, dass nur die vier anderen Zeitkonstanten zu den Signalen beitragen, und dass  $k_S^k = 0$ . Die resultierenden Parameter für dieses 4k-Modell sind ebenfalls in Tabelle 4.3 aufgeführt und unterscheiden sich hauptsächlich dadurch von denen des 5k-Modells, dass die nun monoexponentielle Bildungsrate  $T_S^h$  des Solvenskomplexes S veränderte Werte annimmt, und nun dem bereits aus den Einzelspektren-Anpassungen bekannten Wert von etwa 25 ps (Tabelle 4.2) entspricht.

In Abbildung 4.5 sind die Ergebnisse graphisch veranschaulicht. Die Modellierung sieht auf den ersten Blick ähnlich gut aus wie für das 5k-Modell, allerdings zeigt sich bei der Solvenskomplexbande bei  $1938 \text{ cm}^{-1}$  für mittlere Verzögerungszeiten eine deutliche Abweichung des Modells von den Daten, welche in dieser Abbildung eingerahmt ist. Die Konzentration von S wird systematisch überschätzt. Besonders deutlich wird dies in den Transienten, vor allem in Abbildung 4.5b. Für die rote Transiente im Bereich der Solvenskomplexbande ist der



**Abbildung 4.5:** Ergebnisse der globalen Anpassung des 4k-Modell an die Messdaten, exakt analog zur Darstellung in Abbildung 4.4. In der Darstellung der Transienten (**b**) und **d**) sind neben den modellierten Transienten durch das 4k-Modell (durchgezogene Linien) zum Vergleich auch diejenigen aus dem 5k-Modell (gepunktete Linien) gezeigt.

komplette Bereich mittlerer Verzögerungszeiten auch in der Form falsch wiedergegeben. Ein Vergleich mit dem Ergebnis des 5k-Modells (gestrichelte Linie) zeigt hier, dass letzteres offenkundig in der Lage ist, den Verlauf korrekt wiederzugeben.

Diese Diskrepanz drückt sich auch in den Bestimmtheitsparametern der Anpassung aus. Die Standardabweichung des angepassten Modells  $\sigma_{\Delta OD}$ , welche ebenfalls in Tabelle 4.3 aufgeführt ist,<sup>(vi)</sup> zeigt eine schlechtere Beschreibung der Daten durch das 4k-Modell.

Daher muss die schon am Ende von Abschnitt 4.2 gehegte Vermutung, dass auch die Bildung von S biexponentiell ist, als bestätigt angesehen werden. Der Reaktionskanal aus dem schwingungskalten Zustand  $A^k$  ist offensichtlich sehr langsam, allerdings keinesfalls vernachlässigbar. Das 4k-Modell wird daher an dieser Stelle verworfen, so dass im weiteren Verlauf dieser Arbeit immer die Ergebnisse des vollständigen kinetischen Modells gemeint sind, wie es weiter oben ausführlich hergeleitet worden ist.

### 4.4.3 Produktspektren

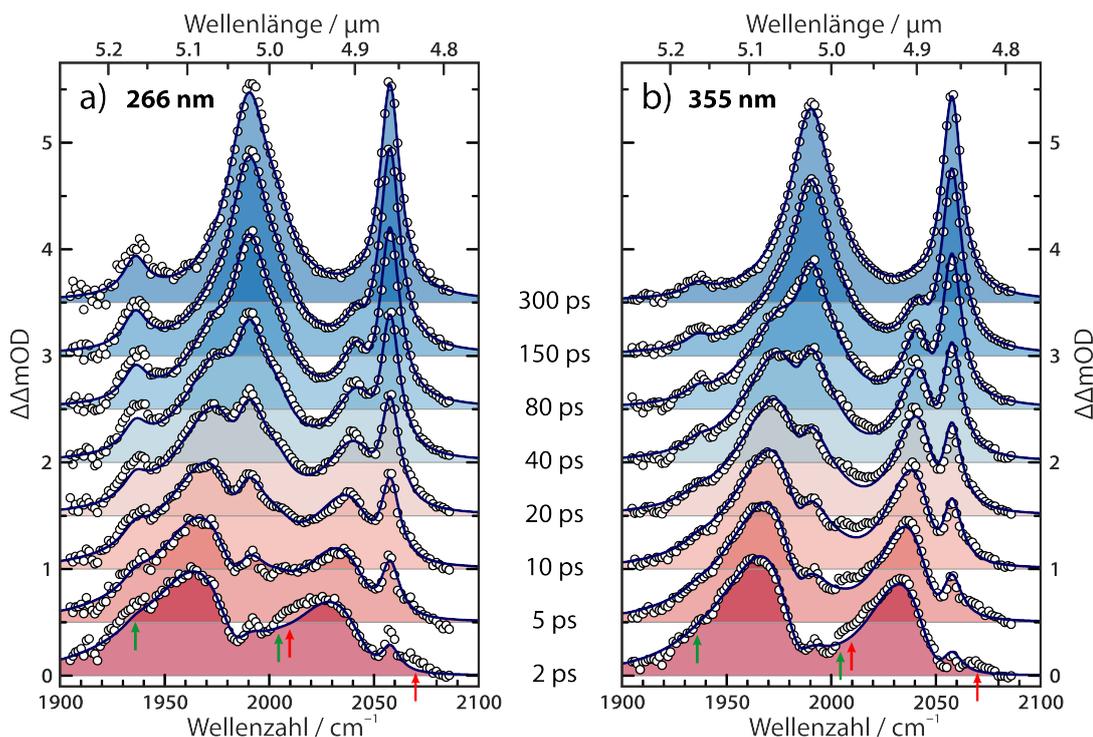
Das 5k-Modell beschreibt die Daten sehr gut, aber wie bereits am Ende von Abschnitt 4.1 festgestellt wurde, liefert es keinen Hinweis auf die Beteiligung weiterer kleiner Signalbeiträge.

Eine weitere Methode, um solche Beiträge anderer Spezies festzustellen, ist die Darstellung der transienten Spektren in der Form sogenannter rein-absorptiver Produktspektren [28, 66]. Dabei bezieht sich der Term „Produkt“ auf die durch das Anregungsereignis erzeugten transienten Spezies.

Hierzu wird von den zeitabhängigen Antwortspektren  $\Delta OD(\tau)$  zur Verzögerungszeit  $\tau$  der gesamte Beitrag des Grundzustandsausbleichens abgezogen. Dieser Anteil kann durch passendes Skalieren des stationären FTIR-Spektrums modelliert werden. Da die Ergebnisse der globalen Anpassung vorliegen, kann er jedoch ebenfalls durch den entsprechenden Signalbeitrag zum Zeitpunkt  $\tau = 0$  dargestellt werden, ohne dass eine weitere „willkürliche“ Wahl eines Skalierungsfaktors nötig wird, das Produktspektrum  $\Delta\Delta OD(\tau)$  berechnet sich daher mit

---

(vi) Die Standardabweichung ist für diese unverzerrte Verteilung mit der Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung (MSE) identisch, welche sich aus der Summe der Fehlerquadrate  $\chi^2$  (von der Anpassungsroutine zurückgegeben) zu  $\sigma_{\Delta OD}^2 = \text{MSE} = \chi^2 \cdot (N_{\text{Data}} - N_{\text{Paras}})^{-1}$  ergibt, wobei  $N_{\text{Data}} = 3712$  die Zahl der Datenpunkte und  $N_{\text{Paras}} = 14$  (5k) beziehungsweise  $N_{\text{Paras}} = 13$  (4k) die Zahl der Modellparameter ist [64]. Dies ist eine Vereinfachung; für eine exaktere Beschreibung siehe [65].



**Abbildung 4.6:** Rein absorptive Produktspektren, experimentelle Daten sind durch Punkte dargestellt, das Modell als Linie. Die Position der Signale des photochemischen Produkts (S) sind durch grüne Pfeile im 2-ps-Spektrum angegeben; die roten Pfeile markieren bisher nicht erklärte Abweichungen zu frühen Zeiten. Die Anregungswellenlänge beträgt **a)** 266 nm und **b)** 355 nm.

Gleichungen 4.8, 4.16 und 4.17 zu

$$\begin{aligned}
 \Delta\Delta OD(\tau) &= \Delta OD(\tau) - \Delta OD_{\text{P}}(\tau = 0) \\
 &= \Delta OD(\tau) - A_{\text{P}}(\tau = 0) \\
 &= \Delta OD(\tau) + A_{\text{P}}^0 \cdot [\Gamma^{(\text{Lo11})} + 2 \cdot \Gamma^{(\text{Lo12})}]
 \end{aligned} \tag{4.23}$$

Durch die Subtraktion des Ausbleichsignals entsteht ein transientes Spektrum, welches nur die Absorptionen der gebildeten Spezies enthält. Dadurch können speziell zu frühen Zeiten sonst vom Ausbleichen überlagerte Beiträge besser erkannt werden.

Die Produktspektren für die Messungen an  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$  sind in Abbildung 4.6 gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass zu frühen Zeiten die Signalbeiträge von A überwiegen. Diese gehen mit Voranschreiten des dynamischen Prozesses in die Absorptionsspektren von Photolyseprodukt S und Grundzustand P über, entsprechend der im kinetischen Modell angenommenen Parallelreaktionen. Zu kleinen bis mittleren Verzögerungszeiten ist ein kleiner Signalbeitrag zu erkennen, welcher nicht durch das Modell abgedeckt wird. Dieser gegenüber den Absorptionen des Mutterkomplexes blauverschobene ( $2010 \text{ cm}^{-1}$

und  $2070\text{ cm}^{-1}$ ) Anteil ist in Abbildung 4.6 durch rote Pfeile markiert. Das Flächenverhältnis der Abweichungen ist schwer auszumachen, daher kann nicht zweifelsfrei abgelesen werden, ob es sich bei diesem kleinen Beitrag um einen Tricarbonylkomplex (Verhältnis 2 : 1) oder einen Dicarbonylkomplex (Verhältnis 1 : 1) handelt; tendenziell scheint es jedoch eher einem Tricarbonylkomplex zu entsprechen. Dieser Signalbeitrag wird nicht von den bisher diskutierten Spezies abgedeckt, es muss sich daher um ein in sehr geringem Maße gebildetes Intermediat der Reaktion handeln, dessen Natur zunächst im Unklaren verbleibt.



# Kapitel 5

## Quantenchemische Rechnungen

Im vorigen Kapitel konnten die experimentellen Daten in drei Spezies zerlegt werden, welche hauptsächlich zum auf die Anregung folgenden dynamischen Prozess beitragen: den Grundzustand **P**, das Photolyseprodukt **S** und eine bisher in ihrer Natur unbekannte angeregte Spezies **A**. Außerdem wurde aus den Abweichungen vom Modell ein sehr kleiner weiterer Signalbeitrag gefunden, dessen Resonanzen im Vergleich zur Ausgangsverbindung zu höheren Wellenzahlen verschoben sind. Es ist evident, dass für die abschließende Diskussion der Daten weitere Informationen benötigt werden. Diese sollen im Folgenden aus quantenchemischen Rechnungen gewonnen werden, um die Natur der beteiligten Zustände genauer zu beleuchten und ein abschließendes Ergebnis zu finden.

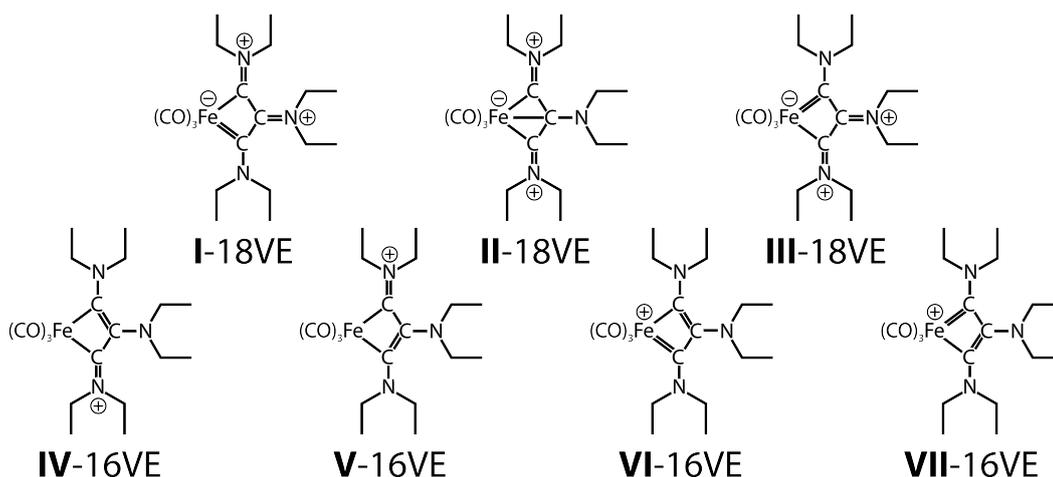
Weitergehende Informationen zu diesem Kapitel, insbesondere Koordinatendateien, Skripte und Teile von Programm-Ausgabedateien, sind in Anhang B zusammengetragen.

### 5.1 Elektronische Struktur des Tricarbonylkomplexes

Zunächst soll auf die elektronische Struktur des verwendeten Tricarbonyl-Ferracyclobutadiens  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_3]^+$  (**P**) eingegangen werden. Verschiedene Analysen der Bindungssituation von Metallacyclobutadienen im Allgemeinen, meist bezogen auf MCBD-Komplexe der Gruppe 6, sind in der Literatur zu finden [4, 8]. Die Elektronendichte in MCBD-Strukturen ist demnach hochgradig delokalisiert, und es tragen sowohl bindende als auch antibindende Wechselwirkungen von  $\sigma$ -,  $\pi$ -, und  $\delta$ -Symmetrie bei [8b]. Eine detaillierte Analyse der Bindungssituation im Grundzustand des Komplexes **P** liegt außerhalb der Fragestellung dieser Arbeit,<sup>(i)</sup> stattdessen soll hier vielmehr auf die Natur angeregter Zustände eingegangen werden. Zum Verständnis werden dennoch kurz einige elektronische Eigenschaften dieses Komplexes zusammengetragen.

---

(i) Eine solche Analyse der Bindungssituation auf Basis von DFT-Rechnungen wurde in der Gruppe von A. C. Filippou von M. Straßmann durchgeführt und wird in Kürze im Rahmen von dessen Dissertation veröffentlicht werden [67].



**Abbildung 5.1:** Schematische Darstellung der denkbaren mesomeren Grenzstrukturen von Ferracyclobutadien-Komplexen; bis auf II reproduziert nach [9a, Schema 84, S. 193].

### 5.1.1 Geometrie

Die Delokalisation der Elektronen über das Ringsystem wird auch darin deutlich, dass üblicherweise keine einzelne Lewis-Struktur formuliert werden kann, die der  $N$ -Elektronen-Wellenfunktion gerecht wird. Selbst die Frage, ob die 18-Valenzelektronen-Regel auf M CBD-Komplexe anwendbar ist, wurde in der Literatur kontrovers diskutiert [4b, 9a]. Abbildung 5.1 zeigt verschiedene denkbare Lewisstrukturen zur Beschreibung des Moleküls. Dabei gehören die ersten drei Strukturen zu einem Komplex, für welchen das Eisenzentrum formal 18 Valenzelektronen besitzt, während die verbleibenden vier Strukturen zu 16 Valenzelektronen führen. Die Bindungssituation an Ferracyclobutadienen wurde mit mehreren theoretischen Methoden ausführlich untersucht [67]. Hierbei kamen Analysen im Rahmen der topologischen „Atoms-in-Molecules“ (AIM) Methode [68] (kein bindungskritischer Punkt vorhanden), der „Natural Bond Orbitals“ (NBO) Theorie [69] (nur eine extrem schwache Bindung zu einem antibindenden  $\sigma^*$  (Fe–CO)-Orbital), und der Elektronenlokalisierungsfunktionen (ELF) [70] (keine lokalisierte Elektronendichte in der Mitte des Rings) übereinstimmend zu dem Ergebnis, dass im Grundzustand kaum eine  $\text{Fe}\cdots\text{C}^\beta$ -Wechselwirkung zu erwarten ist. Die  $\text{Fe}-\text{C}^\alpha$ -Bindungslänge von berechneten 193 pm passt hingegen gut zu dem nach P. Pyykkö auf Basis von Kovalenzradien vorausgesagten Wert einer Eisen-Kohlenstoff-Einfachbindung von 191 pm [71]. Weiterhin wurde aus NMR-Messungen abgeleitet, dass die Stärke der Bindung  $\text{C}^\beta=\text{N}^\beta$  deutlich näher an einer Einfachbindung als an einer Doppelbindung liegt, da die  $\beta$ -ständige Aminogruppe verhältnismäßig frei rotieren kann [9]. Die Rotation der anderen beiden  $\text{NEt}_2$ -Gruppen um die  $\text{C}^\alpha=\text{N}^\alpha$ -Bindungen ist hingegen deutlich gehindert, was einen stärkeren Doppelbindungsanteil vermuten lässt. Dies wird auch dadurch gestützt,

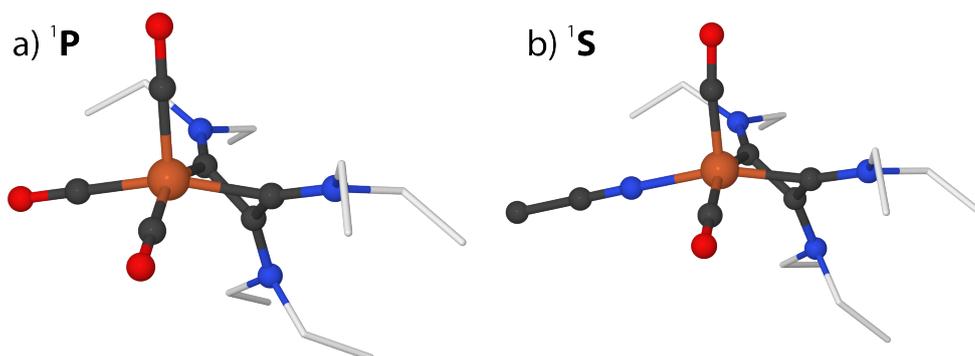


Abbildung 5.2: Berechnete Geometrien von a)  ${}^1\mathbf{P}$  und b)  $(eq-){}^1\mathbf{S}$ . Wasserstoffatome der Ethylgruppen wurden zur Übersichtlichkeit weggelassen. Atomfarben: Kohlenstoff schwarz (in Ethylgruppen weiß), Sauerstoff rot, Stickstoff blau, Eisen orange.

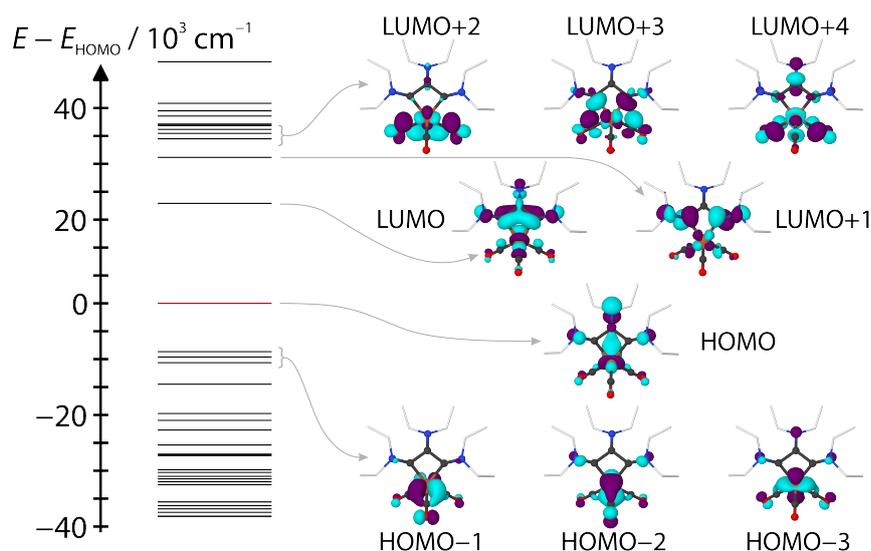
dass die Summe  $\Sigma \angle \text{N}^\beta$  der drei Winkel am Stickstoffatom der  $\text{NEt}_2^\beta$ -Gruppe mit  $353.6^\circ$  eine Abweichung von der für einen starken Beitrag zum  $\pi$ -System nötigen Planarität zeigt; die  $\text{NEt}_2^\alpha$ -Gruppen sind hingegen vollständig planar.

Auf Grund dieser Tatsache ist es wahrscheinlich, dass von den in Abbildung 5.1 dargestellten Lewisformeln die Grenzstrukturen (iv) und (v) das stärkste Gewicht besitzen, weswegen  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_3]^+$  als überwiegender 16-Valenzelektronen-Komplex bezeichnet werden sollte.

Abbildung 5.2a zeigt die in dieser Arbeit berechnete Geometrie des Tricarbonyl-Ferracyclobutadiens im Singulett-Grundzustand  ${}^1\mathbf{P}$ . Der Faltungswinkel  $\varphi$ , das ist der Winkel zwischen den Ebenen  $(\text{C}^\alpha, \text{Fe}, \text{C}^{\alpha'})$  und  $(\text{C}^\alpha, \text{C}^\beta, \text{C}^{\alpha'})$ , beträgt  $126.5^\circ$ , was recht nahe am Wert von  $127.28^\circ$  aus der Kristallstruktur liegt [9b]. Diese Übereinstimmung trifft auch auf die übrigen Geometrieparameter zu (siehe auch Tabelle 5.1 auf Seite 78). Durch eine Frequenzrechnung, welche keine imaginären Schwingungsmoden ergab, ist sichergestellt worden, dass es sich bei der berechneten Struktur um ein echtes Minimum auf der Potentialhyperfläche handelt.

### 5.1.2 Grenzorbitale

Die aus der Rechnung abgeleiteten Kohn-Sham-Grenzorbitale sind in Abbildung 5.3 gezeigt, wobei die Orbitaldarstellung jeweils zwei Isoenergieflächen mit dem Wert von  $\pm 0.06 a_0^{-3}$  zeigt. Es wird deutlich, dass die Grenzorbitale nicht eindeutig einem reinen Metall- oder Ligandencharakter zuzuordnen sind, sondern dass die MOs hochgradig delokalisiert sind, und insbesondere der d-Charakter des Metallzentrums sich auf deutlich mehr Orbitale verteilt, als durch einfache Ligandenfeldüberlegungen zustande kommen, wie es auch für viele andere MCBD gefunden wird [59]. Die obersten vier besetzten MOs besitzen vorrangig Metall-d-Charakter, entsprechend einer Elektronenkonfiguration  $d^8$  für  $\text{Fe}^0$ . Das HOMO



**Abbildung 5.3:** Molekülorbital-Schema von  $[Fe(\kappa^2-C_3(NEt_2)_3)(CO)_3]^+$ . Energien sind relativ zum höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) angegeben. Orbitale in der Nähe der Grenzorbitale sind in ihrer räumlichen Struktur gezeigt.

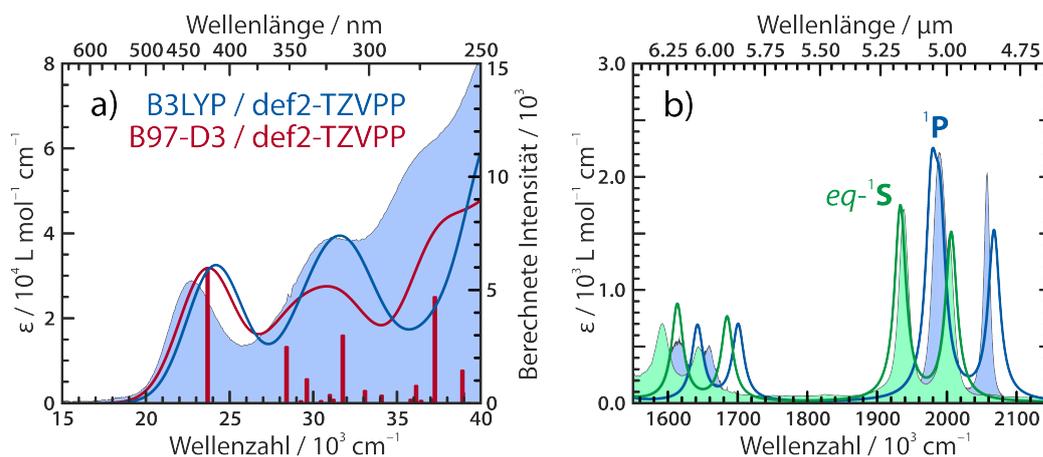
entspricht im Wesentlichen einer schwachen Interaktion mit einem der  $\pi^*$ -Orbitale des Allylliganden. Die darunterliegenden besetzten Grenzorbitale gehören zur Metall-Carbonyl-Rückbindung, also einer Wechselwirkung von Metall-d-Orbitalen mit den  $\pi^*$ -Orbitalen der CO-Liganden. Das unterste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) entspricht im Wesentlichen einer antibindenden  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem Metallzentrum und einem weiteren Allyl- $\pi^*$ -Orbital. Das LUMO+1 beinhaltet einen kleinen Anteil, welcher von  $\sigma^*$ -Charakter in Bezug auf die Fe–CO-Bindung ist, ist ansonsten jedoch primär ein reines  $\pi^*$ -Orbital des Allylsystems. Die nächsthöheren unbesetzten Orbitale enthalten schließlich die antibindende Linearkombination zur Fe–CO<sub>eq</sub>-Rückbindung.

### 5.1.3 Berechnete Spektren

In Hinblick auf das eigentliche Ziel dieser Untersuchungen, bei der Zuordnung der intermediär gebildeten Spezies zu helfen, ist es wichtig, dass die Rechnungen die optischen Spektren der FeCBD gut wiedergeben können. Daher wurde aus einer Frequenzanalyse das Infrarotspektrum berechnet, und aus einer TD-DFT-Rechnung das UV-Vis-Spektrum. Beide werden in Abbildung 5.4 mit dem jeweiligen experimentell erhaltenen Spektrum verglichen.

#### UV-Vis-Spektren

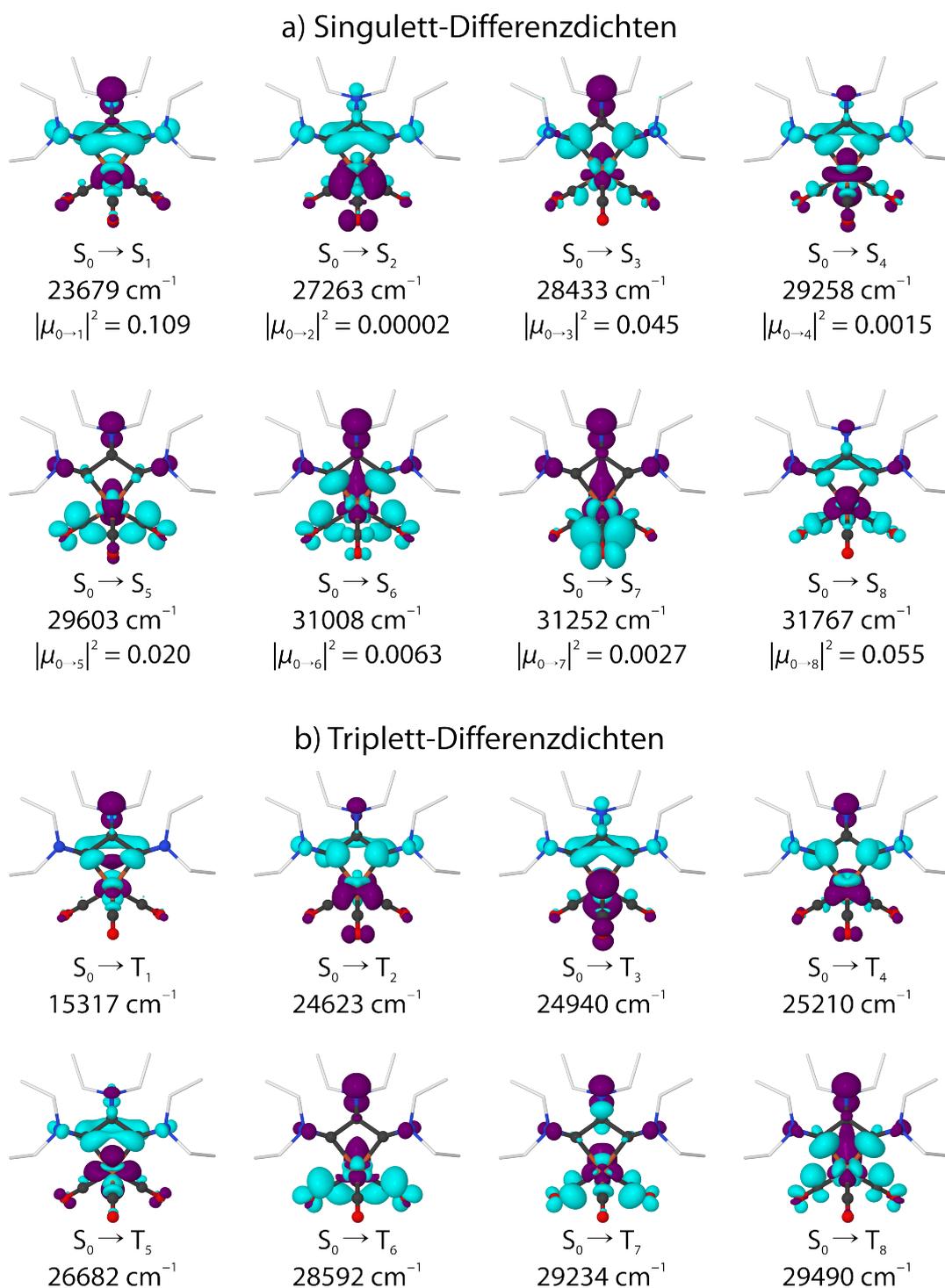
Das in Abbildung 5.4a gezeigte UV-Vis-Spektrum macht deutlich, dass das gewählte GGA-Funktional B97-D3 die Eigenschaften der niederenergetischsten elek-



**Abbildung 5.4:** Vergleich theoretisch berechneter Spektren (Linien) mit dem Experiment (Flächen). **a)** Vergleich des UV-Vis Spektrums von  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_3]^+$  für zwei Funktionale mit dem Experiment. Für die B97-D3-Rechnung sind die energetischen Positionen der Übergänge mit roten Balken markiert, deren Höhe proportional zum Übergangsdipolmoment  $|\mu_{0 \rightarrow 1}|^2$  ist. **b)** Vergleich der mittels B97-D3/def2-TZVPP berechneten IR-Spektren im Bereich der Carbonyl-Streckschwingungen mit dem Experiment, sowohl für die Ausgangsverbindung  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_3]^+$  ( $^1\text{P}$ ), als auch für das Photolyseprodukt  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_2(\text{NCMe})]^+$  ( $^1\text{S}$ ).

tronischen Anregungen sehr gut beschreibt, und dass die Rechnungen mit Hilfe des deutlich rechenintensiveren Hybridfunktionals B3LYP keine signifikanten Vorteile bringen. Dies zeigt, dass die Verwendung des Grimme-Funktional für diese Anwendung gerechtfertigt ist.

Eigenschaften der Anregungen sind für die untersten Zustände in Abbildung 5.5 gezeigt, welche für jede Anregung  $0 \rightarrow 1$  neben Anregungsenergie und Übergangsdipolmoment  $|\mu_{0 \rightarrow 1}|^2$  auch Isoflächen der sogenannten Differenzdichte  $\Delta\rho_0^1$  bei einem Wert von  $\pm 4 \cdot 10^{-3} a_0^{-3}$  darstellt. Letztere entsteht durch schlichte Differenzbildung der Elektronendichten im angeregten Zustand und im Grundzustand, und stellt somit ein visuelles Hilfsmittel bei der Klassifikation von Anregungen dar. Während der Absorption wird Elektronendichte von den violetten Bereichen ( $\Delta\rho_0^1 < 0$ ) in die cyanen Bereiche ( $\Delta\rho_0^1 > 0$ ) verschoben. Beispielsweise wird beim Übergang  $S_0 \rightarrow S_1$  gemäß eines dominierenden HOMO-LUMO-Transfers Elektronendichte aus dem freien  $\text{N}^\beta$ -Elektronenpaar und einem Metall-d-Orbital in eines der antibindenden  $\pi^*$ -Orbitale des Allylliganden gebracht, weswegen dieser Übergang als  $^1\text{MACT}$  (für Metall nach Allyl Charge Transfer) klassifiziert wird. Der zweite Singulettübergang ist spektroskopisch dunkel, das heißt er besitzt keinen Übergangsdipol und kann daher nicht optisch angeregt werden. Er ist ebenfalls als  $^1\text{MACT}$  zu klassifizieren. Die darüberliegende Serie intensiver Übergänge enthält zunehmend den Charakter eines Ladungstransfers auf die Carbonylliganden (MCCT von Metall nach Carbonyl Charge Transfer), entsprechend einer Übertragung eines Elektrons aus einem Metall-d-Orbital in



**Abbildung 5.5:** TD-DFT Differenzdichten  $\Delta\rho_0^1$  für die elektronischen Übergänge vom Grundzustand  $S_0$  in die jeweils niedrigsten **a)** Singulett- und **b)** Triplettzustände. Cyanfarbene (violette) Isoflächen entsprechen einer Zunahme (Abnahme) der Elektronendichte beim Übergang. Neben der Übergangsenergie ist für die formell erlaubten  $S_0 \rightarrow S_1$  Übergänge das Übergangsdipolmoment  $|\mu_{0 \rightarrow 1}|^2$  in atomaren Einheiten ( $1 e \cdot a_0 = 2.542$  Debye) angegeben.

das  $\pi^*$ -Orbital der Carbonylbindung. Alle diese Orbitale besitzen außerdem einen offensichtlichen Anteil an d-d-Übergang (konventionell abgekürzt als LF, von Ligandenfeldübergang). Dennoch werden diese Übergänge in erster Linie einem  $^1\text{MCCT}$  und nicht einem  $^1\text{LF}$  zugewiesen.

Das offensichtliche Fehlen von Fluoreszenz als Folge einer Anregung von **P** mit UV-Photonen könnte dadurch verursacht werden, dass Triplettzustände  $T_1$  an der dynamischen Relaxation beteiligt sind. Diese wurden daher in den Berechnungen ebenfalls untersucht. Abbildung 5.5b zeigt die Übergangsenergien und Differenzdichten für die niederenergetischsten Triplett-Übergänge, welche ebenfalls aus der RKS-Wellenfunktion berechnet wurden. Hier ist deutlich zu erkennen, dass die untersten Triplettübergänge alle eher  $^3\text{MACT}$ -Charakter besitzen, erst bei höheren Übergangsenergien finden sich die  $^3\text{MCCT}$ -Übergänge. Wie bei den Singulettts finden sich keine direkten Hinweise auf niederenergetische  $^3\text{LF}$ -Übergänge.

### Infrarotspektren

Beim Vergleich der berechneten Infrarotspektren mit den experimentell gemessenen in Abbildung 5.4b wird deutlich, dass die Übereinstimmung sehr gut ist. Es sei an dieser Stelle daran erinnert, dass die mittels B97-D3/def2-TZVPP berechneten Frequenzen in harmonischer Näherung ermittelt worden sind, und anschließend mit dem Faktor 1.025 skaliert wurden. Dieser Skalierungsfaktor wurde so gewählt, dass die beiden vorausgesagten CO-Streckschwingungssignale von **P** (blaue Linien) möglichst gut zum gemessenen Infrarotspektrum (blaue Fläche) passen. Derselbe Skalierungsfaktor wurde auf alle anderen Infrarotspektren angewandt, zum Beispiel auf das berechnete Spektrum des Solvenskomplexes  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_2(\text{NCMe})]^+$  (**S**), welches ebenfalls in der Abbildung gezeigt wird, und dessen Geometrie (Abbildung 5.2b) sich, abgesehen vom offensichtlichen Austausch eines Liganden, kaum von der des Ausgangsmoleküls unterscheidet.

Der Bereich der Ringmoden, also der Gerüstschwingungen des Vierrings, zeigt deutliche Abweichungen in Bezug auf die berechneten Bandenpositionen im Spektrum. Das Intensitätsverhältnis wird für beide Spezies **P** und **S** richtig wiedergegeben, allerdings sind die berechneten Signale um  $25\text{ cm}^{-1}$  beziehungsweise  $40\text{ cm}^{-1}$  blauverschoben.

Grundsätzlich ist jedoch zu sagen, dass die theoretische Voraussage der Infrarotspektren hinreichend gut funktioniert, so dass quantenmechanische Rechnungen auf diesem Niveau ein probates Mittel darstellen sollten, die Natur der Spezies **A** zu ergründen, was später in Abschnitt 5.4 geschehen wird.

## 5.2 Möglichkeit eines konzertierten Mechanismus

Wie in Abschnitt 4.3.1 (Seite 48) bereits diskutiert, gibt es prinzipiell verschiedene denkbare Alternativen, mit der der photoinduzierte Ligandenaustausch aus der Ausgangsverbindung **P** in den Solvenskomplex **S** ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung erhalten kann. Der Mechanismus kann entweder dissoziativ-assoziativ verlaufen, das heißt zunächst wird unter Bildung eines Vakanzkomplexes **V** ( $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_2(\square)]^+$ ) ein Carbonylligand abgespalten und die koordinative Leerstelle anschließend durch ein Acetonitrilmolekül abgesättigt. Alternativ ist das Gegenteil denkbar, dass in einem assoziativ-dissoziativen Mechanismus zunächst ein zusätzliches Lösungsmittelmolekül an das Ferracyclobutadien anlagert und eine sechsfach koordinierte Zwischenstufe **O** ( $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_3(\text{NCMe})]^+$ ) bildet, aus welcher anschließend ein Carbonylligand ausgestoßen wird. Schließlich existiert noch die Möglichkeit, dass dieser Prozess konzertiert, ähnlich einer  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion, über einen sechsfach koordinierten Übergangszustand  $[\text{OC}\cdots\text{Fe}\{\text{L}\}(\text{CO})_2\cdots\text{NCMe}]^\ddagger$  (mit  $\{\text{L}\} = \{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}$ ) verläuft.

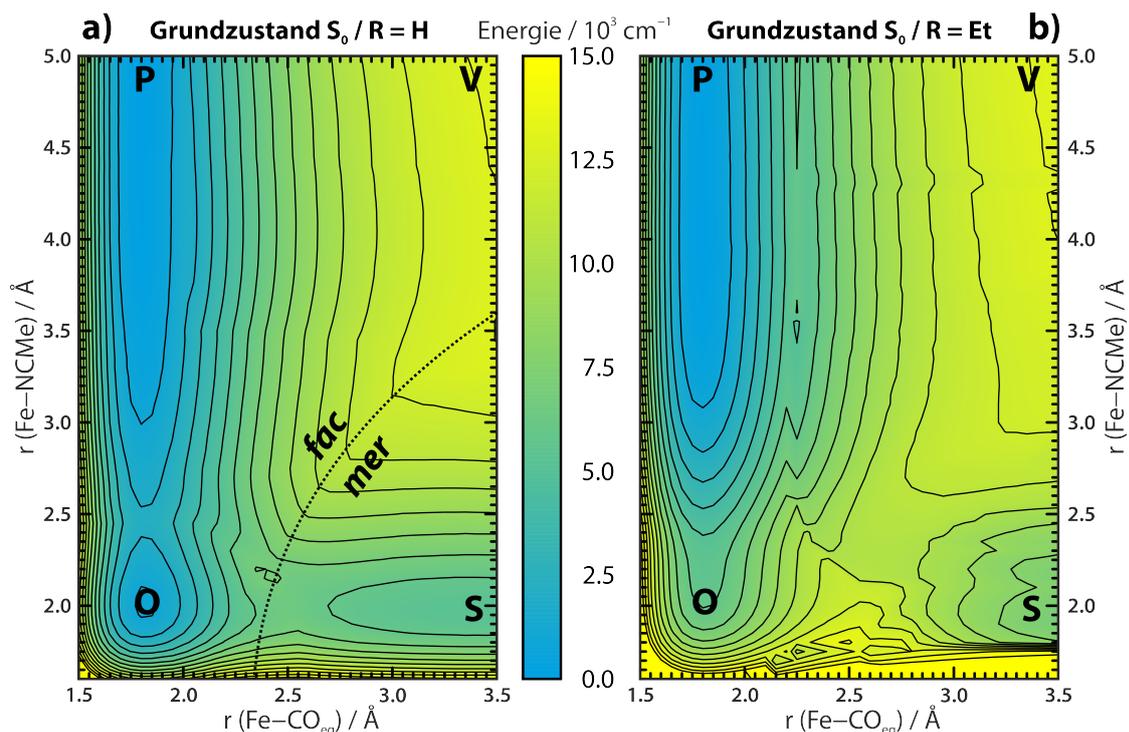
### Grundzustands-Potentialfläche

Um diese Möglichkeiten zu ergründen, wurde eine geometrisch relaxierte zweidimensionale Potentialhyperfläche (PES) berechnet, wobei sowohl der Abstand eines der beiden äquatorialen CO-Liganden, als auch der Abstand zu einem explizit in die Berechnung aufgenommenen Lösungsmittelmolekül variiert, und an jedem Punkt alle anderen Koordinaten durch Geometrieoptimierung relaxiert wurden.

Für diese Rechnungen wurde die Zahl der Polarisationsfunktionen im Basissatz auf einen Satz gesenkt (def2-TZVP) und die Konvergenzkriterien für die Optimierung etwas lockerer<sup>(ii)</sup> gesetzt, um die massive Rechenzeit etwas zu verkürzen. Die hieraus erhaltene Grundzustandspotentialfläche mit 2829 Punkten ist in Abbildung 5.6 als Konturdiagramm gezeigt, wobei blaue Farbtöne niedrigen und gelbe hohen relativen Energien entsprechen. Die Position der vier besagten Spezies **P**, **S**, **V** und **O** ist in der PES gekennzeichnet.

Zunächst reicht es, die linke Potentialfläche zu betrachten, in welcher zur Vereinfachung und weiteren Beschleunigung der Rechnungen die Ethylreste der Aminogruppen durch Wasserstoffatome ersetzt wurden. Das globale Minimum in diesem Konformationsraum liegt beim Ausgangskomplex **P**, also dem Gleichgewichtsabstand von 180 pm für den CO-Liganden und „unendlicher“ Entfernung des expliziten Acetonitril-Moleküls. Das Photolyseprodukt **S** befindet sich

(ii) Folgende Werte wurden als Kriterien herangezogen: Energiedifferenz  $< 5 \cdot 10^{-6} E_{\text{h}}$ , quadratisches Mittel der Koordinatenveränderungen  $< 2 \cdot 10^{-3} a_0$  und quadratisches Mittel des geometrischen Gradienten  $< 1 \cdot 10^{-4} a_0$ .

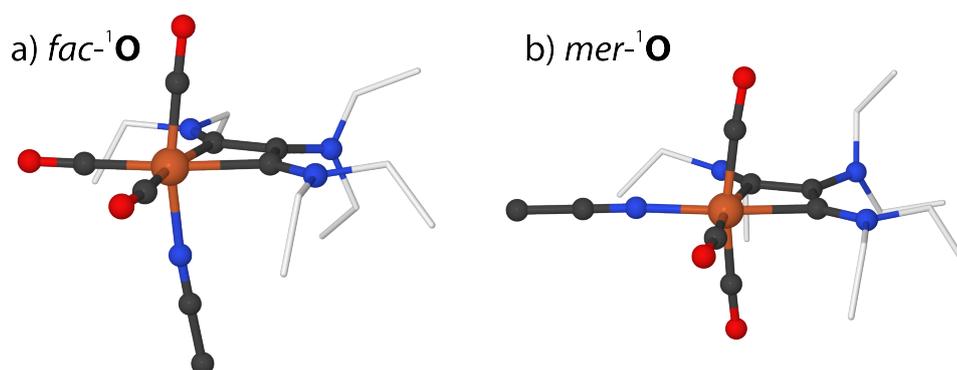


**Abbildung 5.6:** Konturdarstellung der Grundzustands-Potentialhyperflächen für die Dissoziation eines äquatorialen CO-Liganden ( $x$ -Richtung) und die Assoziation eines Lösungsmittelmoleküls ( $y$ -Richtung) am System  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NR}_2)_3\}(\text{CO})_3(\text{NCMe})]^+$ . Die Position der Spezies **P**, **V**, **O** und **S** ist hervorgehoben. In der Potentialfläche verläuft ein Bruch, der dadurch entsteht, dass im Bereich der oktaedrischen Spezies zwei Diastereomere (*fac* und *mer*) existieren können. Energien sind relativ zum Grundzustand **P** angegeben, Isolinien besitzen den Abstand von  $1000\text{ cm}^{-1}$ . **a)**  $R = \text{H}$ ; **b)**  $R = \text{Et}$ , durch die höhere Flexibilität der Ethylgruppen ist die Fläche unruhiger, da der Konformationsraum nicht vollständig erkundet ist.

in einem lokalen Minimum bei „unendlicher“ Entfernung des Carbonyls. Die dissoziierte Spezies **V** befindet sich bei maximaler Entfernung beider bewegter Liganden, und damit nicht in einem Minimum. Nach der Potentialhyperfläche ist zu erwarten, dass sich ein im Grundzustand gebildeter oder in diesen zurückkehrender Vakanzkomplex schnell in eine Spezies **P** oder **S** umwandelt.<sup>(iii)</sup> Der Minimumenergiepfad von **P** nach **S** verläuft hingegen über eine andere Spezies, welche sogar ein lokales Minimum darstellt. Diese Spezies, deren Eisen-Carbonyl-beziehungsweise Eisen-Acetonitril-Abstand jeweils nahezu dem Gleichgewichtsabstand des jeweiligen Komplexes **P** oder **S** entspricht, besitzt ein oktaedrisches, sechsfach koordiniertes Eisenzentrum, weswegen ihm die Bezeichnung **O** (für oktaedrisch koordiniert) zugewiesen wurde.

Die Rechnungen erschwerend kommt hinzu, dass für diese oktaedrische Spe-

<sup>(iii)</sup> Der Gradient zeigt klar in Richtung des Tricarbonylkomplexes, in diese Richtung kann sich das System jedoch nur bewegen, falls das abgespaltene Carbonyl noch nicht den Lösungsmittelkäfig verlassen hat.



**Abbildung 5.7:** Berechnete Geometrien von **a)  $fac-1O$**  und **b)  $mer-1O$** . Wasserstoffatome der Ethylgruppen wurden zur Übersichtlichkeit weggelassen. Atomfarben: Kohlenstoff schwarz (in Ethylgruppen weiß), Sauerstoff rot, Stickstoff blau, Eisen orange.

zies in Bezug auf die drei Carbonylliganden zwei verschiedene Konfigurationsisomere existieren: Das faciale Isomer  $fac-O$ , bei dem die drei CO-Moleküle die Ecken einer der acht Oktaederflächen besetzen entsteht formal dadurch, dass an den Ausgangskomplex **P** ein Lösungsmittelmolekül an die dem axialen CO-Liganden gegenüberliegende „freie“ Oktaederecke angelagert wird. Hingegen entsteht das meridonale Isomer  $mer-O$ , bei dem zwei der drei CO-Liganden gegenüberliegende Ecken des Oktaeders einnehmen, durch die formale Anlagerung einer CO-Gruppe an die Gleichgewichtsstruktur des Komplexes **S**. In beiden Fällen ist der Vierring des Metallacyclobutadiens im sechsfach koordinierten Zustand nicht mehr gefaltet, sondern planar, wie den berechneten Geometrien in Abbildung 5.7 zu entnehmen ist.

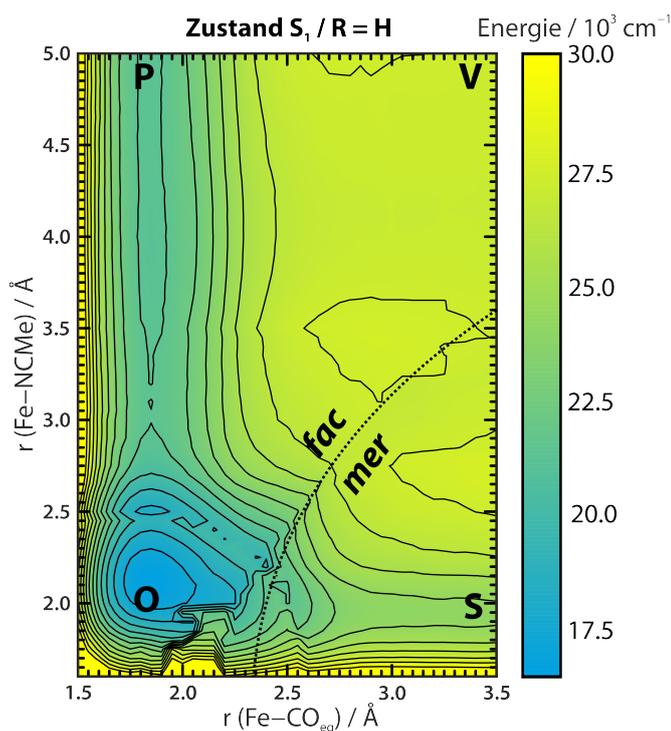
Sobald ausgehend von der sechsfach koordinierten Spezies **O** eine Eisen-Liganden-Bindung elongiert wird, beginnt das System wieder, den Metallacyclobutadien-Vierring zu falten, wobei es aus kinetischen Gründen energetisch am günstigsten ist, wenn besagter Ligand diejenige axiale Position einnimmt, zu welcher der Ring hingefaltet wird. Daher ist für lange Fe–CO-Abstände und kurze Fe–NCMe-Abstände das meridonale Isomer energetisch günstiger, im umgekehrten Fall und bei etwa gleichen Abständen hingegen das faciale Isomer. Auf Grund der engen strukturellen Verwandtschaft ist es für Nicht-Gleichgewichts-Geometrien nicht möglich, für jedes Diastereomer eine eigene Potentialhyperfläche zu erzeugen. Die geometrische Relaxation der PES führt dazu, dass die Rechnung in das jeweilig günstigere Isomer konvergiert. Dadurch entsteht eine Linie, entlang welcher  $fac-O$  und  $mer-O$  nahezu isoenergetisch sind, sozusagen eine geometrische Potentialflächenkreuzung. Diese manifestiert sich als Grat entlang der energetischen Entartungslinie und ist in Abbildung 5.6a gepunktet hervorgehoben.

In Abbildung 5.6b ist die nahezu gleiche Potentialhyperfläche in augenscheinlich schlechterer Qualität noch einmal gezeigt. Der Unterschied besteht darin, dass

die Aminogruppen nicht mit Wasserstoff abgesättigt werden, sondern vollständig mit Ethylresten gerechnet wird. Dadurch kommen in der Geometrie einige energetisch sehr weiche Freiheitsgrade durch die flexiblen Alkylketten hinzu, so dass es deutlich schwieriger wird, den gesamten Konformationsraum zu überdecken und damit eine glatte Hyperfläche zu erhalten. In der Tat wurde aus idealistischem Eifer heraus zuerst der Versuch gestartet, eben diese „vollständige“ PES zu berechnen, und erst als das Problem der flexiblen Alkylgruppen deutlich hervortrat, das Molekül durch Entfernen der Alkylgruppen „vereinfacht“. Allerdings wurde dadurch die Form der Hyperfläche in für die Interpretation wichtiger Weise verändert, denn trotz des Rauschens ist in Abbildung 5.6b deutlich zu erkennen, dass der Zustand **O** im Falle von Ethylgruppen kein lokales Minimum mehr darstellt, sondern sich an dieser Position lediglich ein Sattelpunkt befindet, von dem aus das zusätzliche Lösungsmittelmolekül im Grundzustand wieder abgespalten werden und zu seiner Position in der Gleichgewichtssolvathülle zurückkehren sollte. Die Veränderungen in der Form der Potentialhyperfläche beruhen darauf, dass die Protonen der  $\text{NH}_2$ -Gruppen zu Wasserstoffbrückenbindungen fähig sind, während dies für  $\text{NEt}_2$ -Gruppen nicht der Fall ist. Durch die Verwendung eines dispersionskorrigierten Funktionals tritt dieses Problem deutlicher zu Tage. Dies macht deutlich, dass die gängige Praxis, Alkylgruppen durch Wasserstoff zu ersetzen, um theoretische Rechnungen zu vereinfachen oder zu beschleunigen, unter Umständen neue Wechselwirkungen hervorrufen und das Ergebnis verfälschen kann.

### Angeregte Potentialfläche

An jedem Punkt der glatten PES mit  $\text{R}=\text{H}$  wurde eine TD-DFT-Rechnung durchgeführt, um die angeregten Potentialhyperflächen zu erhalten. Hier zeigt sich jedoch ein Problem, welches im Zusammenspiel zwischen der TD-DFT-Implementierung in ORCA und dem COSMO-Modell zur Beschreibung des Lösungsmittels häufiger beobachtet wird. Durch selbst kleine geometrische Veränderungen kann es vorkommen, dass die berechneten Werte für die Solvochromasie der einzelnen angeregten Zustände deren energetische Reihenfolge ändern, da die Konstruktion der einhüllenden dielektrischen Fläche, welche die Schnittstelle zum Lösungsmittel modelliert, offenbar sehr feinfühlig auf Änderungen der geometrischen Parameter reagiert. Die Potentialhyperfläche für angeregte Zustände enthält dadurch an vielen Stellen Unstetigkeiten, wie es die berechnete angeregte PES für den Zustand  $\text{S}_1$ , welche in Abbildung 5.8 gezeigt ist, veranschaulicht. Sie passt in ihrem Rauschen kaum zur glatten PES für den Grundzustand, die weiter oben gezeigt ist. Trotz dieser Unzulänglichkeiten ist deutlich zu erkennen, dass im angeregten Zustand das durchaus tiefe Minimum der Potentialhyperfläche am Punkt der Spezies **O** liegt. Dies ist auch für die energetisch nächsthöheren Zustände



**Abbildung 5.8:** Hyperpotentialfläche des Zustands  $S_1$  für das System mit  $R = H$ , in Analogie zu Abbildung 5.6a.

durchweg der Fall, daher wurde hier auf die Darstellung weiterer angeregter Potentialhyperflächen verzichtet.

Die Form des Potentials deutet darauf hin, dass ein elektronisch angeregtes Molekül **P**( $S_1$ ) explizit ein Lösungsmittelmolekül aufnehmen könnte. Dieser Zustand **O**( $S_1$ ) sollte sich in großen Mengen bilden, falls das System eine hinreichend große Zeit auf der  $S_1$ -PES verweilt. Der koordinativ ungesättigte Zustand **V**( $S_1$ ) ist wie der Zustand **V**( $S_0$ ) energetisch relativ hoch liegend.

Zusammenfassend kann es als Ergebnis der Berechnung der PES angesehen werden, dass die Möglichkeit der Beteiligung einer durch das Lösungsmittel abgesättigten Spezies **O** mit in die Überlegungen einbezogen werden sollte.

### 5.3 Beteiligung der Faltschwingung

Im vorigen Abschnitt wurde aus der berechneten Potentialhyperfläche abgeleitet, dass das FeCBD im angeregten Zustand durch Assoziation eines Lösungsmittelmoleküls in einen oktaedrischen Komplex übergehen kann, in welchem der zentrale Vierring planar ist, wie es auch experimentell für viele sechsfach koordinierte Ferracyclobutadiene gefunden wird [9]. Es stellt sich nun die Frage, in wie weit diese energetische Stabilisierung des angeregten Zustands der Anlagerung des

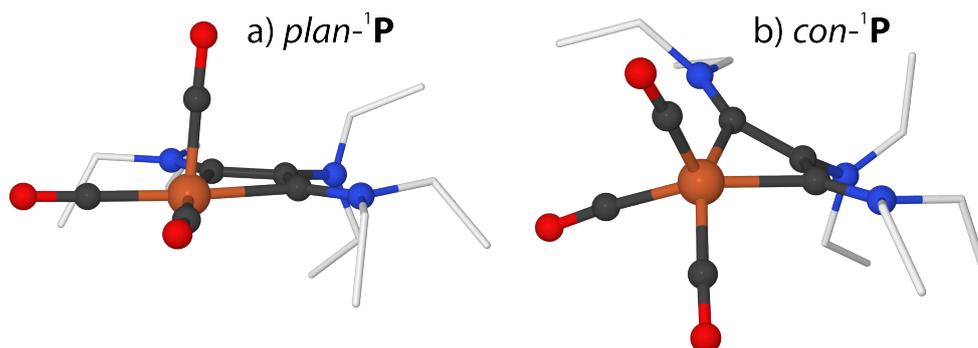


Abbildung 5.9: Berechnete Geometrien von a)  $plan^{-1}P$  und b)  $con^{-1}P$ . Wasserstoffatome der Ethylgruppen wurden zur Übersichtlichkeit weggelassen. Atomfarben: Kohlenstoff schwarz (in Ethylgruppen weiß), Sauerstoff rot, Stickstoff blau, Eisen orange.

Solvensmoleküls geschuldet ist, oder ob eine bloße Planarisierung des zentralen Ringes hierfür bereits ausreichend ist, und ob im  $S_1$ -Zustand tatsächlich ein Lösungsmittelmolekül angelagert werden kann.

#### Stabilisierung der planaren Geometrie

Zur Abschätzung der energetischen Kosten für die Planarisierung des Vierrings wurde aus der Minimumstruktur von  $fac-O$  der Acetonitril-Ligand entfernt, und die verbleibende planare Gerüststruktur  $plan-P$  nicht relaxiert. Für diese in Abbildung 5.9a gezeigte Geometrie wird in einer TD-DFT Rechnung gefunden, dass die Energie des Grundzustandes  $S_0$  gegenüber der geometrisch relaxierten Struktur  $P$  um  $11\,000\text{ cm}^{-1}$  angehoben wird, während die des Zustandes  $S_1$  um  $4400\text{ cm}^{-1}$  abgesenkt wird. Wird das explizite Acetonitrilmolekül wieder in die Struktur  $plan-P$  eingebracht, so dass die Geometrie  $fac-O$  zurückgebildet wird, so wird der Grundzustand  $S_0$  um etwa  $7000\text{ cm}^{-1}$ , der  $S_1$ -Zustand um etwa  $1500\text{ cm}^{-1}$  stabilisiert.<sup>(iv)</sup> Die auf diese Weise gewonnenen Zahlenwerte müssen mit Vorsicht behandelt werden, da die Struktur  $plan-P$  nicht das Ergebnis einer Geometrieoptimierung ist, und außerdem auf eine Korrektur des Basissatz-Superpositions-Fehlers [72] verzichtet wurde. Dennoch sind sie als Abschätzung nützlich.

Die Aufnahme eines Lösungsmittelmoleküls zur Vervollständigung einer 18-Valenzelektronenschale am Eisenzentrum bringt zwar im Grundzustand eine große Menge Energie ein ( $-7000\text{ cm}^{-1}$ ), jedoch ist der sterische Widerstand gegen die Auffaltung und Aufweitung des Ferracyclobutadienrings deutlich größer ( $11\,000\text{ cm}^{-1}$ ). Daher liegt der Grundzustand  $S_0$  des 18-Valenzelektronen-Komplexes  $fac-O$  energetisch insgesamt  $4000\text{ cm}^{-1}$  über dem  $S_0$ -Zustand von  $P$ .

(iv) Eine grafische Darstellung der Energieniveaus dieser und anderer Geometrien ist in Abbildung 5.10 gezeigt und wird im folgenden Kapitel ausführlich diskutiert werden.

Anders verhält es sich im angeregten  $S_1$ -Zustand. Hier führen sowohl die Planarisierung als auch die Aufnahme eines Acetonitrilmoleküls zu einer energetischen Stabilisierung von insgesamt  $5900\text{ cm}^{-1}$ . Es ist daher davon auszugehen, dass ein Molekül der Geometrie **P**, welches durch einen senkrechten Übergang in den  $S_1$ -Zustand gebracht wird (Franck-Condon-Anregung), ein MeCN-Teilchen anlagert.

### Geometrieoptimierung des $S_1$ -Zustands

Es wäre von großem Interesse abschätzen zu können, wie sich die Geometrie des Tricarbonylkomplexes nach der Anregung entwickelt. Für eine theoretische Beschreibung im Rahmen einer Wellenpaketdynamik ist die in Abschnitt 5.2 berechnete angeregte PES allerdings zum einen nicht glatt genug, zum anderen enthält sie soeben für die Relaxation als wichtig erkannte Freiheitsgrade wie die Vierring-Faltung nicht. Als Ausweichmethode wurde versucht, die Geometrie des  $S_1$ -Zustands unter Verwendung des TD-DFT-Gradienten zu optimieren. Dafür musste auf das Funktional BP86 [40] zurückgegriffen werden, da die analytischen TD-DFT-Gradienten für B97-D3 in der verwendeten Version 3.0.3 von ORCA noch nicht implementiert sind.

Im Bereich der Franck-Condon-Region zeigt der geometrische Gradient in Richtung einer im Vergleich zur Ausgangsgeometrie ( $\varphi = 126.5^\circ$ ) stärkeren Faltung des Vierrings, und die Geometrieoptimierung folgt diesem bis hin zu einer Faltung von  $\varphi \approx 100^\circ$ . An dieser Stelle befindet sich jedoch offenbar nur ein lokales Minimum, denn die Optimierungsprozedur findet energetisch tieferliegende  $S_1$ -Zustände durch Drehung der  $\beta\text{NR}_2$ -Gruppe und Aufweitung der Ringfaltung. Bei einem Faltungswinkel von  $\varphi = 146^\circ$  bricht sie schließlich zusammen, da an dieser Stelle eine Potentialflächenkreuzung zwischen  $S_0$  und  $S_1$  angetroffen wird, und der ORCA-Geometrieoptimierer nicht für eine Optimierung solcher Kreuzungen zwischen Hyperflächen gleicher Multiplizität ausgelegt ist. Die Prozedur iteriert folglich immer wieder zwischen zwei Punkten auf gegenüberliegenden Seiten der Kreuzung hin und her. Eine nicht optimierte Struktur in der Nähe dieses Kreuzungspunktes ist in Abbildung 5.9b gezeigt und soll als  $\text{con}^{-1}\text{P}$  bezeichnet werden.<sup>(v)</sup> Bei dieser Geometrie beträgt der Abstand zwischen  $S_0$  und  $S_1$  lediglich  $300\text{ cm}^{-1}$ , und dieser Punkt liegt ganze  $10\,000\text{ cm}^{-1}$  unterhalb der Energie von  $S_1$  in der Franck-Condon-Region.

Auch dieses Ergebnis ist mit äußerster Vorsicht zu behandeln, da TD-DFT als Formalismus sehr schlechte Ergebnisse liefert, wenn es um die Beschreibung von Potentialflächenkreuzungen geht. Die Theorie ist dafür bekannt, außerhalb der Franck-Condon-Region eine sehr schlechte Beschreibung der angeregten Potentialhyperflächen zu erzeugen, insbesondere in der Nähe von dia-

(v) *con* steht für „conical“, also für eine konische Durchschneidung

batischen Kreuzungen oder konischen Durchschneidungen [73]. Eine konische Durchschneidung  $S_0 \times S_1$  kann sogar im TD-DFT-Formalismus grundsätzlich nicht existieren, da die dafür benötigten Matrixelemente (wie in jeder Methode mit nur einer Referenzdeterminante) nicht berücksichtigt sind [73c]. Außerdem sollte man es natürlich grundsätzlich vermeiden, definitive Aussagen aus nicht konvergierten Rechnungen zu ziehen.

Was aus dieser Überlegung jedoch bleibt, ist der Hinweis darauf, dass eine Bewegung des FeCBD entlang der Ringfaltungskoordinate unter Umständen dazu führen kann, dass ein schneller und effizienter Weg zurück in den Grundzustand existiert. Dies könnte ein Teil der Erklärung dafür sein, warum sich einige Moleküle bereits sehr kurz nach der Anregung wieder im Grundzustand befinden. Eine genauere Untersuchung eines solchen Prozesses benötigt allerdings ein deutlich höheres theoretisches Niveau auf der Basis von Multireferenzmethoden. Dies dürfte jedoch auf Grund der hochgradig delokalisierten Elektronenstruktur des substituierten Ferracyclobutadiens technisch sehr anspruchsvoll sein, da der aktive Raum, beispielsweise einer CAS-SCF Rechnung, sehr groß sein muss.

## 5.4 Berechnung möglicher Intermediatstrukturen

Da eine hinreichend große Abdeckung der Potentialhyperfläche mit quantenmechanischen Rechnungen, welche alle bisher diskutierten Geometrien und Spezies enthält, sehr unwahrscheinlich erscheint, sollen im Folgenden die Strukturen möglicherweise relevanter Intermediate einzeln betrachtet werden. Dabei handelt es sich sowohl um Singulett- als auch um Triplett-Zustände; der Spinzustand soll im Folgenden durch eine der Speziesbezeichnung vorausgestellte hochgestellte Spinmultiplizität kenntlich gemacht werden.

Insgesamt wurden 16 verschiedene Spezies identifiziert, und deren Geometrien einzeln optimiert. Neben den bereits in vorherigen Abschnitten erwähnten und beschriebenen Spezies ( $^1\mathbf{P}$ ,  $plan^{-1}\mathbf{P}$ ,  $con^{-1}\mathbf{P}$ ,  $fac^{-1}\mathbf{O}$  und  $mer^{-1}\mathbf{O}$ ) fallen hierunter zwei Konfigurationen des Lösungsmittelkomplexes  $\mathbf{S}$ . Diese werden, je nachdem ob das Solvens einen axialen oder äquatorialen Liganden ersetzt hat, als  $ax^{-1}\mathbf{S}$  und  $eq^{-1}\mathbf{S}$  bezeichnet. Hinzu kommen zwei Diastereomere des Vakanzkomplexes, welche durch das Entfernen eines axialen beziehungsweise äquatorialen Liganden aus  $\mathbf{P}$  entstehen und entsprechend als  $ax^{-1}\mathbf{V}$  und  $eq^{-1}\mathbf{V}$  bezeichnet werden. Da es wie erwähnt interessant ist, die Triplettzustände ebenfalls zu untersuchen, werden alle Spezies auch in diesem Spinzustand geometrisch optimiert.<sup>(vi)</sup> Die

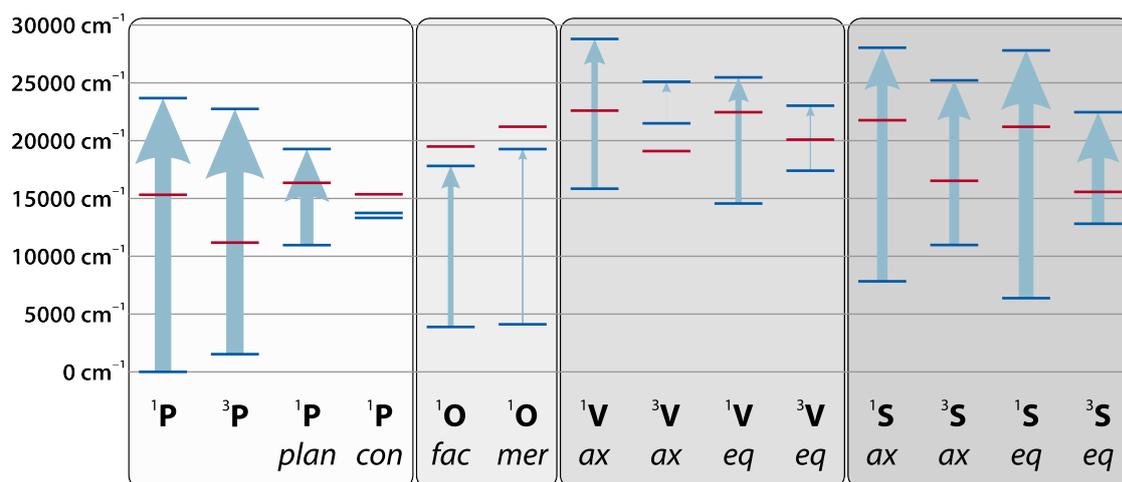
(vi) Hierzu ist ein Wechsel auf eine UKS-Wellenfunktion notwendig. Durch die Verdopplung der effektiven Raumwellenfunktionen entstehen zusätzliche Freiheitsgrade, welche im UKS-Formalismus berechneten Triplett-Zustände gegenüber denen, welche mittels TD-DFT aus einer RKS-Wellenfunktion erhalten wurden, energetisch relaxieren.

Geo	$\varphi$	Fe C $^\alpha$	Fe C $^\beta$	C $^\alpha$ C $^\beta$	C $^\alpha$ N $^\alpha$	C $^\beta$ N $^\beta$	$\Sigma$ $\angle N^\alpha$	$\Sigma$ $\angle N^\beta$	Ebene NEt $_2^\beta$	
$^1\mathbf{P}$	126.5	193	226	144	130	136	359.3	353.6		
<i>plan</i> - $^1\mathbf{P}$	176.3	207	262	142	133	141	359.8	359.4	$\perp$	
<i>con</i> - $^1\mathbf{P}$	146.0	198	241	142	132	145	358.2	360.0	$\perp$	
$^3\mathbf{P}$	143.6	203	255	144	132	137	359.0	354.9		
<i>fac</i> - $^1\mathbf{O}$	176.3	207	262	142	133	141	359.8	359.4	$\perp$	
<i>fac</i> - $^3\mathbf{O}$	171.4	202	260	144	132	138	359.4	359.9	$\perp$	
<i>mer</i> - $^1\mathbf{O}$	179.6	205	208	263	141	132	141	359.9	355.2	$\perp$
<i>mer</i> - $^3\mathbf{O}$	174.1	198	202	257	144	132	138	359.5	359.2	$\perp$
<i>eq</i> - $^1\mathbf{V}$	130.3	184	192	223	144	131	137	359.6	349.5	
<i>eq</i> - $^3\mathbf{V}$	126.2	191	191	222	145	131	135	359.9	357.8	
<i>ax</i> - $^1\mathbf{V}$	117.7	191	217	144	130	136	359.5	352.5		
<i>ax</i> - $^3\mathbf{V}$	130.5	195	235	144	132	136	359.3	355.4		
<i>eq</i> - $^1\mathbf{S}$	127.2	188	193	224	142	131	138	359.2	348.3	
<i>eq</i> - $^3\mathbf{S}$	145.2	199	202	250	144	132	137	359.1	353.9	
<i>ax</i> - $^1\mathbf{S}$	122.4	192	221	143	131	137	359.3	351.5		
<i>ax</i> - $^3\mathbf{S}$	138.4	200	248	144	132	137	358.9	354.6		

**Tabelle 5.1:** Geometrieparameter der verschiedenen berechneten Geometrien. Abstände in pm und Winkel in Grad. Für asymmetrische FeCBD-Komplexe sind beide Fe–C $^\alpha$  Abstände angegeben, die Abstände C $^\alpha$ –C $^\beta$  und C $^\alpha$ –N $^\alpha$  sind auch bei ihnen identisch.  $\Sigma\angle N^i$  steht für die Summe der drei Winkel am jeweiligen Stickstoff. Die letzte Spalte gibt an, wie die Ebene der NEt $_2^\beta$ -Gruppe zum Vierring, bei gefalteten FeCBD zur Ebene [C $^\alpha$ , C $^\beta$ , C $^\alpha$ ], steht.

resultierenden geometrischen Parameter aller dieser Strukturen sind in Tabelle 5.1 zusammengetragen, eine bildliche Darstellung der bisher noch nicht gezeigten Geometrien findet sich am Ende dieses Abschnittes in Abbildung 5.11c. Die Tripletstruktur zu *fac*- $^3\mathbf{O}$  und *mer*- $^3\mathbf{O}$  stellen kein Minimum auf der geometrischen Potentialfläche dar und dissoziieren spontan, daher werden sie im Folgenden nicht weiter beachtet.

Ein wiederkehrendes Motiv ist, dass bei allen Strukturen mit gefaltetem Vierring ( $\varphi < 180^\circ$ ) die NEt $_2^\beta$ -Gruppe nahezu koplanar zum Ring, aber dennoch geringfügig pyramidalisiert ist (das heißt die Summe der drei Bindungswinkel  $\Sigma\angle N^\beta$  ist kleiner als  $360^\circ$ ). Dagegen steht diese Gruppe bei allen Strukturen mit planarem Vierring senkrecht zur Ringebene, und ist in diesen Fällen, mit Ausnahme von *mer*- $^1\mathbf{O}$ , planar. Auf diese Weise geht zwar der Beitrag des ungepaarten Elektrons am N $^\beta$  verloren, jedoch wird gleichzeitig eine Stabilisierung durch die Hyperkonjugation des  $\pi$ -Systems mit beiden  $\sigma(\text{N}^\beta\text{–C})$ -Bindungen hergestellt. Die Bindungslängen im Ring und auch zu den  $\alpha$ -Kohlenstoffatomen variieren



**Abbildung 5.10:** Schematische Darstellung der untersten Zustände  $S_0$ ,  $S_1$  und  $T_1^{\text{RKS}}$  aus Tabelle 5.2. Singulettzustände sind als blaue, Triplettzustände als rote Linien eingezeichnet, und relativ zur Grundzustandsenergie der Ausgangsverbindung  ${}^1\text{P}(S_0)$  angegeben. Die Stärke der hellblauen Pfeile ist zur Verdeutlichung der Intensität des Übergangs proportional zur Größenordnung des Übergangsdipolmoments  $|\mu_{0 \rightarrow 1}|^2$  gewählt.

nur sehr wenig. Ebenfalls ist auffällig, dass nahezu alle Triplett-Zustände eine geringere Faltung aufweisen als die jeweiligen Singulett-Grundzustände. Dies geht einher mit einer deutlichen Verlängerung der Fe–C $^\alpha$ -Bindungslänge.

Für alle diese Geometrien wurde mittels TD-DFT die energetische Lage der angeregten Singulett- und Triplettzustände berechnet (Tabelle 5.2). Damit die Energien vergleichbar sind, müssen sie die selbe Stöchiometrie beschreiben. Diese besteht aus dem Ferracyclobutadien-Kern, drei Carbonylen und einem Acetonitrilmolekül. Folglich muss zu den Energien der **P**-Strukturen die auf dem selben Niveau berechnete Grundzustandsenergie eines MeCN-Moleküls addiert werden, zu denen der **S**-Strukturen die Energie eines CO-Moleküls, und schließlich zu denen der **V**-Strukturen beide diese Energien. Im Rahmen einer Frequenzrechnung wurden weiterhin auch die Frequenzen und Intensitäten der CO-Streckschwingungen berechnet, welche in Tabelle 5.3 aufgelistet sind.

Da alle diese Zahlen in Tabellenform sehr unübersichtlich sind, werden sie zusätzlich grafisch dargestellt. Abbildung 5.10 verdeutlicht die relative energetische Lage der Zustände  $S_0$ ,  $S_1$  und  $T_1$  zueinander. Hier wird sehr schnell deutlich, dass die **V**-Spezies hohe Energien aufweisen, was auch schon aus der berechneten Potentialhyperfläche hervorgegangen ist. Ähnliches gilt auch für die  $S_1$ -Zustände der Lösungsmittelkomplexe. Weiterhin zeigt diese Grafik die Stärke des die Singulett-Zustände verbindenden Übergangsdipolmoments  $|\mu_{0 \rightarrow 1}|^2$  in atomaren Einheiten. Dieses ist groß für die Spezies **P** und **S**, aber klein für **V** und besonders klein für **O**. Demnach wäre es vorstellbar, dass angeregte Zustände in den letzteren Geometrien nur sehr schwach fluoreszieren, und dies darüber hinaus

Geo	S <sub>0</sub>	T <sub>1</sub> <sup>RKS</sup>	T <sub>1</sub> <sup>UKS</sup>	S <sub>1</sub>	$ \mu_{0 \rightarrow 1} ^2$
<sup>1</sup> P	0.0	15 316.6	15 118.0	23 679.1	0.109 120
<i>plan</i> - <sup>1</sup> P	10 962.7	16 349.6	—	19 275.7	0.043 153
<i>con</i> - <sup>1</sup> P	13 316.8	15 359.4	—	13 743.7	0.000 004
<sup>3</sup> P	1530.3	11 179.4	10 727.5	22 745.5	0.144 197
<i>fac</i> - <sup>1</sup> O	3885.1	19 493.6	22 962.3	17 810.9	0.005 063
<i>fac</i> - <sup>3</sup> O	8756.9	11 110.2	10 811.8	20 933.0	0.007 585
<i>mer</i> - <sup>1</sup> O	4112.6	21 205.6	24 171.9	19 271.0	0.001 678
<i>mer</i> - <sup>3</sup> O	13 791.6	11 518.6	11 130.8	20 667.5	0.048 137
<i>eq</i> - <sup>1</sup> V	14 563.0	22 459.9	21 560.0	25 471.2	0.005 849
<i>eq</i> - <sup>3</sup> V	17 401.9	20 088.1	19 202.4	23 024.1	0.001 480
<i>ax</i> - <sup>1</sup> V	15 888.7	22 660.9	22 134.9	28 828.9	0.006 955
<i>ax</i> - <sup>3</sup> V	21 497.8	19 095.5	17 673.5	25 093.9	0.001 017
<i>eq</i> - <sup>1</sup> S	6375.5	21 200.6	20 767.8	27 803.9	0.067 582
<i>eq</i> - <sup>3</sup> S	12 810.8	15 566.1	14 745.5	22 460.8	0.036 081
<i>ax</i> - <sup>1</sup> S	7832.2	21 765.4	21 322.0	28 040.3	0.019 938
<i>ax</i> - <sup>3</sup> S	10 974.4	16 526.6	15 879.9	25 212.3	0.017 107

**Tabelle 5.2:** Berechnete niederenergetische elektronische Niveaus für verschiedene Geometrien, in Wellenzahlen relativ zum Grundzustand des Ausgangskomplexes <sup>1</sup>P(S<sub>0</sub>). Alle Energien sind um die fehlenden Liganden (CO und/oder MeCN) korrigiert. Triplettenenergien wurden sowohl mit den RKS- als auch mit den UKS-Orbitalen berechnet. Außerdem ist das Übergangsdipolmoment für den Übergang S<sub>0</sub> → S<sub>1</sub> angegeben.

Geo	$\tilde{\nu}_{as}$	$\tilde{\nu}'_{as}$	$\tilde{\nu}_s$	Geo	$\tilde{\nu}_{as}$	$\tilde{\nu}'_{as}$	$\tilde{\nu}_s$
<sup>1</sup> P	1978.0	1990.4	2067.6	<sup>3</sup> P	1963.1	1968.4	2050.3
<i>plan</i> - <sup>1</sup> P	2018.6	2026.4	2094.0				
<i>con</i> - <sup>1</sup> P	1990.4	2004.2	2075.5				
<i>fac</i> - <sup>1</sup> O	2025.8	2027.6	2101.3	<i>fac</i> - <sup>3</sup> O	1889.5	1976.2	1979.2
<i>mer</i> - <sup>1</sup> O	2028.6	2029.7	2113.0	<i>mer</i> - <sup>3</sup> O	1974.2	1983.1	2053.8
<i>eq</i> - <sup>1</sup> V	1936.1	2016.3	2016.3	<i>eq</i> - <sup>3</sup> V	1914.6	1970.4	1970.4
<i>ax</i> - <sup>1</sup> V	1937.6	2009.9	2009.9	<i>ax</i> - <sup>3</sup> V	1946.8	2010.0	2010.0
<i>eq</i> - <sup>1</sup> S	1933.3	2006.3	2006.3	<i>eq</i> - <sup>3</sup> S	1917.9	1981.0	1981.0
<i>ax</i> - <sup>1</sup> S	1927.3	1998.2	1998.2	<i>ax</i> - <sup>3</sup> S	1918.3	1984.0	1984.0

**Tabelle 5.3:** Berechnete und mit dem Faktor 1.025 skalierte Schwingungsfrequenzen für die C–O-Streckschwingungen für verschiedene Geometrien, in Wellenzahlen.  $\tilde{\nu}_s$  beschreibt die symmetrische Kombination der zwei oder drei CO-Moden,  $\tilde{\nu}_{as}$  die asymmetrische(n) Kombination(en).

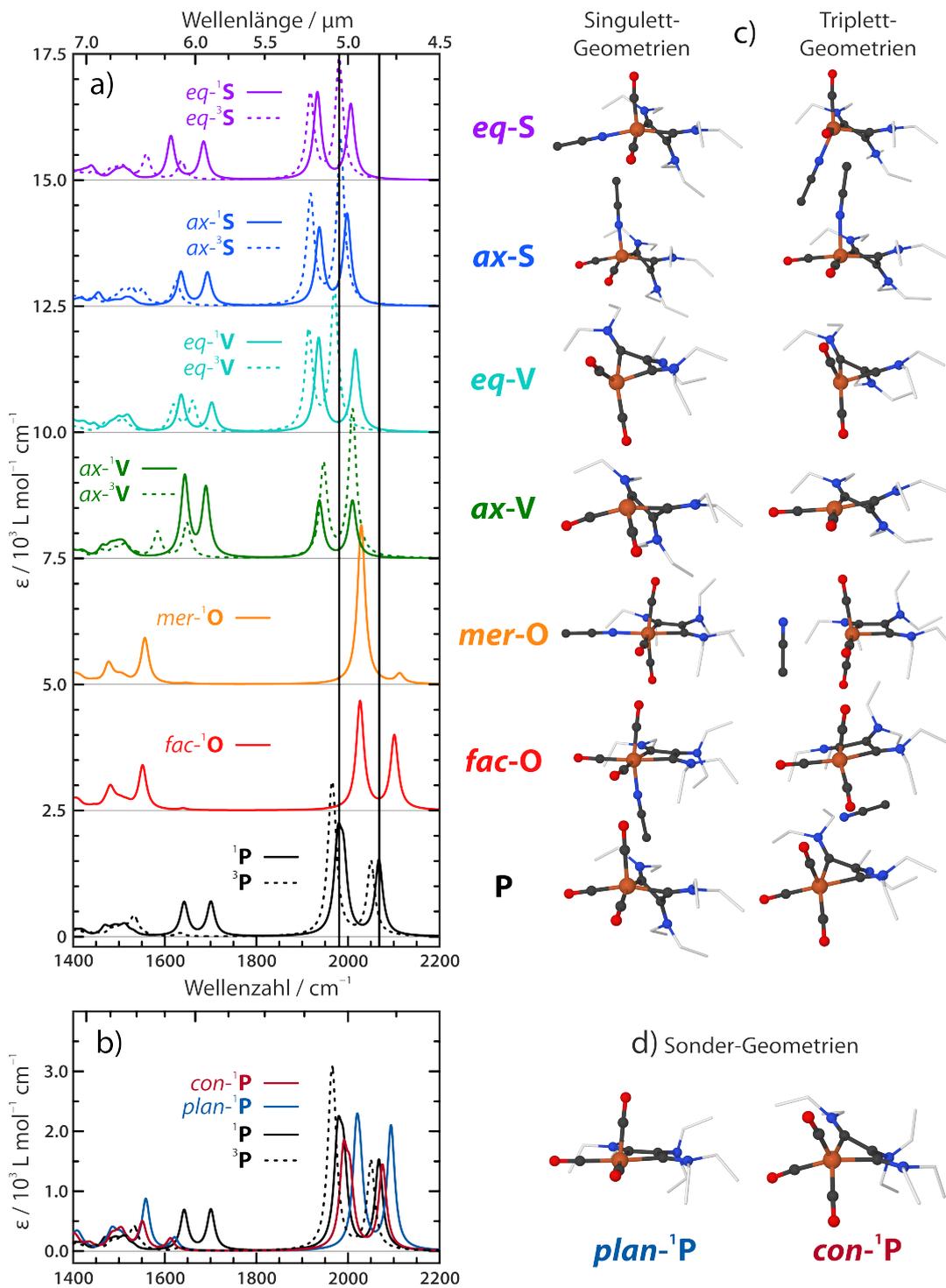
in einem Bereich  $>800$  nm tun, der vom verwendeten Fluoreszenz-Photospektrometer nicht abgedeckt wurde.

Aus dem Energieniveaudiagramm geht das im vorherigen Abschnitt bereits diskutierte Ergebnis hervor, dass der nach Kashas Regel gebildete  $S_1$ -Zustand seine Energie besonders dadurch minimieren kann, dass die Ringfaltung aufgeweitet ( $plan^{-1}P$ ) und gegebenenfalls ein Acetonitrilmolekül angelagert wird ( $^1O$ ). Bei dieser geometrischen Veränderung kommen sich weiterhin  $S_1$  und  $T_1$  energetisch deutlich näher, so dass ein durch Spin-Bahn-Kopplung ermöglichter Spin-Übergang  $S_1 \rightarrow T_1$  wahrscheinlicher ist. Für den  $T_1$ -Zustand ist der günstigste gefundene Punkt die Struktur  $^3P$ , das heißt dass die angeregte Ausgangsverbindung stabilisiert wird.

Die Vakanzkomplexe  $V$  liegen energetisch sehr hoch, und es ist auf Grund der Allgegenwart des Lösungsmittels davon auszugehen, dass diese sehr schnell ein Acetonitril-Molekül assoziieren, da die korrespondierenden Solvensspezies  $S$  durchweg energetisch niedriger liegen. Es ist bei den vorgestellten Untersuchungen der Potentialfläche in Abschnitt 5.2 auch kein Hinweis auf eine Energiebarriere für diese Assoziation gefunden worden.

Für die Identifikation des Zustands  $A$  aus der spektralen Zerlegung wurden für alle berechneten Geometrien die Infrarotspektren konstruiert, welche in Abbildung 5.11 gezeigt sind. Die berechneten Resonanzen der Ausgangsgeometrie  $^1P$  sind durch schwarze Linien hervorgehoben, und dienen als Referenzpunkt für relative Rot- oder Blauverschiebung. Die Spezies  $A$  besitzt schwach rotverschobene Resonanzen mit einem Integralverhältnis von 2 : 1 (asymmetrische : symmetrische Streckschwingung). Das einzige simulierte Infrarotspektrum, welches diese Eigenschaften im Grundzustand aufweist, ist das der Spezies  $^3P$ . Eine andere Alternative wäre, dass die Frequenzen der CO-Streckschwingungen im angeregten elektronischen Zustand rotverschoben sind. In Anbetracht der Tatsache, dass wie weiter oben erwähnt der  $S_1$ -Zustand eine  $^1MACT$ -Natur besitzt, ist dies jedoch unwahrscheinlich. Ein  $MACT$ -Übergang sollte durch Verschiebung der Elektronendichte in die  $\pi^*$ -Orbitale des Allyl-Liganden die Ringmoden, und durch die Senkung der Elektronendichte am Metall ebenfalls die Rückbindung zu den Carbonylliganden, schwächen. Das allerdings würde bedeuten, dass die C–O-Bindungen fester werden, was eine Blauverschiebung derer Schwingungsfrequenzen zur Folge hätte. Dies ist ein sehr deutlicher Hinweis darauf, dass der Zustand  $A$  dem  $^3MACT$ -Zustand von  $P$  entspricht.

Für die mit kleinen Intensitäten beitragenden blauverschobenen Signalbeiträge, welche aus den rein absorptiven Produktspektren am Ende von Abschnitt 4.4.3 gefunden wurden, ergeben sich mehrere Möglichkeiten. Aus den oben beschriebenen Gründen könnten sie dem  $^1MACT$  Zustand der Ausgangsverbindung  $^1P$  zugeordnet werden. Alternativ ließen sie sich auch einer in geringem Maße auf-



**Abbildung 5.11:** Übersicht über die Infrarotspektren und Geometrien der verschiedenen berechneten Spezies. **a)** IR-Spektren für die Singulett- (durchgezogene Linien) und Triplettgeometrien (gestrichelte Linien). **b)** Vergleich der Spektren verschiedener Tricarbonyl-Geometrien. **c)** und **d)** Räumliche Darstellung der optimierten Geometrien.

tretenen oktaedrischen Spezies **O** zuzuordnen, welche in den Simulationen ebenfalls zu blauverschobenen Streckschwingungssignalen führt.



# Kapitel 6

## Diskussion

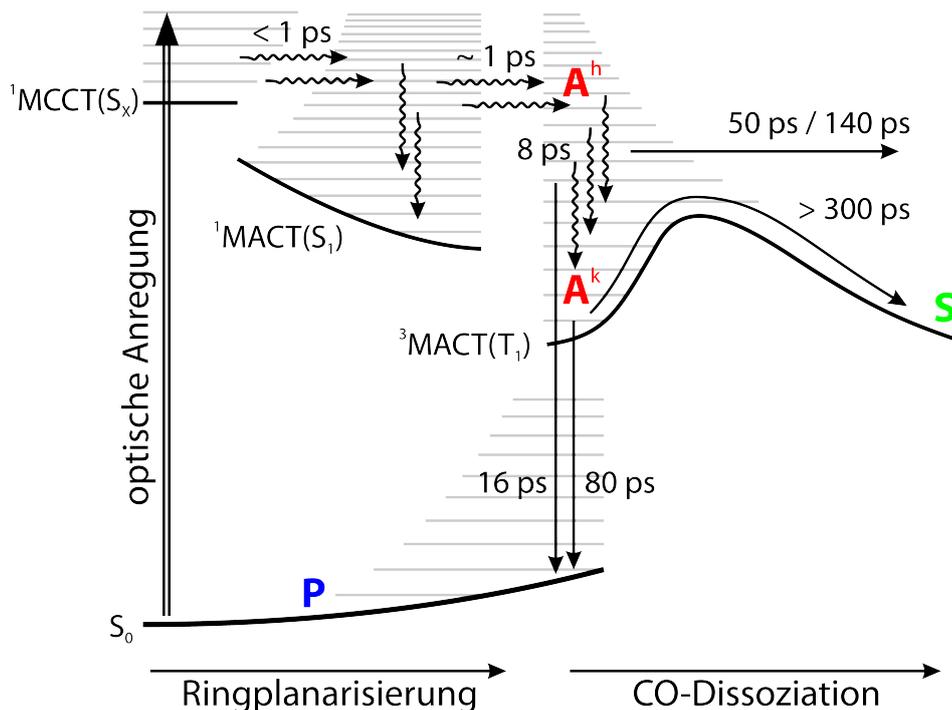
### 6.1 Dynamische Primärprozesse des Ferracyclobutadiens

Mit den gesammelten Erkenntnissen aus der Analyse der transienten Signale und den quantenchemischen Rechnungen ist es nun möglich, ein abschließendes Modell für den primären dynamischen Prozess aufzustellen, der nach Anregung von  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$  in Acetonitril stattfindet. Zur Veranschaulichung wird die folgende Diskussion durch ein qualitatives Jablonski-Diagramm unterstützt, welches in Abbildung 6.1 gezeigt ist. Es zeigt die relevanten elektronischen Zustände mit ihren Schwingungsenergieleitern, sowie die Zeitskalen der ablaufenden dynamischen Prozesse.

Die Anregung sowohl mit Licht der Wellenlänge 266 nm als auch mit solchem von 355 nm regt einen oder mehrere  $^1\text{MCCT}$  Übergänge an, bewirkt also einen Ladungstransfer auf die äquatorialen Carbonylliganden (Abbildung 5.5a). Auf Grund der hohen Zustandsdichte in diesem energetischen Bereich konvertieren diese hoch angeregten Zustände  $S_x$  auf einer Zeitskala weit unterhalb der Auflösung der Messungen gemäß Kashas Regel zum untersten angeregten Zustand  $S_1$  von der Natur eines  $^1\text{MACT}$ . Dass dieser in beiden Fällen früh erreicht wird, ist die Erklärung dafür, dass sich die gemessenen transienten Signale für beide Anregungswellenlängen in ihrer Form kaum unterscheiden.

Nach dem vertikalen Franck-Condon-Übergang befindet sich der angeregte Komplex an einem Punkt der  $^1\text{MACT}$  ( $S_1$ )-Potentialhyperfläche, welcher kein stationärer Punkt ist (Abbildung 5.8). Das System beginnt, vor allem entlang der Faltungskoordinate des Metallacyclobutadiens energetisch zu relaxieren (Abschnitt 5.2). Durch diese geometrische Transformation sind die Carbonyl-Streckschwingungen relativ zur Franck-Condon-Geometrie leicht blauverschoben (Abbildung 5.11), was als Beitrag kleiner Intensität zu frühen Zeiten in den Produktspektren zu erkennen ist (Abbildung 4.6). Das Lösungsmittel unterstützt diese Reorientierung durch Koordination, wodurch im Falle einer vollständigen Relaxation die Geometrie der facialen oktaedrischen Spezies  $\text{fac-}^1\text{O}$  entstehen würde.

Dazu kommt es allerdings nicht, da der  $^1\text{MACT}$ -Zustand einen effizienten Spin-



**Abbildung 6.1:** Nicht maßstabsgetreues Energieschema (Jablonski-Diagramm) zur Veranschaulichung der ablaufenden dynamischen Prozesse. Die Zuordnung der vier Spezies aus dem kinetischen Modell ist farbig hervorgehoben.

Übergang in den untersten Tripletzustand  ${}^3\text{MACT}(T_1)$  erlebt. Durch den Wechsel der Spinnultiplizität wird die Koordination des Lösungsmittels geschwächt und das Voranschreiten der Ringplanarisierung bei einem Wert von etwa  $\varphi = 145^\circ$  gestoppt. Ein eventuell bereits schwach assoziiertes Lösungsmittelmolekül wird wieder abgestoßen, da im  $T_1$ -Zustand der Tricarbonylkomplex mit der Geometrie  ${}^3\text{P}$  energetisch am günstigsten ist (Abbildung 5.10). Daher verschwinden die erwähnten kleinen Signalbeiträge der *fac*- ${}^1\text{O}$ - beziehungsweise *plan*- ${}^1\text{P}$ -Geometrie nach wenigen Pikosekunden wieder aus den transienten Spektren, was eine Zeitskala von etwa 1 ps für den Spinübergang nahelegt. Der Spinzustandswechsel erklärt, warum für  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_3]^+$  keinerlei Emission gemessen werden konnte, da die Fluoreszenz auf diese Weise effizient unterbunden wird (Abschnitt 3.1).

All diese ultraschnellen Prozesse laufen unabhängig von der Anregungswellenlänge ab. Innerhalb von einigen Hundert Femtosekunden ist es nicht möglich, die gesamte Exzessenergie der Anregung an die Umgebung zu dissipieren, so dass diese zum Großteil in den Schwingungsfreiheitsgraden des gebildeten Tripletzustands verbleibt. Dieser schwingungsheiße  ${}^3\text{MACT}$  Zustand, dessen Bildung so schnell ist, dass er im Experiment nicht beobachtet werden kann, ist das im kinetischen Modell zur Beschreibung der experimentellen Daten (Abbildung 4.3) benö-

tigte Intermediat  $A^h$ . Die Frequenzen der Carbonyl-Streckschwingungen sind in diesem Zustand in Bezug auf den Grundzustand leicht rotverschoben. Die Exzessenergie ist über einen Großteil der Schwingungsfreiheitsgrade verteilt, und durch die anharmonische Kopplung der CO-Streckschwingungen mit niederfrequenten Moden erscheint ihr Beitrag in den transienten Spektren breit und asymmetrisch (Abbildung 4.4). Der einzige Unterschied zwischen den beiden Anregungswellenlängen ist zu diesem Zeitpunkt die Menge dieser aus den vorangegangenen Prozessen übertragenen Überschussenergie.

So lange genügend Exzessenergie vorhanden ist, kann der  ${}^3\text{MACT}$ -Zustand schnell mit  $T_p^h = 16$  ps in den Grundzustand zurückkehren. Alternativ kann er mit  $T_S^h = 50$  ps (bei 266 nm) beziehungsweise  $T_S^h = 140$  ps (bei 355 nm) einen Carbonylliganden dissoziieren, da die Potentialhyperfläche des  ${}^3\text{MACT}$  für große Eisen-Carbonylabstände durch Mischung mit einem höher liegenden dissoziativen  ${}^3\text{LF}$ -Zustand nach Durchlaufen eines Maximums repulsiv wird. Beide Vorgänge, Wiederbevölkerung des Grundzustands und Dissoziation eines Carbonylliganden, werden dadurch unterstützt, dass im Molekül eine große Menge an Schwingungsmoden teilweise hoch angeregt sind – insbesondere solche, welche zu einer Annäherung von  $S_0$ ,  $T_1$  und  $S_1$  führen, oder welche den Fe–CO-Abstand modulieren und somit gleichermaßen das Carbonyl zeitweise „weschwingen“.

Die unterschiedlichen Zeitkonstanten für die beiden Anregungswellenlängen insbesondere in Bezug auf die Dissoziation sind der Tatsache geschuldet, dass bei größerer Exzessenergie ein größerer Teil des Schwingungsensembles Vibrationsniveaus besetzt, welche energetisch oberhalb der Dissoziationsbarriere liegen. Der auf diese Weise gebildete 14-Valenzelektronen-Vakanzkomplex  $V$  wird auf einer so schnellen Zeitskala durch das Lösungsmittel zum Photoprodukt  $eq\text{-S}$  abgesättigt, dass er im Experiment nicht beobachtet werden kann. Möglicherweise läuft der Vorgang der Dissoziation jedoch auch konzertiert ab, da dies anhand der experimentellen Daten nicht zu unterscheiden ist.

Mit einer Zeitkonstante von  $T_{\text{VER}} = 8$  ps für den Hauptteil der Schwingungsrelaxation wird die gespeicherte Exzessenergie an das Lösungsmittelbad abgegeben. Dadurch, dass die anharmonisch gekoppelten Moden ihre Anregung verlieren, wird die Form der transienten Absorptionssignale des  ${}^3\text{MACT}$ -Zustandes symmetrischer und spektral schmaler. Dieser weitestgehend abgekühlte Zustand entspricht der Spezies  $A^k$  des kinetischen Modells, seine Geometrie sollte relativ nahe an  ${}^3\text{P}$  liegen.

Der schwingungskalte  ${}^3\text{MACT}$ -Zustand besitzt eine verhältnismäßig lange gesamte Lebensdauer von circa  $T_{\text{kalt}} = 70$  ps, wobei der größte Teil mit einer Zeitkonstanten von  $T_p^k = 80$  ps in den Grundzustand zurückkehrt. Nur noch ein kleiner Teil kann durch Stöße mit dem Lösungsmittel genug thermische Energie in den Schwingungsfreiheitsgraden erreichen, um der  ${}^3\text{MACT}$ -Potentialfläche folgend die Energiebarriere zu überqueren und einen Carbonylliganden abzu-

spalten. Die Zeitkonstante für diesen Prozess  $T_S^k > 300$  ps liegt oberhalb des im zeitaufgelösten Experiment abgedeckten Verzögerungszeitbereiches und kann daher nicht genauer spezifiziert werden.

Das Verhältnis der gebildeten Produkte hängt in dieser Abfolge von Primärvorgängen ausschließlich von der Menge an überschüssiger Schwingungsenergie ab, welche dem ultraschnell gebildeten  $T_1$ -Zustand durch die Anregung übertragen wird. Dabei ist es unerheblich, welche Bande primär angeregt wird.

## 6.2 Vergleich mit anderen Eisencarbonylen

Der hier vorgeschlagene Mechanismus soll aus Gründen der Einordnung und Plausibilitätsprüfung mit der ultraschnellen Photochemie anderer Eisencarbonyle in niedrigen Oxidationsstufen verglichen werden. Das einfachste, zugänglichste, und daher auch am besten studierte Beispiel ist sicherlich  $\text{Fe}^0(\text{CO})_5$ . Eine optische Anregung dieses Komplexes im UV-Bereich führt zu einer nahezu instantanen Dissoziation eines Liganden als Folge einer Kaskade innerer Konversionen, welche innerhalb von  $<100$  fs den angeregten  ${}^1\text{MLCT}$ -Zustand in einen in Bezug auf eine Eisen-Kohlenstoff-Bindung dissoziativen  ${}^1\text{LF}$ -Zustand überführen [74]. Diese Prozesse werden durch eine hohe Zustandsdichte und einen in der  $D_{3h}$ -Symmetrie des Komplexes auftretenden Jahn-Teller-Effekt ermöglicht [75]. Das gebildete  ${}^1\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragment wechselt auf einer Zeitskala von  $\sim 300$  fs den Spinzustand zum Triplett-Grundzustand  ${}^3\text{LF}$ , wahrscheinlich unter nicht-adiabatischer Beteiligung des niedrigsten geschlossenschaligen  ${}^1\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Zustandes [75b]. Konkurrierend findet eine geminale Rekombination mit dem noch im Lösungsmittelkäfig eingeschlossenen CO-Teilchen entlang der Singulett-Grundzustandspotentialfläche auf einer Zeitskala von  $\sim 200$  fs statt [75a]. Der nicht-adiabatische Spinwechsel zu einem High-Spin-Zustand auf der Femtosekundenzeitskala wird in organometallischen Spezies durch eine große Spin-Bahn-Wechselwirkung in Kombination mit kleinen geometrischen Verzerrungen entlang von aktivierten Schwingungsmoden ermöglicht, und ist bei Komplexen verschiedener Metalle zu finden [76–79].

Das gebildete 16-Valenzelektronen-Intermediat  ${}^3\text{Fe}(\text{CO})_4$  ist in Alkanen bis in den Nanosekundenbereich hinein stabil [79, 80], jedoch in Bezug auf die Addition von Alkoholen, Alkylsilanen oder Alkylphosphinen auf der Pikosekundenzeitskala hochreaktiv [80–82], wobei gerade für die Solvatation mit Alkoholen nachgewiesen wurde, dass die Anlagerung des Lösungsmittels diffusionskontrolliert ist [81]. Ein Teil der Bildung von  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{S})$  in Alkoholen ist weiterhin auf eine ultraschnelle Solvatation aus dem  ${}^1\text{LF}$ -Zustand von  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  auf einer Zeitskala von  $\sim 500$  fs zurückzuführen, wodurch ein Teil der Moleküle der Stabilisierung im Triplettzustand entgeht [75].

Werden diese Aussagen zum einfachsten aller Eisencarbonyle mit dem in dieser Arbeit erarbeiteten Relaxationsmechanismus des Ferracyclobutadiens verglichen, so finden sich einige Parallelen. In beiden Fällen wird das System innerhalb einer Pikosekunde in einem 16-Valenzelektronen-Triplett-Zustand stabilisiert. Im  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , welches selbst im Ausgangszustand 18 Valenzelektronen besitzt, kommt es zu einer ultraschnellen Dissoziation eines Liganden auf einer dissoziativen  $^1\text{LF}$ -Potentialfläche. Die dissoziativen LF-Zustände liegen im Ferracyclobutadien höher, und es weist bereits im Grundzustand nur 16 Valenzelektronen auf. Daher findet die Kaskade der inneren Konversionen zum niedrigsten angeregten Zustand ( $^1\text{MACT}$ ) im FeCBD ohne Ligandenverlust statt. Die Spinumkehr zum Triplettzustand wird im  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  durch die  $(\text{CO}-\text{Fe}-\text{CO})$ -Biegeschwingung ermöglicht [75b], diese Arbeit hat für das Ferracyclobutadien die Faltschwingung des Vierrings als hierfür hauptverantwortlich identifiziert. Im Eisenpentacarbonyl existiert vom untersten angeregten  $^1\text{LF}$ -Zustand aus ein effizienter Pfad sowohl zur geminalen Rekombination als auch zur Anlagerung eines guten Donors wie ROH. Im FeCBD ist die Anlagerung eines Acetonitrilmoleküls auf einer Zeitskala  $< 1$  ps unwahrscheinlich, da die Koordinationsstelle durch den immer noch gefalteten Metallacyclobutadienring blockiert ist. Eine ultraschnelle geminale Rekombination hingegen kann nicht ausgeschlossen werden, da hierzu die Zeitauflösung der durchgeführten Experimente nicht ausreichend ist. Die Bildungsgeschwindigkeit von  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HOR})$  und  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_2(\text{NCMe})]^+$  aus den respektiven Triplett-Zwischenstufen befindet sich in einer ähnlichen Größenordnung von 50 ps–350 ps.

Die Anlagerung eines Lösungsmittelmoleküls an den 16-Valenzelektronen-Komplex  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  erfordert zwingend die Rückkehr in den Singulett-Zustand. Ferracyclobutadien jedoch reagiert nicht unter Bildung des sterisch und elektronisch ungünstigeren oktaedrischen Komplexes  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_3(\text{NCMe})]^+$  (**O**) in Analogie zu  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HOR})$ , sondern verliert während dieses Prozesses einen CO-Liganden, reagiert formell also über ein 14-Valenzelektronen-Intermediat  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_2(\square)]^+$  (**V**). Eine analoge Zwischenstufe findet sich mit  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  auch in der Photochemie des Eisenpentacarbonyls wieder. Auch sie kann durch eine Einphotonenabsorption aus  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  über schwingungsheißes  $^3\text{Fe}(\text{CO})_4$  transient gebildet werden [79, 80], und favorisiert einen Triplett-Grundzustand  $^3\text{Fe}(\text{CO})_3$ . In alkoholischen Lösungen wird diese Spezies durch ein Lösungsmittelmolekül innerhalb von einigen zehn Pikosekunden abgesättigt, wobei die 16-Valenzelektronen-Spezies  $^3\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{HOR})$  diffusionskontrolliert unter Erhaltung des Gesamtspins entsteht [83]. Ähnliches findet sich in Triethylphosphin für eine Umwandlung von  $^3\text{Fe}(\text{CO})_4$  in  $^3\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)$ , ebenfalls unter Spinerhaltung [81].

Außerdem soll an dieser Stelle nicht unerwähnt bleiben, dass für die Substitution eines Carbonyls durch einen Alkoholiganden in  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  ebenfalls ein konzer-

tiertes Mechanismus diskutiert wird [84], welcher hier jedoch eine untergeordnete Rolle zu spielen scheint [75b], was durch nichtadiabatische Molekulardynamik-Simulationen bestätigt wird [85]. Beim Ferracyclobutadien können die Messungen in dieser Arbeit nicht zwischen einem konzertierten oder schrittweisen Mechanismus unterscheiden, da kein spektroskopisches Signal der Zwischenstufen (**V** oder **O**) aufgezeichnet werden konnte. Sollte der Ligandenaustausch hier jedoch über eine koordinativ ungesättigte Zwischenstufe  ${}^3\mathbf{V}$  laufen, so ist durch das Fehlen des entsprechenden Signalbeitrags nahezu sicher, dass  ${}^3\mathbf{V}$  im Gegensatz zu  ${}^3\text{Fe}(\text{CO})_3$  schneller abgebaut als gebildet wird.

Für Untersuchungen eines ultraschnellen Ligandenaustausches an organisch substituierten Eisencarbonylen der Oxidationsstufe 0 finden sich in der Literatur nur sehr wenige Beispiele. Meistens werden zwei Carbonylliganden durch einen überbrückenden organischen 4-Elektronen-Liganden wie 1,4-Diazabutadien ( $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{R-DAB})$ , [15]) oder Tetraazabutadien ( $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{N}_4\text{Me}_2)$ , [16]) ersetzt, wodurch das Eisenzentrum weiterhin 18 Valenzelektronen aufweist. Beide Komplexe sind in der Abwesenheit starker 2-Elektronen-Donoren photostabil, da die geminale Rekombination mit primär abgespaltenem Kohlenmonoxid sehr effizient ist. Der unterste angeregte Zustand ist im Gegensatz zu  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  von der Natur eines  $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergangs innerhalb des gebildeten Fünfrings, weswegen insbesondere im Fall des Diazabutadiens eine Ringöffnung als primärer Photoprozess diskutiert wird [15], wobei diese Erklärungen bisher ohne einen Singulett-Triplett-Übergang auskommen.

Eine Vielzahl photochemischer Untersuchungen existieren zu organometallischen Eisenkomplexen in höheren Oxidationsstufen, insbesondere für  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ( $d^6$ ), in welchen das Metallzentrum in der Regel oktaedrisch koordiniert ist. Diese Elektronenkonfiguration ist dafür bekannt, hocheffiziente Spinübergänge bei elektronischer Anregung durchzuführen. Organometallische Komplexe mit solchen Eigenschaften werden im Zusammenhang mit Energie- und Datenspeichern diskutiert, ein Überblick über die Photochemie derartiger  $d^6$ -Spezies findet sich in [86]. Als Beispiel sei hier  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$  herausgegriffen, bei welchem das Eisenzentrum von drei Bipyridin-Einheiten umgeben ist. Die Photochemie dieses Komplexes ist gut untersucht [78], unter anderem auch durch Pikosekunden-Messungen mit Synchrotronstrahlung [87]. Nach der primären Anregung des Komplexes aus seinem Low-Spin-Grundzustand in einen  ${}^1\text{MLCT}$ -Zustand konvertiert dieser innerhalb von 15 fs zum Triplett  ${}^3\text{MLCT}$ , was auf Grund der Aufhebung der vollbesetzten  $t_{2g}$ -Schale ein exothermer Prozess ist [78]. Innerhalb von weiteren 130 fs wechselt dieser in den energetisch niedrigsten High-Spin-Zustand  ${}^5\text{LF}$  (von der Symmetrie  ${}^5\text{T}_2$ ), welcher zunächst schwingungsheiß ist und innerhalb von etwa 2 ps abkühlt, und anschließend mit einer Lebensdauer von 650 ps in den Low-Spin-Grundzustand zurückkehrt. Hierbei kommt es nicht zur Dissoziation eines Liganden, welche für den angedachten Anwendungszweck ohnehin störend wäre.

Bedingt durch die grundsätzlich verschiedenen Ligandenfelder ist ein direkter Vergleich der Photochemie des Ferracyclobutadiens mit der der  $d^6$ -Komplexe schwierig. Sicherlich übertragbar ist die Tendenz, dass der angeregte Zustand einen Singulett-Triplett-Übergang erfährt, welcher jedoch im Gegensatz zu den  $d^8$ -Systemen bereits in einem angeregten 18-Valenzelektronen-Komplex möglich ist.

### 6.3 Ligandenanlagerung im angeregten Zustand

Der Vergleich mit der Photochemie von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  hat einige Parallelen aufgezeigt. Allerdings ist hier auch deutlich geworden, dass das Ferracyclobutadien, insbesondere nach elektronischer Anregung, eher mit der  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Spezies zu vergleichen ist. Der größte Unterschied hingegen liegt im unterschiedlichen Grundzustand der Ausgangsverbindungen  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , welches die 18-Valenzelektronen-Regel erfüllt, und  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_3]^+$ , in welchem das Eisenzentrum ungewöhnlicherweise nur 16 Valenzelektronen besitzt. Formell resultiert diese Verminderung durch den Austausch zweier Carbonylliganden durch einen chelatisierenden 2-Elektronen-Liganden.

Die Stabilität des Grundzustandes des FeCBD gegenüber der Assoziation eines weiteren 2-Elektronen-Donors liegt insbesondere an der sterischen Blockade der Koordinationsstelle durch den gefalteten Vierring. Diese Faltung entsteht im Wesentlichen dadurch, dass der Didehydroallyl-Ligand auf diese Weise seine Vorzugsgeometrie einnehmen kann [67]. Alternativ ließe sich diskutieren, dass die „fehlenden“ zwei Elektronen über das gesamte Ringsystem verteilt sind, und damit im Wesentlichen dem Liganden zugeordnet werden müssten, aber dennoch eine zusätzliche Stabilisierung für das Eisenzentrum liefern. Der Komplex sollte dann in Analogie zur Nomenklatur bei  $\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{L})$  [88] als „(16+ $\delta$ )-Valenzelektronen-Komplex“ bezeichnet werden. Weiterhin sei darauf hingewiesen, dass durchaus Ferracyclobutadiene existieren, welche 18 Valenzelektronen besitzen und im Grundzustand oktaedrisch koordiniert sind [9b]. Hierfür ist jedoch die Verwendung eines sehr starken Donors wie Trialkylphosphin notwendig, dessen energetische Stabilisierung größer ist als die Kosten einer Ringplanarisierung.

Durch den energetisch niedrigsten Übergang  $^1\text{MACT}$  wird Elektronendichte vom Eisen auf den Allylliganden übertragen, was dazu führt dass aus den „(16+ $\delta$ )“ nun echte 16 Valenzelektronen werden, da durch die Anregung die vormals im Ring delokalisierte „ $\delta$ “-Elektronendichte vollständig dem Liganden zugeordnet wird. Das Ferracyclobutadien nimmt hier gewissermaßen eine Zwischenstellung zwischen dem echten Ladungstransfer vom Metall auf die Liganden bei  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und dem Ringübergang ohne nennenswerte Verschiebung der Elektronendichte bei  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{R-DAB})$  ein.

In Folge der optischen Anregung verhält sich der schnell gebildete  $^1\text{MACT}$ -Zustand mit 16 Valenzelektronen analog zum  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ . Im Singulettzustand wird durch Ringplanarisierung die Anlagerung eines Lösungsmittelmoleküls unter Bildung von **O** möglich und favorisiert, wie die in dieser Arbeit berechnete angeregte Potentialhyperfläche andeutet. Der Triplettzustand ist energetisch begünstigt, kann nicht-adiabatisch erreicht werden, und ist nicht in der Lage, ein Lösungsmittelmolekül zu koordinieren.

Durch die starken Parallelen zu  $^3\text{Fe}(\text{CO})_4$  können für den Ablauf des Ligandenaustauschs zwei Hypothesen aufgestellt werden. Es ist naheliegend zu vermuten, dass die Reaktion von  $^3\text{P}$  nach **O** wie im Falle von  $^3\text{Fe}(\text{CO})_4 \rightarrow ^1\text{Fe}(\text{CO})_4 \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HOR})$  zunächst durch einen Triplett-Singulett-Rückübergang eingeleitet werden muss. Auf dieser Singulett-Potentialhyperfläche würde der oktaedrische Komplex direkt in seinem elektronischen Grundzustand gebildet. Dieser sollte das angelagerte Lösungsmittelmolekül unmittelbar und frei von Energiebarrieren wieder abspalten und somit den Grundzustand der Ausgangsverbindung **P** zurückbilden. Dabei ist auch vorstellbar, dass statt des Lösungsmittelmoleküls auf der Grundzustands-Potentialhyperfläche ein Carbonylligand eliminiert wird. Da hierbei jedoch, wie in Abbildung 5.6b zu sehen ist, eine Energiebarriere überwunden werden muss, ist die Effizienz des Prozesses **O**  $\rightarrow$  **S** von der Menge an verbleibender Schwingungsanregung abhängig, genau wie es das verwendete kinetische Modell fordert. Ein solcher Mechanismus müsste als „assoziativ-dissoziativ“ bezeichnet werden.

Die Alternative ist die Bildung von  $^3\text{V}$  aus dem noch schwingungsheißen  $^3\text{P}$  in Analogie zur Umwandlung  $^3\text{Fe}(\text{CO})_4 \rightarrow ^3\text{Fe}(\text{CO})_3$ . Die gebildete 14-Valenzelektronen-Spezies bevorzugt in beiden Fällen einen Triplett-Grundzustand und ist in der Lage, schnell ein Lösungsmittelmolekül anzulagern, wobei die Spin-Multiplizität erhalten bleiben sollte. Ein solcher Mechanismus könnte als „dissoziativ-assoziativ“ bezeichnet werden. Die gebildeten  $^3\text{S}$ -Komplexe sollten sich ähnlich wie die zuvor besprochene  $^3\text{P}$ -Spezies verhalten, was bedeutet, dass sie größtenteils in den Grundzustand  $^1\text{S}$  zurückkehren. Ausgehend von  $^3\text{S}$  sollte jedoch auch die Bildung eines Doppelsubstitutionsproduktes  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})(\text{NCMe})_2]^+$  möglich sein, wenn auch mit sehr kleiner Wahrscheinlichkeit. Eine solche Reaktionssequenz an Ferracyclobutadienen wurde experimentell bereits von U. Das gefunden und für die photochemische Synthese von  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})(\text{py})_2]^+$  verwendet [9b], wobei durch *in-situ* Infrarotüberwachung gezeigt werden konnte, dass zunächst ein CO-Ligand durch das Lösungsmittel ersetzt wird, bei weiterer Bestrahlung jedoch das oben genannte Doppelsubstitutionsprodukt entsteht. Weiterhin wurde in der Gruppe von A. C. Filippou auch die schrittweise photochemische Erzeugung eines oktaedrischen 18-Valenzelektronen-Komplexes  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NMe}_2)_3\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]^+$  mit zwei ersetzten Liganden beobachtet. Ein Prozess analog zur photochemischen Erzeugung von  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)_2$  [81] liegt in

diesem Falle nahe. Die Identifikation eines FeCBD mit zwei Acetonitril-Liganden nach der Anregung mit einem einzigen Laserpuls wäre somit eine recht eindeutige Möglichkeit, die Beteiligung eines 14-Valenzelektronen-Komplexes zu zeigen.



# Kapitel 7

## Fazit und Ausblick

Nur durch die Verbindung von ultraschneller zeitaufgelöster Infrarotspektroskopie, umfangreicher Signalmodellierungen zur Entmischung der überlagerten Signalbeiträge, und aufwändiger quantenmechanischer Rechnungen ist es gelungen, den Primärprozess nach der Absorption eines ultravioletten Photons durch das Ferracyclobutadien  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_3]^+$  aufzuklären.

Dabei wird ein Mechanismus gefunden, welcher Ähnlichkeiten zur Photochemie des Eisenpentacarbonyls aufweist. So wird das angeregte System innerhalb von 5 ps in einem  $^3\text{MACT}$ -Zustand stabilisiert, welcher selbst eine Lebensdauer von etwa 70 ps besitzt. Der wesentliche Unterschied zum  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  besteht darin, dass Ferracyclobutadien bereits im Grundzustand ein 16 beziehungsweise „(16+ $\delta$ )“-Valenzelektronen-Komplex ist und daher eine Ligandendissoziation zur Aktivierung wie beim stabilen  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  mit 18 Valenzelektronen entfällt.

Aus dem gebildeten  $^3\text{MACT}$ -Zustand kehrt ein Großteil der Moleküle in den Grundzustand zurück, während einige der angeregten Komplexe auf dieser Zeitskala einen äquatorialen Carbonylliganden durch ein Lösungsmittelmolekül ersetzen. Die primäre Quantenausbeute für diesen Ligandenaustausch ist stark von der Anregungswellenlänge abhängig, und wird als Ergebnis der Komponentanalyse zu 8 % bei 355 nm und 22 % bei 266 nm bestimmt.

Für den Mechanismus dieses Ligandenaustauschs konnten in dieser Arbeit auf der Grundlage quantenchemischer Rechnungen zwei mögliche Reaktionspfade identifiziert werden: einen assoziativ-dissoziativen Pfad über eine oktaedrische Zwischenstufe  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_3(\text{NCMe})]^+$  (**O**), und eine dissoziativ-assoziative Sequenz über eine koordinativ noch stärker ungesättigte 14-Valenzelektronen-Stufe  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_2(\square)]^+$  (**V**). Beide diese Reaktionspfade wurden analog auch ausgehend von  $^3\text{Fe}(\text{CO})_4$  gefunden, sind also grundsätzlich plausibel. Durch die nicht ausreichende Zeitauflösung des verwendeten Messaufbaus kann nicht abschließend geklärt werden, welches der beiden Intermediate wesentlich zur Bildung von  $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_2(\text{NCMe})]^+$  (**S**) beiträgt.

Wie in der Einleitung erwähnt sind in der Literatur einige Beispiele für Carbonylkomplexe bekannt, in welchen aus einem langlebigen  $^3\text{MLCT}$ -Zustand her-

aus chemische Reaktionen wie oxidative Addition zugänglich wurden. Die Lebensdauer des beim Tricarbonyl-FeCBD gefundenen Triplettzustandes ist allerdings an der unteren Grenze dessen, was für solche Umwandlungen beobachtet wird. Die in der Motivation aufgeworfene Frage, ob es möglich ist neuartige Ferracyclobutadiene photochemisch zu erzeugen, hängt vor diesem Hintergrund entscheidend davon ab, ob es durch Variation der Anregungswellenlänge oder Änderungen am Substitutionsmuster des Allylliganden gelingt, die Lebensdauer des  $^3\text{MACT}$ -Zustands weiter zu verlängern. In diesem Fall ist die Möglichkeit einer photoinduzierten chemischen Reaktion durchaus realistisch.

Vor diesem Hintergrund sind weitere Folgeexperimente wünschenswert, welche zur Vertiefung des Verständnisses für die ablaufenden Prozesse beitragen, und dabei helfen, diesem Ziel näher zu kommen. Die Verfeinerung des Mechanismus und die Aufdeckung der insbesondere am eigentlichen Ligandenaustausch beteiligten Einzelreaktionsschritte erfordert eine Verbesserung der Zeitauflösung in den Femtosekundenbereich. Hier könnten sich Freie-Elektronen-Laser (FELs) als wertvolles Hilfsmittel erweisen, wie die Aufklärung der Prozesse am  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  gezeigt hat. Mittels einer systematischen Studie zur Anregungswellenlängenabhängigkeit der Primärquantenausbeute könnten Informationen darüber erhalten werden, wie der Prozess der Ligandendissoziation selektiv bevorzugt oder zurückgedrängt werden kann. Genauso ist eine Untersuchung des Prozesses in anderen Lösungsmitteln oder mit anderen Substitutionsmustern vielversprechend. Außerdem soll noch angeregt werden, dass Messungen in Abhängigkeit von Temperatur und Druck in Verbindung mit der in dieser Arbeit vorgestellten Signalentmischung einzelne Aktivierungsenergien und -volumina für die einzelnen beteiligten Prozesse liefern könnten.

Schließlich sollte die elektronische Struktur weiter untersucht werden, da einige Aspekte zum Einfluss elektronischer und sterischer Effekte auf die Stabilität von FeCBD-Komplexen immer noch nicht gut verstanden sind. Hierbei wird es sehr wahrscheinlich notwendig sein, auf Multireferenz-Methoden zurückzugreifen.

# Verzeichnisse

## Literaturverzeichnis

- [1] (a) R. M. Tuggle, D. L. Weaver, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2237–2242, DOI: 10.1021/ic50115a051;  
(b) R. M. Tuggle, D. L. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5523–5524, DOI: 10.1021/ja00721a043.
- [2] A. Mortreux, M. Blanchard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 786–787, DOI: 10.1039/C39740000786.
- [3] T. J. Katz, J. McGinnis, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1592–1594, DOI: 10.1021/ja00839a063.
- [4] (a) T. Woo, E. Folga, T. Ziegler, *Organometallics* **1993**, *12*, 1289–1298, DOI: 10.1021/om00028a052;  
(b) Z. Lin, M. B. Hall, *Organometallics* **1994**, *13*, 2878–2884, DOI: 10.1021/om00019a050;  
(c) B. E. Bursten, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 121–122, DOI: 10.1021/ja00339a025;  
(d) E. V. Anslyn, M. J. Brusich, W. A. Goddard, *Organometallics* **1988**, *7*, 98–105, DOI: 10.1021/om00091a018.
- [5] (a) L. G. McCullough, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4067–4068, DOI: 10.1021/ja00326a051;  
(b) I. A. Weinstock, R. R. Schrock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 135–144, DOI: 10.1021/ja00001a021.
- [6] (a) M. R. Churchill, J. W. Ziller, L. McCullough, S. F. Pedersen, R. R. Schrock, *Organometallics* **1983**, *2*, 1046–1048, DOI: 10.1021/om50002a020;  
(b) R. R. Schrock, I. A. Weinstock, A. D. Horton, A. H. Liu, M. H. Schofield, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2686–2687, DOI: 10.1021/ja00216a071;  
(c) I. A. Weinstock, R. R. Schrock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 135–144, DOI: 10.1021/ja00001a021.
- [7] C. Löwe, V. Shklover, H. Berke, *Organometallics* **1991**, *10*, 3396–3399, DOI: 10.1021/om00055a067.
- [8] (a) C. H. Suresh, G. Frenking, *Organometallics* **2012**, *31*, 7171–7180, DOI: 10.1021/om3007097;

- (b) C. H. Suresh, G. Frenking, *Organometallics* **2010**, *29*, 4766–4769, DOI: 10.1021/om100260p.
- [9] (a) T. Rosenauer, Promotionsschrift, Humboldt-Universität, Berlin, veröffentlicht bei Mensch & Buch Verlag, Berlin, **2005**, ISBN: 978-3-89820-846-8;  
(b) U. Das, Promotionsschrift, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, veröffentlicht bei Mensch & Buch Verlag, Berlin, **2014**, ISBN: 978-3-86387-551-0.
- [10] J. Torres-Alacan, U. Das, B. Wezislá, M. Straßmann, A. C. Filippou, P. Vöhlinger, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17184–17190, DOI: 10.1002/chem.201503300.
- [11] (a) R. A. Palmer, J. L. Chao, R. M. Dittmar, V. G. Gregoriou, S. E. Plunkett, *Appl. Spectrosc.* **1993**, *47*, 1297–1310, DOI: 10.1366/0003702934067568;  
(b) J. R. Schoonover, G. F. Strouse, K. M. Omberg, R. B. Dyer, *Comm. Inorg. Chem.* **1996**, *18*, 165–188, DOI: 10.1080/02603599608032720.
- [12] A. Vlček Jr., *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 219–256, DOI: 10.1016/S0010-8545(98)00187-8.
- [13] (a) D. J. Stufkens, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *104*, 39–112, DOI: 10.1016/0010-8545(90)80040-Z;  
(b) Y. K. Shin, B. S. Brunshwig, C. Creutz, N. Sutin, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8157–8169, DOI: 10.1021/jp953395v.
- [14] I. G. Virrels, M. W. George, J. J. Turner, J. Peters, A. Vlček Jr., *Organometallics* **1996**, *15*, 4089–4092, DOI: 10.1021/om960369q.
- [15] H. K. van Dijk, D. J. Stufkens, A. Oskam, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 541–547, DOI: 10.1021/ja00184a022.
- [16] (a) K. L. Stevenson, O. Horváth, *Charge Transfer Photochemistry of Coordination Compounds*, (Hrsg.: O. Horváth), Wiley-VCH, New York, **1993**, ISBN: 978-3-527-89564-9;  
(b) C. E. Johnson, W. C. Troglér, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6352–6358, DOI: 10.1021/ja00411a015.
- [17] B. D. Rossenaar, D. J. Stufkens, A. Oskam, J. Fraanje, K. Goubitz, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *247*, 215–229, DOI: 10.1016/0020-1693(95)04962-2.
- [18] I. R. Farrell, P. Matousek, A. Vlček Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5296–5301, DOI: 10.1021/ja984350l.
- [19] (a) H. K. van Dijk, P. C. Servaas, D. J. Stufkens, A. Oskam, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *104*, 179–183, DOI: 10.1016/S0020-1693(00)86768-7;  
(b) E. Lindsay, A. Vlček Jr., C. H. Langford, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2269–2275, DOI: 10.1021/ic00063a013;  
(c) W.-F. Fu, R. van Eldik, *Organometallics* **1997**, *16*, 572–578, DOI: 10.1021/om960531p.

- [20] R. H. Hill, R. J. Puddephatt, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1218–1225, DOI: 10.1021/ja00291a022.
- [21] A. Vogler, J. Kisslinger, W. R. Roper, *Z. Naturforsch. B* **1983**, *38*, 1506–1509, DOI: 10.1515/znb-1983-1131.
- [22] (a) A. J. Lees, A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3804–3812, DOI: 10.1021/ja00378a005;  
(b) P. Glyn, F. P. A. Johnson, M. W. George, A. J. Lees, J. J. Turner, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3543–3546, DOI: 10.1021/ic00018a029;  
(c) F. P. A. Johnson, M. W. George, J. J. Turner, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4226–4229, DOI: 10.1021/ic00072a013;  
(d) A. J. Lees, A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6874–6876, DOI: 10.1021/ja00542a049;  
(e) E. Lindsay, A. Vlček Jr., C. H. Langford, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3822–3825, DOI: 10.1021/ic00070a010.
- [23] J. E. Figard, J. D. Petersen, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1059–1063, DOI: 10.1021/ic50182a052.
- [24] (a) T. J. Meyer, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1193–1206, DOI: 10.1351/pac198658091193;  
(b) J. van Houten, R. J. Watts, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3381–3385, DOI: 10.1021/ic50190a016;  
(c) B. Durham, J. V. Caspar, J. K. Nagle, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4803–4810, DOI: 10.1021/ja00382a012;  
(d) J. V. Caspar, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5583–5590, DOI: 10.1021/ja00355a009;  
(e) D. P. Rillema, C. B. Blanton, R. J. Shaver, D. C. Jackman, M. Boldaji, S. Bundy, L. A. Worl, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1600–1606, DOI: 10.1021/ic00035a016;  
(f) J. van Houten, R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4853–4858, DOI: 10.1021/ja00432a028;  
(g) W. E. Jones Jr., R. A. Smith, M. T. Abramo, M. D. Williams, J. van Houten, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2281–2285, DOI: 10.1021/ic00311a008;  
(h) H. B. Ross, M. Boldaji, D. P. Rillema, C. B. Blanton, R. P. White, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1013–1021, DOI: 10.1021/ic00305a007.
- [25] (a) G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, ISBN: 978-3-527-31066-1;  
(b) P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, ISBN: 978-3-527-30236-9.
- [26] E. T. J. Nibbering, H. Fidder, E. Pines, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2005**, *56*, 337–367, DOI: 10.1146/annurev.physchem.56.092503.141314.

- [27] R. Milan, Masterarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, **2014**.
- [28] J. Torres-Alacan, J. Lindner, P. Vöhringer, *ChemPhysChem* **2015**, *16*, 2289–2293, DOI: 10.1002/cphc.201500370.
- [29] (a) P. Hamm, R. A. Kaindl, J. Stenger, *Opt. Lett.* **2000**, *25*, 1798–1800, DOI: 10.1364/OL.25.001798;  
(b) R. A. Kaindl, M. Wurm, K. Reimann, P. Hamm, A. M. Weiner, M. Woerner, *J. Opt. Soc. Am. B* **2000**, *17*, 2086–2094, DOI: 10.1364/JOSAB.17.002086;  
(c) J. Seehusen, Promotionsschrift, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, **2010**;  
(d) M. A. Gehrman, Promotionsschrift, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, **2017**, in Vorbereitung.
- [30] (a) S. Kratz, Promotionsschrift, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, **2013**;  
(b) J. Urbanek, Promotionsschrift, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, **2014**.
- [31] K. Kato, *IEEE J. Quantum Electron.* **1986**, *22*, 1013–1014, DOI: 10.1109/JQE.1986.1073097.
- [32] R. Grimm, M. Weidemüller, Y. B. Ovchinnikov in *Advances In Atomic, Molecular, and Optical Physics, Bd. 42*, (Hrsg.: B. Bederson, H. Walther), Academic Press, San Diego, **2000**, S. 95–170, DOI: 10.1016/S1049-250X(08)60186-X.
- [33] T. P. Dougherty, E. J. Heilweil, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *227*, 19–25, DOI: 10.1016/0009-2614(94)00812-4.
- [34] A. C. Filippou, T. Rosenauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2393–2396, DOI: 10.1002/1522-3773(20020703)41:13<2393::AID-ANIE2393>3.0.CO;2-3.
- [35] (a) F. Neese, *WIREs: Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78, DOI: 10.1002/wcms.81;  
(b) F. Neese, U. Becker, D. Bykov, D. Ganyushin, A. Hansen, D. Liakos, R. Izsak, C. Kollmar, S. Kossmann, T. Petrenko, C. Reimann, M. Römelt, C. Riplinger, B. Sandhöfer, I. Schapiro, K. Sivalingam, B. Wezislá, F. Wennmohs, ORCA – An Ab Initio, DFT and Semiempirical electronic structure package, [Computer Software], Version 3.0.3, **2014**, <https://orcaforum.cec.mpg.de>.
- [36] (a) P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864–871, DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864;  
(b) W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133–1138, DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [37] F. Neese, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 526–563, DOI: 10.1016/j.ccr.2008.05.014.

- [38] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799, DOI: 10.1002/jcc.20495.
- [39] (a) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465, DOI: 10.1002/jcc.21759;  
(b) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104, DOI: 10.1063/1.3382344.
- [40] (a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100, DOI: 10.1103/PhysRevA.38.3098;  
(b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824, DOI: 10.1103/PhysRevB.33.8822.
- [41] (a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652, DOI: 10.1063/1.464913;  
(b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100, DOI: 10.1103/PhysRevA.38.3098;  
(c) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789, DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785.
- [42] (a) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577, DOI: 10.1063/1.463096;  
(b) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305, DOI: 10.1039/B508541A;  
(c) F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065, DOI: 10.1039/B515623H;  
(d) F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152, DOI: 10.1016/S0009-2614(98)00862-8.
- [43] (a) A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805, DOI: 10.1039/P29930000799;  
(b) S. Sinnecker, A. Rajendran, A. Klamt, M. Diedenhofen, F. Neese, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 2235–2245, DOI: 10.1021/jp056016z.
- [44] (a) A. Dreuw, M. Head-Gordon, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4009–4037, DOI: 10.1021/cr0505627;  
(b) E. K. U. Gross, J. F. Dobson, M. Petersilka in *Density Functional Theory II, Relativistic and Time Dependent Extensions*, (Hrsg.: R. F. Nalewajski), Topics in Current Chemistry, Springer-Verlag, Berlin, **1996**, S. 81–172, ISBN: 978-3-540-61092-2, DOI: 10.1007/BFb0016643.
- [45] S. Hirata, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *314*, 291–299, DOI: 10.1016/S0009-2614(99)01149-5.
- [46] J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 135–149, DOI: 10.1021/j100180a030.

- [47] G. Bringmann, S. Busemann in *Natural Product Analysis: Chromatography, Spectroscopy, Biological Testing*, (Hrsg.: P. Schreier, M. Herderich, H. U. Humpf, W. Schwab), Vieweg, Wiesbaden, **1998**, S. 195–212, ISBN: 978-3-528-06923-0.
- [48] A. Serr, N. O'Boyle, Convoluting UV-Vis spectra using oscillator strengths, **13. Juli 2009**, [http://gausssum.sourceforge.net/GaussSum\\_UVVis\\_Convolution.pdf](http://gausssum.sourceforge.net/GaussSum_UVVis_Convolution.pdf) (besucht am 16.06.2016).
- [49] F. Neese, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1740–1747, DOI: 10.1002/jcc.10318.
- [50] (a) F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chem. Phys.* **2009**, *356*, 98–109, DOI: 10.1016/j.chemphys.2008.10.036;  
(b) R. Izsák, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 144105, DOI: 10.1063/1.3646921.
- [51] (a) F. Neese, G. Olbrich, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 170–178, DOI: 10.1016/S0009-2614(02)01053-9;  
(b) T. Petrenko, S. Kossmann, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 054116, DOI: 10.1063/1.3533441.
- [52] (a) S. Mukamel, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 647–681, DOI: 10.1146/annurev.pc.41.100190.003243;  
(b) Y. J. Yan, L. E. Fried, S. Mukamel, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 8149–8162, DOI: 10.1021/j100362a006.
- [53] T. Lian, S. E. Bromberg, M. C. Asplund, H. Yang, C. B. Harris, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11994–12001, DOI: 10.1021/jp9618035.
- [54] (a) S. C. Doan, B. J. Schwartz, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1471–1476, DOI: 10.1021/jz400621m;  
(b) S. C. Doan, B. J. Schwartz, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, PMID: 22765165, 4216–4221, DOI: 10.1021/jp303591h.
- [55] (a) S. Mukamel, *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*, Oxford University Press, New York, **1999**, ISBN: 978-0-19-513291-5;  
(b) A. Tokmakoff, *Time-Dependent Quantum Mechanics and Spectroscopy, Universitätsvorlesung*, Universität Zürich, **Dez. 2014**, <http://tdqms.uchicago.edu/sites/tdqms.uchicago.edu/files/uploads/FULLPDF/FULL%20TDQMS%20NOTES%20UPLOAD%20-%20DECEMBER%202014.pdf> (besucht am 26.02.2016);  
(c) P. Hamm, M. Zanni, *Concepts and Methods of 2D Infrared Spectroscopy*, 1. Aufl., Cambridge University Press, New York, **2011**, ISBN: 978-1-107-00005-6;  
(d) R. F. Loring, Y. J. Yan, S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5840–5857, DOI: 10.1063/1.453507;

- (e) P. Hamm, Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy: A Practical Approach, or: Mukamel for Dummies, *Universitätsvorlesung*, Universität Zürich, **26. Aug. 2005**, <http://www.mit.r.p.lodz.pl/evu/lectures/Hamm.pdf> (besucht am 31. 01. 2013).
- [56] (a) P. Hamm, S. M. Ohline, W. Zinth, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 519–529, DOI: 10.1063/1.473392;  
(b) M. Koch, A. Rosspeintner, K. Adamczyk, B. Lang, J. Dreyer, E. T. J. Nibbering, E. Vauthey, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9843–9848, DOI: 10.1021/ja403481v.
- [57] T. P. Dougherty, E. J. Heilweil, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *227*, 19–25, DOI: 10.1016/0009-2614(94)00812-4.
- [58] (a) D. B. Siano, D. E. Metzler, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 1856–1861, DOI: 10.1063/1.1672270;  
(b) M. Maroncelli, G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 6221–6239, DOI: 10.1063/1.452460.
- [59] S. Záliš, M. Busby, T. Kotrba, P. Matousek, M. Towrie, A. Vlček Jr., *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1723–1734, DOI: 10.1021/ic035089z.
- [60] P. Sulzer, K. Wieland, *Helv. Phys. Acta* **1952**, *25*, 653–676, DOI: 10.5169/seals-112329.
- [61] (a) I. P. Clark, M. W. George, G. M. Greetham, E. C. Harvey, C. Long, J. C. Manton, M. T. Pryce, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 11425–11431, DOI: 10.1021/jp106290j;  
(b) I. P. Clark, M. W. George, G. M. Greetham, E. C. Harvey, C. Long, J. C. Manton, M. T. Pryce, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 2985–2993, DOI: 10.1021/jp112168u.
- [62] W. Walter, *Gewöhnliche Differentialgleichungen, Eine Einführung*, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, **1976**, ISBN: 978-3-540-07609-4.
- [63] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14–19, DOI: 10.1039/DF9500900014.
- [64] MATLAB Documentation, The MathWorks GmbH, **2016**, <http://de.mathworks.com/help/curvefit/evaluating-goodness-of-fit.html> (besucht am 09. 09. 2016).
- [65] P. H. Richter, *Telecomm. & Data Acq. Progress Report* **1995**, *42–122*, NASA Code 314-30-42-01-14, [http://ipnpr.jpl.nasa.gov/progress\\_report/42-122/title.htm](http://ipnpr.jpl.nasa.gov/progress_report/42-122/title.htm), 107–137.
- [66] (a) H. Vennekate, D. Schwarzer, J. Torres-Alacan, O. Krahe, A. C. Filippou, F. Neese, P. Vöhringer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 6165–6172, DOI: 10.1039/C2CP23435A;

- (b) H. Vennekate, D. Schwarzer, J. Torres-Alacan, P. Vöhringer, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10095–10103, DOI: 10.1021/ja5045133;
- (c) J. Torres-Alacan, O. Krahe, A. C. Filippou, F. Neese, D. Schwarzer, P. Vöhringer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3043–3055, DOI: 10.1002/chem.201103294;
- (d) J. Torres-Alacan, U. Das, A. C. Filippou, P. Vöhringer, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13067–13071, DOI: 10.1002/ange.201306621; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12833–12837, DOI: 10.1002/anie.201306621.
- [67] M. Straßmann, Promotionsschrift, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, **2017**, in Vorbereitung.
- [68] (a) R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7314–7323, DOI: 10.1021/jp981794v;  
(b) R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 10391–10396, DOI: 10.1021/jp906341r.
- [69] (a) A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746, DOI: 10.1063/1.449486;  
(b) E. D. Glendening, C. R. Landis, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1429–1437, DOI: 10.1002/jcc.23266.
- [70] (a) A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397–5403, DOI: 10.1063/1.458517;  
(b) A. Savin, J. Flad, H. Preuß, O. Jepsen, O. K. Anderson, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 186–188, DOI: 10.1002/ange.19921040212; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 187–188, DOI: 10.1002/anie.199201871.
- [71] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186–197, DOI: 10.1002/chem.200800987.
- [72] (a) B. Liu, A. D. McLean, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 4557–4558, DOI: 10.1063/1.1680654;  
(b) S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553–566, DOI: 10.1080/00268977000101561.
- [73] (a) C. Garino, L. Salassa, *Phil. Trans. R. Soc. A* **2013**, *371*, 20120134, DOI: 10.1098/rsta.2012.0134;  
(b) L. Serrano-Andrés, M. Merchán, R. Lindh, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 104107, DOI: 10.1063/1.1866096;  
(c) B. G. Levine, C. Ko, J. Quenneville, T. J. Martínez, *Mol. Phys.* **2006**, *104*, 1039–1051, DOI: 10.1080/00268970500417762.
- [74] S. A. Trushin, W. Fuss, K. L. Kompa, W. E. Schmid, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1997–2006, DOI: 10.1021/jp992474u.

- [75] (a) P. Wernet, K. Kunnus, I. Josefsson, I. Rajkovic, W. Quevedo, M. Beye, S. Schreck, S. Grübel, M. Scholz, D. Nordlund, W. Zhang, R. W. Hartsock, W. F. Schlotter, J. J. Turner, B. Kennedy, F. Hennies, F. M. F. de Groot, K. J. Gaffney, S. Techert, M. Odelius, A. Föhlisch, *Nature* **2015**, *520*, 78–81, doi: 10.1038/nature14296;
- (b) K. Kunnus, I. Josefsson, I. Rajkovic, S. Schreck, W. Quevedo, M. Beye, C. Weniger, S. Grübel, M. Scholz, D. Nordlund, W. Zhang, R. W. Hartsock, K. J. Gaffney, W. F. Schlotter, J. J. Turner, B. Kennedy, F. Hennies, F. M. F. de Groot, S. Techert, M. Odelius, P. Wernet, A. Föhlisch, *Struct. Dyn.* **2016**, *3*, 043204, doi: 10.1063/1.4941602.
- [76] (a) E. A. Juban, A. L. Smeigh, J. E. Monat, J. K. McCusker, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1783–1791, doi: 10.1016/j.ccr.2006.02.010;
- (b) M. L. Shelby, M. W. Mara, L. X. Chen, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 277–278, 291–299, doi: 10.1016/j.ccr.2014.05.025;
- (c) W. Zhang, K. J. Gaffney, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1140–1148, doi: 10.1021/ar500407p;
- (d) J. Eng, C. Gourlaouen, E. Gindensperger, C. Daniel, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 809–817, doi: 10.1021/ar500369r;
- (e) J. K. McCusker, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 876–887, doi: 10.1021/ar030111d.
- [77] (a) J. N. Harvey, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 331–343, doi: 10.1039/B614390C;
- (b) J. N. Harvey, R. Poli, K. M. Smith, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 238–239, 347–361, doi: 10.1016/S0010-8545(02)00283-7;
- (c) J.-L. Carreón-Macedo, J. N. Harvey, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5789–5797, doi: 10.1021/ja049346q;
- (d) J. N. Harvey, *WIREs: Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4*, 1–14, doi: 10.1002/wcms.1154.
- [78] W. Gawelda, A. Cannizzo, V.-T. Pham, F. van Mourik, C. Bressler, M. Chergui, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8199–8206, doi: 10.1021/ja070454x.
- [79] M. Besora, J.-L. Carreón-Macedo, A. J. Cowan, M. W. George, J. N. Harvey, P. Portius, K. L. Ronayne, X.-Z. Sun, M. Towrie, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3583–3592, doi: 10.1021/ja807149t.
- [80] P. Portius, J. Yang, X.-Z. Sun, D. C. Grills, P. Matousek, A. W. Parker, M. Towrie, M. W. George, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10713–10720, doi: 10.1021/ja048411t.
- [81] P. T. Snee, C. K. Payne, S. D. Mebane, K. T. Kotz, C. B. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6909–6915, doi: 10.1021/ja010648r.

- [82] P. T. Snee, C. K. Payne, K. T. Kotz, H. Yang, C. B. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2255–2264, DOI: 10.1021/ja002350r.
- [83] S. C. Nguyen, J. P. Lomont, M. C. Zoerb, A. D. Hill, J. P. Schlegel, C. B. Harris, *Organometallics* **2012**, *31*, 3980–3984, DOI: 10.1021/om3002075.
- [84] B. Ahr, M. Chollet, B. Adams, E. M. Lunny, C. M. Laperle, C. Rose-Petruck, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 5590–5599, DOI: 10.1039/C0CP01856B.
- [85] B. Nebgen, O. V. Prezhdo, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 7205–7212, DOI: 10.1021/acs.jpca.6b05607.
- [86] (a) P. S. Wagenknecht, P. C. Ford, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 591–616, DOI: 10.1016/j.ccr.2010.11.016;  
(b) A. Vogler, H. Kunkely, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 81–96, DOI: 10.1016/S0010-8545(98)00131-3;  
(c) K. P. Kepp, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 2717–2727, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b02371;  
(d) E. J. Baerends, A. Rosa, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 97–125, DOI: 10.1016/S0010-8545(98)00128-3.
- [87] A. Cannizzo, C. J. Milne, C. Consani, W. Gawelda, C. Bressler, F. van Mourik, M. Chergui, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2677–2686, DOI: 10.1016/j.ccr.2009.12.007.
- [88] J. P. Lomont, S. C. Nguyen, C. B. Harris, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1634–1642, DOI: 10.1021/ar500032d.
- [89] (a) VEE Pro, [Computer Software], Version 6.2, Agilent Technologies, **2003**, <http://www.keysight.com/find/vee>;  
(b) VEE Pro, [Computer Software], Version 9.32, Keysight Technologies, **2013**, <http://www.keysight.com/find/vee>.
- [90] (a) OriginPro, [Computer Software], Version 8G.0.63.988 SR6 (v8.0988), OriginLab, **2009**, <http://www.originlab.de/index.aspx?go=Products/OriginPro>;  
(b) Mathcad, [Computer Software], Version 15.0, Parametric Technology Corporation (PTC) Inc., **2015**, [www.ptc.com/engineering-math-software/mathcad](http://www.ptc.com/engineering-math-software/mathcad);  
(c) MATLAB, [Computer Software], Version 8.0.0.783 (R2012b), The MathWorks GmbH, **2012**, <http://de.mathworks.com/products/matlab>;  
(d) MATLAB Optimization Toolbox, [Computer Software Addon], Version 6.2.1, The MathWorks GmbH, **2012**, <http://de.mathworks.com/products/matlab>.
- [91] (a) CorelDRAW X5, [Computer Software], Version 15.2.0.686, Corel Corporation, **2010**, <http://www.coreldraw.com>;

- (b) Adobe Photoshop CS5, [Computer Software], Version 12.0.5 x64, Adobe Systems Inc., 2010, <http://www.adobe.com/Photoshop>.
- [92] (a) Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D, [Computer Software], Version 14.0.7, 2014, <http://www.jmol.org>;  
(b) Persistence of Vision Raytracer, [Computer Software], Version 3.6.2, Persistence of Vision Pty. Ltd., 2004, <http://www.povray.org/>;  
(c) Avogadro, with extended ORCA support, [Computer Software], Version 1.1.1, 2015, [http://avogadro.cc/wiki/Avogadro\\_1.1.1](http://avogadro.cc/wiki/Avogadro_1.1.1);  
(d) M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Hutchison, *J. Cheminf.* 2012, 4, 1–17, DOI: 10.1186/1758-2946-4-17;  
(e) VIM – Vi IMproved, [Computer Software], Version 7.2, 2008, <http://www.vim.org>;  
(f) gVIM – Vi IMproved with GUI, [Computer Software], Version 7.4, 2013, <http://www.vim.org>;  
(g) PuTTY: a free SSH and Telnet client, [Computer Software], Version 0.63, 2013, <http://www.chiark.greenend.org.uk/~sgtatham/putty>;  
(h) WinSCP, [Computer Software], Version 5.1.7.3446, 2013, <https://winscp.net/eng/docs/lang:de>;  
(i) Z shell, [Computer Software], Version 4.3.10, 2009, <http://www.zsh.org>;  
(j) GCC, the GNU Compiler Collection, [Computer Software], Version 4.8.2, 2013, <http://gcc.gnu.org>;  
(k) Perl, [Computer Software], Version 5.12.1, 2010, <https://www.perl.org/>.
- [93] (a) MiKTeX, [Computer Software], Version 2.9, 2016, <http://miktex.org>;  
(b) TeXnicCenter, [Computer Software], Version 2.02 Stable x64, 2013, <http://www.texniccenter.org>;  
(c) JabRef, [Computer Software], Version 2.10, JabRef Development Team, 2015, <http://www.jabref.org>;  
(d) SumatraPDF, [Computer Software], Version 3.1.1 x64, 2015, <http://www.sumatrapdfreader.org>;  
(e) Strawberry Perl for Windows, [Computer Software], Version 5.22.1.2-x64, 2016, <http://strawberryperl.com>.
- [94] (a) TeXGyre Pagella, [Schriftart], Version 2.004, 2009, <http://www.gust.org.pl/projects/e-foundry/tex-gyre/pagella>;  
(b) TeXGyre Pagella Math, [Schriftart], Version 1.632, 2014, <http://www.gust.org.pl/projects/e-foundry/tg-math>;  
(c) Myriad Pro, [Schriftart], Version 2.062, Adobe Systems Inc., 2004, <http://www.adobe.com/de/products/type.html>;  
(d) DejaVu, [Schriftart], Version 2.37, 2016, <http://dejavu-fonts.org/wiki/Download>.

- [95] K. Moreland in *Advances in Visual Computing*, (Hrsg.: G. Bebis, R. Boyle, B. Parvin, D. Koracin, Y. Kuno, J. Wang, R. Pajarola, P. Lindstrom, A. Hinkenjann, M. L. Encarnação, C. T. Silva, D. Coming), Lecture Notes in Computer Science, Springer-Verlag, Berlin, **2009**, S. 92–103, ISBN: 978-3-642-10519-7, doi: 10.1007/978-3-642-10520-3\_9.

## Abkürzungsverzeichnis

bpy	2,2'-Bipyridin, $(\text{NC}_5\text{H}_4)-(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})$
Bz	Benzylgruppe, $-\text{CH}_2\text{Ph}$
CAS-SCF	von <i>engl.</i> Complete Active Space Self-Consistent Field, Multireferenz-Verfahren zur iterativen Berechnung von Wellenfunktionen; Kombination einer SCF-Rechnung mit einer vollständigen Konfigurationswechselwirkung über einen kleinen Teil der Orbitale
COSMO	von <i>engl.</i> COnductor-like Solvation MOdel, Kontinuumsmodell zur Beschreibung von Lösungsmittelleffekten in quantenchemischen Rechnungen
DAB	Diazabutadien, $\text{RN}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{H})=\text{NR}$
DFG	Differenzfrequenzerzeugung ( <i>engl.</i> difference frequency generation)
DFT	Dichtefunktionaltheorie, quantenchemisches Rechenverfahren
Et	Ethylgruppe, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$
FeCBD	Ferracyclobutadien, normalerweise gemeint ist der Tricarbonylkomplex $[\text{Fe}\{\kappa^2-\text{C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$
FHG	Frequenzvervierfachung ( <i>engl.</i> fourth harmonic generation)
FTIR	Fourier-Transformations Infrarot (-spektrometrie), interferometrische Messmethode zur Messung von Infrarotspektren
GGA	Gradientennäherung, <i>engl.</i> generalized gradient approximation, Verfahren zur Abschätzung des Austausch-Korrelations-Terms innerhalb der DFT; nach diesem Verfahren entwickelte Funktionale werden als GGA-Funktionale bezeichnet
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital, <i>engl.</i> highest occupied molecular orbital
IR	infrarot, spektraler Bereich von $0.78 \mu\text{m}$ bis $1000 \mu\text{m}$
LF	d-d-Übergang am Metall, von <i>engl.</i> ligand field transition
lg	dekadischer Logarithmus (mathematische Funktion)
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital, <i>engl.</i> lowest unoccupied molecular orbital
MACT	Ladungstransfer vom Metall auf den Didehydroallyl-Liganden, von <i>engl.</i> metal-to-allyl charge-transfer
MCBD	Metallacyclobutadien, eine organometallische Verbindungsklasse
MCCT	Ladungstransfer vom Metall zu den Carbonylliganden, von <i>engl.</i> metal-to-carbonyl charge-transfer
Me	Methylgruppe, $-\text{CH}_3$
MeCN	Acetonitril $\text{CH}_3\text{CN}$

---

MIR	mittleres infrarot, spektraler Bereich von $3\ \mu\text{m}$ bis $50\ \mu\text{m}$ , das heißt $200\ \text{cm}^{-1}$ bis $3300\ \text{cm}^{-1}$
MLCT	Ladungstransfer vom Metall zum Liganden, von <i>engl.</i> metal-to-ligand charge-transfer
MO	Molekülorbital
MSE	mittlere quadratische Abweichung, von <i>engl.</i> mean square error
OAP	Parabolspiegelsegment außerhalb der optischen Achse zur verzeichnungs-freien Fokussierung ( <i>engl.</i> off-axis parabola)
OPA	optisch-parametrischer Verstärker ( <i>engl.</i> optic parametric amplifier)
PES	Potentialhyperfläche, von <i>engl.</i> potential energy surface
Ph	Phenylgruppe, $-\text{C}_6\text{H}_5$
phen	1,10-Phenanthrolin, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$
PTFE	Polytetrafluorethylen (Teflon®)
PVDF	Polyvinylidendifluorid (Kynar®)
py	Pyridin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
RIXS	von <i>engl.</i> Resonant Inelastic X-ray Scattering, Hochgenaue spektroskopische Methode im Röntgenbereich
RKS	<i>engl.</i> Restricted Kohn-Sham, Grundformalismus der Dichtefunktionaltheorie für geschlossenschalige Systeme. Hierbei erhalten je zwei Spinorbitale mit unterschiedlichem Elektronenspin ein gemeinsames Raumorbital; nur letzterer Raumanteil wird variiert
SCF	von <i>engl.</i> Self-Consistent Field, Verfahren zur iterativen Berechnung von Wellenfunktionen in der DFT
SDK	<i>Engl.</i> software development kit, eine Sammlung von Werkzeugen und Programmen, um eigene Software darauf basierend zu schreiben
SFG	Summenfrequenzerzeugung ( <i>engl.</i> sum frequency generation)
sgn	Vorzeichenfunktion (mathematische Funktion)
SHG	Frequenzverdopplung ( <i>engl.</i> second harmonic generation)
TD-DFT	zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie, quantenchemisches Rechenverfahren zur Berechnung angeregter Zustände
THG	Frequenzverdreifung ( <i>engl.</i> third harmonic generation)
Ti:Sa	mit Titan dotierter Saphir
TTL	Transistor-Transistor-Logik, Technik für logische Schaltungen auf Basis von Bipolartransistoren
UKS	<i>engl.</i> Unrestricted Kohn-Sham, Grundformalismus der Dichtefunktionaltheorie für offenschalige Systeme. Hierbei erhalten alle Spinorbitale unabhängig ihres Elektronenspins ein eigenes variationelles Raumorbital; gegenüber RKS verdoppelt sich der Rechenaufwand

UV	ultraviolett, spektraler Bereich von 10 nm bis 380 nm
UV-Vis	ultraviolett bis sichtbar ( <i>engl.</i> ultraviolet to visible)
Vis	sichtbarer Bereich (von <i>engl.</i> visible), für das menschliche Auge zugänglicher spektraler Bereich (380 nm bis 780 nm)

## Symbolkonventionen

Folgende Symbolkonventionen gelten allgemein für den mathematischen Satz.

$a$	Skalar
$\mathbf{a}$	Vektor
$\mathcal{A}$	Matrix
$\mathbf{X}$	Zustand „X“
$[\mathbf{X}]$	Konzentration von Zustand „X“ (in kinetischen Gleichungen)

## Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Beschreibung
$a_0$		Bohr'scher Radius, atomare Längeneinheit. $1 a_0 = 5.291772 \cdot 10^{-11} \text{ m}$
$A_{\mathbf{X}}^0$	$10^{-3}$	Spektraler Skalierungsfaktor innerhalb der globalen Anpassungsroutine.
$A_{\mathbf{X}}$	$10^{-3}$	Fläche pro Vibration (in Profilkfunktionen)
$\mathbf{A}$		elektronisch angeregter Zustand, welcher direkt durch das Anregungsereignis entsteht. Die Klärung der Natur dieses Zustandes ist Hauptthema dieser Arbeit.
$\mathbf{A}^k$		vibratorisch abgekühlter elektronisch angeregter Zustand; im Text auch: kalter angeregter Zustand
$\mathbf{A}^h$		elektronisch und vibratorisch angeregter Zustand; im Text auch: heißer angeregter Zustand
$c$	$\text{mol L}^{-1}$	Konzentration
$\chi_{ij}$	$\text{cm}^{-1}$	Anharmonizitätskonstante für die Kopplung der Moden $i$ und $j$ .
$\chi^2$	1	Summe der Fehlerquadrate, Minimierungsgröße in der Datenanpassung.
$c^{(vac)}$		Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. $c^{(vac)} = 2.99792458 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
$d$	cm	Schichtdicke
$\Delta$	$\text{cm}^{-1}$	Halbwertsbreite (in Profilkfunktionen)
$\Delta c$	$\text{mol L}^{-1}$	differentielle Konzentration
$\Delta OD$	1	differentielle optische Dichte

Symbol	Einheit	Beschreibung
$\Delta\Delta OD$	1	rein-absorptives Produktspektrum, durch Abziehen des Nullpunkt-Ausbleich-Signals von $\Delta OD$ .
$\Delta\rho_I^J$	$E_h a_0^{-3}$	Differenzdichte für den Übergang von Zustand I nach Zustand J.
$\Delta\lambda$	nm	Versatz der Wellenlängenchse bei der Achsenkorrektur (siehe Seite 22)
$\Delta OD_0$	$10^{-3}$	Konstante Basislinienkorrektur (siehe Seite 22)
$E_h$		Hartree-Energie, atomare Energieeinheit. $1 E_h = 219474.631 \text{ cm}^{-1}$
$\varepsilon(\tilde{\nu})$	$\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	dekadischer Extinktionskoeffizient
$I$	1	Signalprofil-Funktion
<b>P</b>		Grundzustand des untersuchten FeCBD-Komplexes $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_3]^+$
$I$	V	Intensität (auf dem Detektor), wird durch die Abtast-Halte-Schaltung üblicherweise als Spannung ausgegeben
$I$	A	Stromstärke (in Stromkreisen)
$k_i$	Hz	Geschwindigkeitskonstante (Proportionalitätskonstante einer Rategleichung).
$\lambda$	nm	Wellenlänge
$\mu_{I\rightarrow J}$	D	Übergangsdipolmoment für den Übergang von Zustand I nach Zustand J.
$n_i$	1	Schwingungsquantenzahl der $i$ -ten Mode.
$\nu$	Hz	Frequenz
$\tilde{\nu}$	$\text{cm}^{-1}$	Wellenzahl
$\tilde{\nu}_0$	$\text{cm}^{-1}$	zentrale Wellenzahl (in Profildfunktionen)
$OD$	1	optische Dichte; auch: Extinktion
<b>O</b>		$[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_3(\text{NCMe})]^+$ ; Oktaedrischer Komplex, der durch die Assoziation eines Lösungsmittelmoleküls aus <b>P</b> entsteht
$\Phi$	%	Primärquantenausbeute für die Ligandenaustauschreaktion; entspricht dem Anteil der Moleküle, die in Folge der Anregung einen CO-Liganden abspalten.
$\varphi$	°	Faltungswinkel des MCBD, das ist der Winkel zwischen den Ebenen ( $\text{C}^\alpha, \text{Fe}, \text{C}^{\alpha'}$ ) und ( $\text{C}^\alpha, \text{C}^\beta, \text{C}^{\alpha'}$ ).
$\rho$	1	Schiefheit (in Profildfunktionen)

---

Symbol	Einheit	Beschreibung
$\sigma$	1	Streckung der Wellenlängenachse bei der Achsenkorrektur (siehe Seite 22)
$\Sigma\angle N^i$	°	Summe der drei Bindungswinkel einer R'NR <sub>2</sub> -Gruppe. Wird als Maß für die Planarität herangezogen.
$\sigma_{\Delta OD}$	1	Standardabweichung des Schätzers für die optische Dichte.
<b>S</b>		[Fe{ $\kappa^2$ -C <sub>3</sub> (NEt <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> }(CO) <sub>2</sub> (NCMe)] <sup>+</sup> ; Solvenskomplex, der durch Ersetzung eines Carbonylliganden durch das Lösungsmittel Acetonitril entsteht
<b>V</b>		[Fe{ $\kappa^2$ -C <sub>3</sub> (NEt <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> }(CO) <sub>2</sub> (□)] <sup>+</sup> ; Vakanzkomplex, der durch die Dissoziation eines Carbonylliganden aus <b>P</b> entsteht
$t$	s	Zeit
$\tau$	ps	Pump-Probe-Verzögerungszeit
$\vartheta$	°	Schnittwinkel eines uniaxialen optischen Kristalls.
$T_i$	ps	Lebensdauer (inverse Proportionalitätskonstante einer Ratengleichung).
$U$	V	Spannung

## Abbildungsverzeichnis

1.1	Katz-Mechanismus . . . . .	5
1.2	Struktur Ferracyclobutadien . . . . .	6
1.3	Ergebnis der Voruntersuchung . . . . .	7
2.1	Schematisches Messprinzip des UV-MIR Experiments . . . . .	13
2.2	Aufbau des UV-MIR Experiments auf dem optischen Tisch . . . . .	15
2.3	Anschlusspläne Durchflusssystem und Experiment . . . . .	15
2.4	Auswirkung des Stitching . . . . .	21
3.1	Stationäre Spektren von FeCBD . . . . .	28
3.2	MIR-Spektrum und Fensterstabilität . . . . .	31
3.3	zeitaufgelöste UV-MIR-Messergebnisse . . . . .	33
4.1	Synthetische Doppellorentzspektren . . . . .	38
4.2	Signalzerlegung und Zeitabhängigkeit der Parameter . . . . .	43
4.3	Kinetisches Modell . . . . .	46
4.4	Ergebnisse der globalen Anpassung . . . . .	55
4.5	Ergebnisse der globalen Anpassung . . . . .	58
4.6	Produktspektren . . . . .	60
5.1	Mesomere Grenzstrukturen des FeCBD . . . . .	64
5.2	Berechnete Geometrien von <b>P</b> und <b>S</b> . . . . .	65
5.3	MO-Diagramm der Ausgangsverbindung . . . . .	66
5.4	Vergleich der berechneten Spektren mit dem Experiment . . . . .	67
5.5	TD-DFT-Differenzdichten . . . . .	68
5.6	Grundzustands-Hyperpotentialfläche . . . . .	71
5.7	Berechnete Geometrien für <b>O</b> . . . . .	72
5.8	angeregte Hyperpotentialflächen . . . . .	74
5.9	Berechnete Geometrien von planarisierten <b>P</b> -Spezies . . . . .	75
5.10	Niedrigste Zustände der verschiedenen Geometrien . . . . .	79
5.11	Geometrien und IR-Spektren der verschiedenen Geometrien . . . . .	82
6.1	Finales Modell des dynamischen Prozesses . . . . .	86

## Tabellenverzeichnis

3.1	Messparameter der zeitaufgelösten Messungen . . . . .	33
4.1	Werte nicht zeitabhängiger Parameter der spektralen Zerlegung . .	41
4.2	Zeitabhängigkeit der Parameter für die Einzelanpassung . . . . .	44
4.3	Parameter aus der globalen Anpassung . . . . .	56
5.1	Berechnete Geometrieparameter . . . . .	78
5.2	Berechnete elektronische Niveaus . . . . .	80
5.3	Berechnete Schwingungsfrequenzen . . . . .	80

## Softwareverzeichnis

Im Folgenden ist sämtliche in dieser Arbeit verwendete Software aufgeführt.

**Messprogramme** wurden in Agilent VEE [89] geschrieben.

**Auswertung und Simulation von Daten** geschah mit Hilfe von OriginLab Origin [90a], PTC Mathcad [90b], MathWorks MATLAB [90c] und der MATLAB Optimization Toolbox [90d].

**Erstellung von Grafiken** mittels CorelDRAW [91a] und Adobe Photoshop [91b]. Das Farbschema wurde gemäß einer isolumineszenten Farbtabelle aus [95] konstruiert.

**Quantenchemische Rechnungen** wurden mit ORCA [35] durchgeführt. Die Konstruktion und Visualisierung von Molekülen und Orbitalen geschah mit Jmol [92a], PovRay [92b] und der durch die Orca-Entwickler modifizierte Version von Avogadro [92c, 92d]. Die Erstellung der Kontrolldateien erfolgte mit vim [92e] oder gVim [92f]. Bei der Steuerung der Supercomputercluster waren die Programme PuTTY [92g], WinSCP [92h], zsh [92i], gcc [92j] und perl [92k] unerlässlich.

**Der Satz der Arbeit** erfolgte in  $\text{X}_{\text{E}}\text{L}_{\text{A}}\text{T}_{\text{E}}\text{X}$  aus der MiKTeX-Distribution [93a], zur Erstellung der Arbeit wurden der Editor TeXnicCenter [93b] und die Literaturverwaltung JabRef [93c] herangezogen. Für die Vereinfachung des Erstellungsprozesses waren SumatraPDF [93d] und Strawberry Perl [93e] wichtige Hilfsmittel.

**Schriftarten** dieser Arbeit sind  $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$  Gyre Pagella [94a] als Brotschrift und die korrespondierende MathML-Schriftart  $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$  Gyre Pagella Math [94b], Adobe Myriad Pro [94c] als Serifenlose für Überschriften und Beschriftungen, sowie DeJaVu Sans Mono [94d] als Festbreitenschrift für Quellcode.



# Danksagung

Mein Dank gilt an erster Stelle meinem Doktorvater, Prof. Dr. Peter Vöhringer, der mir die Möglichkeit gegeben hat, in seiner Arbeitsgruppe zu promovieren, und mir die eigenverantwortliche Arbeit und Forschung an faszinierend komplexen (und sündhaft teuren) Experimenten ermöglicht hat. Besonders hervorheben möchte ich an dieser Stelle, dass er mir stets die Möglichkeit gegeben hat, meine wissenschaftliche Arbeit und meine Rolle als Familienvater unter einen Hut zu bringen – und dies ist etwas, von dem ich inzwischen weiß, dass es nicht selbstverständlich ist. Weiterer Dank gebührt Prof. Dr. A. C. Filippou für den wissenschaftlichen Austausch und die Kooperation beim Ferracyclobutadien, und nicht zuletzt für die Übernahme des zweiten Gutachtens.

Ein besonderer Dank gilt Dr. Jörg Lindner, an den ich mich stets wenden konnte, wenn ich eine fundierte zweite Meinung benötigte, und der mir während meiner Zeit in der Arbeitsgruppe Vieles in Bezug auf exaktes, sorgfältiges und sicheres Arbeiten mit auf den Weg gegeben hat. Den Werkstätten des Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie, und insbesondere H. P. Königshoven, K. Uckert und R. Paulig, danke ich für die gute Zusammenarbeit bei den doch teils ausgefallenen Sonderwünschen, mit denen ich manchmal noch kurz vor Ladenschluss vor der Tür stand. In wissenschaftlichen und nichtwissenschaftlichen Belangen zur Seite standen mir besonders meine Kollegen Annika, Chris, und Denis, mit denen ich viele Erinnerungen an unsere gemeinsame Promotionszeit teile.

Ich danke meinen Freunden Christian, Michael, Sven und Michèle, die mit mir durch gute und schlechte Zeiten gegangen sind. Ich danke meiner Familie, insbesondere meinen Eltern, die mich stets unterstützt haben, und deren Engagement bei der Betreuung meiner Kinder ich sehr zu schätzen weiß.

Von ganzem Herzen danke ich meiner vertrauten Freundin und langjährigen Gefährtin Sabine, die stets versucht, mich nach besten Kräften zu unterstützen – auch wenn unsere Gesellschaft sie immer wieder dafür bestrafen will, dass sie mir zwei Kinder geschenkt hat.



# Akademischer Lebenslauf

## Boris Wezislá

19.08.1984 in Hamburg

- seit 01/2011 **Promotionsstudium**, *Universität Bonn*, Bonn  
Arbeitsgruppe Molekulare Physikalische Chemie von Prof. P. Vöhringer am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, mit den Schwerpunkten Ultrakurzzeit-Spektroskopie und Computerchemie.
- 05/2010 **Diplom**, *Universität Bonn*, Bonn  
Titel der Diplomarbeit: „Time Dependent Density Functional Theory Studies on the Circular Dichroism of Tröger’s Base Derivatives and their Helicate Complexes“  
Abschlussnote: mit Auszeichnung.
- 10/2004–05/2010 **Diplomstudium**, *Universität Bonn*, Bonn  
Diplomstudiengang Chemie  
Wahlpflichtbereich Theoretische Chemie.
- 05/2004 **Abitur**, *Vinzenz-Pallotti-Kolleg für Jungen*, Rheinbach  
Leistungskurse: Chemie, Mathematik; Abschlussnote: 1.1.
- 10/2002-03/2004 **Begabtenförderung**, *Universität Bonn*, Bonn  
Besuch von Universitätsveranstaltungen in den Bereichen Chemie und Astronomie parallel zum Schulunterricht im Rahmen des Projektes „Fördern, Fordern, Forschen“; dabei Erwerb von Prüfungsleistungen.



# Anhang A

## Weitere Informationen zur globalen Anpassung

Dieser Anhang enthält weitere Informationen zur spektralen Zerlegung und den Anpassungsroutinen.

### A.1 MATLAB-Anpassungsroutinen

Das folgende MATLAB-Programm für die globale Anpassung ist auf größtmögliche Flexibilität ausgelegt. Das Hauptprogramm liefert einen Rahmen, in den in nahezu beliebigem Maße kinetische Modelle eingepflegt werden können, welche über den Zeichenkettenparameter `globalfitmodel` im Parameterbereich der Hauptroutine aktiviert werden.

Das Modell für die globale Anpassung ist in der Funktion `GlobalModel` definiert, dieses ruft zur Bestimmung der Parameter für jede Verzögerungszeit `tau` die Funktion `constructparas_<model>` auf, wobei `<model>` eine Zeichenkette ist, die das austauschbare kinetische Modell definiert. Hier werden globale, lokale (zeitabhängige) und zusätzliche (Randbedingungen) Parameter in die 17 Definitionsparameter der Modellfunktion umgewandelt. Nach einer Konversion der Parameterstruktur in ein lineares Array durch `convertparasstruct` werden diese durch die Funktion `FuncModel` in simulierte Werte umgewandelt, welche wiederum auf die Profilfunktionen `FuncLorentz`, `FuncLogNormal`, und in früheren Anpassungsiterationen auch auf `FuncGauss` zurückgreift.

## A.1.1 Hauptroutine für 266 nm

Dies ist die zentrale Routine für die globale Anpassung. Die Definitionen in den Zeilen 1 bis 130 stellen den Benutzerbereich dar und sind alles, was verändert werden muss.

### GlobalFit\_266nm\_magic.m

```

1  %% Comments
2  %
3  % Fitting of the Fecbd-Data using a model which describes one state (the
4  % "hot excited state") as two log-normal distributions, one state (the
5  % bleached "ground state") as two Lorentzians and one state (the "product")
6  % as two Lorentzians, using global fitting technique
7
8  %% Cleanup
9  % #ok<*NOPTS,*UNRCH>
10 clear all;
11 close all;
12
13 %% General Parameters
14 MIR_Datafile = '..\..\1 - Rohdaten\UVMIR @ 266nm\20150710-Fecbd-0.597mM-500um-Flow_1.dat';
15 FTIR_Datafile1 = '..\..\1 - Rohdaten\FTIR\Fecbd-MessreiheJuli-Feinmessung-2-Fecbd-0.6mM-500um.CSV'; % Solvent + Solute
16 FTIR_Datafile2 = '..\..\1 - Rohdaten\FTIR\Fecbd-MessreiheJuli-Feinmessung-2-MeCN.CSV'; % only Solvent
17
18 %% Output Options
19 PShowParas = 0; % Show fit parameter plots vs. time
20 PShowFitAmps = 1; % Print all of the fit parameters and amplitudes to MATLAB main window after fit
21 PGenerateFiles = 1; % Generate Container Files for Movies and Origin
22
23 % Indices to average for the baseline. Empty vector disables baseline correction
24 baselineidx = [1]; % #ok<NBRAK>
25
26 % Offset Correction
27 % Handwave the offsets (this is a fit to the offsets from single fits) and
28 % it looks quite good! The time constants should have something to do with
29 % solvated electrons in MeCN
30 Fit0ffs = @(t) -0.0055 + 0.458 * exp(-t/7.9713) + 0.4834 * exp(-t/158.5793); %% 266nm
31
32 % Lambda Axis
33 lstretch = 1; %%% Stretching parameter for lambda axis (from center -
34 % equivalent to renewing the value for the linear dispersion
35 % of the grating)
36 loffset = +16.5; %%% Offset of the lambda axis in nanometers. was +16.5
37
38 % Fitting Options for the nonlinear routine
39 opts = optimset('lsqcurvefit');
40 opts = optimset(opts, 'Display', 'iter', 'MaxIter', 5000, 'MaxFunEvals', 25000, ...
41 'TolFun', 1e-9);
42
43 % Model
44 % Available Models::
45 % ModelParallel ModelHotOnly
46 globalfitmodel = 'ModelParallel';
47 %globalfitmodel = 'ModelHotOnly';
48
49 % Active Delay Indices for the fit
50 activeidx = 11:39; % 2ps - 300ps
51 % Active Delay Indices for data printing
52 printidx = 11:46; % 2ps - 800ps
53 % Tau Axis for Parameter Plotting and 2D Model Contour
54 taufit = 2:300; % in ps
55 % Nuw Axis for Model Plotting
56 nuwfit = 1800:0.5:2200;
57
58 % Location to store output files
59 % First %s is for model, second %s is for parameter name / component name
60 fitresults_mfile = '../globale Fitdaten/GlobalFit_266nm_%s_Fitergebnisse.mat';
61 corrOD_csvs = '../globale Fitdaten/GlobalFit_266nm_%s_verarbeitetes DOD.csv';
62 parameter_mfile = '../globale Fitdaten/GlobalFit_266nm_%s_Parameter.mat';
63 parameter_csvs = '../globale Fitdaten/GlobalFit_266nm_%s_Parameter.csv';
64 datafits_mfile = '../globale Fitdaten/GlobalFit_266nm_%s_Modelldaten.mat';
65 datafits_csvs = '../globale Fitdaten/GlobalFit_266nm_%s_Modell_%s.csv';
66 prodspcs_mfile = '../globale Fitdaten/GlobalFit_266nm_%s_Produktspektren.mat';
67 prodspcs_csvs = '../globale Fitdaten/GlobalFit_266nm_%s_Produktspektren.csv';
68 transients_mfile = '../globale Fitdaten/GlobalFit_266nm_%s_Transienten.mat';
69 transients_csvs = '../globale Fitdaten/GlobalFit_266nm_%s_Transienten.csv';
70 transfits_csvs = '../globale Fitdaten/GlobalFit_266nm_%s_TransientenFits.csv';
71
72 % Set the start parameters for the fit, and upper/lower boundaries if

```

```

73 % applicable
74 if strcmp(globalfitmodel, 'ModelParallel')
75     startvals = [ 19.5 14.0 40.0 80.0 20.0 13.2 -15.0 -9.9 13.3 22.0 16.0 12.0 8.0 20.0 ]; % ModelParallel
76     HasBounds = 1; % Set to 0 for free mode
77     ub = [20. 100. 200. 200. 25. 100. 0. 0. 100. 100. 100. 100. 100. 100.];
78     lb = [ 0. 0. 0. 0. 20. 0. -40. -40. 0. 0. 0. 0. 0. 0.];
79 elseif strcmp(globalfitmodel, 'ModelHotOnly')
80     startvals = [ 9.5 14.0 80.0 22.0 13.2 -15.0 -9.9 13.3 18.0 16.0 12.0 8.0 20.0 ]; % ModelHotOnly
81     HasBounds = 1;
82     ub = [20. 100. 200. 25. 100. 0. 0. 100. 100. 100. 100. 100. 100.];
83     lb = [ 0. 0. 0. 20. 0. -40. -40. 0. 0. 0. 0. 0. 0.];
84 else
85     disp 'NO STARTVALS BLOCK'
86     break
87 end
88
89 % These are the optimized parametric values
90
91 % Values for the non-fitted parameters
92 % Fitted parameters are commented out
93 extraparas.FitOffs = @(t) 0.0; % Additional Offset Function
94
95 % Lorentz 1 -> Parent
96 paras.Lo1nuw0 = 2057.72 ;% Center Wavenumber
97 paras.Lo1delta = 11.60 ;% FWHM
98 %paras.Lo1Area = -40.0 ;% Area
99 paras.Lo1nuw0 = 1990.21 ;% Center Wavenumber
100 paras.Lo1delta = 24.45 ;% FWHM
101
102 % LogNormal -> Hot Intermediate
103 %paras.LN1nuw0 = 2029.82 ;% Center Wavenumber
104 %paras.LN1delta = 30 ;% FWHM
105 paras.LN1rho = 1.55 ;% Skewness
106 %paras.LN1Area = 10 ;% Area
107 %paras.LN2nuw0 = 1960.77 ;% Center Wavenumber
108 %paras.LN2delta = 45 ;% FWHM
109 paras.LN2rho = 2.02 ;% Skewness
110
111 % Lorentz 2 -> Product
112 paras.Lo2nuw0 = 2004.72 ;% Center Wavenumber
113 paras.Lo2delta = 16.50 ;% FWHM
114 %paras.Lo2Area = 1.7 ;% Area
115 paras.Lo2nuw0 = 1935.99 ;% Center Wavenumber
116 paras.Lo2delta = 14.366/16.872 * paras.Lo2delta ;% FWHM
117
118 extraparas.AREAinfProd = 7.5; % Infitite Area for Product
119 extraparas.AREAinfGround = -10.5; % Infinite Area for Ground State
120 extraparas.0logshift1 = 2040.70; % Final LogNorm Shift Value 1
121 extraparas.0logshift2 = 1970.45; % Final LogNorm Shift Value 2
122
123
124
125 %% Import Data
126 % Import MIR Data
127 if exist(MIR_Datafile, 'file')
128     fprintf('Reading UV-MIR data from ... %s\n', MIR_Datafile);
129     rawdata = importdata(MIR_Datafile);
130
131 % Extract Data from raw matrix
132 lambdaDraw = rawdata(1,2:end);
133 tau = rawdata(2:end,1);
134 dmODraw = rawdata(2:end,2:end);
135 [numdelays, numpixel] = size(dmODraw);
136
137 % Sort Data according to wavelength (descending, so nu is ascending)
138 [lambdaorig, idx] = sort(lambdaDraw, 'descend');
139 dmODuncorr = dmODraw(:,idx);
140 else
141     % File does not exist.
142     fprintf('*** ERROR *** Data file %s does not exist\n', MIR_Datafile);
143     return
144 end
145 clear rawdata idx
146
147 % Import FTIR Data
148 if exist(FTIR_Datafile1, 'file') && exist(FTIR_Datafile2, 'file')
149     fprintf('Reading FTIR data from ... %s\n', FTIR_Datafile1);
150     rawdataFe = importdata(FTIR_Datafile1, ' ');
151     fprintf(' ... %s\n', FTIR_Datafile2);
152     rawdataLm = importdata(FTIR_Datafile2, ' ');
153
154 % Extract Data from raw matrix
155 ftir_nuw = rawdataFe(:,1);

```

```

156     ftir_OD = log10(rawdataLm(:,2)./rawdataFe(:,2));
157 else
158     % Some File does not exist.
159     if ~exist('FTIR_Datafile1', 'file')
160         fprintf('*** ERROR *** Data file %s does not exist\n', FTIR_Datafile1);
161     else
162         fprintf('*** ERROR *** Data file %s does not exist\n', FTIR_Datafile2);
163     end
164     return
165 end
166 clear rawdataFe rawdataLm
167
168 %% Wavelength Calibration of MIR axis
169 % Calibrated lambda axis. Stretching occurs from center pixel by a factor
170 % of <lstretch> and applies an additional offset <loffset>.
171 lambda = mean(lambdaorig,2)*(1-lstretch) + lambdaorig*lstretch + loffset;
172
173 % Wavenumber axis
174 nuw = 1e7 ./ lambda;
175
176 %% Baseline correction
177 % Subtract baseline. Baseline is calculated from the spectra given in the
178 % index vector <baselineidx>. If the vector is empty, it is effectively
179 % skipped.
180 % Additionally subtract the offsets array which should be derived from
181 % other fits
182
183 % Generate the baseline
184 bline = zeros(1,numpixel);
185 for i = 1: numel(baselineidx)
186     bline = bline + dmODuncorr(baselineidx(i,:),) / numel(baselineidx);
187 end
188
189 % Generate the offsets by function given in preamble
190 offsets = FitOffs(tau);
191
192 % Subtract baseline and offsets
193 dmOD = dmODuncorr;
194 for i = 1: numdelays
195     dmOD(i,:) = dmODuncorr(i,:) - bline - offsets(i);
196 end
197
198 %% Fit
199 % Cut Out Times
200 tt = tau(activeidx);
201 % Cut Out original Data
202 dmODtofit = dmOD(activeidx,:);
203
204 % Construct ModelFunction
205 FitModel = @(p,nuw) GlobalModel(p, nuw, paras, extraparas, tt, globalfitmodel);
206
207 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
208 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% [ FIT ] %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
209 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
210 if (HasBounds)
211     [outvals, chi] = lsqcurvefit(FitModel, startvals, nuw, dmODtofit, lb, ub, opts);
212 else
213     [outvals, chi] = lsqcurvefit(FitModel, startvals, nuw, dmODtofit, [], [], opts);
214 end
215 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
216 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
217 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
218
219 %% Save Fit Data
220
221 if (PGenerateFiles)
222     % Save the fit results to a mat file
223     df_FinalFitParameters = outvals; %#ok<NASGU>
224     df_FinalModelData = FitModel(outvals, nuw); %#ok<NASGU>
225     df_RawFittedData = dmODtofit; %#ok<NASGU>
226     df_RawFittedTau = tt; %#ok<NASGU>
227     df_RawFittedNuw = nuw; %#ok<NASGU>
228     df_FitModel = globalfitmodel; %#ok<NASGU>
229     df_GlobalParameters = paras; %#ok<NASGU>
230     df_StartingValues = startvals; %#ok<NASGU>
231     df_chi = chi; %#ok<NASGU>
232     fnam = sprintf('fitresults_mfile, globalfitmodel');
233     fprintf('Saving fit results ... ');
234     save(fnam, '-mat', 'df_FinalFitParameters', 'df_chi', 'df_FinalModelData', 'df_RawFittedData', ...
235         'df_RawFittedTau', 'df_FitModel', 'df_GlobalParameters', 'df_RawFittedNuw', 'df_StartingValues')
236     fprintf('%s\n', fnam);
237     clear df_FinalFitParameters df_FinalModelData df_RawFittedData df_RawFittedTau df_FitModel ...
238         df_GlobalParameters df_RawFittedNuw df_StartingValues df_chi

```

```

239 end
240
241 %% Save the corrected OD (baseline, offset, spectral axis)
242 if (PGenerateFiles)
243     fnam = sprintf('corrOD_csvs', globalfitmodel);
244     HeadLine = sprintf('%16s', 'Wavenumber');
245     for d=1:numel(printidx)
246         HeadLine = sprintf('%s,%+14.2fps', HeadLine, tau(printidx(d)));
247     end
248
249     ParaData = horzcat('nuw', dmOD(printidx,:))';
250
251     fprintf('Saving corrected OD data ... ');
252     dlmwrite(fnam, HeadLine, 'delimiter', ',', 'newline', 'pc')
253     dlmwrite(fnam, ParaData, '-append', 'delimiter', ',', 'newline', 'pc', 'precision', '%+16.9f')
254     fprintf('%s\n', fnam);
255 end
256
257 %% Save Parameter Data
258
259 if (PGenerateFiles)
260     % Construct function to build parameters
261     constructfun = str2func(strcat('constructparas_', globalfitmodel));
262
263     % Generate parameters
264     paranames = { 'Offset', 'Lorentz1Center', 'Lorentz1Width', 'Lorentz1Area', ...
265                 'Lorentz2Center', 'Lorentz2Width', 'LogNormalCenter', 'LogNormalWidth', ...
266                 'LogNormalSkew', 'LogNormalArea', 'LogNormal2Center', 'LogNormal2Width', ...
267                 'LogNormal2Skew', 'Lorentz2Center', 'Lorentz2Width', 'Lorentz2Area', ...
268                 'Lorentz2Center', 'Lorentz2Width' };
269     paraspace=zeros(numel(taufit),18);
270     for i=1:numel(taufit)
271         paraspace(i,:) = constructfun(paras, outvals, taufit(i), extraparas);
272     end
273
274     % Save the Parameter Space to a mat file
275     dp_ParameterSpace = paraspace; %#ok<NASGU>
276     dp_ParameterNames = paranames; %#ok<NASGU>
277     dp_TimeAxis = taufit; %#ok<NASGU>
278     fnam = sprintf(parameter_mfile, globalfitmodel);
279     fprintf('Saving parameter space ... ');
280     save(fnam, '-mat', 'dp_ParameterSpace', 'dp_ParameterNames', 'dp_TimeAxis');
281     fprintf('%s\n', fnam);
282     clear dp_ParameterNames dp_ParameterSpace dp_TimeAxis
283
284     % Save the Parameter Space to ascii files
285     fnam = sprintf(parameter_csvs, globalfitmodel);
286     HeadLine = sprintf('%16s', 'Delay');
287     ParaData = horzcat(taufit', paraspace);
288     for p=1:18
289         HeadLine = sprintf('%s,%16s', HeadLine, paranames{p});
290     end
291     fprintf('Saving parameter data ... ');
292     dlmwrite(fnam, HeadLine, 'delimiter', ',', 'newline', 'pc')
293     dlmwrite(fnam, ParaData, '-append', 'delimiter', ',', 'newline', 'pc', 'precision', '%+16.9f')
294     fprintf('%s\n', fnam);
295     clear ParaData HeadLine
296 end
297
298 %% Parameter Plots
299 if (PShowParas)
300     scrsz = get(groot, 'ScreenSize');
301
302     figure(1)
303     set(gcf, 'OuterPosition',[2*scrsz(3)/3 2*scrsz(4)/3 scrsz(3)/3 scrsz(4)/3])
304     plot(taufit, paraspace(:,4),'.r')
305     hold on
306     plot(taufit, paraspace(:,10),'.b')
307     plot(taufit, paraspace(:,16),'.g')
308     %xlim([0 100])
309     title('Areas')
310     legend('Bleach (Lorentz)', 'Hot Parent (LogNormal)', 'Product (Lorentz)')
311
312     figure(2)
313     set(gcf, 'OuterPosition',[2*scrsz(3)/3 1*scrsz(4)/3+16 scrsz(3)/3 scrsz(4)/3])
314     plot(taufit, paraspace(:,7), '.r')
315     hold on
316     plot(taufit, paraspace(:,11), '.b')
317     title('LogNormal Center Wavelength')
318
319     figure(3)
320     set(gcf, 'OuterPosition',[2*scrsz(3)/3 0*scrsz(4)/3+32 scrsz(3)/3 scrsz(4)/3])
321     plot(taufit, paraspace(:,8), '.r')

```

```

322 hold on
323 plot(taufit, paraspac(:,12), '.b')
324 title('LogNormal FWHM')
325
326
327 figure(50)
328 set(gcf, 'OuterPosition',[1*scrsz(3)/3 1*scrsz(4)/3 scrsz(3)/3 2*scrsz(4)/3])
329 plot(paraspac(:,4), paraspac(:,10), '-r. ');
330 hold on
331 plot(paraspac(:,4), paraspac(:,16), '-b. ');
332 plot(paraspac(:,10), paraspac(:,16), '-g. ');
333 title('Area Parameter Correlation Plot')
334 legend('LogNormal vs. Lorentz1', 'Lorentz2 vs. Lorentz1', 'Lorentz2 vs. LogNormal')
335 end
336
337 %% Save Modeled Data
338 if(PGenerateFiles)
339     % Generate model data
340     % The modelspace has coordinates m, tau, nuw with m is the model number
341     % with m=1 being the full model, and m=2..7 being the components
342     modelspace = zeros(7, numel(printidx), numel(nuwfit));
343     modelName = { 'FullModel', 'Lorentz11', 'Lorentz12', 'LogNormal1', ...
344                 'LogNormal2', 'Lorentz21', 'Lorentz22' };
345
346     for t=1:numel(printidx);
347         lparas = constructfun(paras, outvals, tau(printidx(t)), extraparas);
348
349         modelspace(1,t,:) = FuncModel(nuwfit, lparas);
350         modelspace(2,t,:) = lparas(4) .* FuncLorentz( nuwfit, lparas(2), lparas(3) );
351         modelspace(3,t,:) = 2 .* lparas(4) .* FuncLorentz( nuwfit, lparas(5), lparas(6) );
352         modelspace(4,t,:) = lparas(10) .* FuncLogNormal(nuwfit, lparas(7), lparas(8), lparas(9) );
353         modelspace(5,t,:) = 2 .* lparas(10) .* FuncLogNormal(nuwfit, lparas(11), lparas(12), lparas(13) );
354         modelspace(6,t,:) = lparas(16) .* FuncLorentz( nuwfit, lparas(14), lparas(15) );
355         modelspace(7,t,:) = lparas(16) .* FuncLorentz( nuwfit, lparas(17), lparas(18) );
356     end
357     clear lparas
358
359     % Save the Model Space to a mat file
360     dm_ModelSpace = modelspace; %ok<NASGU>
361     dm_ModelNames = modelName; %ok<NASGU>
362     dm_TimeAxis = tau(printidx); %ok<NASGU>
363     dm_WavenumberAxis = nuwfit; %ok<NASGU>
364     dm_DataWavenumberAxis = nuw; %ok<NASGU>
365     dm_Data00 = dm00(printidx,:); %ok<NASGU>
366     fnam = sprintf(datafits_mfile, globalfitmodel);
367     fprintf( 'Saving model space ... ');
368     save(fnam, '-mat', 'dm_ModelSpace', 'dm_ModelNames', 'dm_TimeAxis', 'dm_WavenumberAxis', ...
369           'dm_DataWavenumberAxis', 'dm_Data00');
370     fprintf( '%s\n', fnam);
371     clear dm_ModelSpace dm_ModelNames dm_TimeAxis dm_WavenumberAxis ...
372           dm_DataWavenumberAxis dm_Data00
373
374     % Save the Model Space to ascii files
375     for m=1:7
376         fnam = sprintf(datafits_csvs, globalfitmodel, modelName{m});
377
378         HeadLine = sprintf('%16s', 'Wavenumber');
379         for d=1:numel(printidx)
380             HeadLine = sprintf('%s,%+14.2fps', HeadLine, tau(printidx(d)));
381         end
382
383         ParaData = horzcat(nuwfit', squeeze(modelspace(m, :, :))) );
384
385         fprintf( 'Saving model data for %-10s ... ', modelName{m});
386         dlmwrite(fnam, HeadLine, 'delimiter', ',', 'newline', 'pc')
387         dlmwrite(fnam, ParaData, '-append', 'delimiter', ',', 'newline', 'pc', 'precision', '%+16.9f')
388         fprintf( '%s\n', fnam);
389     end
390     clear ParaData HeadLine
391 end
392
393 %% Save Transient Data Fits
394 if(PGenerateFiles)
395     % Generate model data
396     % The modelspace has coordinates tau, nuw
397     transmodelspace = zeros(numel(taufit), numel(nuwfit));
398
399     for t=1:numel(taufit);
400         lparas = constructfun(paras, outvals, taufit(t), extraparas);
401
402         transmodelspace(t,:) = FuncModel(nuwfit, lparas);
403     end
404     clear lparas

```

```

405
406 % Save the Model Space to a mat file
407 dt_ModelSpace = transmodelspace; %#ok<NASGU>
408 dt_FitTimeAxis = taufit; %#ok<NASGU>
409 dt_FitWavenumberAxis = nuwfit; %#ok<NASGU>
410 dt_DataTimeAxis = tau(printidx); %#ok<NASGU>
411 dt_DataWavenumberAxis = nuw; %#ok<NASGU>
412 dt_Data00 = dm0D(printidx,:); %#ok<NASGU>
413 fnam = sprintf(transients_mfile, globalfitmodel);
414 fprintf( 'Saving transient data space ... ');
415 save(fnam, 'mat', 'dt_ModelSpace', 'dt_FitTimeAxis', 'dt_FitWavenumberAxis', ...
416 'dt_DataWavenumberAxis', 'dt_DataTimeAxis', 'dt_Data00');
417 fprintf( '%s\n', fnam);
418 clear dt_ModelSpace dt_FitTimeAxis dt_FitWavenumberAxis ...
419 dt_DataWavenumberAxis dt_DataTimeAxis dt_Data00
420
421 % Save the Transient Fits to ascii files
422 fnam = sprintf(transfits_csvs, globalfitmodel);
423
424 HeadLine = sprintf('%+16s', 'Time');
425 for d=1:numel(nuwfit)
426 HeadLine = sprintf('%s,%8.1fcm\\+(-1)', HeadLine, nuwfit(d));
427 end
428
429 ParaData = horzcat(taufit', transmodelspace(:,:));
430
431 fprintf( 'Saving transient fit data ... ');
432 dlmwrite(fnam, HeadLine, 'delimiter', ',', 'newline', 'pc')
433 % Does not work, too much data...
434 % dlmwrite(fnam, ParaData, '-append', 'delimiter', ',', 'newline', 'pc', 'precision', '%+16.9f')
435 % Instead:
436 for t = 1:numel(taufit)
437 dlmwrite(fnam, ParaData(t,:), '-append', 'delimiter', ',', 'newline', 'pc', 'precision', '%+16.9f')
438 end
439 fprintf( '%s\n', fnam);
440
441 % Save the Transients to ascii files
442 fnam = sprintf(transients_csvs, globalfitmodel);
443
444 HeadLine = sprintf('%+16s', 'Time');
445 for d=1:numel(nuw)
446 HeadLine = sprintf('%s,%8.1fcm\\+(-1)', HeadLine, nuw(d));
447 end
448
449 ParaData = horzcat(tau(printidx), dm0D(printidx,:));
450
451 fprintf( 'Saving transient OD data ... ');
452 dlmwrite(fnam, HeadLine, 'delimiter', ',', 'newline', 'pc')
453 dlmwrite(fnam, ParaData, '-append', 'delimiter', ',', 'newline', 'pc', 'precision', '%+16.9f')
454 fprintf( '%s\n', fnam);
455
456 clear ParaData HeadLine
457 end
458
459 %% Save Product Spectra
460 if (PGenerateFiles)
461 prodspcspace = zeros(numel(printidx), numel(nuw));
462
463 zeroparas = constructfun(paras, outvals, 0, extraparas); % For 0ps, so we can recover the amplitude
464
465 % Construct the bleach at t=0
466 pLol1nuw0 = zeroparas( 2);
467 pLol1delta = zeroparas( 3);
468 pLol1Area = zeroparas( 4);
469 pLol2nuw0 = zeroparas( 5);
470 pLol2delta = zeroparas( 6);
471
472 ZeroBleach = pLol1Area .* (FuncLorentz(nuw, pLol1nuw0, pLol1delta) + ...
473 2 .* FuncLorentz(nuw, pLol2nuw0, pLol2delta));
474 ZeroBleachMod = pLol1Area .* (FuncLorentz(nuwfit, pLol1nuw0, pLol1delta) + ...
475 2 .* FuncLorentz(nuwfit, pLol2nuw0, pLol2delta));
476
477 for t=1:numel(printidx)
478 prodspcspace(t,:) = dm0D(printidx(t,:)) - ZeroBleach;
479 end
480
481 dx_0Dprod = prodspcspace; %#ok<NASGU>
482 dx_WavenumberAxis = nuw; %#ok<NASGU>
483 dx_TimeAxis = tau(printidx); %#ok<NASGU>
484 dx_ZeroSpc = ZeroBleach; %#ok<NASGU>
485 dx_ZeroSpcMod = ZeroBleachMod; %#ok<NASGU>
486
487 fnam = sprintf(prodspecs_mfile, globalfitmodel);

```

```

488     fprintf( 'Saving product spectra space ... ');
489     save(fnam, '-mat', 'dx_0Dprod', 'dx_WavenumberAxis', 'dx_TimeAxis', 'dx_ZeroSp', ...
490         'dx_ZeroSpMod');
491     fprintf( '%s\n', fnam);
492     clear dx_0Dprod dx_TimeAxis dx_WavenumberAxis dx_ZeroSp dx_ZeroSpMod
493
494     % Save the Product Space to ascii files
495     fnam = sprintf(prodspecs_csvs, globalfitmodel);
496
497     HeadLine = sprintf('%16s', 'Wavenumber');
498     for d=1:numel(printidx)
499         HeadLine = sprintf('%s,%+14.2fps', HeadLine, tau(printidx(d)));
500     end
501
502     ProdData = horzcat(nuw', prodspecspace');
503
504     fprintf( 'Saving product spectra csv data ... ');
505     dlmwrite(fnam, HeadLine, 'delimiter', ',', 'newline', 'pc')
506     dlmwrite(fnam, ProdData, '-append', 'delimiter', ',', 'newline', 'pc', 'precision', '%+16.9f')
507     fprintf( '%s\n', fnam);
508
509     clear ProdData HeadLine
510 end
511
512 clear fnam d m p t i
513
514 %% Print Final Chi Value and Parameters
515 fprintf( '\nTotal chi squared ... %10.4f\n', chi);
516 fprintf( '\nFinal fit parameters ... ');
517 for i=1:numel(outvals);
518     fprintf('%18.8f\n%36s', outvals(i), ' ');
519 end
520 fprintf( '\n' );
521 %FinalFitParameters = outvals %#ok<NASGU>
522
523 clear i
524
525 %% Print data related to the amplitudes, offsets and time constants of the single parameter fits
526 % This is intended for comparison with the single fit data
527 if (PShowFitAmps)
528     if strcmp(globalfitmodel, 'ModelParallel')
529         fprintf('*** FIT RESULTS WITH 'ModelParallel' ***');
530         fprintf('\n');
531         fprintf('Fixed parameters: Lorentz 11 Position %7.2fcm*-1\n', paras.Lo11nuw0);
532         fprintf('          Lorentz 11 FWHM %7.2fcm*-1\n', paras.Lo11delta);
533         fprintf('          Lorentz 12 Position %7.2fcm*-1\n', paras.Lo12nuw0);
534         fprintf('          Lorentz 12 FWHM %7.2fcm*-1\n', paras.Lo12delta);
535         fprintf('          LogNormal 1 Skew %7.2f\n', paras.LN1rho);
536         fprintf('          LogNormal 2 Skew %7.2f\n', paras.LN2rho);
537         fprintf('          Lorentz 21 Position %7.2fcm*-1\n', paras.Lo21nuw0);
538         fprintf('          Lorentz 21 FWHM %7.2fcm*-1\n', paras.Lo21delta);
539         fprintf('          Lorentz 22 Position %7.2fcm*-1\n', paras.Lo22nuw0);
540         fprintf('          Lorentz 22 FWHM %7.2fcm*-1\n', paras.Lo22delta);
541         fprintf('\n');
542
543         PH = outvals(5);
544         PR = PH/(100-PH);
545         fprintf('Primary Quantum Yield ... %6.2f %% (Ratio S / P = %5.3f)\n', PH, PR);
546         fprintf('\n');
547
548         t1=outvals(1);
549         t2=outvals(2);
550         t3=outvals(3);
551         k1=1/t1; k2=1/t2; k3=1/t3; kfast = k1+k2+k3;
552
553         eta=1.0;
554
555         t2p=outvals(4);
556         k2p=1/t2p;
557         k3p=(PR*k2p*kfast-k2p*k3*eta*(1+PR))/(kfast-eta*k2*(1+PR));
558         t3p=1/k3p;
559         kfast;
560         tfast = 1/kfast;
561         kslow = k2p+k3p;
562         tslow = 1/kslow;
563
564         fprintf('Time constant tau_12 (VER) ... %8.3fps\n', t1);
565         fprintf('Time constant tau_13 (hot->P) ... %8.3fps\n', t2);
566         fprintf('Time constant tau_14 (hot->S) ... %8.3fps\n', t3);
567         fprintf('-----\n');
568         fprintf('Time constant tau_fast ... %8.3fps\n', tfast);
569         fprintf('\n');
570         fprintf('Time constant tau_23 (cold->P) ... %8.3fps\n', t2p);

```

```

571 fprintf('Time constant tau_24 (cold->S) ... %8.3fps\n', t3p);
572 fprintf('-----\n');
573 fprintf('Time constant tau_slow ... %8.3fps\n', tslow);
574 fprintf('\n');
575
576 epsA=outvals(6);
577 epsB = extraparas.AREainfGround / ((eta*(k1*k2p+k2*kslow)/(kfast*kslow)+((1-eta)*k2p)/(kslow))-1);
578 epsC = extraparas.AREainfProd / (eta*(k1*k3p+k3*kslow)/(kfast*kslow)+((1-eta)*k3p)/(kslow));
579 fprintf('Delta epsilon for Lorentz1 (P) ... %8.3f\n', epsB);
580 fprintf('Delta epsilon for LogNormal (X) ... %8.3f\n', epsA);
581 fprintf('Delta epsilon for Lorentz2 (S) ... %8.3f\n', epsC);
582 fprintf('\n');
583
584 fprintf('Parameter Functions:\n');
585 Alorentz2fast = -eta*(k3*(kfast-kslow)-k1*k3p)/(kfast*(kfast-kslow));
586 Alorentz2slow = -(k3p*(k1+(1-eta)*(kfast-kslow-k1)))/(kslow*(kfast-kslow));
587 Alorentz1fast = -eta*(k2*(kfast-kslow)-k1*k2p)/(kfast*(kfast-kslow));
588 Alorentz1slow = -(k2p*(k1+(1-eta)*(kfast-kslow-k1)))/(kslow*(kfast-kslow));
589 Alognormfast = eta*(kfast-kslow-k1)/(kfast-kslow);
590 Alognormslow = (k1+(1-eta)*(kfast-kslow-k1))/(kfast-kslow);
591
592 Olorentz2 = eta*(k1*k3p+k3*kslow)/(kfast*kslow)+((1-eta)*k3p)/(kslow);
593 Olorentz1 = eta*(k1*k2p+k2*kslow)/(kfast*kslow)+((1-eta)*k2p)/(kslow);
594
595 fprintf('> LORENTZ1 (GROUND STATE) DIFFERENTIAL CONCENTRATION:\n');
596 fprintf(' dc_Lo1(t) = (%+9.3f) + (%+9.3f) * exp(-t / (%8.3f) ps)\n', ...
597 Olorentz1-1.0, Alorentz1fast, tfast);
598 fprintf(' + (%+9.3f) * exp(-t / (%8.3f) ps)\n', ...
599 Alorentz1slow, tslow);
600 fprintf('\n');
601
602 fprintf('> LOG NORMAL (HOT INTERMEDIATE) DIFFERENTIAL CONCENTRATION:\n');
603 fprintf(' dc_LN(t) = (%+9.3f) + (%+9.3f) * exp(-t / (%8.3f) ps)\n', ...
604 0, Alognormfast, tfast);
605 fprintf(' + (%+9.3f) * exp(-t / (%8.3f) ps)\n', ...
606 Alognormslow, tslow);
607 fprintf('\n');
608
609 fprintf('> LORENTZ2 (PRODUCT) DIFFERENTIAL CONCENTRATION:\n');
610 fprintf(' dc_Lo2(t) = (%+9.3f) + (%+9.3f) * exp(-t / (%8.3f) ps)\n', ...
611 Olorentz2, Alorentz2fast, tfast);
612 fprintf(' + (%+9.3f) * exp(-t / (%8.3f) ps)\n', ...
613 Alorentz2slow, tslow);
614 fprintf('\n');
615
616 Alogshift1 = outvals(7);
617 Ologshift1 = extraparas.Ologshift1;
618
619 Ologdelta1 = outvals(13);
620 Alogdelta11 = outvals( 9);
621 Alogdelta12 = outvals(10);
622
623 Alogshift2 = outvals(8);
624 Ologshift2 = extraparas.Ologshift2;
625
626 Ologdelta2 = outvals(14);
627 Alogdelta21 = outvals(11);
628 Alogdelta22 = outvals(12);
629
630 fprintf('> LOG NORMAL 1 CENTER WAVENUMBER:\n');
631 fprintf(' n0_LN1(t) = (%+9.3f) + (%+9.3f) * exp(-t / (%8.3f) ps)\n', ...
632 Ologshift1, Alogshift1, t1);
633 fprintf('\n');
634
635 fprintf('> LOG NORMAL 1 FWHM:\n');
636 fprintf(' dn_LN1(t) = (%+9.3f) + (%+9.3f) * exp(-t / (%8.3f) ps)\n', ...
637 Ologdelta1, Alogdelta11, tfast);
638 fprintf(' + (%+9.3f) * exp(-t / (%8.3f) ps)\n', ...
639 Alogdelta12, tslow);
640 fprintf('\n');
641
642 fprintf('> LOG NORMAL 1 CENTER WAVENUMBER:\n');
643 fprintf(' n0_LN2(t) = (%+9.3f) + (%+9.3f) * exp(-t / (%8.3f) ps)\n', ...
644 Ologshift2, Alogshift2, t1);
645 fprintf('\n');
646
647 fprintf('> LOG NORMAL 2 FWHM:\n');
648 fprintf(' dn_LN2(t) = (%+9.3f) + (%+9.3f) * exp(-t / (%8.3f) ps)\n', ...
649 Ologdelta2, Alogdelta21, tfast);
650 fprintf(' + (%+9.3f) * exp(-t / (%8.3f) ps)\n', ...
651 Alogdelta22, tslow);
652 fprintf('\n');
653

```

```

654     elseif strcmp(globalfitmodel, 'ModelHotOnly')
655         fprintf('*** FIT RESULTS WITH ''ModelHotOnly'' ***');
656         fprintf('\n');
657         fprintf('Fixed parameters: Lorentz 11 Position %7.2fcm*-1\n', paras.Lo11nuw0);
658         fprintf('                    Lorentz 11 FWHM %7.2fcm*-1\n', paras.Lo11delta);
659         fprintf('                    Lorentz 12 Position %7.2fcm*-1\n', paras.Lo12nuw0);
660         fprintf('                    Lorentz 12 FWHM %7.2fcm*-1\n', paras.Lo12delta);
661         fprintf('                    LogNormal 1 Skew %7.2f\n', paras.LN1rho);
662         fprintf('                    LogNormal 2 Skew %7.2f\n', paras.LN2rho);
663         fprintf('                    Lorentz 21 Position %7.2fcm*-1\n', paras.Lo21nuw0);
664         fprintf('                    Lorentz 21 FWHM %7.2fcm*-1\n', paras.Lo21delta);
665         fprintf('                    Lorentz 22 Position %7.2fcm*-1\n', paras.Lo22nuw0);
666         fprintf('                    Lorentz 22 FWHM %7.2fcm*-1\n', paras.Lo22delta);
667         fprintf('\n');
668
669         PH = outvals(4);
670         PR = PH/(100-PH);
671         fprintf('Primary Quantum Yield      ... %6.2f %% (Ratio S / P = %5.3f)\n', PH, PR);
672         fprintf('\n');
673
674         eta=1.0;
675
676         t1=outvals(1);
677         t2=outvals(2);
678         t2p=outvals(3);
679
680         k1=1/t1;
681         k2=1/t2;
682         k2p=1/t2p;
683         k3p=0.0;
684         k3 = (eta*k2*k3p*(1+PR)+(k1+k2)*(PR*k2p-k3p))/(eta*k2p*(1+PR)-(PR*k2p-k3p));
685
686         t3=1/k3;
687
688         kfast = k1+k2+k3;
689         tfast = 1/kfast;
690         kslow = k2p+k3p;
691         tslow = 1/kslow;
692
693         fprintf('Time constant tau_12 (VER)      ... %8.3fps\n', t1);
694         fprintf('Time constant tau_13 (hot->P)    ... %8.3fps\n', t2);
695         fprintf('Time constant tau_14 (hot->S)    ... %8.3fps\n', t3);
696         fprintf('-----\n');
697         fprintf('Time constant tau_fast           ... %8.3fps\n', tfast);
698         fprintf('\n');
699         fprintf('Time constant tau_23 (cold->P)    ... %8.3fps\n', t2p);
700         fprintf('Time constant tau_24 (cold->S)    ... infinity\n');
701         fprintf('-----\n');
702         fprintf('Time constant tau_slow           ... %8.3fps\n', tslow);
703         fprintf('\n');
704
705         epsA=outvals(5);
706         epsB = extraparas.AREAinfGround / ((eta*(k1*k2p+k2*kslow)/(kfast*kslow)+((1-eta)*k2p)/(kslow))-1);
707         epsC = extraparas.AREAinfProd / (eta*(k1*k3p+k3*kslow)/(kfast*kslow)+((1-eta)*k3p)/(kslow));
708         fprintf('Delta epsilon for Lorentz1 (P)    ... %8.3f\n', epsB);
709         fprintf('Delta epsilon for LogNormal (X)   ... %8.3f\n', epsA);
710         fprintf('Delta epsilon for Lorentz2 (S)    ... %8.3f\n', epsC);
711         fprintf('\n');
712
713         fprintf('Parameter Functions:\n');
714         ALorentz2fast = -eta*(k3*(kfast-kslow)-k1*k3p)/(kfast*(kfast-kslow));
715         ALorentz2slow = -(k3p*(k1+(1-eta)*(kfast-kslow-k1)))/(kslow*(kfast-kslow));
716         ALorentz1fast = -eta*(k2*(kfast-kslow)-k1*k2p)/(kfast*(kfast-kslow));
717         ALorentz1slow = -(k2p*(k1+(1-eta)*(kfast-kslow-k1)))/(kslow*(kfast-kslow));
718         Alognormfast = eta*(kfast-kslow-k1)/(kfast-kslow);
719         Alognormslow = (k1+(1-eta)*(kfast-kslow-k1))/(kfast-kslow);
720
721         Olorentz2 = eta*(k1*k3p+k3*kslow)/(kfast*kslow)+((1-eta)*k3p)/(kslow);
722         Olorentz1 = eta*(k1*k2p+k2*kslow)/(kfast*kslow)+((1-eta)*k2p)/(kslow);
723
724         fprintf('> LORENTZ1 (GROUND STATE) DIFFERENTIAL CONCENTRATION:\n');
725         fprintf(' dc_Lo1(t) = (%+9.3f) + (%+9.3f) * exp(-t / (%8.3f) ps)\n', ...
726             Olorentz1-1.0, Alorentz1fast, tfast);
727         fprintf('                    + (%+9.3f) * exp(-t / (%8.3f) ps)\n', ...
728             Alorentz1slow, tslow);
729         fprintf('\n');
730
731         fprintf('> LOG NORMAL (HOT INTERMEDIATE) DIFFERENTIAL CONCENTRATION:\n');
732         fprintf(' dc_LN(t) = (%+9.3f) + (%+9.3f) * exp(-t / (%8.3f) ps)\n', ...
733             0, Alognormfast, tfast);
734         fprintf('                    + (%+9.3f) * exp(-t / (%8.3f) ps)\n', ...
735             Alognormslow, tslow);
736         fprintf('\n');

```

```

737
738 fprintf('> LORENTZ2 (PRODUCT) DIFFERENTIAL CONCENTRATION:\n');
739 fprintf(' dc_Lo2(t) = (%+9.3f) + (%+9.3f) * exp(-t / (%8.3f) ps)\n', ...
740         Olorentz2, Alorentz2fast, tfast);
741 fprintf('          + (%+9.3f) * exp(-t / (%8.3f) ps)\n', ...
742         Alorentz2slow, tslow);
743 fprintf('\n');
744
745 Alogshift1 = outvals(6);
746 Ologshift1 = extraparas.Ologshift1;
747
748 Ologdelta1 = outvals(12);
749 Alogdelta11 = outvals( 8);
750 Alogdelta12 = outvals( 9);
751
752 Alogshift2 = outvals(7);
753 Ologshift2 = extraparas.Ologshift2;
754
755 Ologdelta2 = outvals(13);
756 Alogdelta21 = outvals(10);
757 Alogdelta22 = outvals(11);
758
759 fprintf('> LOG NORMAL 1 CENTER WAVENUMBER:\n');
760 fprintf(' n0_LN1(t) = (%+9.3f) + (%+9.3f) * exp(-t / (%8.3f) ps)\n', ...
761         Ologshift1, Alogshift1, t1);
762 fprintf('\n');
763
764 fprintf('> LOG NORMAL 1 FWHM:\n');
765 fprintf(' dn_LN1(t) = (%+9.3f) + (%+9.3f) * exp(-t / (%8.3f) ps)\n', ...
766         Ologdelta1, Alogdelta11, tfast);
767 fprintf('          + (%+9.3f) * exp(-t / (%8.3f) ps)\n', ...
768         Alogdelta12, tslow);
769 fprintf('\n');
770
771 fprintf('> LOG NORMAL 1 CENTER WAVENUMBER:\n');
772 fprintf(' n0_LN2(t) = (%+9.3f) + (%+9.3f) * exp(-t / (%8.3f) ps)\n', ...
773         Ologshift2, Alogshift2, t1);
774 fprintf('\n');
775
776 fprintf('> LOG NORMAL 2 FWHM:\n');
777 fprintf(' dn_LN2(t) = (%+9.3f) + (%+9.3f) * exp(-t / (%8.3f) ps)\n', ...
778         Ologdelta2, Alogdelta21, tfast);
779 fprintf('          + (%+9.3f) * exp(-t / (%8.3f) ps)\n', ...
780         Alogdelta22, tslow);
781 fprintf('\n');
782 end
783 end

```

## A.1.2 Hauptroutine für 355 nm

Es werden nur die veränderten Zeilen gezeigt. Die Offsetkorrektur ist eine andere, außerdem die differentielle optische Dichte zu großen Zeiten. Außerdem haben sich im Vergleich zu 266 nm Dateinamen und Startwerte geändert.

### *GlobalFit\_355nm\_magic.m*

```

14 MIR_Datafile = '../..\1 - Rohdaten\UVMIR @ 355nm\20150709-Fecbd-0.600mM-500um-Flow_1.dat';

26 % Offset Correction
27 % Handwave the offsets (this is a fit to the offsets from single fits) and
28 % it looks quite good! The time constants should have something to do with
29 % solvated electrons in MeCN
30 FitOffs = @(t) -0.0095 + 0.0731 * exp(-t/3.1318) + 0.1679 * exp(-t/101.5214); % 355nm

58 % Location to store output files
59 % First %s is for model, second %s is for parameter name / component name
60 fitresults_mfile = '../globale Fitdaten/GlobalFit_355nm_%s_Fitergebnisse.mat';
61 corrOD_csvs = '../globale Fitdaten/GlobalFit_355nm_%s_verarbeitetes DOD.csv';
62 parameter_mfile = '../globale Fitdaten/GlobalFit_355nm_%s_Parameter.mat';
63 parameter_csvs = '../globale Fitdaten/GlobalFit_355nm_%s_Parameter.csv';
64 datafits_mfile = '../globale Fitdaten/GlobalFit_355nm_%s_Modelldaten.mat';
65 datafits_csvs = '../globale Fitdaten/GlobalFit_355nm_%s_Modell_%s.csv';
66 prodspecs_mfile = '../globale Fitdaten/GlobalFit_355nm_%s_Produktspektren.mat';

```

```

67 prodspecs_csvs = '../globale Fitdaten/GlobalFit_355nm_%s_Produktspektren.csv';
68 transients_mfile = '../globale Fitdaten/GlobalFit_355nm_%s_Transienten.mat';
69 transients_csvs = '../globale Fitdaten/GlobalFit_355nm_%s_Transienten.csv';
70 transfits_csvs = '../globale Fitdaten/GlobalFit_355nm_%s_TransientenFits.csv';
71
72 % Set the start parameters for the fit, and upper/lower boundaries if
73 % applicable
74 if strcmp(globalfitmodel, 'ModelParallel')
75     startvals = [ 7.5 16.0 150.0 80.0 7.0 13.0 -10.0 -6.0 12.0 12.0 10.0 8.0 9.0 23.0 ]; % ModelParallel
76     HasBounds = 1;
77     ub = [20. 100. 200. 200. 8. 100. 0. 0. 100. 100. 100. 100. 100. 100.];
78     lb = [ 0. 0. 0. 0. 2. 0. -40. -40. 0. 0. 0. 0. 0. 0.];
79 elseif strcmp(globalfitmodel, 'ModelHotOnly')
80     startvals = [ 7.5 16.0 80.0 7.0 13.0 -10.0 -6.0 12.0 12.0 10.0 8.0 9.0 23.0 ]; % ModelHotOnly
81     HasBounds = 1;
82     ub = [20. 100. 200. 8. 100. 0. 0. 100. 100. 100. 100. 100. 100.];
83     lb = [ 0. 0. 0. 0. 2. 0. -40. -40. 0. 0. 0. 0. 0. 0.];
84 else
85     disp 'NO STARTVALS BLOCK'
86     break
87 end

```

---

```

118 extraparas.AREAInfProd = 2.35; % Infinite Area for Product
119 extraparas.AREAInfGround = -3.0; % Infinite Area for Ground State

```

### A.1.3 Hilfsdateien

#### *GlobalModel.m*

```

1 function dmOD = GlobalModel(fitparas, nuw, globalparas, extraparas, taus, model)
2 % Model function for the global fit to the FeCBD data
3
4 % Generate empty Array
5 N = numel(taus);
6 dmOD = zeros(N,128);
7
8 % Construct spectra
9 for dd=1:N
10     tt=taus(dd);
11
12     constructfun = str2func(strcat('constructparas_',model));
13     paras = constructfun(globalparas, fitparas, tt, extraparas);
14     tmpOD = FuncModel(nuw, paras);
15
16     dmOD(dd,:) = tmpOD(:);
17 end

```

#### *convertparasstruct.m*

```

1 function [ parasary ] = convertparasstruct( parasstruct )
2 % Convert the model parameter structure to a model parameter array to use
3 % with the model functions
4
5 parasary( 1) = parasstruct.Offs ;
6 parasary( 2) = parasstruct.Lo1nuw0 ;
7 parasary( 3) = parasstruct.Lo1ldelta;
8 parasary( 4) = parasstruct.Lo1Area ;
9 parasary( 5) = parasstruct.Lo12nuw0 ;
10 parasary( 6) = parasstruct.Lo12delta;
11 parasary( 7) = parasstruct.LN1nuw0 ;
12 parasary( 8) = parasstruct.LN1delta;
13 parasary( 9) = parasstruct.LN1rho ;
14 parasary(10) = parasstruct.LN1Area ;
15 parasary(11) = parasstruct.LN2nuw0 ;
16 parasary(12) = parasstruct.LN2delta;
17 parasary(13) = parasstruct.LN2rho ;
18 parasary(14) = parasstruct.Lo21nuw0 ;
19 parasary(15) = parasstruct.Lo21delta;
20 parasary(16) = parasstruct.Lo2Area ;
21 parasary(17) = parasstruct.Lo22nuw0 ;
22 parasary(18) = parasstruct.Lo22delta;
23
24 end

```

## FuncModel.m

```

1  %% FuncModel(nuw, paras)
2  % Model for fitting the FeCBD transient spectrum. The model function is
3  % constructed by six components:
4  % - Two Lorentzians FuncLorentz(nuw,nuw0,delta) with center wavenumber
5  % <nuw0> and FWHM <delta>. These model the ground state bleach. They have
6  % an area distribution of 1:2.
7  % - Two Log-Normal distributions FuncLogNormal(nuw,nuw0,delta,rho) with
8  % center wavenumber <nuw0>, FWHM <delta> and skewness <rho>. These model
9  % the hot excited state. They have an area distribution of 1:2.
10 % - Two Gaussians FuncGauss(nuw,nuw0,delta) with center wavenumber <nuw0>
11 % and FWHM <delta>. These model the spectrum of the final product (i.e.
12 % the solvent complex). They have an area distribution of 1:1.
13
14 function OD = FuncModel(nuw, paras)
15
16 % Convert constants to symbolic names for better readability.
17 pOffs =      paras( 1);
18 pLol1nuw0 =  paras( 2);
19 pLol1delta =  paras( 3);
20 pLol1Area =   paras( 4);
21 pLol2nuw0 =  paras( 5);
22 pLol2delta =  paras( 6);
23 pLN1nuw0 =   paras( 7);
24 pLN1delta =  paras( 8);
25 pLN1rho =    paras( 9);
26 pLNArea =    paras(10);
27 pLN2nuw0 =   paras(11);
28 pLN2delta =  paras(12);
29 pLN2rho =    paras(13);
30 pLo21nuw0 =  paras(14);
31 pLo21delta =  paras(15);
32 pLo2Area =   paras(16);
33 pLo22nuw0 =  paras(17);
34 pLo22delta =  paras(18);
35
36 % Here come the six components (three times two)
37 cLorentz1 = pLol1Area .* (FuncLorentz(nuw, pLol1nuw0, pLol1delta) + ...
38     2 .* FuncLorentz(nuw, pLol2nuw0, pLol2delta));
39 cLogNormal = pLNArea .* (FuncLogNormal(nuw, pLN1nuw0, pLN1delta, pLN1rho) + ...
40     2 .* FuncLogNormal(nuw, pLN2nuw0, pLN2delta, pLN2rho));
41 cLorentz2 = pLo2Area .* (FuncLorentz(nuw, pLo21nuw0, pLo21delta) + ...
42     FuncGauss(nuw, pLo22nuw0, pLo22delta));
43
44 % And the total value
45 OD = pOffs + cLorentz1 + cLogNormal + cLorentz2;
46
47 end

```

## FuncLorentz.m

```

1  %% FuncLorentz(nuw, nuw0, delta)
2  % Area normalized Lorentz function with center wavenumber <nuw0> and
3  % full width at half maximum <delta>. <nuw0> and <delta> need to be in the
4  % same units as nuw.
5
6  function y = FuncLorentz(nuw, nuw0, delta)
7
8  y = 2*delta/pi ./ ( delta^2 + 4 .* (nuw - nuw0).^2);
9
10 end

```

## FuncLogNormal.m

```

1  %% FuncLogNormal(nuw, nuw0, delta, rho)
2  % Area normalized log-normal distribution function with center wavenumber
3  % <nuw0>, full width at half maximum <delta> and skewness parameter <rho>.
4  % Both <nuw0> and <delta> need to be in the same unit as <nuw>, <rho> is
5  % dimensionless nevertheless.
6  % Source: Siana/Metzler, J. Chem. Phys. 51, 1856 (1969)
7  % http://dx.doi.org/10.1063/1.1672270
8  % in difference to formulae 9-11 in this paper, the function is mirrored at
9  % nuw = nuw0.
10
11 function y = FuncLogNormal(nuw, nuw0, delta, rho)
12
13 a = nuw0 + delta * (rho / (rho^2 - 1));
14 c = log(rho) / sqrt(2*log(2));
15 b = exp(c^2) * delta * (rho / (rho^2 - 1));

```

```

16 e0 = 1/(delta * (rho / (rho^2 - 1)) * c * exp((c^2) / 2));
17
18 y = zeros(1,numel(nuw));
19 for i=1:numel(nuw)
20     if (nuw(i) < a)
21         y(i) = (e0 * b)/(a - nuw(i)) * exp(-1*(c^2)) * ...
22             exp(-1/(2*c^2) * (log((a-nuw(i))/b))^2);
23     else
24         y(i)=0;
25     end
26 end
27
28 %y = (e0 * b .* ones(1,numel(nuw)))/(a - nuw) .* exp(- c^2) .* ...
29 % exp(-1/(2*c^2) .* (log((a-nuw)./b)).^2);
30
31
32 end

```

### FuncGauss.m

```

1 %% FuncGauss(nuw, nuw0, delta)
2 % Area normalized Gauss function with center wavenumber <nuw0> and
3 % full width at half maximum <delta>. <nuw0> and <delta> need to be in the
4 % same units as nuw.
5
6 function y = FuncGauss(nuw, nuw0, delta)
7
8 %y = 2*delta/pi ./ ( delta^2 + 4 .* (nuw - nuw0).^2);
9 y = 2/delta .* sqrt(log(2)/pi) .* exp(- 4.*log(2).*(nuw-nuw0).^2/(delta^2));
10
11 end

```

## A.1.4 Kinetische Modelle

### constructparas\_ModelParallel.m

```

1 function paraary = constructparas_ModelParallel( globalparas, fitparas, tau, extraparas )
2 %constructparas_ModelParallel Construct parameter array for use in GlobalModel.m
3 % Parallel Model with five time constants
4
5
6 % Rating Constants
7 k1 = 1/fitparas(1);
8 k2 = 1/fitparas(2);
9 k3 = 1/fitparas(3);
10 k2p = 1/fitparas(4);
11
12 % k3p is expressed by the primary quantum yield (see below)
13 %k3p = 1/fitparas(5);
14 PH = fitparas(5); % Primary Quantum Yield
15 PR = PH/(100-PH); % Ratio between product and ground state
16
17 epsA = fitparas(6); % LogNormal differential epsilon
18
19 eta = 1.0; % Fraction of starting population in (hot) state 1
20 % We set this to 100% here, since it does not enhance the model
21
22 kfast = k1 + k2 + k3; % Rating constant for the overall decay of hot state
23
24 % k3p expressed by other time constants and product ratio
25 k3p = (PR*k2p*kfast - k2p*k3*eta*(1+PR))/(kfast - eta*k2*(1+PR));
26
27 kslow = k2p + k3p; % Rating constant for the overall decay of cold state
28
29 % Area Fit (See documentation)
30 Alorentz2fast = -eta*(k3*(kfast - kslow) - k1*k3p)/(kfast*(kfast - kslow));
31 Alorentz2slow = -(k3p*(k1 + (1-eta)*(kfast - kslow - k1)))/(kslow*(kfast - kslow));
32 Alorentz1fast = -eta*(k2*(kfast - kslow) - k1*k2p)/(kfast*(kfast - kslow));
33 Alorentz1slow = -(k2p*(k1 + (1-eta)*(kfast - kslow - k1)))/(kslow*(kfast - kslow));
34 Alognormfast = eta*(kfast - kslow - k1)/(kfast - kslow);
35 Alognormslow = (k1 + (1-eta)*(kfast - kslow - k1))/(kfast - kslow);
36
37 Olorentz2 = eta*(k1*k3p + k3*kslow)/(kfast*kslow) + ((1-eta)*k3p)/(kslow);
38 Olorentz1 = eta*(k1*k2p + k2*kslow)/(kfast*kslow) + ((1-eta)*k2p)/(kslow);
39
40 % We can determine the epsilon factors for Product and Ground State using

```

```

41 % the t->infinity spectrum. Given the primary quantum yield, they are
42 AREAinfProd = extraparas.AREAinfProd;
43 AREAinfGround = extraparas.AREAinfGround;
44
45 epsB = AREAinfGround / ( 0lorentz1 - 1 );
46 epsC = AREAinfProd / 0lorentz2;
47
48 % Fit Functions for Areas
49 FitLoArea = @(t) epsB * (0lorentz1 + Alorentz1fast * exp(-kfast * t) + Alorentz1slow * exp(-kslow * t)) - 1.0); % -1 for the bleach,
    since for 100% recovery it should be 0
50 FitLNArea = @(t) epsA * (          + Alognormfast * exp(-kfast * t) + Alognormslow * exp(-kslow * t));
51 FitGaArea = @(t) epsC * (0lorentz2 + Alorentz2fast * exp(-kfast * t) + Alorentz2slow * exp(-kslow * t));
52
53
54 % LN Center Shift
55 % Monoexponential with k1
56 Alogshift1 = fitparas(7);
57 Alogshift2 = fitparas(8);
58
59 % These are fixed since they can easily be determined and
60 % this stabilizes the fit
61 Ologshift1 = extraparas.Ologshift1;
62 Ologshift2 = extraparas.Ologshift2;
63
64 FitLNshift1 = @(t) Ologshift1 + Alogshift1 * exp(-k1 * t);
65 FitLNshift2 = @(t) Ologshift2 + Alogshift2 * exp(-k1 * t);
66
67 % LN Delta Shift
68 % Biexponential with kfast and kslow
69 Alogdelta11 = fitparas( 9);
70 Alogdelta12 = fitparas(10);
71 Alogdelta21 = fitparas(11);
72 Alogdelta22 = fitparas(12);
73
74 Ologdelta1 = fitparas(13);
75 Ologdelta2 = fitparas(14);
76
77 FitLNdelta1 = @(t) Ologdelta1 + Alogdelta11 * exp(-kfast * t) + Alogdelta12 * exp(-kslow * t);
78 FitLNdelta2 = @(t) Ologdelta2 + Alogdelta21 * exp(-kfast * t) + Alogdelta22 * exp(-kslow * t);
79
80 % Offset Shift
81 % This MUST BE A FUNCTION HANDLE!
82 FitOffs = extraparas.FitOffs;
83
84 % Now we get the parameters as function of time
85 globalparas.Offs = FitOffs(tau);
86 globalparas.Lo1Area = FitLoArea(tau);
87 globalparas.LN1nuw0 = FitLNshift1(tau);
88 globalparas.LN1delta = FitLNdelta1(tau);
89 globalparas.LNArea = FitLNArea(tau);
90 globalparas.LN2nuw0 = FitLNshift2(tau);
91 globalparas.LN2delta = FitLNdelta2(tau);
92 globalparas.Lo2Area = FitGaArea(tau);
93
94 % Generate parameter array
95 paraary = convertparasstruct(globalparas);
96
97 end

```

### constructparas\_ModelHotOnly.m

```

1 function paraary = constructparas_ModelHotOnly( globalparas, fitparas, tau, extraparas )
2 %constructparas_ModelParallel Construct parameter array for use in GlobalModel.m
3 % Parallel Model with four time constants (prevent conversion 2 -> 4)
4
5
6 % Rating Constants
7 k1 = 1/fitparas(1);
8 k2 = 1/fitparas(2);
9 k2p = 1/fitparas(3);
10
11 % Process 2->4 is blocked
12 k3p = 0.0;
13
14 % k3 is expressed by the primary quantum yield (see below)
15 %k3p = 1/fitparas(4);
16 PH = fitparas(4); % Primary Quantum Yield
17 PR = PH/(100-PH); % Ratio between product and ground state
18
19 epsA = fitparas(5); % LogNormal differential epsilon
20
21 eta = 1.0; % Fraction of starting population in (hot) state 1

```

```

22     % We set this to 100% here, since it does not enhance the model
23
24     % k3 expressed by other time constants and product ratio
25     k3 = (eta*k2*k3p*(1+PR)+(k1+k2)*(PR*k2p-k3p))/(eta*k2p*(1+PR)-(PR*k2p-k3p));
26
27     kfast = k1 + k2 + k3; % Rating constant for the overall decay of hot state
28     kslow = k2p + k3p; % Rating constant for the overall decay of cold state
29
30     % Area Fit (See documentation)
31     Alorentz2fast = -eta*(k3*(kfast-kslow)-k1*k3p)/(kfast*(kfast-kslow));
32     Alorentz2slow = -(k3p*(k1+(1-eta)*(kfast-kslow-k1)))/(kslow*(kfast-kslow));
33     Alorentz1fast = -eta*(k2*(kfast-kslow)-k1*k2p)/(kfast*(kfast-kslow));
34     Alorentz1slow = -(k2p*(k1+(1-eta)*(kfast-kslow-k1)))/(kslow*(kfast-kslow));
35     Alognormfast = eta*(kfast-kslow-k1)/(kfast-kslow);
36     Alognormslow = (k1+(1-eta)*(kfast-kslow-k1))/(kfast-kslow);
37
38     Olorentz2 = eta*(k1*k3p+k3*kslow)/(kfast*kslow)+((1-eta)*k3p)/(kslow);
39     Olorentz1 = eta*(k1*k2p+k2*kslow)/(kfast*kslow)+((1-eta)*k2p)/(kslow);
40
41     % We can determine the epsilon factors for Product and Ground State using
42     % the t->infinity spectrum. Given the primary quantum yield, they are
43     AREAinfProd = extraparas.AREAinfProd;
44     AREAinfGround = extraparas.AREAinfGround;
45
46     epsB = AREAinfGround / ( Olorentz1 - 1 );
47     epsC = AREAinfProd / Olorentz2;
48
49     % Fit Functions for Areas
50     FitLoArea = @(t) epsB *((Olorentz1 + Alorentz1fast * exp(-kfast * t) + Alorentz1slow * exp(-kslow * t)) - 1.0); % -1 for the bleach,
51     % since for 100% recovery it should be 0
52     FitLNArea = @(t) epsA * ( + Alognormfast * exp(-kfast * t) + Alognormslow * exp(-kslow * t));
53     FitGaArea = @(t) epsC * (Olorentz2 + Alorentz2fast * exp(-kfast * t) + Alorentz2slow * exp(-kslow * t));
54
55     % LN Center Shift
56     % Monoexponential with k1
57     Alogshift1 = fitparas(6);
58     Alogshift2 = fitparas(7);
59
60     % These are fixed since they can easily be determined and
61     % this stabilizes the fit
62     Ologshift1 = extraparas.Ologshift1;
63     Ologshift2 = extraparas.Ologshift2;
64
65     FitLNshift1 = @(t) Ologshift1 + Alogshift1 * exp(-k1 * t);
66     FitLNshift2 = @(t) Ologshift2 + Alogshift2 * exp(-k1 * t);
67
68     % LN Delta Shift
69     % Biexponential with kfast and kslow
70     Alogdelta11 = fitparas( 8);
71     Alogdelta12 = fitparas( 9);
72     Alogdelta21 = fitparas(10);
73     Alogdelta22 = fitparas(11);
74
75     Ologdelta1 = fitparas(12);
76     Ologdelta2 = fitparas(13);
77
78     FitLNdelta1 = @(t) Ologdelta1 + Alogdelta11 * exp(-kfast * t) + Alogdelta12 * exp(-kslow * t);
79     FitLNdelta2 = @(t) Ologdelta2 + Alogdelta21 * exp(-kfast * t) + Alogdelta22 * exp(-kslow * t);
80
81     % Offset Shift
82     % This MUST BE A FUNCTION HANDLE!
83     Fit0ffs = extraparas.Fit0ffs;
84
85     % Now we get the parameters as function of time
86     globalparas.Offs = Fit0ffs(tau);
87     globalparas.Lo1Area = FitLoArea(tau);
88     globalparas.LN1nuw0 = FitLNshift1(tau);
89     globalparas.LN1delta = FitLNdelta1(tau);
90     globalparas.LNArea = FitLNArea(tau);
91     globalparas.LN2nuw0 = FitLNshift2(tau);
92     globalparas.LN2delta = FitLNdelta2(tau);
93     globalparas.Lo2Area = FitGaArea(tau);
94
95     % Generate parameter array
96     paraary = convertparasstruct(globalparas);
97
98     end

```

## A.1.5 Videoerstellungsskript

Das folgende Skript erstellt aus den Anpassungsdaten, welche die Hauptroutine produziert, falls PGenerateFiles auf 1 gestellt wurde, eine Darstellung der transienten Spektren in Videoform.

### MovieGenerator.m

```

1 %% Comments
2 %
3 % Movie Generator to generate avi-files from the global model
4
5 %% Cleanup
6 %#ok<*UNRCH>
7 clear all;
8 close all;
9
10 %% General Parameters
11
12 % What jobs to do
13 oGenerateModelAvi = 1; % Generate a movie showing the data and the model
14 oGenerateModelPng = 0; % Dump movieframes as png files
15 oGenerateModelEps = 0; % Dump movieframes as eps files
16 oGenerateProdAvi = 1; % Generate a movie showing the product spectra
17
18 oModePV = 0; % 1 is Voehringer settings (Arial font and higher linewidth)
19 % 0 is my own settings (Myriad Pro etc.)
20 oModePVL = 1; % set this to 1 to get Voehringer settings in higher resolution
21 % is ignored in oModePV == 0
22 oModeShowComponents = 1; % set to 1 to render the components of the fit
23
24 % Wavenumber Axis Choice
25 oModeOtheraxis = 0; % 0 wn axis 1910->2090
26 % 1 wn axis 1900->2100
27
28 % Model and Variant
29 fvariant = '266nm';
30 %fvariant = '355nm';
31
32 % Available Models:
33 % ModelParallel ModelHotOnly
34 fmodel = 'ModelParallel';
35 %fmodel = 'ModelHotOnly';
36
37 % Fitted Data MAT containers (first %s is the wavelength, second %s the
38 % model
39 fnfitres = '../globale Fitdaten/GlobalFit_%s_%s_Fitergebnisse.mat';
40 fnparas = '../globale Fitdaten/GlobalFit_%s_%s_Parameter.mat';
41 fnmodel = '../globale Fitdaten/GlobalFit_%s_%s_Modelldaten.mat';
42 fnprod = '../globale Fitdaten/GlobalFit_%s_%s_Produktspektren.mat';
43
44 % Output files
45 fnoutmodelavi = '../Animationen/GlobalFit_%s_%s_Fit';
46 fnoutmodelavinocomp = '../Animationen/GlobalFit_%s_%s_ohne Komponenten';
47 fnoutmodelframefolder = '../Animationen/GlobalFit_%s_%s_Einzelframes';
48 fnoutprodavi = '../Animationen/Productspektren_%s_%s';
49 fnoutprodavinocomp = '../Animationen/Productspektren_%s_%s_ohne Komponenten';
50
51 % Movie Options
52 videomode = 'MPEG-4';
53 %videomode = 'Uncompressed AVI';
54 %videomode = 'Motion JPEG AVI';
55 if (oModePV)
56     ppFramerate = 24;
57 else
58     ppFramerate = 60;
59 end
60 ppDelaysPerSec = 6;
61
62 ppSmoothTransitions = 0;
63
64 active_tau = 1:29; %active tau range indices in video
65
66 %% Allgemeiner Kram
67 if (oModePV)
68     MyFont = 'Arial';
69     if (oModePVL)
70         MyFSIZEAx = 36;
71         MyFSIZELa = 48;
72         ppSize = [ 1280 960 ]; % Size of the figure (width height)

```

```

73     MyLineWidth = 4;
74     MySymbolSize = 12;
75     else
76         MyFontSizeAx = 16;
77         MyFontSizeLa = 20;
78         ppSize = [ 640 480 ]; % Size of the figure (width height)
79         MyLineWidth = 2;
80         MySymbolSize = 6;
81     end
82 else
83     MyFont = 'Myriad Pro Light';
84     MyFontSizeAx = 36;
85     MyFontSizeLa = 48;
86     ppSize = [ 1280 960 ]; % Size of the figure (width height)
87     MyLineWidth = 4;
88     MySymbolSize = 12;
89 end
90
91 if (oModeShowComponents == 0)
92     fnoutmodelavi = fnoutmodelavinocomp;
93     fnoutprodavi = fnoutprodavinocomp;
94 end
95
96 if oModePV
97     fnoutmodelavi = [fnoutmodelavi '_PV'];
98     fnoutprodavi = [fnoutprodavi '_PV'];
99     fnoutmodelframefolder = [fnoutmodelframefolder '_PV'];
100    if oModePVL
101        fnoutmodelavi = [fnoutmodelavi '_large'];
102        fnoutprodavi = [fnoutprodavi '_large'];
103        fnoutmodelframefolder = [fnoutmodelframefolder '_large'];
104    end
105 end
106
107 % Append axis name
108 axstr = sprintf('%02i', oModeOtheraxis);
109 fnoutmodelavi = [fnoutmodelavi '_axis' axstr];
110 fnoutprodavi = [fnoutprodavi '_axis' axstr];
111 fnoutmodelframefolder = [fnoutmodelframefolder '_axis' axstr];
112
113 if (oGenerateModelEps || oGenerateModelPng)
114     % Generate Frame Folder if necessary and delete old frames.
115     framefolder = sprintf(fnoutmodelframefolder, fvariant, fmodel);
116     if ~exist(framefolder, 'dir')
117         mkdir(framefolder);
118     end
119 end
120
121 %%
122 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
123 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
124 %%%%%%%%% END OF OPTION SECTION %%%%%%%%%
125 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
126 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
127 %% Load Saved Data
128 if (0)
129     fn = sprintf(fnfitres , fvariant, fmodel);
130     load(fn)
131 end
132 if (0)
133     fn = sprintf(fnparas , fvariant, fmodel);
134     load(fn)
135 end
136 if (oGenerateModelAvi || oGenerateModelEps || oGenerateModelPng || oGenerateProdAvi)
137     fn = sprintf(fnmodel , fvariant, fmodel);
138     load(fn)
139 end
140 if (oGenerateProdAvi)
141     fn = sprintf(fnprod , fvariant, fmodel);
142     load(fn)
143 end
144
145 %% Set up figure
146 % Build the Figure Handle and position it conveniently
147 hfig = figure(1337);
148
149 % General Frame Properties
150 if oModePV && ~oModePVL
151     ppDisplayPosition = [1200 640]; %Where to show the figure on screen (left, bottom)
152 else
153     ppDisplayPosition = [620 100];
154 end
155 deffig.Position = horzcat( ppDisplayPosition, ppSize );

```

```

156 deffig.Color = [1 1 1]; %white BG
157
158 set(hfig, deffig);
159
160
161 opengl('software') % This is due to a bug and needs to be set!
162 %set(hfig,'Renderer','Painters'); %% This is essential to work around a bug in Windows OpenGL implementation
163
164 %% Set up axes
165 % Build the axes handle
166 hax = gca;
167
168 % General Axes Properties
169 defax.ColorOrder = [0 0 1; 0 0.5 0; 1 0 0; 0 0.75 0.75; 0.75 0 0.75; 0.75 0.75 0; 0.25 0.25 0.25];
170 defax.LineWidth = MyLineWidth;
171 defax.FontName = MyFont;
172 defax.FontSize = MyFontSize;
173 defax.YTick = [-2 -1 0 1];
174 switch oModeOtheraxis
175     case 0
176         defax.XTick = [1910 1950 1990 2030 2070];
177     case 1
178         defax.XTick = [1900 1950 2000 2050 2100];
179 end
180 defax.Box = 'off';
181 defax.Color = 'none';
182 %defax.YColor = 'w';
183 defax.TickDir = 'in';
184 defax.TickLength = [.02 .05];
185 %defax.Clipping = 'off';
186
187 if oModePV && ~oModePVL
188     axpos = [ 0.1300 0.1417 0.7750 0.7300 ];
189 elseif oModePV && oModePVL && (oModeOtheraxis > 0)
190     axpos = [ 0.103 0.15 0.85 0.72 ];
191 else
192     axpos = [ 0.103 0.15 0.87 0.72 ];
193 end
194
195 % Load the default axis properties
196 set(gca, defax);
197
198 hxlabel = xlabel('x-axis label^1');
199 hylabel = ylabel('y-axis label^1');
200 %htitle = title('title label^1');
201
202 set(hxlabel, 'FontSize', MyFontSizeLa);
203 set(hylabel, 'FontSize', MyFontSizeLa);
204
205 % We have to delete plots ourselves so we get more control.
206 set(gca, 'NextPlot', 'add');
207
208 % Here we create an inverse lambda axis:
209 hax2 = axes(defax);
210
211 hx2label = xlabel('x2-axis label');
212 set(hx2label, 'FontSize', MyFontSizeLa);
213
214 set(hax2, 'XAxisLocation', 'top', 'YAxisLocation', 'right')
215 set(hax2, 'XTick', [], 'YTickLabel', []);
216
217 switch oModeOtheraxis
218     case 0
219         Ax2TickLabels = [ 5200 5100 5000 4900 4800 ];
220     case 1
221         Ax2TickLabels = [ 5200 5100 5000 4900 4800 ];
222 end
223
224 Ax2TickLPos = 1e7./Ax2TickLabels;
225 set(hax2, 'XTick', Ax2TickLPos);
226 set(hax2, 'XTickLabel', { ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' });
227 Ax2pos = get(hax2, 'Position');
228
229 hax3 = axes(defax);
230 set(hax3, 'XAxisLocation', 'top', 'YAxisLocation', 'right')
231 axis off
232 set(hax3, 'Position', [Ax2pos(1) 0 Ax2pos(3) 1]);
233 Ax2TickLabelsStr = { '5.2' '5.1' '5.0' '4.9' '4.8' };
234
235 hTICK = zeros(5);
236
237 linkaxes([hax hax2 hax3]);
238

```

```

239 % Data should go in main axis!
240 axes(hax);
241
242 %% Generate Segments
243 % This is because the Framerate may not be divisible by
244 % the number of delays per second, so the differences are
245 % different.
246 if (oGenerateModelAvi || oGenerateProdAvi)
247     pav = fix(ppFramerate/ppDelaysPerSec);
248     pam = mod(ppFramerate,ppDelaysPerSec);
249     if (pam == 0)
250         Segments = ones(1,ppDelaysPerSec).*pav;
251     else
252         Segments = ones(1,ppDelaysPerSec).*pav;
253         psgh = fix(ppDelaysPerSec/pam);
254         for i=1:psgh:ppDelaysPerSec
255             if (sum(Segments)==ppFramerate), continue, end
256             Segments(i)=Segments(i) + 1;
257         end
258     end
259 end
260
261 %% Model Movie Generation
262 if (oGenerateModelAvi)
263     % Generate the Video object
264     fn = sprintf(fnoutmodelavi, fvariant, fmodel);
265     vmodel = VideoWriter(fn, videomode);
266     vmodel.FrameRate = ppFramerate;
267
268     if (strcmp(videomode,'MPEG-4'))
269         vmodel.Quality = 100;
270     end
271
272     open(vmodel);
273 end
274
275 if (oGenerateProdAvi)
276     % Generate the Video object
277     fn = sprintf(fnoutprodavi, fvariant, fmodel);
278     vprod = VideoWriter(fn, videomode);
279     vprod.FrameRate = ppFramerate;
280
281     if (strcmp(videomode,'MPEG-4'))
282         vprod.Quality = 100;
283     end
284
285     open(vprod);
286 end
287
288 % Set the labels
289 set(hxlabel, 'string', 'Wavenumber / cm-1');
290 set(hx2label, 'string', 'Wavelength / μm');
291 if oModePV
292     set(hylabel, 'string', '\Delta{}mOD');
293 else
294     set(hylabel, 'string', '\DeltamOD', 'Interpreter', 'tex');
295 end
296
297 % Loop over delays
298 if (oGenerateModelAvi || oGenerateModelEps || oGenerateModelPng)
299     if (oGenerateModelAvi)
300         currsegment = 1;
301     end
302     for d = active_tau
303         try delete(hDATA), end %#ok<TRYNC>
304         try delete(hL01), end %#ok<TRYNC>
305         try delete(hLN), end %#ok<TRYNC>
306         try delete(hL02), end %#ok<TRYNC>
307         try delete(hMOD), end %#ok<TRYNC>
308         try delete(hLABEL), end %#ok<TRYNC>
309         try delete(hTICK), end %#ok<TRYNC>
310
311         % Calculate Single Component Data
312         % We need to duplicate the side points so there are no problems
313         % with fill routine
314         Lo1Data = squeeze(dm_ModelSpace(2,d,:))+squeeze(dm_ModelSpace(3,d,:));
315         Lo1Data = [0; Lo1Data; 0]; %#ok<AGROW>
316
317         LnData = squeeze(dm_ModelSpace(4,d,:))+squeeze(dm_ModelSpace(5,d,:));
318         LnData = [0; LnData; 0]; %#ok<AGROW>
319
320         Lo2Data = squeeze(dm_ModelSpace(6,d,:))+squeeze(dm_ModelSpace(7,d,:));
321         Lo2Data = [0; Lo2Data; 0]; %#ok<AGROW>

```

```

322
323 % Same here with the duplication
324 WNA = squeeze(dm_WavenumberAxis);
325 XData = [WNA(1) WNA WNA(numel(WNA))];
326
327 % Print the Data
328 if (oModeShowComponents)
329     hL01 = fill(XData, Lo1Data, 'b');
330     hLN  = fill(XData, LnData,  'r');
331     hL02 = fill(XData, Lo2Data, 'g');
332 end
333 hDATA = plot(dm_DataWavenumberAxis, dm_Data0D(d,:), 'ko');
334 hMOD  = plot(dm_WavenumberAxis, squeeze(dm_ModelSpace(1,d,:)),'-b');
335
336 % Set Properties
337 if (oModeShowComponents)
338     set(hL01, 'FaceAlpha', .2, 'LineStyle', '-', 'LineWidth', MyLineWidth/2);
339     set(hLN,  'FaceAlpha', .2, 'LineStyle', '-', 'LineWidth', MyLineWidth/2);
340     set(hL02, 'FaceAlpha', .2, 'LineStyle', '-', 'LineWidth', MyLineWidth/2);
341 end
342 set(hMOD, 'LineWidth', MyLineWidth*.75);
343 set(hDATA, 'MarkerFaceColor', [1 1 1], 'MarkerSize', MySymbolSize, 'LineWidth', MyLineWidth/2);
344
345 % Set Limits
346 if (oModeOtheraxis == 0)
347     if oModePV && ~oModePVL
348         xlim([ 1909 2091 ]);
349     else
350         xlim([ 1909.5 2090.5 ]);
351     end
352 elseif (oModeOtheraxis == 1)
353     xlim([ 1900 2100 ]);
354 end
355 ylim([ -2.5 1.25 ]);
356
357 % Show Delay Time
358 timestr = sprintf('%03.1f ps', dm_TimeAxis(d));
359 hLABEL  = text(1950, -2, timestr);
360 set(hLABEL, 'HorizontalAlignment', 'right', 'FontName', MyFont, ...
361     'FontSize', MyFSIZEAx);
362
363 % Show Pump Energy
364 %hPUMP = text(1960, -1.6, ['\nu_{Pump} = ' fvariant]);
365 %set(hPUMP, 'HorizontalAlignment', 'right', 'FontName', MyFont, ...
366 %    'FontSize', MyFSIZEAx);
367
368 set(hax2, 'Position', axpos);
369 set(hax,  'Position', axpos);
370
371 for q=1:5
372     hTICK(q) = text(Ax2TickLPos(q), 1.25, Ax2TickLabelsStr(q));
373     set(hTICK(q), 'HorizontalAlignment', 'center', 'VerticalAlignment', 'bottom', ...
374         'FontName', MyFont, 'FontSize', MyFSIZEAx);
375 end
376
377 %Ax2 Label Fix
378 % x2shift=-40;
379 % xtckpos = get(hax2, 'XTick');
380 % ylimvals = get(hax2, 'YLim');
381 % ht(1) = text(xtckpos(1), ylimvals(1), str2num(xtckpos(1)));
382 % set(ht(1), 'Clipping', 'off');
383 % set(ht(1), 'Units', 'Pixels');
384 % set(ht(1), 'Position', get(t, 'Position')+[0 x2shift 0]);
385 % set(ht(1), 'Units', 'Data');
386
387 if (oGenerateModelPng) || (oGenerateModelEps)
388     fname = sprintf('%s/frame_%04i', framefolder, d);
389     if (oGenerateModelPng)
390         print(fname, '-dpng', '-r600');
391     end
392     if (oGenerateModelEps)
393         print(fname, '-deps', '-r0');
394     end
395 end
396
397 if (oGenerateModelAvi)
398     % Save last frame for transition effects.
399     if exist('framebuffercurr','var') && ppSmoothTransitions
400         framebufferlast = framebuffercurr;
401         taulast = taucurr;
402     end
403
404     % Save Frame Buffer

```

```

405     framebuffercurr = getframe(hfig);
406     taucurr = dm_TimeAxis(d);
407
408     % Store the frame
409     SegL=Segments(currsegment); %Segment Length
410     if (ppSmoothTransitions)
411         if ~exist('framebufferlast','var') % First Delay
412             for i=1:SegL
413                 writeVideo(vmodel, framebuffercurr);
414             end
415         else
416             for i=1:SegL
417                 framebuffermixed = framebuffercurr;
418                 framebuffermixed.cdata = (i/SegL .* framebuffercurr.cdata + (1-i/SegL) .* framebufferlast.cdata);
419                 writeVideo(vmodel, framebuffermixed);
420             end
421         end
422     else
423         for i=1:SegL
424             writeVideo(vmodel, framebuffercurr);
425         end
426     end
427     % Switch to next segment
428     currsegment=1+mod(currsegment,ppDelaysPerSec);
429 end
430 end
431
432 if (oGenerateModelAvi)
433     close(vmodel);
434 end
435 end
436
437 % Loop over delays
438 if (oGenerateProdAvi)
439     if (oGenerateProdAvi)
440         currsegment = 1;
441     end
442     for d = active_tau
443         try delete(hDATA), end %#ok<TRYNC>
444         try delete(hL01), end %#ok<TRYNC>
445         try delete(hLN), end %#ok<TRYNC>
446         try delete(hL02), end %#ok<TRYNC>
447         try delete(hMOD), end %#ok<TRYNC>
448         try delete(hLABEL), end %#ok<TRYNC>
449         try delete(HTICK), end %#ok<TRYNC>
450
451         % Calculate Single Component Data
452         % We need to duplicate the side points so there are no problems
453         % with fill routine
454         Lo1Data = squeeze(dm_ModelSpace(2,d,:))+squeeze(dm_ModelSpace(3,d,:))-dx_ZeroSpcMod';
455         Lo1Data = [0; Lo1Data; 0]; %#ok<AGROW>
456
457         LnData = squeeze(dm_ModelSpace(4,d,:))+squeeze(dm_ModelSpace(5,d,:));
458         LnData = [0; LnData; 0]; %#ok<AGROW>
459
460         Lo2Data = squeeze(dm_ModelSpace(6,d,:))+squeeze(dm_ModelSpace(7,d,:));
461         Lo2Data = [0; Lo2Data; 0]; %#ok<AGROW>
462
463         % Same here with the duplication
464         WNA = squeeze(dm_WavenumberAxis);
465         XData = [WNA(1) WNA WNA(numel(WNA))];
466
467         % Print the Data
468         if (oModeShowComponents)
469             hL01 = fill(XData, Lo1Data, 'b');
470             hLN = fill(XData, LnData, 'r');
471             hL02 = fill(XData, Lo2Data, 'g');
472         end
473         hDATA = plot(dx_WavenumberAxis, dx_ODprod(d,:), 'ko');
474         hMOD = plot(dm_WavenumberAxis, squeeze(dm_ModelSpace(1,d,:))-dx_ZeroSpcMod', '-b');
475
476         % Set Properties
477         if (oModeShowComponents)
478             set(hL01, 'FaceAlpha', .2, 'LineStyle', '-', 'LineWidth', MyLineWidth/2);
479             set(hLN, 'FaceAlpha', .2, 'LineStyle', '-', 'LineWidth', MyLineWidth/2);
480             set(hL02, 'FaceAlpha', .2, 'LineStyle', '-', 'LineWidth', MyLineWidth/2);
481         end
482         set(hMOD, 'LineWidth', MyLineWidth*.75);
483         set(hDATA, 'MarkerFaceColor', [1 1 1], 'MarkerSize', MySymbolSize, 'LineWidth', MyLineWidth/2);
484
485         % Set Limits
486         if (oModeOtheraxis == 0)
487             if oModePV && ~oModePVL

```

```

488     xlim([ 1909 2091 ]);
489     else
490         xlim([ 1909.5 2090.5 ]);
491     end
492 elseif (oModeOtheraxis == 1)
493     xlim([ 1900 2100 ]);
494 end
495 ylim([ -.25 2.5 ]);
496 set(hax, 'YTick', [0 1 2]);
497
498 % Show Delay Time
499 timestr = sprintf('%03.1f ps', dx_TimeAxis(d));
500 hLABEL = text(1950, 2.0, timestr);
501 set(hLABEL, 'HorizontalAlignment', 'right', 'FontName', MyFont, ...
502     'FontSize', MyFSizeAx);
503
504 % Show Pump Energy
505 %hPUMP = text(1960, -1.6, ['\nu_{Pump} = ' fvariant]);
506 %set(hPUMP, 'HorizontalAlignment', 'right', 'FontName', MyFont, ...
507 %    'FontSize', MyFSizeAx);
508
509 set(hax2, 'Position', axpos);
510 set(hax, 'Position', axpos);
511
512 for q=1:5
513     hTICK(q) = text(Ax2TickLPos(q), 2.5, Ax2TickLabelsStr{q});
514     set(hTICK(q), 'HorizontalAlignment', 'center', 'VerticalAlignment', 'bottom', ...
515         'FontName', MyFont, 'FontSize', MyFSizeAx);
516 end
517
518 if (oGenerateProdAvi)
519     % Save last frame for transition effects.
520     if exist('framebuffercurr','var') && ppSmoothTransitions
521         framebufferlast = framebuffercurr;
522         taulast = taucurr;
523     end
524
525     % Save Frame Buffer
526     framebuffercurr = getframe(hfig);
527     taucurr = dx_TimeAxis(d);
528
529     % Store the frame
530     SegL=Segments(currsegment); %Segment Length
531     if (ppSmoothTransitions)
532         if ~exist('framebufferlast','var') % First Delay
533             for i=1:SegL
534                 writeVideo(vprod, framebuffercurr);
535             end
536         else
537             for i=1:SegL
538                 framebuffermixed = framebuffercurr;
539                 framebuffermixed.cdata = (i/SegL .* framebuffercurr.cdata + (1-i/SegL) .* framebufferlast.cdata);
540                 writeVideo(vprod, framebuffermixed);
541             end
542         end
543     else
544         for i=1:SegL
545             writeVideo(vprod, framebuffercurr);
546         end
547     end
548     % Switch to next segment
549     currsegment=1+mod(currsegment,ppDelaysPerSec);
550 end
551 end
552
553 if (oGenerateModelAvi)
554     close(vprod);
555 end
556 end

```

## A.2 Ergebnisprotokolldateien der globalen Anpassung

Die Anpassung der Parameter der logarithmischen Normalverteilung geschieht durch simple exponentielle Funktionen. Für die Maximumsposition wird hierfür an die Gleichung

$$\tilde{\nu}_0^i(\tau) = \tilde{\nu}_0^i(\infty) - X^i \cdot e^{-k_{\text{VER}} \tau} \quad (\text{A.1})$$

angepasst. Der in Gleichung 4.20 verwendete Parameter  $\tilde{\nu}_0^i(0)$  für die Position des jeweiligen Maximums zur Verzögerungszeit  $\tau = 0$  ergibt sich daraus als

$$\tilde{\nu}_0^i(0) = \tilde{\nu}_0^i(\infty) - X^i \quad (\text{A.2})$$

Die Maximumspositionen zu großen Zeiten  $\tilde{\nu}_0^i(\infty)$  können direkt im Spektrum abgelesen werden, da sich diese ab 20 ps kaum noch verändert (vergleiche Abbildung 3.3 auf Seite 33). Die so ermittelten Werte betragen  $\tilde{\nu}_0^{(\text{LN1})}(\infty) = 2040.70 \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu}_0^{(\text{LN2})}(\infty) = 1970.45 \text{ cm}^{-1}$ .

Die Halbwertsbreite der Verteilung  $\Delta^i(\tau)$  wird an die biexponentielle Funktion

$$\Delta^i(\tau) = \Delta^i(\infty) + Y^i \cdot e^{-k_{\text{heiss}} \tau} + Z^i \cdot e^{-k_{\text{kalt}} \tau} \quad (\text{A.3})$$

angepasst. Für eine Darstellung im Sinne von Gleichung 4.21 können die Parameter gemäß

$$\Delta^i(0) = \Delta^i(\infty) + Y^i + Z^i \quad (\text{A.4})$$

$$f^i = \left(1 + \frac{Z^i}{Y^i}\right)^{-1} \quad (\text{A.5})$$

umgewandelt werden. In diesem Fall muss neben den Parametern  $Y^i$  und  $Z^i$  auch die Breite  $\Delta^i(\infty)$  variiert werden, da auf Grund der für große Zeiten verschwindenden Amplitude  $A_A(\tau \rightarrow \infty) = 0$  die Signale so klein werden, dass ein zuverlässiges Ablesen dieses Wertes nicht möglich ist. Aus transienten Spektren um 100 ps können jedoch Startwerte für diesen Parameter abgeleitet werden, die relativ genau sind.

## A.2.1 Protokolldateien des Modells mit 5 Zeitkonstanten

Im Folgenden sind die Protokolle gezeigt, welche die globalen Anpassungsroutinen während ihrer Laufzeit erstellen, falls PShowFitAmps auf 1 gesetzt ist.

### Anpassung für 266 nm, Modell mit 5 Zeitkonstanten

```

1 >> AA_GlobalFit_266nm_magic
2 Reading UV-MIR data from ... ..\1 - Rohdaten\UVMIR @ 266nm\20150710-Fecbd-0.597mM-500um-Flow_1.dat
3 Reading FTIR data from ... ..\1 - Rohdaten\FTIR\Fecbd-MessreiheJuli-Feinmessung-2-Fecbd-0.6mM-500um.CSV
4 ... ..\1 - Rohdaten\FTIR\Fecbd-MessreiheJuli-Feinmessung-2-MeCN.CSV
5
6
7 Iteration  Func-count  f(x)          Norm of      First-order
8           0           15      23.7614      step         optimality  CG-iterations
9           1           30      8.25387      2.46695      4.07         0
10          2           45      6.8323      2.12009      1.33         0
11          3           60      6.62392      0.972117     2.42         0
12          4           75      6.60449      0.556393     1.06         0
13          5           90      6.60352      0.0794525    0.0402       0
14          6          105      6.6035      0.0173068    0.00776      0
15          7          120      6.6035      0.00380932   0.00169      0
16          8          135      6.6035      0.000862732  0.000393     0
17          9          150      6.6035      0.000200926  8.75e-05     0
18
19 Local minimum possible.
20
21 lsqcurvefit stopped because the final change in the sum of squares relative to
22 its initial value is less than the selected value of the function tolerance.
23
24 <stopping criteria details>
25
26 Saving fit results ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_266nm_ModelParallel_Fitergebnisse.mat
27 Saving corrected OD data ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_266nm_ModelParallel_verarbeitetes D0D.csv
28 Saving parameter space ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_266nm_ModelParallel_Parameter.mat
29 Saving parameter data ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_266nm_ModelParallel_Parameter.csv
30 Saving model space ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_266nm_ModelParallel_Modelldaten.mat
31 Saving model data for FullModel ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_266nm_ModelParallel_Modell_FullModel.csv
32 Saving model data for Lorentz11 ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_266nm_ModelParallel_Modell_Lorentz11.csv
33 Saving model data for Lorentz12 ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_266nm_ModelParallel_Modell_Lorentz12.csv
34 Saving model data for LogNormal1 ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_266nm_ModelParallel_Modell_LogNormal1.csv
35 Saving model data for LogNormal2 ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_266nm_ModelParallel_Modell_LogNormal2.csv
36 Saving model data for Lorentz21 ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_266nm_ModelParallel_Modell_Lorentz21.csv
37 Saving model data for Lorentz22 ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_266nm_ModelParallel_Modell_Lorentz22.csv
38 Saving transient data space ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_266nm_ModelParallel_Transienten.mat
39 Saving transient fit data ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_266nm_ModelParallel_TransientenFits.csv
40 Saving transient OD data ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_266nm_ModelParallel_Transienten.csv
41 Saving product spectra space ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_266nm_ModelParallel_Produktspektren.mat
42 Saving product spectra csv data ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_266nm_ModelParallel_Produktspektren.csv
43
44 Total chi squared ... 6.6035
45
46 Final fit parameters ...
47 9.55182989
48 15.72423281
49 48.44977883
50 78.62123265
51 22.44130241
52 13.07837781
53 -14.65825490
54 -9.92242828
55 11.67875203
56 22.25176709
57 15.70662251
58 16.11958494
59 6.82922496
60 17.92729691
61
62 *** FIT RESULTS WITH 'ModelParallel' ***
63 Fixed parameters: Lorentz 11 Position 2057.72cm**-1
64 Lorentz 11 FWHM 11.60cm**-1
65 Lorentz 12 Position 1990.21cm**-1
66 Lorentz 12 FWHM 24.45cm**-1
67 LogNormal 1 Skew 1.55
68 LogNormal 2 Skew 2.02
69 Lorentz 21 Position 2004.72cm**-1
70 Lorentz 21 FWHM 16.50cm**-1
71 Lorentz 22 Position 1935.99cm**-1
72 Lorentz 22 FWHM 14.05cm**-1
73
74 Primary Quantum Yield ... 22.44 % (Ratio S / P = 0.289)

```

```

75 Time constant tau_12 (VER)      ... 9.552ps
76 Time constant tau_13 (hot->P) ... 15.724ps
77 Time constant tau_14 (hot->S) ... 48.450ps
78 -----
79 Time constant tau_fast        ... 5.293ps
80
81 Time constant tau_23 (cold->P) ... 78.621ps
82 Time constant tau_24 (cold->S) ... 299.677ps
83 -----
84 Time constant tau_slow        ... 62.281ps
85
86 Delta epsilon for Lorentz1 (P) ... 46.789
87 Delta epsilon for LogNormal (X) ... 13.078
88 Delta epsilon for Lorentz2 (S) ... 33.421
89
90 Parameter Functions:
91 > LORENTZ1 (GROUND STATE) DIFFERENTIAL CONCENTRATION:
92 dc_Lo1(t) = ( -0.224) + ( -0.296) * exp(-t / ( 5.293) ps)
93             + ( -0.480) * exp(-t / ( 62.281) ps)
94
95 > LOG NORMAL (HOT INTERMEDIATE) DIFFERENTIAL CONCENTRATION:
96 dc_LN(t) = ( +0.000) + ( +0.394) * exp(-t / ( 5.293) ps)
97             + ( +0.606) * exp(-t / ( 62.281) ps)
98
99 > LORENTZ2 (PRODUCT) DIFFERENTIAL CONCENTRATION:
100 dc_Lo2(t) = ( +0.224) + ( -0.099) * exp(-t / ( 5.293) ps)
101             + ( -0.126) * exp(-t / ( 62.281) ps)
102
103 > LOG NORMAL 1 CENTER WAVENUMBER:
104 n0_LN1(t) = (+2040.700) + ( -14.658) * exp(-t / ( 9.552) ps)
105
106 > LOG NORMAL 1 FWHM:
107 dn_LN1(t) = ( +6.829) + ( +11.679) * exp(-t / ( 5.293) ps)
108             + ( +22.252) * exp(-t / ( 62.281) ps)
109
110 > LOG NORMAL 1 CENTER WAVENUMBER:
111 n0_LN2(t) = (+1970.450) + ( -9.922) * exp(-t / ( 9.552) ps)
112
113 > LOG NORMAL 2 FWHM:
114 dn_LN2(t) = ( +17.927) + ( +15.707) * exp(-t / ( 5.293) ps)
115             + ( +16.120) * exp(-t / ( 62.281) ps)

```

## Anpassung für 355 nm, Modell mit 5 Zeitkonstanten

```

1 >> AA_GlobalFit_355nm_magic
2 Reading UV-MIR data from ... ..\1 - Rohdaten\UVMIR @ 355nm\20150709-Fecbd-0.600mM-500um-Flow_1.dat
3 Reading FTIR data from ... ..\1 - Rohdaten\FTIR\Fecbd-MessreiheJuli-Feinmessung-2-Fecbd-0.6mM-500um.CSV
4 ... ..\1 - Rohdaten\FTIR\Fecbd-MessreiheJuli-Feinmessung-2-MeCN.CSV
5
6
7 Iteration  Func-count  f(x)          Norm of      First-order
8           0           15      20.3227      step         optimality  CG-iterations
9           1           30      7.92849     1.12778      34.7         0
10          2           45      7.1463     3.35866      1.55         0
11          3           60      7.02956     0.834259     2.69         0
12          4           75      6.96778     1.12681      6.8          0
13          5           90      6.94687     0.595403     2.22         0
14          6          105      6.94449     0.237554     0.136        0
15          7          120      6.94443     0.0470459    0.00906      0
16          8          135      6.94442     0.00612567   0.00102      0
17          9          150      6.94442     0.00172631   0.000185     0
18         10          165      6.94442     0.000333024  2.7e-05      0
19
20 Local minimum possible.
21
22 lsqcurvefit stopped because the final change in the sum of squares relative to
23 its initial value is less than the selected value of the function tolerance.
24
25 <stopping criteria details>
26
27 Saving fit results      ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_355nm_ModelParallel_Fitergebnisse.mat
28 Saving corrected OD data ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_355nm_ModelParallel_verarbeitetes_D0D.csv
29 Saving parameter space ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_355nm_ModelParallel_Parameter.mat
30 Saving parameter data   ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_355nm_ModelParallel_Parameter.csv
31 Saving model space      ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_355nm_ModelParallel_Modelldaten.mat
32 Saving model data for FullModel ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_355nm_ModelParallel_Modell_FullModel.csv
33 Saving model data for Lorentz11 ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_355nm_ModelParallel_Modell_Lorentz11.csv
34 Saving model data for Lorentz12 ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_355nm_ModelParallel_Modell_Lorentz12.csv
35 Saving model data for LogNormal1 ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_355nm_ModelParallel_Modell_LogNormal1.csv
36 Saving model data for LogNormal2 ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_355nm_ModelParallel_Modell_LogNormal2.csv
37 Saving model data for Lorentz21 ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_355nm_ModelParallel_Modell_Lorentz21.csv
38 Saving model data for Lorentz22 ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_355nm_ModelParallel_Modell_Lorentz22.csv

```

```

39 Saving transient data space      ... ../globale Fitdaten/GlobalFit_355nm_ModelParallel_Transienten.mat
40 Saving transient fit data       ... ../globale Fitdaten/GlobalFit_355nm_ModelParallel_TransientenFits.csv
41 Saving transient OD data        ... ../globale Fitdaten/GlobalFit_355nm_ModelParallel_Transienten.csv
42 Saving product spectra space    ... ../globale Fitdaten/GlobalFit_355nm_ModelParallel_Produktspektren.mat
43 Saving product spectra csv data ... ../globale Fitdaten/GlobalFit_355nm_ModelParallel_Produktspektren.csv
44
45 Total chi squared               ...      6.9444
46
47 Final fit parameters           ...      7.67815943
48                               ...      16.11527870
49                               ...      138.49671518
50                               ...      84.81103508
51                               ...      7.94318502
52                               ...      12.97668116
53                               ...     -10.76558059
54                               ...     -6.43957060
55                               ...      12.09817761
56                               ...      12.80281903
57                               ...      10.47391708
58                               ...      8.43338498
59                               ...      8.59561818
60                               ...     23.14678024
61
62 *** FIT RESULTS WITH 'ModelParallel' ***
63 Fixed parameters: Lorentz 11 Position 2057.72cm**-1
64                   Lorentz 11 FWHM    11.60cm**-1
65                   Lorentz 12 Position 1990.21cm**-1
66                   Lorentz 12 FWHM    24.45cm**-1
67                   LogNormal 1 Skew   1.55
68                   LogNormal 2 Skew   2.02
69                   Lorentz 21 Position 2004.72cm**-1
70                   Lorentz 21 FWHM    16.50cm**-1
71                   Lorentz 22 Position 1935.99cm**-1
72                   Lorentz 22 FWHM    14.05cm**-1
73
74 Primary Quantum Yield          ...      7.94 % (Ratio S / P = 0.086)
75
76 Time constant tau_12 (VER)      ...      7.678ps
77 Time constant tau_13 (hot->P)   ...     16.115ps
78 Time constant tau_14 (hot->S)   ...     138.497ps
79 -----
80 Time constant tau_fast          ...      5.012ps
81
82 Time constant tau_23 (cold->P)  ...     84.811ps
83 Time constant tau_24 (cold->S)  ...    1195.516ps
84 -----
85 Time constant tau_slow         ...     79.193ps
86
87 Delta epsilon for Lorentz1 (P)  ...     37.768
88 Delta epsilon for LogNormal (X) ...     12.977
89 Delta epsilon for Lorentz2 (S)  ...     29.585
90
91 Parameter Functions:
92 > LORENTZ1 (GROUND STATE) DIFFERENTIAL CONCENTRATION:
93   dc_Lo1(t) = ( -0.079) + ( -0.270) * exp(-t / ( 5.012) ps)
94              + ( -0.651) * exp(-t / ( 79.193) ps)
95
96 > LOG NORMAL (HOT INTERMEDIATE) DIFFERENTIAL CONCENTRATION:
97   dc_LN(t) = ( +0.000) + ( +0.303) * exp(-t / ( 5.012) ps)
98              + ( +0.697) * exp(-t / ( 79.193) ps)
99
100 > LORENTZ2 (PRODUCT) DIFFERENTIAL CONCENTRATION:
101   dc_Lo2(t) = ( +0.079) + ( -0.033) * exp(-t / ( 5.012) ps)
102              + ( -0.046) * exp(-t / ( 79.193) ps)
103
104 > LOG NORMAL 1 CENTER WAVENUMBER:
105   n0_LN1(t) = (+2040.700) + ( -10.766) * exp(-t / ( 7.678) ps)
106
107 > LOG NORMAL 1 FWHM:
108   dn_LN1(t) = ( +8.596) + ( +12.098) * exp(-t / ( 5.012) ps)
109              + ( +12.803) * exp(-t / ( 79.193) ps)
110
111 > LOG NORMAL 1 CENTER WAVENUMBER:
112   n0_LN2(t) = (+1970.450) + ( -6.440) * exp(-t / ( 7.678) ps)
113
114 > LOG NORMAL 2 FWHM:
115   dn_LN2(t) = ( +23.147) + ( +10.474) * exp(-t / ( 5.012) ps)
116              + ( +8.433) * exp(-t / ( 79.193) ps)

```

## A.2.2 Protokolldateien des Modells mit 4 Zeitkonstanten

## Anpassung für 266 nm, Modell mit 4 Zeitkonstanten

```

1 >> AA_GlobalFit_266nm_magic
2 Reading UV-MIR data from ... ..\1 - Rohdaten\UVMIR @ 266nm\20150710-Fecbd-0.597mM-500um-Flow_1.dat
3 Reading FTIR data from ... ..\1 - Rohdaten\FTIR\Fecbd-MessreiheJuli-Feinmessung-2-Fecbd-0.6mM-500um.CSV
4 ... ..\1 - Rohdaten\FTIR\Fecbd-MessreiheJuli-Feinmessung-2-MeCN.CSV
5
6
7 Iteration  Func-count  f(x)          Norm of      First-order
8           0          14          15.2215       step         optimality  CG-iterations
9           1          28          10.7559       2.5829       6.31        0
10          2          42          10.5114       1.12276     6.5         0
11          3          56          10.4503       0.443614    0.371       0
12          4          70          10.4453       0.219208    0.0987      0
13          5          84          10.4449       0.0457338   0.0322      0
14          6          98          10.4448       0.0158235   0.0115      0
15          7          112         10.4448       0.00534218  0.00375    0
16          8          126         10.4448       0.00175     0.00123    0
17          9          140         10.4448       0.000584275 0.000452   0
18         10          154         10.4448       0.000207613 0.00011    0
19
20 Local minimum possible.
21
22 lsqcurvefit stopped because the final change in the sum of squares relative to
23 its initial value is less than the selected value of the function tolerance.
24
25 <stopping criteria details>
26
27 Saving fit results ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_266nm_ModelHotOnly_Fitergebnisse.mat
28 Saving corrected OD data ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_266nm_ModelHotOnly_verarbeitetes DOD.csv
29 Saving parameter space ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_266nm_ModelHotOnly_Parameter.mat
30 Saving parameter data ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_266nm_ModelHotOnly_Parameter.csv
31 Saving model space ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_266nm_ModelHotOnly_Modelldaten.mat
32 Saving model data for FullModel ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_266nm_ModelHotOnly_Modell_FullModel.csv
33 Saving model data for Lorentz11 ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_266nm_ModelHotOnly_Modell_Lorentz11.csv
34 Saving model data for Lorentz12 ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_266nm_ModelHotOnly_Modell_Lorentz12.csv
35 Saving model data for LogNormal1 ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_266nm_ModelHotOnly_Modell_LogNormal1.csv
36 Saving model data for LogNormal2 ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_266nm_ModelHotOnly_Modell_LogNormal2.csv
37 Saving model data for Lorentz21 ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_266nm_ModelHotOnly_Modell_Lorentz21.csv
38 Saving model data for Lorentz22 ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_266nm_ModelHotOnly_Modell_Lorentz22.csv
39 Saving transient data space ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_266nm_ModelHotOnly_Transienten.mat
40 Saving transient fit data ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_266nm_ModelHotOnly_TransientenFits.csv
41 Saving transient OD data ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_266nm_ModelHotOnly_Transienten.csv
42 Saving product spectra space ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_266nm_ModelHotOnly_Produktspektren.mat
43 Saving product spectra csv data ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_266nm_ModelHotOnly_Produktspektren.csv
44
45 Total chi squared ... 10.4448
46
47 Final fit parameters ... 12.51843143
48 19.37537699
49 63.54560107
50 23.27119991
51 12.91546798
52 -11.73052853
53 -7.41160443
54 13.61538774
55 19.53753463
56 19.39987611
57 13.36121983
58 6.04777196
59 15.66458708
60
61 *** FIT RESULTS WITH 'ModelHotOnly' ***
62 Fixed parameters: Lorentz 11 Position 2057.72cm**-1
63 Lorentz 11 FWHM 11.60cm**-1
64 Lorentz 12 Position 1990.21cm**-1
65 Lorentz 12 FWHM 24.45cm**-1
66 LogNormal 1 Skew 1.55
67 LogNormal 2 Skew 2.02
68 Lorentz 21 Position 2004.72cm**-1
69 Lorentz 21 FWHM 16.50cm**-1
70 Lorentz 22 Position 1935.99cm**-1
71 Lorentz 22 FWHM 14.05cm**-1
72
73 Primary Quantum Yield ... 23.27 % (Ratio S / P = 0.303)
74
75 Time constant tau_12 (VER) ... 12.518ps
76 Time constant tau_13 (hot->P) ... 19.375ps
77 Time constant tau_14 (hot->S) ... 25.075ps
78 -----

```

```

79 Time constant tau_fast      ...    5.835ps
80
81 Time constant tau_23 (cold->P) ... 63.546ps
82 Time constant tau_24 (cold->S) ... infinity
83 -----
84 Time constant tau_slow     ...    63.546ps
85
86 Delta epsilon for Lorentz1 (P) ... 45.120
87 Delta epsilon for LogNormal (X) ... 12.915
88 Delta epsilon for Lorentz2 (S) ... 32.229
89
90 Parameter Functions:
91 > LORENTZ1 (GROUND STATE) DIFFERENTIAL CONCENTRATION:
92 dc_Lo1(t) = ( -0.233) + ( -0.254) * exp(-t / ( 5.835) ps)
93             + ( -0.513) * exp(-t / ( 63.546) ps)
94
95 > LOG NORMAL (HOT INTERMEDIATE) DIFFERENTIAL CONCENTRATION:
96 dc_LN(t) = ( +0.000) + ( +0.487) * exp(-t / ( 5.835) ps)
97             + ( +0.513) * exp(-t / ( 63.546) ps)
98
99 > LORENTZ2 (PRODUCT) DIFFERENTIAL CONCENTRATION:
100 dc_Lo2(t) = ( +0.233) + ( -0.233) * exp(-t / ( 5.835) ps)
101             + ( -0.000) * exp(-t / ( 63.546) ps)
102
103 > LOG NORMAL 1 CENTER WAVENUMBER:
104 n0_LN1(t) = (+2040.700) + ( -11.731) * exp(-t / ( 12.518) ps)
105
106 > LOG NORMAL 1 FWHM:
107 dn_LN1(t) = ( +6.048) + ( +13.615) * exp(-t / ( 5.835) ps)
108             + ( +19.538) * exp(-t / ( 63.546) ps)
109
110 > LOG NORMAL 1 CENTER WAVENUMBER:
111 n0_LN2(t) = (+1970.450) + ( -7.412) * exp(-t / ( 12.518) ps)
112
113 > LOG NORMAL 2 FWHM:
114 dn_LN2(t) = ( +15.665) + ( +19.400) * exp(-t / ( 5.835) ps)
115             + ( +13.361) * exp(-t / ( 63.546) ps)

```

### Anpassung für 355 nm, Modell mit 4 Zeitkonstanten

```

1 >> AA_GlobalFit_355nm_magic
2 Reading UV-MIR data from ... \..\..1 - Rohdaten\UVMIR @ 355nm\20150709-Fecbd-0.600mM-500um-Flow_1.dat
3 Reading FTIR data from ... \..\..1 - Rohdaten\FTIR\Fecbd-MessreiheJuli-Feinmessung-2-Fecbd-0.6mM-500um.CSV
4 ... \..\..1 - Rohdaten\FTIR\Fecbd-MessreiheJuli-Feinmessung-2-MeCN.CSV
5
6
7 Iteration  Func-count  f(x)          Norm of      First-order
8           0           14      22.6489      step         optimality   CG-iterations
9           1           28      8.47776      1.14112      40.9         0
10          2           42      7.67043      0.714206     1.72         0
11          3           56      7.54823      0.350498     2.61         0
12          4           70      7.47974      0.648501     8.01         0
13          5           84      7.45392      0.335183     3            0
14          6           98      7.45041      0.115283     0.192        0
15          7          112      7.4503      0.0247795    0.0111       0
16          8          126      7.4503      0.00276831   0.00157      0
17          9          140      7.4503      0.00120574   0.000354     0
18         10          154      7.4503      0.000188996 0.000103     0
19
20 Local minimum possible.
21
22 lsqcurvefit stopped because the final change in the sum of squares relative to
23 its initial value is less than the selected value of the function tolerance.
24
25 <stopping criteria details>
26
27 Saving fit results ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_355nm_ModelHotOnly_Fitergebnisse.mat
28 Saving corrected OD data ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_355nm_ModelHotOnly_verarbeitetes DOD.csv
29 Saving parameter space ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_355nm_ModelHotOnly_Parameter.mat
30 Saving parameter data ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_355nm_ModelHotOnly_Parameter.csv
31 Saving model space ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_355nm_ModelHotOnly_Modelldaten.mat
32 Saving model data for FullModel ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_355nm_ModelHotOnly_Modell_FullModel.csv
33 Saving model data for Lorentz11 ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_355nm_ModelHotOnly_Modell_Lorentz11.csv
34 Saving model data for Lorentz12 ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_355nm_ModelHotOnly_Modell_Lorentz12.csv
35 Saving model data for LogNormal1 ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_355nm_ModelHotOnly_Modell_LogNormal1.csv
36 Saving model data for LogNormal2 ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_355nm_ModelHotOnly_Modell_LogNormal2.csv
37 Saving model data for Lorentz21 ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_355nm_ModelHotOnly_Modell_Lorentz21.csv
38 Saving model data for Lorentz22 ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_355nm_ModelHotOnly_Modell_Lorentz22.csv
39 Saving transient data space ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_355nm_ModelHotOnly_Transienten.mat
40 Saving transient fit data ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_355nm_ModelHotOnly_TransientenFits.csv
41 Saving transient OD data ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_355nm_ModelHotOnly_Transienten.csv
42 Saving product spectra space ... ..\globale Fitdaten\GlobalFit_355nm_ModelHotOnly_Produktspektren.mat

```

```

43 Saving product spectra csv data ... ../globale Fitdaten/GlobalFit_355nm_ModelHotOnly_Produktspektren.csv
44
45 Total chi squared ... 7.4503
46
47 Final fit parameters ...
48     7.72093849
49     16.22834610
50     79.20147799
51     7.97275837
52     13.12964554
53     -10.40249918
54     -6.00152118
55     12.66794415
56     12.43066873
57     12.04174827
58     8.13635068
59     8.33584365
60     22.17227494
61
62 *** FIT RESULTS WITH 'ModelHotOnly' ***
63 Fixed parameters: Lorentz 11 Position 2057.72cm**-1
64     Lorentz 11 FWHM 11.60cm**-1
65     Lorentz 12 Position 1990.21cm**-1
66     Lorentz 12 FWHM 24.45cm**-1
67     LogNormal 1 Skew 1.55
68     LogNormal 2 Skew 2.02
69     Lorentz 21 Position 2004.72cm**-1
70     Lorentz 21 FWHM 16.50cm**-1
71     Lorentz 22 Position 1935.99cm**-1
72     Lorentz 22 FWHM 14.05cm**-1
73
74 Primary Quantum Yield ... 7.97 % (Ratio S / P = 0.087)
75
76 Time constant tau_12 (VER) ... 7.721ps
77 Time constant tau_13 (hot->P) ... 16.228ps
78 Time constant tau_14 (hot->S) ... 60.389ps
79 -----
80 Time constant tau_fast ... 4.815ps
81
82 Time constant tau_23 (cold->P) ... 79.201ps
83 Time constant tau_24 (cold->S) ... infinity
84 -----
85 Time constant tau_slow ... 79.201ps
86
87 Delta epsilon for Lorentz1 (P) ... 37.628
88 Delta epsilon for LogNormal (X) ... 13.130
89 Delta epsilon for Lorentz2 (S) ... 29.475
90
91 Parameter Functions:
92 > LORENTZ1 (GROUND STATE) DIFFERENTIAL CONCENTRATION:
93     dc_Lo1(t) = ( -0.080) + ( -0.256) * exp(-t / ( 4.815) ps)
94     + ( -0.664) * exp(-t / ( 79.201) ps)
95
96 > LOG NORMAL (HOT INTERMEDIATE) DIFFERENTIAL CONCENTRATION:
97     dc_LN(t) = ( +0.000) + ( +0.336) * exp(-t / ( 4.815) ps)
98     + ( +0.664) * exp(-t / ( 79.201) ps)
99
100 > LORENTZ2 (PRODUCT) DIFFERENTIAL CONCENTRATION:
101     dc_Lo2(t) = ( +0.080) + ( -0.080) * exp(-t / ( 4.815) ps)
102     + ( -0.000) * exp(-t / ( 79.201) ps)
103
104 > LOG NORMAL 1 CENTER WAVENUMBER:
105     n0_LN1(t) = (+2040.700) + ( -10.402) * exp(-t / ( 7.721) ps)
106
107 > LOG NORMAL 1 FWHM:
108     dn_LN1(t) = ( +8.336) + ( +12.668) * exp(-t / ( 4.815) ps)
109     + ( +12.431) * exp(-t / ( 79.201) ps)
110
111 > LOG NORMAL 1 CENTER WAVENUMBER:
112     n0_LN2(t) = (+1970.450) + ( -6.002) * exp(-t / ( 7.721) ps)
113
114 > LOG NORMAL 2 FWHM:
115     dn_LN2(t) = ( +22.172) + ( +12.042) * exp(-t / ( 4.815) ps)
116     + ( +8.136) * exp(-t / ( 79.201) ps)

```

## A.3 Integration der Ratengleichungen des kinetischen Modells

Im Folgenden soll gezeigt werden, wie das im Folgenden wiederholte Differentialgleichungssystem 4.13 analytisch gelöst werden kann, um zu integrierten Ausdrücken für die zeitabhängigen Konzentrationen (Gleichung 4.15 auf Seite 49) zu gelangen.

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\mathbf{A}^h]}{dt} &= -k_{\text{VER}} [\mathbf{A}^h] - k_{\text{P}}^h [\mathbf{A}^h] - k_{\text{S}}^h [\mathbf{A}^h] \\
 \frac{d[\mathbf{A}^k]}{dt} &= +k_{\text{VER}} [\mathbf{A}^h] - k_{\text{P}}^k [\mathbf{A}^k] - k_{\text{S}}^k [\mathbf{A}^k] \\
 \frac{d[\mathbf{P}]}{dt} &= +k_{\text{P}}^h [\mathbf{A}^h] + k_{\text{P}}^k [\mathbf{A}^k] \\
 \frac{d[\mathbf{S}]}{dt} &= +k_{\text{S}}^h [\mathbf{A}^h] + k_{\text{S}}^k [\mathbf{A}^k]
 \end{aligned}
 \tag{\(\hookrightarrow 4.13\)}$$

Dies stellt ein homogenes lineares Differentialgleichungssystem erster Ordnung dar, und kann daher analytisch gelöst werden. Am elegantesten ist dies möglich, indem das unübersichtliche Gleichungssystem zunächst in eine Matrix-Schreibweise überführt wird, mit dem Konzentrationsvektor  $C_i = [\mathbf{X}_i]$  und der Koeffizientenmatrix  $\mathcal{K}$ .

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} [\mathbf{A}^h] \\ [\mathbf{A}^k] \\ [\mathbf{P}] \\ [\mathbf{S}] \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} -(k_{\text{VER}} + k_{\text{P}}^h + k_{\text{S}}^h) & 0 & 0 & 0 \\ k_{\text{VER}} & -(k_{\text{P}}^k + k_{\text{S}}^k) & 0 & 0 \\ k_{\text{P}}^h & k_{\text{P}}^k & 0 & 0 \\ k_{\text{S}}^h & k_{\text{S}}^k & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} [\mathbf{A}^h] \\ [\mathbf{A}^k] \\ [\mathbf{P}] \\ [\mathbf{S}] \end{pmatrix} \\
 \text{kurz: } \frac{d}{dt} \mathbf{C} &= \mathcal{K} \cdot \mathbf{C}
 \end{aligned}
 \tag{A.6}$$

Mit dem Ansatz  $g_i = e^{\lambda t}$  für die Elemente von  $C$  wird daraus

$$\mathcal{K} \cdot \mathbf{C} = \frac{d}{dt} \mathbf{C} = \lambda \cdot \mathbf{C}
 \tag{A.7}$$

Dies ist ein Eigenwertproblem, das heißt es müssen die Eigenvektoren der Koeffizientenmatrix  $\mathcal{K}$  gefunden werden [62]. Diese wird hierfür entsprechend der Vorschrift  $\mathcal{K} = \mathcal{S} \cdot \mathcal{D} \cdot \mathcal{S}^{-1}$  diagonalisiert.  $\mathcal{D}$  ist die Eigenwert-Diagonalmatrix (Jordan'sche Normalform),  $\mathcal{S}$  ist die Basismatrix der Eigenvektoren zu  $\mathcal{D}$ , und  $\mathcal{S}^{-1}$  ist ihre Inverse. Die Diagonalisierung wurde am Computer durchgeführt mittels Mathcad 15 [90c], und die Matrizen besitzen die folgende Form, wobei wie in

Kapitel 4.3 die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{heiss}} = k_{\text{VER}} + k_{\text{P}}^{\text{h}} + k_{\text{S}}^{\text{h}}$  und  $k_{\text{kalt}} = k_{\text{P}}^{\text{k}} + k_{\text{S}}^{\text{k}}$  verwendet wurden.

$$\mathcal{D} = \begin{pmatrix} -(k_{\text{VER}} + k_{\text{P}}^{\text{h}} + k_{\text{S}}^{\text{h}}) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -(k_{\text{P}}^{\text{k}} + k_{\text{S}}^{\text{k}}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.8})$$

$$\mathcal{D} = \begin{pmatrix} -k_{\text{heiss}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -k_{\text{kalt}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{Kurzform})$$

$$\mathcal{S} = \begin{pmatrix} \frac{k_{\text{heiss}}(k_{\text{heiss}} - k_{\text{kalt}})}{k_{\text{S}}^{\text{h}}(k_{\text{heiss}} - k_{\text{kalt}}) - k_{\text{VER}} k_{\text{S}}^{\text{k}}} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{k_{\text{VER}} k_{\text{heiss}}}{k_{\text{S}}^{\text{h}}(k_{\text{heiss}} - k_{\text{kalt}}) - k_{\text{VER}} k_{\text{S}}^{\text{k}}} & -\left(\frac{k_{\text{P}}^{\text{k}}}{k_{\text{S}}^{\text{k}}} + 1\right) & 0 & 0 \\ \frac{k_{\text{P}}^{\text{h}}(k_{\text{heiss}} - k_{\text{kalt}}) - k_{\text{VER}} k_{\text{P}}^{\text{k}}}{k_{\text{S}}^{\text{h}}(k_{\text{heiss}} - k_{\text{kalt}}) - k_{\text{VER}} k_{\text{S}}^{\text{k}}} & \frac{k_{\text{P}}^{\text{k}}}{k_{\text{S}}^{\text{k}}} & 1 & 0 \\ \frac{k_{\text{S}}^{\text{h}}(k_{\text{heiss}} - k_{\text{kalt}}) - k_{\text{VER}} k_{\text{S}}^{\text{k}}}{1} & \frac{k_{\text{S}}^{\text{k}}}{1} & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.9})$$

$$\mathcal{S}^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{k_{\text{S}}^{\text{h}}(k_{\text{heiss}} - k_{\text{kalt}}) - k_{\text{VER}} k_{\text{S}}^{\text{k}}}{k_{\text{heiss}}(k_{\text{heiss}} - k_{\text{kalt}})} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{k_{\text{VER}} k_{\text{S}}^{\text{k}}}{k_{\text{heiss}}(k_{\text{heiss}} - k_{\text{kalt}})} & \frac{k_{\text{P}}^{\text{k}}}{k_{\text{kalt}}} - 1 & 0 & 0 \\ \frac{k_{\text{kalt}}(k_{\text{heiss}} - k_{\text{kalt}})}{k_{\text{VER}} k_{\text{P}}^{\text{k}} + k_{\text{P}}^{\text{h}} k_{\text{kalt}}} & \frac{k_{\text{P}}^{\text{k}}}{k_{\text{kalt}}} & 1 & 0 \\ \frac{k_{\text{heiss}} k_{\text{kalt}}}{k_{\text{VER}} k_{\text{S}}^{\text{k}} + k_{\text{S}}^{\text{h}} k_{\text{kalt}}} & \frac{k_{\text{S}}^{\text{k}}}{k_{\text{kalt}}} & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.10})$$

Ein Hauptsystem von Lösungen des Differentialgleichungssystems ist  $(C_j(t)) = (S_j e^{\lambda_j t})$ , die allgemeine Lösung ergibt sich als Linearkombination dieser Einträge mit den Kombinationskoeffizienten  $a_j$ .

$$C_i(t) = \sum_{j=1}^4 S_{ij} \cdot a_j \cdot e^{\lambda_j t} \quad (\text{A.11})$$

oder in Matrixform ( $a \circ g$  bezeichnet ein Hadamard-Produkt<sup>(i)</sup>)

$$C(t) = \mathcal{S} \cdot (a \circ g(t)) \quad (\text{A.12})$$

Es existieren unendlich viele Lösungen des Systems mit unterschiedlichen Werten  $a_j$ . Allerdings legt die Wahl einer Startbedingung diese Koeffizienten eindeutig fest.

(i) Das Hadamard-Produkt oder elementweise Produkt ist definiert als  $a \circ b = (a_{ij} \cdot b_{ij})$ , also die direkte Multiplikation der einzelnen Matrix- oder Vektorelemente.

Übertragen auf das Pump-Probe Experiment präpariert der Anregungspuls zum Zeitpunkt  $t = 0$  eine Konzentration  $c_0$  an angeregten Molekülen im Zustand  $A^h$ , so dass als Startbedingung gewählt wird:

$$C(t = 0) = c_0 \cdot (1 \ 0 \ 0 \ 0)^T \quad (\text{A.13})$$

Eine andere Möglichkeit ist, die angeregten Teilchen auf die beiden elektronisch angeregten Zustände zu verteilen, und den Anteil der schwingungsheißen Startzustände mit  $\eta$  zu bezeichnen, was zu einer veränderten Startbedingung führt.

$$C'(t = 0) = c_0 \cdot (\eta \ (1 - \eta) \ 0 \ 0)^T \quad (\text{A.14})$$

Durch diese komplexere Randbedingung werden die Gleichungen natürlich unübersichtlicher, außerdem wurde bei der Durchführung der globalen Anpassungen festgestellt, dass der Parameter  $\eta$  immer gegen eins strebt und dadurch redundant wird. Das ist dadurch zu erklären, dass in der Grundannahme, die Schwingungsenergieumverteilung durch einen einfachen Umwandlungsprozess zweier Ensembles ineinander zu beschreiben, die Möglichkeit für schwingungskalte Teilchen zum Zeitpunkt  $t = 0$  bereits enthalten ist. Daher wird im Folgenden die einfache Startbedingung aus Gleichung A.13 verwendet. Wird diese Startbedingung in Gleichung A.12 eingesetzt, ergibt sich für den Koeffizientenvektor  $\mathbf{a}$  (da  $g_i(t = 0) = 1$ ) der Ausdruck

$$\begin{aligned} C(t = 0) &= \mathcal{S} \cdot (\mathbf{a} \circ \mathbf{g}(t = 0)) \\ C(t = 0) &= \mathcal{S} \cdot \mathbf{a} \\ \mathcal{S}^{-1} \cdot C(t = 0) &= \mathcal{S}^{-1} \cdot \mathcal{S} \cdot \mathbf{a} \\ \mathcal{S}^{-1} \cdot C(t = 0) &= \mathbf{a} \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

und dieser wiederum eingesetzt in die ursprüngliche Gleichung A.12 liefert für die nun eindeutig bestimmten Konzentrationen

$$\begin{aligned} C(t) &= \mathcal{S} \cdot [(\mathcal{S}^{-1} \cdot C(t = 0)) \circ \mathbf{g}(t)] \\ \Leftrightarrow C_i(t) &= \sum_k e^{D_{kk}t} S_{ik} \sum_j S_{kj}^{-1} C_j(t = 0) \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

Durch Einsetzen der Gleichungen A.8, A.9, A.10, und A.13 hierin werden die

finalen integrierten Konzentrationsgesetze aus Kapitel 4.3 erhalten:

$$\begin{aligned}
 \frac{[\mathbf{A}^h]}{c_0} &= e^{-k_{\text{heiss}} t} \\
 \frac{[\mathbf{A}^k]}{c_0} &= -\frac{k_{\text{VER}}}{k_{\text{heiss}} - k_{\text{kalt}}} \cdot e^{-k_{\text{heiss}} t} + \frac{k_{\text{VER}}}{k_{\text{heiss}} - k_{\text{kalt}}} \cdot e^{-k_{\text{kalt}} t} \\
 \frac{[\mathbf{P}]}{c_0} &= \frac{k_{\text{VER}} k_{\text{P}}^k + k_{\text{P}}^h k_{\text{kalt}}}{k_{\text{heiss}} k_{\text{kalt}}} - \frac{k_{\text{P}}^h (k_{\text{heiss}} - k_{\text{kalt}}) - k_{\text{VER}} k_{\text{P}}^k}{k_{\text{heiss}} (k_{\text{heiss}} - k_{\text{kalt}})} \cdot e^{-k_{\text{heiss}} t} \\
 &\quad - \frac{k_{\text{VER}} k_{\text{P}}^k}{k_{\text{heiss}} (k_{\text{heiss}} - k_{\text{kalt}})} \cdot e^{-k_{\text{kalt}} t} \\
 \frac{[\mathbf{S}]}{c_0} &= \frac{k_{\text{VER}} k_{\text{S}}^k + k_{\text{S}}^h k_{\text{kalt}}}{k_{\text{heiss}} k_{\text{kalt}}} - \frac{k_{\text{S}}^h (k_{\text{heiss}} - k_{\text{kalt}}) - k_{\text{VER}} k_{\text{S}}^k}{k_{\text{heiss}} (k_{\text{heiss}} - k_{\text{kalt}})} \cdot e^{-k_{\text{heiss}} t} \\
 &\quad - \frac{k_{\text{VER}} k_{\text{S}}^k}{k_{\text{heiss}} (k_{\text{heiss}} - k_{\text{kalt}})} \cdot e^{-k_{\text{kalt}} t}
 \end{aligned} \tag{\(\leftrightarrow 4.15\)}$$

# Anhang B

## Weitere Informationen zu den quantenchemischen Rechnungen

### B.1 ORCA-Kontrolldateien

Im Folgenden sind einige typische Kontrolldateien für ORCA-Rechnungen gezeigt. Hierbei sind <charge> durch die Ladung und <multiplicity> durch die Multiplizität zu ersetzen. Die Datei <some-geometry.xyz> enthält eine kartesische Geometrie (Vergleiche Anhang B.2).

#### *Geometrieoptimierung.inp*

```
1 ! RKS B97-D3 D3BJ def2-TZVPP def2-TZVPP/J
2 ! COSMO(Acetonitrile)
3 ! PAL8 TightOpt VeryTightSCF
4 %maxcore 3000
5
6 %scf
7   MaxIter 300
8 end
9 %geom
10  MaxIter 300
11 end
12
13 *xyzfile <charge> <multiplicity> <guess-geometry.xyz>
```

#### *Frequenzrechnung.inp*

```
1 ! RKS B97-D3 D3BJ def2-TZVPP def2-TZVPP/J
2 ! COSMO(Acetonitrile)
3 ! PAL8 VeryTightSCF
4 ! Grid5 NoFinalGrid GridX5 NoFinalGridX
5 ! NumFreq
6 %maxcore 3000
7
8 %scf
9   MaxIter 300
10 end
11
12 *xyzfile <charge> <multiplicity> <opt-geometry.xyz>
```

#### *TDDFT-Rechnung.inp*

```
1 ! RKS B97-D3 D3BJ def2-TZVPP def2-TZVPP/J
2 ! COSMO(Acetonitrile)
3 ! PAL8 VeryTightSCF
4 ! GridX5 NoFinalGridX Grid5 NoFinalGrid
5 %maxcore 3000
6
7 %scf
```

```

8 MaxIter 300
9 end
10 %tddft
11 MaxDim 500
12 NRroots 40
13 end
14
15 *xyzfile <charge> <multiplicity> <opt-geometry.xyz>

```

## B.2 Optimierte Geometrien

### B.2.1 Tricarbonyl-Komplexe $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_3]^+$ (P)

Optimierte Geometrie von  $^1\text{P}$

1	Fe	0.00004887537505	-1.04045259554738	0.24431610178317
2	C	0.00047307779694	-2.02586625673531	-1.22621716441570
3	O	0.00307515081101	-2.64803194877007	-2.20062908168397
4	C	1.29358927121377	-1.87263784637867	1.16613582985826
5	O	2.12412760395675	-2.40847662387330	1.76255174596783
6	C	-1.29341181400950	-1.87249714525832	1.16660314307163
7	O	-2.12384325050396	-2.40826042632597	1.76320686618364
8	C	1.09693415989723	0.46101505115630	-0.25519408715616
9	C	0.00043256860007	1.21836725540432	0.27801334621820
10	C	-1.09671305886870	0.46138988033572	-0.25441469092274
11	N	0.00095654889282	2.2273768210501	1.19359097705817
12	C	1.25720745883745	2.52289970482821	1.90888059468407
13	H	1.12419787704202	2.22530928095775	2.95629313679312
14	H	2.03574787333050	1.87805723947544	1.49954988431050
15	C	1.69817303601779	3.98240464529220	1.82701971004120
16	H	1.04958461946434	4.63930658956953	2.40801899816255
17	H	1.70969242935812	4.33485103820318	0.79280981008525
18	H	2.71059769104690	4.07066145885439	2.23309328845218
19	C	-1.25465647611010	2.52337231564934	1.90981920333063
20	H	-2.03422596029981	1.88031444112830	1.49961675073688
21	H	-1.12169509015654	2.22362421870755	2.95659461502658
22	C	-1.69369884288706	3.98363785511136	1.83129970763567
23	H	-1.70471659530152	4.33863775657318	0.79796779567919
24	H	-1.04424992240693	4.63821617883557	2.41404877346056
25	H	-2.70599308212845	4.07225573765238	2.23761231077227
26	N	2.18787443891568	0.83054638566961	-0.86607254844174
27	C	3.18867904219677	-0.18099754661659	-1.27605469423687
28	H	3.60151157883156	0.14648369015921	-2.23292029913361
29	C	2.64397671042089	-1.11244605086808	-1.44190903286766
30	H	4.29153596663655	-0.38575019707292	-0.24051783579109
31	H	3.87124356945884	-0.63397773179164	0.73583328850515
32	H	4.91869712771252	0.50052464660565	-0.12910994900544
33	H	4.92711074206814	-1.21745901658838	-0.55961462267005
34	C	2.38198543031890	2.22048660646531	-1.35624648245958
35	H	1.53369051080754	2.80531296137912	-0.99958525773775
36	H	2.31477096379933	2.17201847960081	-2.44819508425242
37	C	3.69835328572898	2.85905753848713	-0.93505625735226
38	H	4.55552097015514	2.36569475409580	-1.39784301064230
39	H	3.82662800777896	2.84351294896029	0.14989051143188
40	H	3.69590623912120	3.90172696279603	-1.26513088609394
41	N	-2.18771870062244	0.83100710657829	-0.86512292131810
42	C	-2.38131747085870	2.22055388304834	-1.35665684084816
43	H	-1.53208308301823	2.80511964373252	-1.00180909237327
44	H	-2.31571632548092	2.17084477241726	-2.44863130026064
45	C	-3.69657482712113	2.86058405261652	-0.93424769243007
46	H	-3.69385384123065	3.90290293291537	-1.26542734351398
47	H	-3.82323507662659	2.84620550950662	0.15091031637266
48	H	-4.55477956018107	2.36730164893123	-1.39517868260067
49	C	-3.18888249819195	-0.18050005063655	-1.27439137346042
50	H	-2.64447997755911	-1.11228804607673	-1.43941030191535
51	H	-3.60136815113393	0.14636290550314	-2.23162217912767
52	C	-4.29205011341135	-0.38411179931179	-0.23894829436873
53	H	-3.87201353713936	-0.63061426252389	0.73794644315567
54	H	-4.92713055986729	-1.21660974998199	-0.55696489772765
55	H	-4.91970501047647	0.50201153504954	-0.12910124396896

Optimierte Geometrie von  ${}^3\text{P}$ 

1	Fe	-0.00054682325571	-1.24549642017377	0.06325625504189
2	C	0.00194726988479	-1.84813785342696	-1.65575169623242
3	O	0.01067491073510	-2.18425425563801	-2.76137775636079
4	C	1.30093533515762	-2.30187826349811	0.70330975993041
5	O	2.11432506330989	-3.01111062575683	1.11762157556314
6	C	-1.30281666253943	-2.30162217401547	0.70294499439900
7	O	-2.11638517931458	-3.01093069354753	1.11668385656049
8	C	1.07531420644083	0.45859329543624	-0.14616750711762
9	C	0.00049397876510	1.28994713118628	0.32318814736118
10	C	-1.07546735927074	0.45927432089911	-0.14514371707000
11	N	0.00123288477492	2.36761351819064	1.16147757292003
12	C	1.25656343456134	2.76113192633727	1.83368218165182
13	H	1.12311777500737	2.56320622945333	2.90360229171574
14	H	2.04037195502835	2.08970694392381	1.48590646209060
15	C	1.67206020536503	4.21709060686045	1.62379330468395
16	H	1.03100440454868	4.90775010319508	2.17188354910243
17	H	1.65467018460197	4.49486837096244	0.56730922818474
18	H	2.69273953083795	4.34554212771335	1.99589932546991
19	C	-1.25299855568271	2.76138085540030	1.83560380523966
20	H	-2.03748491506047	2.09003675742933	1.48916062284742
21	H	-1.11789556739672	2.56349251615202	2.90533241098569
22	C	-1.6685558047099	4.21742498531122	1.62640154402135
23	H	-1.65265034006161	4.49525449481962	0.56992035252266
24	H	-1.02656693656132	4.90798563303257	2.17352618960296
25	H	-2.68865585088713	4.34599906198135	2.00003725372411
26	N	2.21665887525512	0.80358273608712	-0.71160976227986
27	C	3.20071846881601	-0.22714046176945	-1.10788940458517
28	H	3.67347004165932	0.11325666472426	-2.03216760650011
29	H	2.64689202619463	-1.13884448134764	-1.33041732866024
30	C	4.24358080451424	-0.48469648045407	-0.02100712818560
31	H	3.76310473158927	-0.75953446832259	0.92096074537170
32	H	4.87301387499504	0.38968631863751	0.15553255414757
33	H	4.88625947931473	-1.31344989318365	-0.33357970582502
34	C	2.47436493454402	2.17753297645528	-1.20904168251035
35	H	1.63479580347811	2.79841255360333	-0.90016418935982
36	H	2.44137102294816	2.11177581814909	-2.30248923108422
37	C	3.80281622744457	2.77993945763455	-0.76884451947963
38	H	4.64980918502955	2.24961695920568	-1.20863986621400
39	H	3.91428864388810	2.77501334146880	0.31797077574156
40	H	3.84317649250684	3.81684842995141	-1.11387942398916
41	N	-2.21663422366339	0.80500712711642	-0.71004518700875
42	C	-2.47406210290077	2.17919381701458	-1.20685695519715
43	H	-1.63374716207109	2.79960901118138	-0.89905335800634
44	H	-2.44234588189963	2.11355132222256	-2.30033010125306
45	C	-3.80160412072421	2.78218110496332	-0.76478313615395
46	H	-3.84188156409629	3.81921371030686	-1.10947002272158
47	H	-3.91161712499738	2.77694517906753	0.32218676093669
48	H	-4.64945708788159	2.25239522631022	-1.20356436715854
49	C	-3.20099587120638	-0.22516258309712	-1.10713263647813
50	H	-2.64730670986195	-1.13677500239151	-1.33046757067610
51	H	-3.67354234908754	0.11618359936990	-2.03116258664553
52	C	-4.24411019447276	-0.48330969534828	-0.02061805049545
53	H	-3.76386977448283	-0.75827419207198	0.92142189086672
54	H	-4.88651393534260	-1.31212382308898	-0.33359089257042
55	H	-4.87384987800682	0.39083713537762	0.15603197913555

Geometrie von  $\text{con}^{-1}\text{P}$ 

1	Fe	0.224224	-0.969077	-0.218602
2	C	0.238929	-1.867127	-1.760813
3	O	0.248467	-2.509596	-2.718649
4	C	1.640757	-1.788056	0.557923
5	O	2.492984	-2.307539	1.133143
6	C	-0.899949	-2.068546	0.639207
7	O	-1.622567	-2.740547	1.234365
8	C	1.115860	0.780334	-0.464841
9	C	-0.047009	1.402662	0.074298
10	C	-1.084187	0.481864	-0.247345
11	N	-0.126619	2.631832	0.836214
12	C	0.056755	2.437407	2.289125
13	H	-0.637064	1.639729	2.609605
14	H	1.061279	1.990681	2.440157
15	C	-0.093613	3.666741	3.171411
16	H	-1.089146	4.122048	3.096355
17	H	0.658857	4.437002	2.961733
18	H	0.048194	3.349884	4.212344
19	C	-0.371304	3.959591	0.279352
20	H	-1.372125	4.287846	0.625394
21	H	0.328289	4.661659	0.763675
22	C	-0.292148	4.086780	-1.236579

## Anhang B Weitere Informationen zu den quantenchemischen Rechnungen

23	H	-0.897531	3.332921	-1.753913
24	H	0.737605	3.999637	-1.600242
25	H	-0.665072	5.077758	-1.522446
26	N	2.327911	1.209992	-0.777670
27	C	3.158348	0.447193	-1.760922
28	H	3.581457	1.205366	-2.437676
29	H	2.459401	-0.153644	-2.354034
30	C	4.279062	-0.435921	-1.217153
31	H	3.901024	-1.271389	-0.623093
32	H	5.000894	0.117641	-0.607841
33	H	4.822694	-0.859566	-2.072924
34	C	2.818619	2.582860	-0.490458
35	H	2.101937	3.050484	0.189767
36	H	2.813830	3.156732	-1.431691
37	C	4.210066	2.641205	0.137453
38	H	4.984420	2.255648	-0.534860
39	H	4.253994	2.079863	1.079558
40	H	4.459564	3.689092	0.349246
41	N	-2.398139	0.601542	-0.375118
42	C	-3.126337	1.885629	-0.220221
43	H	-2.464867	2.690974	-0.558605
44	H	-3.963167	1.863232	-0.931727
45	C	-3.651980	2.164944	1.186868
46	H	-4.186488	3.123945	1.196833
47	H	-2.843197	2.218266	1.926702
48	H	-4.351890	1.388413	1.516055
49	C	-3.196405	-0.495129	-0.982249
50	H	-2.508116	-1.329512	-1.145247
51	H	-3.520978	-0.147299	-1.976719
52	C	-4.406107	-0.937508	-0.166811
53	H	-4.118100	-1.311172	0.823639
54	H	-4.912939	-1.751642	-0.701380
55	H	-5.140171	-0.131789	-0.041194

### Geometrie von $\text{plan-}^1\text{P}$

1	Fe	0.009880	-1.178200	-0.263610
2	C	-0.111750	-0.995430	-2.005210
3	O	-0.192250	-0.849950	-3.143920
4	C	1.283610	-2.474880	-0.316090
5	O	1.992090	-3.376400	-0.388920
6	C	-1.199700	-2.527000	-0.132910
7	O	-1.873270	-3.457350	-0.099830
8	C	1.069330	0.594090	-0.374950
9	C	-0.064660	1.440260	-0.279180
10	C	-1.143210	0.523380	-0.249360
11	N	-0.140210	2.837750	-0.096160
12	C	-0.339620	3.342990	1.258500
13	H	-0.725160	4.366230	1.189310
14	H	-1.126120	2.748550	1.739690
15	C	0.910420	3.316870	2.143570
16	H	1.694710	3.971720	1.750880
17	H	1.310350	2.300300	2.208840
18	H	0.666980	3.654170	3.157220
19	C	0.175690	3.784150	-1.167390
20	H	0.640140	3.220810	-1.981720
21	H	0.929430	4.504460	-0.814080
22	C	-1.021640	4.566440	-1.717450
23	H	-0.671170	5.325500	-2.426390
24	H	-1.564780	5.081180	-0.917820
25	H	-1.721110	3.910130	-2.243450
26	N	2.369690	0.832630	-0.466400
27	C	3.354950	-0.256210	-0.617470
28	H	4.205820	0.158190	-1.163630
29	H	2.917090	-1.018130	-1.262720
30	C	3.818980	-0.852230	0.710110
31	H	2.970450	-1.193480	1.307990
32	H	4.377200	-0.123690	1.301480
33	H	4.469010	-1.711060	0.516740
34	C	2.947500	2.197500	-0.545300
35	H	2.141010	2.893710	-0.367870
36	H	3.309900	2.340280	-1.571000
37	C	4.070600	2.464510	0.449730
38	H	4.954820	1.850930	0.262650
39	H	3.739970	2.298420	1.478000
40	H	4.370320	3.513060	0.353990
41	N	-2.454180	0.705850	-0.185460
42	C	-3.094070	2.038140	-0.325060
43	H	-2.293450	2.757960	-0.440390
44	H	-3.671480	2.019790	-1.257200
45	C	-3.993150	2.420490	0.846590
46	H	-4.352690	3.442810	0.692140

47	H	-3.445330	2.391420	1.792860
48	H	-4.868440	1.771430	0.930480
49	C	-3.405590	-0.416860	-0.085500
50	H	-3.078410	-1.204270	-0.764960
51	H	-4.361170	-0.055690	-0.471730
52	C	-3.578050	-0.939140	1.338580
53	H	-2.626840	-1.278200	1.753360
54	H	-4.273500	-1.784150	1.339240
55	H	-3.974880	-0.162400	1.996440

## B.2.2 Lösungsmittel-Komplexe $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_2(\text{NCMe})]^+(\text{S})$

### Optimierte Geometrie von $\text{eq}^{-1}\text{S}$

1	Fe	-0.00379758562839	-0.99086012736047	0.23202839792018
2	C	0.01285871788676	-1.97352311925066	-1.21245104829642
3	O	-0.04033850719168	-2.54710841641782	-2.22350904877192
4	N	1.39617482109202	-1.84958265524996	1.28198227052020
5	C	2.21524479692644	-2.36178432278337	1.91840985974291
6	C	3.25157366914338	-2.99975334401766	2.70223181386194
7	H	3.64505416772039	-3.86550751359898	2.16147943110711
8	H	2.84470260305321	-3.33090453023706	3.66170739227719
9	H	4.06546339131124	-2.29220447915724	2.88637407970505
10	C	-1.29581930805565	-1.85519769472158	1.11779020539925
11	O	-2.14374138159914	-2.42075751112219	1.66940239040096
12	C	1.11260178118201	0.50009535058175	-0.28612895703963
13	C	0.01176543263097	1.25147728291797	0.21688032005331
14	C	-1.07150088562442	0.46108409386266	-0.29264325792027
15	N	-0.04506752093443	2.33341641218748	1.06826749409744
16	C	1.20182769908681	2.76416063586290	1.73261393587911
17	H	1.08181082001608	2.60723209780422	2.81171564844982
18	H	2.00883855717016	2.10091252298827	1.41528320022602
19	C	1.58121723092534	4.21739237595594	1.45368881333078
20	H	0.83330461637091	4.91281912992393	1.83759265784322
21	H	1.69141552285813	4.39970967932118	0.38229732495811
22	H	2.53577557159112	4.44377268316863	1.93987737256467
23	C	-1.25493927268226	2.41412844451518	1.91222187507734
24	H	-2.07580552007290	1.95261156910062	1.36597718641870
25	H	-1.09007972236434	1.79757994739007	2.80941115248839
26	C	-1.65066161842176	3.82952659357226	2.30904006877633
27	H	-1.76029965489723	4.46810515976020	1.42748931675657
28	H	-0.92368269720294	4.28657659914666	2.98462769134483
29	H	-2.61132254155611	3.79267508663381	2.83251285144933
30	N	2.23771926678262	0.83400236516918	-0.86487612010539
31	C	3.22910226080994	-0.21380390084304	-1.18774335624403
32	H	3.66983799575186	0.03888243239443	-2.15603376955982
33	H	2.67161696919811	-1.14628438911386	-1.29758896895036
34	C	4.30631620435487	-0.36718781210172	-0.11562457263965
35	H	3.85031338653020	-0.48039199174394	0.86972780617708
36	H	4.98093448377361	0.49040396969873	-0.08204501721741
37	H	4.90117181876509	-1.26110566115218	-0.32701642309562
38	C	2.46618120889666	2.18867961166838	-1.42394631288120
39	H	1.60828317682636	2.79764468988516	-1.13749960593646
40	H	2.44163722618851	2.08216496822075	-2.51433224071649
41	C	3.77297895069531	2.84147847043584	-0.99310901362332
42	H	4.63976543082971	2.32153613452073	-1.40694098148984
43	H	3.87005763791978	2.87321057064225	0.09505932946747
44	H	3.79076662780678	3.86804542539806	-1.37001971342098
45	N	-2.18600310385860	0.82615907624651	-0.88092920357145
46	C	-2.37842423516462	2.21450812688323	-1.37236810304904
47	H	-1.53034561225750	2.79899618646349	-1.01465206689052
48	H	-2.31564720565685	2.17086104779672	-2.46549832507406
49	C	-3.68935846955289	2.86606980703953	-0.94936524866845
50	H	-3.68269071681920	3.90555455568909	-1.29018949405280
51	H	-3.81206562039042	2.86418398003990	0.13713725673880
52	H	-4.55456553379450	2.37436124622026	-1.39933125663365
53	C	-3.18710255180319	-0.18554597203390	-1.27735619447368
54	H	-2.64730019925262	-1.12223248703211	-1.42986170239070
55	H	-3.59885464402642	0.12665487418613	-2.24071903259522
56	C	-4.29534485512349	-0.37595520836859	-0.24378938715225
57	H	-3.87771818286239	-0.61246225460897	0.73662471694971
58	H	-4.93316320553222	-1.21037693311478	-0.55239864108769
59	H	-4.92130169176825	0.51289612073796	-0.14496479643349

Optimierte Geometrie von eq-<sup>3</sup>S

1	Fe	0.21144227515139	-1.24979855929941	-0.49296812010927
2	C	0.35035051111252	-1.38253176266449	-2.24516913998937
3	O	0.39214974686956	-1.40653254650594	-3.40779499746028
4	N	0.84832522941665	-1.55847129416037	1.36969359852807
5	C	1.24940036889872	-1.71087736598646	2.44495426989870
6	C	1.75801067620668	-1.89955509701890	3.78546012208613
7	H	2.45200693412564	-2.74574661581500	3.80053019087765
8	H	0.92951861075173	-2.10262092871010	4.47030441380776
9	H	2.28481436715518	-0.99877205921513	4.11540323475215
10	C	-0.95525354556043	-2.59914698584267	-0.46141639967809
11	O	-1.73965612921369	-3.45590466120473	-0.49487546815624
12	C	1.24899004969610	0.48079835718100	-0.55853898334994
13	C	0.18253569288621	1.18896779783121	0.06750421336886
14	C	-0.92993941040055	0.37949861735620	-0.38384536456621
15	N	0.19490942794157	2.14714865753605	1.04502300492289
16	C	1.46511174842635	2.72954273133433	1.50948894320043
17	H	1.50249726616394	2.61145487814673	2.59827075800441
18	H	2.28180539810702	2.13274162622045	1.10199777602949
19	C	1.64082340316578	4.20411990939465	1.14322899719022
20	H	0.90255736592863	4.83372976507162	1.64105090326873
21	H	1.54680932008148	4.36148179151385	0.06625346490501
22	H	2.63604858270580	4.53685266963017	1.45297389284303
23	C	-0.89496720736722	2.13536984892799	2.04378477539322
24	H	-1.71356441229372	1.54380788885324	1.63899180922308
25	H	-0.52268790933151	1.59600117363599	2.92571336932839
26	C	-1.39199671688151	3.51520953923320	2.45572538269657
27	H	-1.69334094637842	4.10835470941013	1.58824792076778
28	H	-0.63507045769538	4.07154219783092	3.01353569860747
29	H	-2.26238513998404	3.39242267302750	3.10746681811347
30	N	2.37634502858083	0.86889148989928	-1.13110316376726
31	C	3.38212517130691	-0.14599549741835	-1.51348499017393
32	H	3.99006628392765	0.27794870324417	-2.31529712525502
33	H	2.85425887188510	-1.01186800311986	-1.91698571844795
34	C	4.24815688300324	-0.56431002496961	-0.32908184510343
35	H	3.62945652232932	-1.00810897345930	0.45634817267447
36	H	4.78542614560399	0.28910735677011	0.09238219673909
37	H	4.98046660560828	-1.31053049579161	-0.65286493508135
38	C	2.60117941734301	2.24283996325847	-1.62999320143795
39	H	1.74511000932948	2.84127466540174	-1.32014689865365
40	C	2.57621289195836	2.18792084505668	-2.72510593998651
41	C	3.91414192254611	2.86936922014292	-1.17584096672444
42	H	4.77629917895492	2.32578447566619	-1.57028748421002
43	H	3.99658358212028	2.90157108813035	-0.08686329680892
44	H	3.96537748855820	3.89399480787859	-1.55499765895448
45	N	-2.13660213763743	0.79634314854818	-0.71625474252291
46	C	-2.50323464769059	2.22695202803769	-0.85544123768782
47	H	-1.65496940872167	2.81934657256603	-0.51556587665785
48	H	-2.62226312927814	2.41618080908685	-1.92881900572655
49	C	-3.77595460576653	2.62350306423568	-0.11474347091246
50	H	-3.91951379107910	3.70366841120159	-0.21625119542376
51	H	-3.71816388919726	2.38485535030184	0.95011020175835
52	H	-4.65670128067909	2.12901823212743	-0.53097449935316
53	C	-3.13705307996610	-0.17907273171029	-1.19705567773788
54	H	-2.60066225879468	-0.93783418720121	-1.76923677686035
55	H	-3.80631649972165	0.34701629730006	-1.88213372092833
56	C	-3.92198216511821	-0.81909676075169	-0.05624621778606
57	H	-3.24145031378816	-1.28779899334118	0.65933184878069
58	H	-4.58771145806575	-1.59092247522882	-0.45470823912385
59	H	-4.52850243723588	-0.08210534157400	0.47683638086923

Optimierte Geometrie von ax-<sup>1</sup>S

1	Fe	0.01003799643274	-0.97989143452415	0.30227148779569
2	N	0.01547600267679	-2.09146275074528	-1.27136177644300
3	C	0.01958159392979	-2.70852403696725	-2.25063320828267
4	C	1.29636252631882	-1.75857107468153	1.25338727666020
5	C	2.12767738803722	-2.20957991846124	1.92809658657621
6	O	-1.27611798042875	-1.76375344953329	1.24927999414944
7	O	-2.10777379466569	-2.21791663080323	1.92145457693211
8	C	1.09938006192728	0.49453065584507	-0.25417692537724
9	C	0.00539856046375	1.23455302632287	0.30005008105200
10	C	-1.08393844519237	0.48996259547464	-0.25716545986312
11	N	0.0020882214800	2.26139575423973	1.20773020081005
12	C	1.25272521870305	2.53019748369198	1.94166303117909
13	H	1.11790721787743	2.19799578239512	2.97962077619512
14	H	2.03230575450646	1.89756881127497	1.51471403371596
15	C	1.70249210745408	3.98920542872191	1.91095304739283
16	H	1.04557350740664	4.63287002500240	2.49819311410915
17	H	1.73212048347336	4.37021845178859	0.88691480060399
18	H	2.70823048473939	4.06317466161284	2.33692758666243

19	C	-1.25140974568190	2.52443866112469	1.93882154949236
20	H	-2.02718108615105	1.88844981009448	1.50992579417504
21	H	-1.11753501840076	2.19275266433225	2.97707366986636
22	C	-1.70757073442425	3.98142840791865	1.90722926531444
23	H	-1.73690136578130	4.36224004582966	0.88311639998018
24	H	-1.05452833359106	4.62789279212203	2.49567058463312
25	H	-2.71442898010995	4.05098285597043	2.33128539301535
26	N	2.18536996392918	0.87467741410759	-0.87343455601249
27	C	3.16214993028440	-0.14324016398372	-1.32561375058066
28	H	3.55193900582680	0.19029143908616	-2.29069327056601
29	H	2.59815222099393	-1.06401083873843	-1.48395459097855
30	C	4.29386152554422	-0.38122554712322	-0.32898488950943
31	H	3.89761067834485	-0.65146844767103	0.65131524195904
32	H	4.93201664981200	0.49673104292615	-0.21288202815715
33	H	4.91394159292859	-1.20950532077890	-0.68659810961643
34	C	2.38660551561030	2.27151072372355	-1.33338252967183
35	H	1.54563068245379	2.85373654964555	-0.95547139169435
36	H	2.31284363788443	2.25409666118066	-2.42635742394522
37	C	3.71041759665556	2.89235542824679	-0.90606224880428
38	H	4.56060508001301	2.40424536759075	-1.38717195250627
39	H	3.84601021580232	2.84528227958457	0.17717575131721
40	H	3.71470723280232	3.94388784722018	-1.20767388263699
41	N	-2.16995665780944	0.86539483544470	-0.87926844945896
42	C	-2.37620151831263	2.26129413696924	-1.33990553071801
43	H	-1.53892237069452	2.84748507936102	-0.95984775645818
44	H	-2.29955125260683	2.24404216636223	-2.43268266742577
45	C	-3.70397740617251	2.87606391440089	-0.91622798544369
46	H	-3.71243853535594	3.92752998902659	-1.21801269092706
47	H	-3.84218193153815	2.82840699084784	0.16664920864689
48	H	-4.55047576728238	2.38380997436883	-1.39955498403712
49	C	-3.14048111312862	-0.15704534638985	-1.33473086798740
50	H	-2.57186396557833	-1.07532944482645	-1.49111671856281
51	H	-3.52835552476480	0.17458607103996	-2.30125444712342
52	C	-4.27471255717061	-0.40032920937550	-0.34223362599365
53	H	-3.88076964743262	-0.66836426507898	0.63958700636321
54	H	-4.88932792278456	-1.23175518445990	-0.70198230137962
55	H	-4.91763561651935	0.47447167532921	-0.22873113156782
56	C	0.02570403046752	-3.48055083162265	-3.47602829020696
57	H	1.01013487929128	-3.42081173199926	-3.95075340713470
58	H	-0.72781121720704	-3.09030223035229	-4.16727822274558
59	H	-0.20088907595384	-4.52823964210863	-3.25607935018103

Optimierte Geometrie von  $ax^{-3}S$

1	Fe	0.00354654717500	-1.22612668619081	0.51505146027477
2	N	0.00561316918252	-1.97170564958059	-1.54742252838876
3	C	0.02852050623716	-2.15248856469739	-2.69073729067961
4	C	1.30636692183511	-2.30109076603297	1.09663661934751
5	O	2.12255119896791	-3.00565320679718	1.52724488678644
6	C	-1.29903134649880	-2.29830611248701	1.10213742236074
7	O	-2.11495537512297	-2.99986604622095	1.53818797003183
8	C	1.07714491428649	0.38601723593819	0.01071891658889
9	C	0.00239401235068	1.25442939024186	0.40101912839922
10	C	-1.07131984918195	0.38480897447474	0.01030800889411
11	N	0.00158737272276	2.40656405734420	1.13466297008802
12	C	1.25629965815017	2.85035820370387	1.77516229016922
13	H	1.12707534439993	2.73788432813756	2.85849682158635
14	H	2.03841823123828	2.15275679938532	1.47796340084725
15	C	1.67720475045938	4.28264550579445	1.44804974728276
16	H	1.02566778146707	5.01901083242257	1.91943847932373
17	H	1.68016252005108	4.46414012473715	0.37048992008345
18	H	2.69065718128837	4.44649391699789	1.82709172994440
19	C	-1.25377714204474	2.84849555657982	1.77523977824909
20	H	-2.03492719258820	2.14984572902219	1.47794516536447
21	H	-1.12439648093355	2.73604316882102	2.85860212020995
22	C	-1.67673642797096	4.28021332727977	1.44833384714200
23	H	-1.67979367712605	4.46189645549457	0.37081436011835
24	H	-1.02639709461112	5.01748462270695	1.91991241092955
25	H	-2.69050262728905	4.44248852357385	1.82722566163203
26	N	2.21784512025366	0.67797549828107	-0.59408385735377
27	C	3.18819662671170	-0.39489162462985	-0.89022307784229
28	H	3.67004404326523	-0.15159132315114	-1.84162718471348
29	H	2.61908569789954	-1.31506608033248	-1.02747129816573
30	C	4.22676457569643	-0.56633787781924	0.21686040527667
31	H	3.73753177197970	-0.73984970669806	1.17845903114004
32	H	4.87023966622547	0.31109984409415	0.31181441517575
33	H	4.85685089625342	-1.43223920595991	-0.00915020968537
34	C	2.47101389005259	1.99140728521347	-1.22781564841856
35	H	1.64048615118622	2.64487890347287	-0.96314147798939
36	H	2.42240661622644	1.83144026917575	-2.31185668925816
37	C	3.80752323499660	2.62840967566180	-0.86472163708627
38	H	4.64799173069987	2.04597644234630	-1.24890790938384

39	H	3.92620101226396	2.73796332929440	0.21626012421495
40	H	3.85557832186558	3.62215083010748	-1.31869138737556
41	N	-2.21196893692117	0.67562789010627	-0.59502089589111
42	C	-2.46598013185212	1.98879939439199	-1.22897640928166
43	H	-1.63612911891138	2.64308873926588	-0.96413858043029
44	H	-2.41676101822697	1.82880118456491	-2.31298001111102
45	C	-3.80314409311317	2.62473368038093	-0.86651803987660
46	H	-3.85173820374432	3.61846908597283	-1.32046237627935
47	H	-3.92241789424124	2.73407235823435	0.21441504423411
48	H	-4.64296080529315	2.04165357776069	-1.25113871664349
49	C	-3.18048241265952	-0.39853190118568	-0.89269492832963
50	H	-2.60983285507193	-1.31796083133487	-1.02858584048719
51	C	-3.66061217959976	-0.15619723580622	-1.84521288737760
52	C	-4.22115654121793	-0.57082666715837	0.21228493685107
53	H	-3.73379977747319	-0.74238566525814	1.17515831742844
54	H	-4.84914210238601	-1.43814052982684	-0.01423069041140
55	H	-4.86658564832759	0.30541772890125	0.30496418685631
56	C	0.05792140712813	-2.36602948521484	-4.12431727912061
57	H	1.00119638936574	-1.99560746055520	-4.53658916330082
58	H	-0.77062554359262	-1.83147670879905	-4.59814057618028
59	H	-0.03279270588266	-3.43329313414559	-4.34429298576966

## B.2.3 Vakanz-Komplexe $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_2(\square)]^+$ (V)

### Optimierte Geometrie von $eq^{-1}\text{V}$

1	Fe	0.04440396724153	-0.85520641323731	-0.32647900378518
2	C	0.00448312767431	-1.66470599287857	-1.88386006177151
3	O	-0.14737197212076	-2.07206556389387	-2.96136111116827
4	C	-1.10617501322929	-1.90769155149776	0.56598437967442
5	O	-1.85009103863703	-2.58072334740961	1.14366212346728
6	C	1.13215922854992	0.69068612004321	-0.64365397095789
7	C	0.04097915508403	1.34939132422691	-0.00428067362953
8	C	-1.06264939521099	0.59507258216495	-0.53744398590270
9	N	-0.00818725927762	2.28995041444202	0.99691710852553
10	C	1.25022437433183	2.68042616804932	1.66244414555371
11	H	1.16162414636165	2.41820270873803	2.72316318095074
12	H	2.05657181172899	2.06148750253993	1.26554348378981
13	C	1.59625813925332	4.16086722134032	1.51721411621437
14	H	0.85241667383939	4.79705430438965	1.99942349435582
15	H	1.65993590269471	4.45679194791451	0.46737758456029
16	H	2.56588153092999	4.35427425137341	1.98698346987821
17	C	-1.18552595149596	2.23509591605381	1.88714333034377
18	H	-2.01284828256914	1.80092116056650	1.32911755861019
19	H	-0.96048807736462	1.53837632660489	2.70889134436288
20	C	-1.60949086947739	3.58823819499098	2.44223188887819
21	H	-1.77879266041594	4.30833646400297	1.63631280972340
22	H	-0.86756087481623	4.00087916197114	3.12958163026832
23	H	-2.54371468767040	3.46391677152923	2.99832972170926
24	N	2.26711410215241	1.04815572518243	-1.17654772914038
25	C	3.16569083066411	-0.01684184620237	-1.68075708529996
26	H	3.93311892282124	0.46473398954086	-2.28759240505227
27	H	2.56673184736381	-0.66022623438384	-2.33328604284049
28	C	3.78275324575233	-0.82813065468090	-0.54949509695326
29	H	3.00121499605767	-1.31915365305049	0.04205125245451
30	H	4.37205098928035	-0.19421725470054	0.11911518245607
31	H	4.43359564443171	-1.60352488620399	-0.96322830421711
32	C	2.65370347669463	2.45027358901822	-1.45047665452012
33	H	1.82536802583331	3.07942250088622	-1.12564493547379
34	H	2.72980433482825	2.54303898946335	-2.539330800841271
35	C	3.96615994801926	2.85813654661199	-0.79231089598382
36	H	4.80439589182893	2.26652722985409	-1.16892030336520
37	H	3.92578736110165	2.74747033383796	0.29359006330701
38	H	4.16615353582325	3.90803723998566	-1.02408071789160
39	N	-2.22845493694866	0.96598646558500	-1.00040233292078
40	C	-2.49755395153549	2.38960416496616	-1.33666388270629
41	H	-1.64270544015873	2.96797421992678	-0.98461410640727
42	H	-2.51326049057151	2.45092458857722	-2.43034743873419
43	C	-3.79430028435308	2.93990244772386	-0.75797687322894
44	H	-3.85641535678764	4.00331795668067	-1.00728552920730
45	H	-3.82907224809082	2.84203436233515	0.32985238068608
46	H	-4.67138264963696	2.44640555392523	-1.18246774882795
47	C	-3.23066572620369	-0.04255312297237	-1.40670313842841
48	H	-2.68113370677867	-0.93251922927247	-1.71907715053136
49	H	-3.74925083892518	0.35657279964281	-2.28205637716415
50	C	-4.21641993771223	-0.38847841815388	-0.29328197213929
51	H	-3.69136107043121	-0.71928553419353	0.60520122005261
52	H	-4.86372054075526	-1.20358353319460	-0.63033894215134

53 H -4.84598794916811 0.46286999124065 -0.02894619100945

Optimierte Geometrie von  $eq^{-3}V$

1	Fe	-0.01441726608742	-0.90062157208471	-0.09225288039154
2	C	0.01189459310033	-1.80825218009887	-1.59341100420429
3	O	-0.00533718553036	-2.38268929775064	-2.60570864993596
4	C	-1.00520961129633	-2.11492412114623	0.83251396111054
5	O	-1.67765652048724	-2.89880876053650	1.36030270789092
6	C	1.11141526858976	0.59105391537003	-0.47937473339901
7	C	0.00581524760211	1.30706170705041	0.13199038888108
8	C	-1.12446275825687	0.60757276215611	-0.44302091736319
9	N	0.03329448154472	2.09151410800023	1.23006134471433
10	C	1.31537066851892	2.35995527780207	1.90770983730219
11	H	1.21530897564417	2.00444797568503	2.93853410658992
12	H	2.07067318627934	1.73670258901267	1.42644596860046
13	C	1.74659482763770	3.82589102922676	1.89343686315655
14	H	1.12483150451809	4.43943262913749	2.54581702564302
15	H	1.71159147251744	4.24595548176664	0.88527378274198
16	H	2.77660843235602	3.88982345811486	2.25633889252154
17	C	-1.21143629678577	2.36909140778683	1.97073937338781
18	H	-1.99833249129644	1.75960467154810	1.52418900131628
19	H	-1.06434148194445	2.00420416165336	2.99275886243795
20	C	-1.62662442261673	3.83969007222003	1.99273286274211
21	H	-1.64057656327256	4.26995172889703	0.98860426810337
22	H	-0.96452248906106	4.44078618081399	2.61654757192492
23	H	-2.63491131517932	3.90994416966418	2.41120312989239
24	N	2.13550382341546	1.02342674018149	-1.16524291966298
25	C	3.07276206676985	0.03065244622632	-1.74394319810609
26	H	3.71162835369303	0.56350288354269	-2.44902624543741
27	H	2.47421841922709	-0.68855750750625	-2.30850601533892
28	C	3.89761907337900	-0.67365495795995	-0.67451424922714
29	H	3.24057986531625	-1.19315089846588	0.03079053781710
30	H	4.51686878450959	0.03634605155981	-0.11818319473021
31	H	4.55266026121869	-1.41201547154989	-1.14595602415573
32	C	2.37608892927997	2.44781192212866	-1.48161387150121
33	H	1.54421390183960	3.01458030457005	-1.06130916006912
34	H	2.33064874183160	2.54816997913722	-2.57124676414995
35	C	3.71422167890068	2.95374794810905	-0.95310275339358
36	H	4.55412474504778	2.44538409053797	-1.43285844282780
37	H	3.79596931860157	2.81187210218632	0.12729709460246
38	H	3.80008571969203	4.02254894039362	-1.16916162731015
39	N	-2.19964291506348	1.05521926892799	-1.02817760621139
40	C	-2.43493290379260	2.48698922045094	-1.32891730875796
41	H	-1.58024201316432	3.03951511188587	-0.93663828543484
42	H	-2.42194707487070	2.58784614316617	-2.41932695214826
43	C	-3.74480462141519	3.01994508622088	-0.76130865321840
44	H	-3.80658271391461	4.09281593052595	-0.96604239188029
45	H	-3.80426304686997	2.87151217573452	0.31985968029364
46	H	-4.60897699706072	2.53909494801933	-1.22562509216530
47	C	-3.18944001838317	0.08027216880784	-1.54630425948883
48	H	-2.62233171010852	-0.74470022238589	-1.98165844715512
49	H	-3.74459386779801	0.57610687341070	-2.34497506823440
50	C	-4.12400642124682	-0.43069477357872	-0.45544991002346
51	H	-3.55155351294951	-0.89007721119060	0.35368126628912
52	H	-4.79548052493425	-1.18534946863250	-0.87622589362569
53	H	-4.72996559746441	0.37590278125744	-0.03652600841153

Optimierte Geometrie von  $ax^{-1}V$

1	Fe	-0.11890131656952	-0.98691019536500	0.06454780611740
2	C	1.13824212453943	-1.75503889741887	1.05378082145888
3	O	1.94575045232034	-2.14467835380932	1.79295336361149
4	C	-1.45003372764896	-1.74429106743458	0.96244998974416
5	O	-2.31225714837293	-2.14216357146129	1.63138043384390
6	C	1.01120158050447	0.45297027193545	-0.49616977707988
7	C	-0.06373680757317	1.17669510404490	0.12725445207881
8	C	-1.17798879956921	0.50547220297571	-0.48719734117204
9	N	-0.05374984566411	2.08662714637614	1.14064621530398
10	C	1.21762763450280	2.36393652743799	1.83569148348876
11	H	1.08961641139373	2.08204205720820	2.88696397276503
12	H	1.97924582422985	1.69718044929655	1.42523510804129
13	C	1.68363775371181	3.81547731916277	1.73271339687757
14	H	1.01090459105786	4.49589647773738	2.25625823884575
15	H	1.75126072462339	4.14043015902624	0.6922642703615
16	H	2.67606791458166	3.90467296718769	2.18525930530418
17	C	-1.28171785012846	2.21476357632876	1.94915882248397
18	H	-2.09235328663867	1.73995359368507	1.39738875636271
19	H	-1.14086110763096	1.62839001995380	2.86716349521796
20	C	-1.66384290454120	3.65001430227608	2.29113129778614

## Anhang B Weitere Informationen zu den quantenchemischen Rechnungen

21	H	-1.71003015162501	4.27179681391168	1.39269560729277
22	H	-0.96153453367130	4.10335395709231	2.99334667060082
23	H	-2.65115334401145	3.64881693029366	2.76287370163025
24	N	2.07610418964282	0.84104839192866	-1.13276177097975
25	C	3.01530427689433	-0.17389113752475	-1.67714783988210
26	H	3.42117187660006	0.23492078693192	-2.60563740409440
27	H	2.41833768165025	-1.05319068398462	-1.924150800804590
28	C	4.13013351243364	-0.53867357312050	-0.70165372321261
29	H	3.71894648987621	-0.92443183291524	0.23315479236814
30	H	4.77036392142561	0.31486490531603	-0.47246137200626
31	H	4.74920952927919	-1.32043248413629	-1.15183467380335
32	C	2.31788255920090	2.25852720166889	-1.50322170444497
33	H	1.49892855027896	2.83961350634762	-1.07913264126018
34	H	2.23042724267675	2.30977060531836	-2.59351858522531
35	C	3.66921328680582	2.80006933871216	-1.05644796519143
36	H	4.49371025651919	2.31080938857062	-1.57933334967629
37	C	3.81520285050841	2.68234960312633	0.01970634869872
38	C	3.70895596498837	3.86687005464685	-1.29452969336788
39	N	-2.23845784897128	0.98661390812463	-1.07078324819919
40	C	-2.39764171660530	2.43723138493383	-1.35601818114676
41	H	-1.53788316884619	2.94318242104304	-0.91631062272694
42	H	-2.32896641436653	2.54582200137770	-2.44341703860498
43	C	-3.69977011264725	3.04370032654530	-0.84834284262723
44	H	-3.66794103217291	4.12202290388132	-1.02924515630874
45	H	-3.83308610845134	2.88043716711534	0.22384200659536
46	H	-4.56783728776517	2.64259264342136	-1.37557947500023
47	C	-3.25447173983615	0.06249699848616	-1.63374958274322
48	H	-2.72496935373205	-0.85029183551066	-1.91173100649974
49	C	-3.63651099383817	0.52725818573442	-2.54633905706076
50	C	-4.38756867911068	-0.25219480183389	-0.66095463832545
51	H	-3.99860489141355	-0.67776717875676	0.26587601492144
52	H	-5.05203567727819	-0.98865048493785	-1.12280710318268
53	H	-4.97721750149273	0.63245474085811	-0.41562286340041

### Optimierte Geometrie von $ax^{-3}V$

1	Fe	-0.12511844438083	-1.07567191398166	0.00970050521980
2	C	1.14723390684271	-2.33140758129584	0.14279451760683
3	O	1.93705476723482	-3.17670942943215	0.19865900466796
4	C	-1.45741571014604	-2.24546832535084	0.27193927623875
5	O	-2.29568578699605	-3.03093015419282	0.41990709885662
6	C	0.98669188166605	0.48400579793757	-0.38126590197907
7	C	-0.06260082512570	1.27009312663483	0.20603528585566
8	C	-1.17422439949785	0.53717550178926	-0.33205386498373
9	N	-0.02010203827243	2.21837105977946	1.17606152602279
10	C	1.25851222934817	2.49827515487621	1.85866851402782
11	H	1.14159894182506	2.19671455277494	2.90596407939139
12	H	2.01280597998194	1.84180290002895	1.42431621519530
13	C	1.71839618490870	3.95311452749225	1.78165381993753
14	H	1.09493603246724	4.61104317701151	2.38776269831056
15	H	1.71160996850409	4.32152183001108	0.75327746832422
16	H	2.74166198050781	4.01908707378926	2.16334165927195
17	C	-1.25551455882013	2.55833346415487	1.90951807759530
18	H	-2.05631576380282	1.93525955473608	1.51031820531827
19	H	-1.10922442684890	2.25368527396191	2.95214813852868
20	C	-1.65313923308748	4.03225533659353	1.84656724129636
21	H	-1.66932192119253	4.40037812610827	0.81821081703664
22	H	-0.97967176699456	4.66304107165326	2.42780163915530
23	H	-2.65732064409350	4.14297788515215	2.26680787948125
24	N	2.09720311313850	0.86204984296424	-0.98113233391265
25	C	3.04364522033269	-0.15248907980974	-1.49067933612381
26	H	3.53222357827299	0.27150170147700	-2.37115215691961
27	H	2.45228060289341	-1.00951382664643	-1.81930649138332
28	C	4.07332009851644	-0.57101567181489	-0.44398739546557
29	C	3.58241013811491	-0.92410739861211	0.46588309307842
30	H	4.73504972027197	0.25599728187721	-0.17675027872950
31	H	4.68443328212656	-1.38636866358931	-0.84318846018333
32	C	2.35608916737420	2.26742291831396	-1.36997784865386
33	H	1.53750197947875	2.86904573532986	-0.97499290235994
34	H	2.29251471038773	2.30669986480551	-2.46345211045661
35	C	3.70513983597923	2.80312688745767	-0.90603196907023
36	H	4.53235212818100	2.27977618453727	-1.39001491379084
37	C	3.82286377868922	2.71490054314859	0.17648989389922
38	H	3.77421260889638	3.86103815725650	-1.17569042845901
39	N	-2.28613186799159	0.96842801292771	-0.89126378493480
40	C	-2.47853790485798	2.38211152118859	-1.28946738537624
41	H	-1.61498703308703	2.94011707765531	-0.92754908792672
42	H	-2.44636631838466	2.40519718569829	-2.38471126986062
43	C	-3.77876442597659	3.00208253019163	-0.79243458376756
44	H	-3.79133481676780	4.05885312827514	-1.07449373630468
45	H	-3.86931885490510	2.93508858948524	0.29437361573629
46	H	-4.65100153437830	2.52512341945731	-1.24478275833577

47	C	-3.30539752134417	0.00325936480487	-1.35383517937134
48	H	-2.77718957316543	-0.89640980995442	-1.67579782053043
49	H	-3.78954856029138	0.43773947172850	-2.23191093701452
50	C	-4.33234235577598	-0.32604486378566	-0.27235623984859
51	H	-3.84219299204175	-0.69872291860063	0.63015483201402
52	H	-5.00980030486516	-1.10271827740853	-0.64040544902301
53	H	-4.92684840277535	0.54942332321862	-0.00207141409465

## B.2.4 Oktaeder-Komplexe $[\text{Fe}\{\kappa^2\text{-C}_3(\text{NEt}_2)_3\}(\text{CO})_3(\text{NCMe})]^+(\text{O})$

### Optimierte Geometrie von $\text{fac-}^1\text{O}$

1	Fe	0.00988455660293	-1.17819783377391	-0.26361022476050
2	C	-0.11175475808336	-0.99542626839680	-2.00521073497592
3	O	-0.19224724409533	-0.84994539345580	-3.14392369857005
4	C	1.28360718441628	-2.47487971141713	-0.31609053314236
5	O	1.99208539913900	-3.37640169692499	-0.38892442591168
6	C	-1.19970006605075	-2.52700003434408	-0.13290552514426
7	O	-1.87326638707719	-3.45735102769648	-0.09983483213837
8	C	1.06933278768774	0.59408820809822	-0.37495403259637
9	C	-0.06466286968184	1.44026023068400	-0.27917995948882
10	C	-1.14320510560395	0.52338468415383	-0.24935752696703
11	N	-0.14020735104143	2.83775131335945	-0.09616278259684
12	C	-0.33962239658563	3.34298849378611	1.25849608468589
13	H	-0.72516003673241	4.36623037028693	1.18930604171004
14	H	-1.12611858987121	2.74854720765862	1.73969172174110
15	C	0.91041618339099	3.31686837301054	2.14357292297252
16	H	1.69471131632709	3.97172207363813	1.75088000633486
17	H	1.31035443962424	2.30029888524081	2.20884267487618
18	H	0.66698132290726	3.65416819234346	3.15721964056952
19	C	0.17568535818172	3.78415112483393	-1.16738688630741
20	H	0.64014204257854	3.22080776546313	-1.98172330125901
21	H	0.92943046106592	4.50445829346480	-0.81408264009421
22	C	-1.02164397529308	4.56644380420567	-1.71744973042229
23	H	-0.67116805293214	5.32550010605802	-2.42639107506530
24	H	-1.56478217528024	5.08118167352308	-0.91782501362967
25	H	-1.72110827738208	3.91013047247271	-2.24344480374987
26	N	2.36969072610292	0.83262584561074	-0.46640241774057
27	C	3.35495367982383	-0.25620647635078	-0.61746506184034
28	H	4.20581574893561	0.15819311399364	-1.16362927694902
29	H	2.91709430493349	-1.01813149078177	-1.26272065889280
30	C	3.81898085496369	-0.85223205013266	0.71011339452976
31	H	2.97044497533713	-1.19348014620779	1.30799184621074
32	H	4.37720143382735	-0.12369172114612	1.30147988288659
33	H	4.46901219401674	-1.71106182328837	0.51674259885240
34	C	2.94749559896050	2.19750447727648	-0.54529973681939
35	H	2.14101379014215	2.89371265784200	-0.36787019556148
36	H	3.30990291422746	2.34028226953573	-1.57099681133670
37	C	4.07059506254901	2.46450593893355	0.44972968851968
38	H	4.95481519994469	1.85092712887393	0.26265233664080
39	H	3.73997301951609	2.29841916107985	1.47800021067868
40	H	4.37031720407487	3.51305662255393	0.35398815701958
41	N	-2.45418352510157	0.70585070266006	-0.18546496003595
42	C	-3.09406732472832	2.03813741717206	-0.32506445219159
43	H	-2.29344660337938	2.75796072233880	-0.44039452692110
44	H	-3.67148045847708	2.01978745855530	-1.25719879115712
45	C	-3.99315471753732	2.42048822443351	0.84658795799782
46	H	-4.35269066803681	3.44280663158496	0.69213619523541
47	H	-3.44533323746159	2.39141869554133	1.79286452890930
48	H	-4.86843741808722	1.77143492636412	0.93047951503819
49	C	-3.40559272315747	-0.41685984305086	-0.08549848645176
50	H	-3.07840826724515	-1.20426563962774	-0.76495895412752
51	H	-4.36116507220577	-0.05568955926195	-0.47172566548368
52	C	-3.57804963142218	-0.93914178848395	1.33857710030105
53	H	-2.62684052395430	-1.27820326949138	1.75335788510797
54	H	-4.27350382988081	-1.78414856637389	1.33924423131656
55	H	-3.97487745927022	-0.16239586505866	1.99643962646933
56	N	0.14778426858147	-0.94679822271077	1.69798043069550
57	C	0.21618950173254	-0.71820928086418	2.82671611276318
58	C	0.29803519035633	-0.41107201804316	4.23688400056706
59	H	0.54191154111410	-1.31651821362094	4.79976635601286
60	H	-0.66210152617423	-0.02002326712969	4.58649190340301
61	H	1.07637201076836	0.33863794100241	4.40821467028340

Optimierte Geometrie von mer-<sup>1</sup>O

1	Fe	0.05749099903465	-1.10223761647534	-0.03033140910325
2	C	0.13350064219404	-0.89294868851913	-1.83081798421887
3	O	0.16614194600061	-0.68374817551499	-2.95812630176815
4	N	1.43113220054226	-2.50530395379937	0.05822156342174
5	C	2.16284700105863	-3.39454818111846	0.14298048833021
6	C	3.10058997001706	-4.48888481192799	0.25188993882519
7	H	3.94927865128272	-4.31638863395630	-0.41623803834224
8	H	2.60973035225225	-5.42605975829801	-0.02610835953674
9	C	3.46095692050053	-4.56285212577310	1.28166615901165
10	C	-1.18009558858916	-2.41136367511637	-0.04129932149722
11	O	-1.89604866176959	-3.31219629806784	-0.04452063458180
12	C	1.21933827698089	0.62479390468141	-0.01255707549833
13	C	0.13545937852136	1.52389049466245	-0.03818418929880
14	C	-0.99022557199081	0.65503026432954	-0.06600731862118
15	N	0.16045503309822	2.92705959947451	-0.21322407671050
16	C	0.11349389756857	3.81613172414837	0.94980007716256
17	H	-0.35810741479491	3.25170661991881	1.76003621142569
18	H	1.12542385967565	4.08104780305511	1.29889927058118
19	C	-0.65904791706311	5.11178985977336	0.70252733814024
20	H	-1.69454862897514	4.91869302418118	0.41390038450738
21	H	-0.19226208072440	5.70887058098328	-0.08693090914917
22	H	-0.66242142846645	5.71542293949295	1.61649359196240
23	C	0.77861611896325	3.41892870204662	-1.45022303313557
24	H	1.59546869043593	2.74983641701923	-1.75274533830398
25	H	1.23738240901819	4.39220879506476	-1.24541909748897
26	C	-0.21001039485008	3.54080166666290	-2.61089044533836
27	H	-1.00034107128697	4.26176320064916	-2.38177266065592
28	H	0.30606930765112	3.86906880762759	-3.52031729961951
29	H	-0.67955381875158	2.57361941763139	-2.81934027727745
30	N	2.52523646691836	0.83920564038847	0.07218137897718
31	C	3.51615377649188	-0.18424461679353	-0.30052095119827
32	H	4.24484154955604	0.30695064104308	-0.95491397317587
33	H	2.99930833081478	-0.93396723857674	-0.89567625159881
34	C	4.23248459808168	-0.82647008741300	0.88362844860810
35	H	3.51776691426783	-1.27129306842087	1.58128383494165
36	H	4.84524968793377	-0.10300623054034	1.42807541092542
37	H	4.89822227305645	-1.61502330365966	0.51810030241540
38	C	3.07702478771698	2.08158427860807	0.66741649328283
39	H	2.58156289686262	2.93924491739531	0.21780493727632
40	H	4.13062717827387	2.1272470777558	0.38201440186088
41	C	2.92398888412148	2.11210132877182	2.18622482263839
42	H	3.46815614698640	1.29342226615360	2.66156792375425
43	H	1.87129444913343	2.03749278046384	2.47111601088152
44	H	3.31469146173755	3.05647000213418	2.57727891889621
45	N	-2.28623369543711	0.90003569772211	-0.15684351650160
46	C	-2.83407947447018	2.26772986981066	-0.34448531763453
47	H	-1.99123591755504	2.91329441958771	-0.56479616525601
48	H	-3.48222453757316	2.22916849857988	-1.22624218102138
49	C	-3.60595625294071	2.77884205154987	0.86677486431328
50	H	-3.92701202501050	3.80766117947712	0.67624902649397
51	H	-2.97707388385336	2.77491545105893	1.76211306817123
52	H	-4.50167711121632	2.18578955358237	1.06575593441940
53	C	-3.30319921751318	-0.16944056853996	-0.11175787239714
54	H	-2.97317127372622	-0.98042476495947	-0.76259999462133
55	H	-4.20750569125688	0.24403050477301	-0.56260727840783
56	C	-3.60760915959896	-0.67584594022508	1.29531004926942
57	H	-2.71827728060529	-1.09051454564409	1.77333003958601
58	H	-4.36236080279953	-1.46663498599958	1.23991267636756
59	H	-3.99123662682884	0.12502106269658	1.93154701418061
60	C	0.03743958050610	-0.83879312969120	1.75732383804984
61	O	0.02442089039230	-0.61578064394440	2.88313285328104

## B.3 Skripte zur Potentialflächenextraktion

### B.3.1 Optimierung der Grundzustände

#### Skript zur Erzeugung der Potentialflächen-Kontrolldateien

```

1 #!/bin/zsh
2
3 for (( rc=1.50 ; rc<=3.50 ; rc+=0.05 ))
4 do
5   for (( rs=1.60 ; rs<=5.00 ; rs+=0.05 ))
6   do
7     ifile=`printf 'fecbd-nh2-mecn-solvscan2d-c%04.2f-s%04.2f.inp' $rc $rs`
8     print '! RKS B97-D3 D3BJ def2-TZVP def2-TZVP/J\n! COSMO(Acetonitrile)\n! PAL8 Opt TightSCF\n' >! $file
9     print '%geom\n Constraints' >>! $file
10    printf ' { B 0 3 %4.2f C } # CO Distance\n' $rc >>! $file
11    printf ' { B 0 19 %4.2f C } # MeCN Distance\n' $rs >>! $file
12    print ' end\nend\n' >>! $file
13    print -n '* xyzfile 1 1 ' >>! $file
14
15    if [[ $rc -eq 1.80 && $rs -eq 5.00 ]]; then
16      printf 'master.xyz\n' >>! $file
17      elif [[ $rs -lt 5.00 ]]; then
18        (( rsn = rs + 0.05 ));
19        printf 'fecbd-nh2-mecn-solvscan2d-c%04.2f-s%04.2f.xyz\n' $rc $rsn >>! $file
20      elif [[ $rc -gt 1.80 && $rs -eq 5.00 ]]; then
21        (( rcn = rc - 0.05 ))
22        printf 'fecbd-nh2-mecn-solvscan2d-c%04.2f-s%04.2f.xyz\n' $rcn $rs >>! $file
23      elif [[ $rc -lt 1.80 && $rs -eq 5.00 ]]; then
24        (( rcn = rc + 0.05 ))
25        printf 'fecbd-nh2-mecn-solvscan2d-c%04.2f-s%04.2f.xyz\n' $rcn $rs >>! $file
26      else
27        print "**** ERROR ****"
28        exit 1
29      fi
30
31    printf ' rc= %4.2f; rs= %4.2f => %s\n' $rc $rs "$file"
32  done
33 done
34 exit 0

```

#### Skript zum Start von Rechnungen, deren Referenzgeometrie fertig ist

```

1 #!/bin/zsh
2
3 if [[ $# -eq 1 ]]; then
4   maxcount=1
5 else
6   maxcount=1
7 fi
8
9 print "**** STARTING $maxcount CALCULATIONS ****\n"
10
11 print "Moving failed calculations..."
12 movefailed.sh
13 print " "
14
15 mkdir -p done
16 if [[ -e *.opt ]]; then
17   print "Moving opt-files..."
18   mv -v *.opt done/
19   print " "
20 fi
21
22 startcount=0
23
24 for (( rs=5.00 ; rs>=1.60 ; rs-=0.05 ))
25 do
26   for (( rc=1.50 ; rc<=3.50 ; rc+=0.05 ))
27   do
28     base=`printf 'fecbd-nh2-mecn-solvscan2d-c%04.2f-s%04.2f' $rc $rs`
29     ifile="$base.inp"
30     jfile="$base.job"
31     ofile="$base.out"
32     #print "$ofile"
33
34     if [[ $rc -eq 1.80 && $rs -eq 5.00 ]]; then
35       gpath='.'

```

```

36     gfile=`printf 'master.xyz'`
37     elif [[ $rs -lt 5.00 ]]; then
38         gpath='done'
39         (( rsn = rs + 0.05 ));
40         gfile=`printf 'fecbd-nh2-mecn-solvscan2d-c%04.2f-s%04.2f.xyz\n' $rc $rsn`
41     elif [[ $rc -gt 1.80 && $rs -eq 5.00 ]]; then
42         gpath='done'
43         (( rcn = rc - 0.05 ))
44         gfile=`printf 'fecbd-nh2-mecn-solvscan2d-c%04.2f-s%04.2f.xyz\n' $rcn $rs`
45     elif [[ $rc -lt 1.80 && $rs -eq 5.00 ]]; then
46         gpath='done'
47         (( rcn = rc + 0.05 ))
48         gfile=`printf 'fecbd-nh2-mecn-solvscan2d-c%04.2f-s%04.2f.xyz\n' $rcn $rs`
49     else
50         print "*** ERROR ***"
51         exit 1
52     fi
53
54     if [[ -e $ofile ]]; then
55         printf '>>> Calculation with rc=%4.2f and rs=%4.2f finished, moving...\n' $rc $rs
56         mv -v $base.* done
57         mv -v $gfile done
58         print " "
59     elif [[ -e $jfile ]]; then
60         printf '>>> Calculation with rc=%4.2f and rs=%4.2f already started. Skipped.\n' $rc $rs
61     elif [[ -e $ifile && -e $gpath/$gfile && $startcount -lt $maxcount ]]; then
62         printf '>>> Calculation with rc=%4.2f and rs=%4.2f has all dependencies fulfilled. Starting...\n' $rc $rs
63         cp -v $gpath/$gfile .
64         suborca3 -Xg $base
65         (( startcount++ ))
66         print " "
67     #elif [[ ! ( -e $ifile ) ]]; then
68     # printf '>>> Calculation with rc=%4.2f and rs=%4.2f has already finished. Skipped.\n' $rc $rs
69     #else
70     # printf '>>> Calculation with rc=%4.2f and rs=%4.2f has missing dependencies. Skipped.\n' $rc $rs
71     fi
72 done
73 done
74
75 if [[ $startcount -eq $maxcount ]]; then
76     print "*** Reached maximum number of started calculations. Ending...\n"
77 else
78     print "*** All calculations eligible started. Ending...\n"
79 fi
80
81 print "****DONE****"

```

### Skript zum Erzeugen der Grundzustands-Potentialfläche als csv-Datei

---

```

1  #!/bin/zsh
2
3  print "*****"
4  print "* COLLECTING GEOMETRY SCAN DATA *"
5  print "*****\n"
6
7  BASE="fecbd-nh2-mecn-solvscan2d"
8  MCONVD="minconv/"
9  OLDD="higher/en/"
10
11  ENFILE="$BASE.pes.dat"
12
13  if [[ -e $ENFILE ]]; then
14      rm -f $ENFILE
15  fi
16
17  typeset -a GROUNDEN
18  typeset -a GROUNDSTATE
19
20  for (( rc=1.50 ; rc<=3.50 ; rc+=0.05 ))
21  do
22      for (( rs=1.60 ; rs<=5.00 ; rs+=0.05 ))
23      do
24          B=`printf '%s-c%04.2f-s%04.2f' $BASE $rc $rs`
25          O="$B.out"
26          I="$B.inp"
27          X="$B.xyz"
28          E="$B.en"
29
30          if [[ -e $O ]]; then
31              print -n "Energy of file $O >>> "
32              LIN=$(grep -B3 "**** OPTIMIZATION RUN DONE ****" "$O" | head -n 1)
33              SPLIN=$((${s: :}LIN))
34              if [[ -z "${SPLIN[5]}" ]]; then

```

```

34     print -- 'DNC'
35     cp -v "$I" "$X" nconv/
36     mv -v $B.* failed/
37     else
38         ENCURR="${SPLIN[5]}"
39         print "$ENCURR" >! $E
40         print "$ENCURR"
41
42     if [[ -e $MCONVD$E ]]; then
43         print -n "Comparing with previous value of "
44         ENPREV=$(cat $MCONVD$E)
45         print "$ENPREV"
46
47         if [[ $ENCURR -lt $ENPREV ]]; then
48             print "The new value is LOWER -> replacing!"
49             ENMIN=$ENCURR
50             mv -v $MCONVD$B.* $OLDD
51             mv -v $B.* $MCONVD
52         else
53             print "The new value is HIGHER -> not successful!"
54             ENMIN=$ENPREV
55             mv -v $B.* $OLDD
56         fi
57     else
58         print "No Comparision exists"
59         ENMIN=$ENCURR
60         mv -v $B.* $MCONVD
61     fi
62     print "Storing value: $ENMIN"
63     GROUNDEN=$(GROUNDE $ENMIN)
64     fi
65     elif [[ -e $MCONVD$E ]]; then
66         #print -n "Energy of previous run $MCONVD$E >>> "
67         ENPREV=$(cat $MCONVD$E)
68         #print -- "$ENPREV"
69         GROUNDEN=$(GROUNDE $ENPREV)
70     else
71         GROUNDEN=$(GROUNDE 'xx')
72         print -- 'XXX'
73     fi
74 done
75 done
76
77 MIN=${GROUNDE[0]}
78 for (( I=1 ; I<${#GROUNDE}+1 ; I++ ))
79 do
80     if [[ ! ${GROUNDE[$I]} == 'xx' ]]; then
81         if [[ ${GROUNDE[$I]} -lt $MIN ]]; then
82             MIN=${GROUNDE[$I]}
83         fi
84     fi
85 done
86 print "Global Minimum: $MIN\n"
87
88 print -n "CONVERTING GROUND STATE ENERGY TO WAVENUMBERS ... "
89 for (( I=1 ; I<${#GROUNDE}+1 ; I++ ))
90 do
91     if [[ ${GROUNDE[$I]} == 'xx' ]]; then
92         GROUNDSTATE[I]=0.0
93     else
94         GROUNDSTATE[I]=$(( ( ${GROUNDE[$I]} - $MIN ) * 219474.63068 ))
95     fi
96 done
97 print "done\n"
98
99 print -n "PRINTING FILE HEADER ... "
100 print "rCO rMeCN GroundEn" >! ${ENFILE}
101 print "done\n"
102
103 print "ASSEMBLE DATA ... "
104 ACTIDX=1
105
106 for (( rc=1.50 ; rc<=3.50 ; rc+=0.05 ))
107 do
108     for (( rs=1.60 ; rs<=5.00 ; rs+=0.05 ))
109     do
110         printf '%4.2f %4.2f %8.1f\n' $rc $rs ${GROUNDSTATE[$ACTIDX]} >>! ${ENFILE}
111         printf '%4.2f %4.2f %8.1f\n' $rc $rs ${GROUNDSTATE[$ACTIDX]}
112         (( ACTIDX++ ))
113     done
114 done

```

## B.3.2 Erzeugung der angeregten Potentialflächen

### Kopfdatei für die Kontrolldateienerzeugung

```

1 ! RKS B97-D3 D3BJ def2-TZVP def2-TZVP/J
2 ! COSMO(Acetonitrile)
3 ! PAL8 VeryTightSCF
4 %maxcore 3000
5
6 %tddft
7   NRoots 40
8   MaxDim 1000
9 end
10
11 %scf
12   MaxIter 500
13 end

```

### Skript zur Erzeugung von Kontrolldateien aus einem Kopf und einer Geometrie

```

1 #!/bin/zsh
2
3 if [[ $# != 3 && $# != 5 ]]; then
4   print "usage: ${0##*/} headerfile charge multiplicity [replace-which replace-by]\n"
5   exit 1
6 fi
7 print "*****"
8 print "* AUTO GENERATION OF MULTIPLE INP FILES FROM XYZ FILES *"
9 print "*****"
10 print
11
12 if [[ ! -e $1 ]]; then
13   print "Cannot open header file!\n"
14   exit 2
15 fi
16
17 print "Header File:      $1"
18 print "Charge:            $2"
19 print "Multiplicity:      $3"
20
21 if [[ $# == 5 ]]; then
22   print "Replacing name part: $4"
23   print "                    with: $5"
24 fi
25
26 print
27 print
28 print "Generating Input files:\n"
29
30 find . -maxdepth 1 -iname "*.xyz" |
31 while read X
32 do
33   print -n "${X##*/} > "
34   I="{X/%xyz/inp}"
35   if [[ $# == 5 ]]; then
36     eval "I=\"\${I:s/$4/$5}\""
37   fi
38   #print "X: ${X##*/}"
39   #print "I: ${I##*/}"
40   if [[ -e ${I} ]]; then
41     print "skipped (existant)"
42   else
43     cp $1 ${I}
44     printf "* xyzfile %d %d %s\n" $2 $3 ${X##*/} >>! ${I}
45     print "${I##*/}"
46   fi
47 done

```

### Skript zum Erzeugen aller Potentialfläche als csv-Datei

```

1 #!/bin/zsh
2
3 print "*****"
4 print "* COLLECTING TDDFT SCAN DATA *"
5 print "          (SORTED)          *"
6 print "*****\n"
7
8 NUMROOTS=40

```

```

9
10 BASE="fecbd-nh2-mecn-solvscan2d-tddf"
11 ENBASE="fecbd-nh2-mecn-solvscan2d"
12
13 ENFILE="$BASE.states.dat"
14 TRFILE="$BASE.transitions.dat"
15 OSCFILE="$BASE.fosc.dat"
16
17 if [[ -e $ENFILE ]]; then
18   rm -f $ENFILE
19 fi
20 if [[ -e $TRFILE ]]; then
21   rm -f $TRFILE
22 fi
23 if [[ -e $OSCFILE ]]; then
24   rm -f $OSCFILE
25 fi
26
27 typeset -a GROUNDEN
28 typeset -a GROUNDSTATE
29
30 print "GROUND STATE ENERGY"
31 for (( rc=1.50 ; rc<=3.50 ; rc+=0.05 ))
32 do
33   for (( rs=1.60 ; rs<=5.00 ; rs+=0.05 ))
34   do
35     #0=`printf '%s-c%04.2f-s%04.2f.out' $BASE $rc $rs`
36     0=`printf '%s-c%04.2f-s%04.2f.en' $ENBASE $rc $rs`
37     print -n "Energy of file $0 >>> "
38     if [[ -e $0 ]]; then
39       LIN=$(cat $0)
40       GROUNDEN=($GROUNDEN ${LIN})
41       print "${LIN}"
42     else
43       GROUNDEN=($GROUNDEN 'xx')
44       print -- 'XXX'
45     fi
46   done
47 done
48
49 MIN=${GROUNDEN[0]}
50 for (( I=1 ; I<=${#GROUNDEN}+1 ; I++ ))
51 do
52   if [[ ${GROUNDEN[$I]} -lt $MIN ]]; then
53     MIN=${GROUNDEN[$I]}
54   fi
55 done
56 print "Global Minimum: $MIN\n"
57
58 print -n "CONVERTING GROUND STATE ENERGY TO WAVENUMBERS ... "
59 for (( I=1 ; I<=${#GROUNDEN}+1 ; I++ ))
60 do
61   GROUNDSTATE[I]=${( ( ${GROUNDEN[$I]} - $MIN ) * 219474.63068 )}
62 done
63 print "done\n"
64
65 print -n "PRINTING FILE HEADER ... "
66 typeset -a HEADER
67 typeset -a HEADERG
68
69 HEADER=("r(Fe-CO) r(Fe-NCMe)")
70 HEADERG=( $HEADER )
71
72 for (( N=0 ; N<=${#NUMROOTS} ; N++ ))
73 do
74   SSTR=`printf 'State_%03i' $N`
75   if [[ $N -ne 0 ]]; then
76     HEADER=( $HEADER $SSTR )
77   fi
78   HEADERG=( $HEADERG $SSTR )
79 done
80 print "$HEADERG" >! ${ENFILE}
81 print "$HEADERG" >! ${TRFILE}
82 print "$HEADERG" >! ${OSCFILE}
83 print "done\n"
84
85 print "ASSEMBLE DATA ... "
86 ACTIDX=1
87 typeset -a ENLINE
88 typeset -a ENIDX
89 typeset -a TRLINE
90 typeset -a TRIDX
91 typeset -a OSCLINE

```

```

92 typeset -a OSCIDX
93 typeset -a DATASET
94
95 for (( rc=1.50 ; rc<=3.50 ; rc+=0.05 ))
96 do
97     for (( rs=1.60 ; rs<=5.00 ; rs+=0.05 ))
98     do
99         0=`printf '%s-c%04.2f-s%04.2f.out' $BASE $rc $rs`
100        print -n "Processing $0 ... "
101
102        pastr=`printf '%4.2f' $rc`
103        rastr=`printf '%4.2f' $rs`
104        groundenstr=`printf '%8.1f' ${GROUNDSTATE[ACTIDX]}`
105        ENIDX=("$pastr" "$rastr" "$groundenstr")
106        TRIDX=("$pastr" "$rastr")
107        OSCIDX=("$pastr" "$rastr")
108
109        DATASET=()
110
111        grep -A ${NUMROOTS + 4} "ABSORPTION SPECTRUM VIA TRANSITION ELECTRIC DIPOLE MOMENTS" "$0" |
112        tail -n $NUMROOTS |
113        while read R
114        do
115            LIN=${(s: :)R}
116            ENERGY=`printf '%8.1f' ${LIN[2]}`
117            OSCSTR=`printf '%13.9f' ${LIN[4]}`
118            SENERGY=`printf '%8.1f' ${(( ENERGY + ${GROUNDSTATE[ACTIDX]}) )}`
119
120            DATASET=("$DATASET" "$ENERGY $SENERGY $OSCSTR\n")
121        done
122
123        ENLINE=()
124        TRLINE=()
125        OSCLINE=()
126
127        print "$DATASET" | sort -n | tail -n $NUMROOTS |
128        while read R
129        do
130            SPLIT=${(s: :)R}
131            #print "TR: |"${SPLIT[1]}|" EN: |"${SPLIT[2]}|" OSC: |"${SPLIT[3]}|"
132            ENLINE=($ENLINE ${SPLIT[2]})
133            TRLINE=($TRLINE ${SPLIT[1]})
134            OSCLINE=($OSCLINE ${SPLIT[3]})
135        done
136
137        print "$ENIDX $ENLINE" >>! ${ENFILE}
138        print "$TRIDX $TRLINE" >>! ${TRFILE}
139        print "$OSCIDX $OSCLINE" >>! ${OSCFILE}
140        (( ACTIDX+=1 ))
141        print "done"
142    done
143 done

```

---