

**Pikosekunden-zeitaufgelöste
Photoionisation:
2-Methylallyl-Radikal und Pyracen**



**Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg**

**vorgelegt von
Jörg-Viktor Herterich
aus Ramsthal**

Würzburg, August 2014

Eingereicht am

an der Fakultät für Chemie und Pharmazie.

1. Gutachter:

2. Gutachter:

der Dissertation.

1. Prüfer:

2. Prüfer:

3. Prüfer:

des öffentlichen Promotionskolloquiums.

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

"Science is like sex: sometimes something useful comes out, but that is not the reason we are doing it."

Richard P. Feynman

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	ix
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Elektronische Übergänge	5
2.1.1 Feinstruktur elektronischer Zustände	5
2.1.2 Spin-Auswahlregel	8
2.1.3 Bahn-Auswahlregel	8
2.1.4 Kern-Auswahlregel	9
2.1.5 Fermis Goldene Regel	10
2.1.6 Bandenursprung	13
2.1.7 Vibronische Kopplung	13
2.1.8 Rydberg-Zustände	14
2.2 Inter- und intramolekulare Wechselwirkungen	16
2.2.1 Elektrostatische Wechselwirkung	16
2.2.2 Dispersion	17
2.2.3 Wasserstoffbrückenbindung	17
2.2.4 Wechselwirkung zwischen π -Systemen	18
2.2.5 Abstoßende Kräfte	19
2.2.6 Das Gleichgewicht zwischen anziehenden und abstoßenden Kräften	20
2.3 Ungesättigte Verbindungen	21
2.4 Erzeugung kurzer Lichtpulse	22
2.4.1 Verstärkung im Resonator	23
2.4.2 Modenkopplung und Pikosekundenpulse	23
2.4.3 Frequenzvervielfachung	24
2.5 REMPI - Spektroskopie	25
2.6 Zeitaufgelöste Spektroskopie	26

3	Experimenteller Aufbau	29
3.1	Aufbau des Pikosekunden-Lasersystems PG401-SH-YLF	29
3.2	Messanordnung für Pump-Probe-Experimente	32
3.2.1	Synchronisation des Pulsventils mit dem Laserstrahl	34
3.2.2	Steuerung der Verzögerungsstrecke	35
3.2.3	Kopplung des ps-Lasersystems mit einem Farbstoff-Laser	36
3.2.4	Fitfunktion für Pump-Probe-Experimente	36
3.3	Kalibriermessungen	37
3.3.1	Pulsdauerbestimmung des ps-Lasersystems	37
3.3.2	Wellenlängenkalibrierung mit einer Argon- und Neon-Gasentladungsröhre	39
3.4	Erzeugung eines Molekularstrahls	44
3.4.1	Vermessung von Flüssigkeiten	44
3.4.2	Vermessung von Feststoffen	45
3.5	Thermische Spaltung durch Pyrolyse	48
4	Pyridin	51
4.1	Physikalische Eigenschaften von Pyridin	52
4.2	[1 + 2]REMPI	52
4.3	Zeitaufgelöste Messungen	53
5	2-Methylallyl-Radikal	57
5.1	Pyrolyse der 2MA Vorstufe	58
5.2	Elektronische Eigenschaften des (Methyl)allyl-Systems	59
5.3	Elektronische Anregung des 2MA	60
5.3.1	Symmetriebetrachtung der elektronischen Anregung	62
5.3.2	Messergebnisse [2 + 1']REMPI	65
5.3.3	Messergebnisse [1 + 1]REMPI und [1 + 1']REMPI	69
5.3.4	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	71
6	Pyracen	77
6.1	Struktur und elektronische Eigenschaften	78
6.2	Schwingungsspektroskopische Untersuchung des Grundzustands	80
6.2.1	Symmetriebetrachtung der Schwingungsbanden im Grundzustand	80
6.2.2	Quantenchemische Rechnungen mit GAUSSIAN09	80
6.2.3	Infrarot-Spektroskopie	81

6.2.4	Ergebnisse der IR-Messung	82
6.2.5	Raman-Spektroskopie	84
6.2.6	Ergebnisse der Raman-Messung	85
6.2.7	Diskussion der Ergebnisse	87
6.3	Synthese	89
6.4	Elektronische Anregung des Pyracens	89
6.4.1	Schwingungsstruktur im angeregten Zustand	89
6.4.2	Zeitaufgelöste Spektroskopie	95
6.5	Pyracens-Dimer	98
6.5.1	Elektronische Anregung	100
6.5.2	Konfiguration des Dimers	103
6.5.3	Zeitaufgelöste Spektroskopie	104
6.6	Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse	105
7	Paracyclophan-Derivate	107
7.1	Monohydroxy[2.2]Paracyclophan	109
7.1.1	Geometrie im Grundzustand	109
7.1.1.1	Infrarot-Spektroskopie	110
7.1.1.2	Raman-Spektroskopie	110
7.1.1.3	Ergebnisse und Diskussion	110
7.1.2	Dynamik des MHPC im elektronisch angeregten Zustand	111
7.1.2.1	Messmethode zur Ermittlung des Bandenursprungs	113
7.1.2.2	Ionisationsprodukte nach energiereicher Anregung	113
7.1.2.3	Lebensdauern im angeregtem Zustand	115
7.1.2.4	Ergebnisse und Diskussion	116
7.2	2,11-Dithia[3.3]Paracyclophan	118
7.2.1	Molekülaufbau und Fragestellung	118
7.2.2	Raman-Spektroskopie	120
7.2.3	Ergebnisse und Diskussion	120
8	1-Phenylethinylnaphthalin und 1,6-Diphenyl-1,5-Hexadiin	123
8.1	Motivation der DPHD-Synthese	124
8.1.1	Synthese von 1,6-Diphenyl-1,5-Hexadiin	126
8.1.2	Ergebnisse und Diskussion	126
8.2	Wissensstand der 1-PPR und 3-PPR Dimerisierung	127
8.3	Spektroskopische Untersuchung des 1-Phenylethinylnaphthalins	130

8.3.1 Bestimmung der Lebensdauern angeregter Zustände	131
8.3.2 Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse	135
9 Zusammenfassung	137
10 Summary	141
11 Anhang	145
11.1 Synthese von 1,6-Diphenyl-1,5-Hexadiin	145
11.2 Mechanismus	149
Literaturverzeichnis	151
Abbildungsverzeichnis	169
Tabellenverzeichnis	177
Publikationen	179
Danksagung	181
Erklärung	185

Abkürzungsverzeichnis

FCP	Franck-Condon-Prinzip
FCF	Franck-Condon-Faktor
BO	Born-Oppenheimer
ISC	Intersystem Crossing
IC	Internal Conversion
Ww	Wechselwirkung
M	Molekülmasse
LJP	Lennard-Jones-Potenzial
SH, SHG	Second Harmonic, Second Harmonic Generation
TH, THG	Third Harmonic, Third Harmonic Generation
HeNe	HeliumNeon (HeNe-Laser, Gaslaser)
Ti:Sa	Titan:Saphir (Ti:Sa-Laser, Festkörperlaser)
Nd:YAG	Neodym-dotiertes:Yttrium-Aluminium-Granat (Nd:YAG-Laser, Festkörperlaser)
Nd:YLF	Neodym-dotiertes:Yttrium-Lithium-Fluorid (Nd:YLF-Laser, Festkörperlaser)
cw	continuous wave (cw-Laser, Dauerstrichlaser)
BBO	Beta Barium Borat (BBO-Kristall)
KDP	Kaliumdihydrogenphosphat (KDP-Kristall)
REMPI	Resonance Enhanced Multiphoton Ionization (Resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation)
OGZ	Optogalvanische Zelle
OPG	Optisch parametrischer Generator
OPO	Optisch parametrischer Oszillator
FDHM	Full Duration at Half Maximum
FWHM	Full Width at Half Maximum
SSA	Single Shot Autokorrelator
CCD	Charge-Coupled Device (CCD-Photodiode, lichtempfindliches Bauelement)
BNC	Bayonet Neill Concelman (BNC-Stecker, Koaxialstecker)
SHV	Safe High Voltage (SHV-Stecker, Koaxialstecker für hohe Spannungen)

TOF	Time Of Flight (TOF-MS, Flugzeitmassenspektrometrie)
KW	Kohlenwasserstoff
VK	Vorkammer
HK	Hauptkammer
PAK	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe
BDE	Bindungsdissoziationsenergie
MO	Molekülorbital
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
SOMO	Singly Occupied Molecular Orbital
MPI	Multiphotonenionisation
CRDS	Cavity Ring-Down Spectroscopy
DCM	4-(Dicyanomethyl)-2-methyl-6-(4-dimethyl-amino-styryl)- 4-H-pyran (Laserfarbstoff)
DMSO	Dimethylsulfoxid (organisches Lösungsmittel)
THF	Tetrahydrofuran
DIPA	Diisopropylamin
DC	Dünnschichtchromatographie

1

Kapitel 1

Einleitung

Sonnenuhren und Sanduhren wurden schon sehr früh in der Menschheitsgeschichte verwendet, um die Dauer von Geschehnissen zu vermessen. Der frühe Mensch war aber in seiner Fähigkeit zu beobachten und zu messen durch die Grenzen der optischen und akustischen Wahrnehmung beschränkt. Schnellere Ereignisse haben sich so lange einer Untersuchung entzogen. Erst im 19. Jahrhundert ist es der Wissenschaft gelungen, Zeitintervalle unterhalb der menschlichen Wahrnehmungsfähigkeit zu beschreiben. So zählen die bekannten Blitzlicht-Fotografien eines galoppierenden Pferdes von *Eadweard Muybridge* (1878) oder einer sich aufrichtenden Katze von *Etienne-Jules Marey* (1894) zu den ersten Untersuchungen im Subsekundenbereich.^[1]

Um 1950 gelang es *Manfred Eigen* sowie *R. G. W. Norrish* und *George Porter* mittels Blitzlichtphotolyse zeitaufgelöste Messungen im Mikrosekundenbereich durchzuführen. Der Start der „kurzen“ und „ultrakurzen“ Zeitmessung wurde 1960 von *Maiman* eingeleitet, der mit der Entwicklung des ersten Lasers (Rubin-Laser) den Grundstein für die zeitaufgelöste Laserspektroskopie im Nano- und Subnanobereich legte.^[1,2]

Aufgrund der begrenzten zeitlichen Auflösung elektronischer Geräte (Photodioden, Photomultiplier) ist es unumgänglich, einen Laser einzusetzen, dessen Lichtpulse die benötigte Zeitauflösung auf optischem Weg liefern. Ähnlich wie Röntgenstrahlen die Abstände auf molekularer Ebene untersuchen, können ultraschnelle Laserpulse die Dynamik auf der Zeitskala chemischer Reaktionen verfolgen.

Das Bestreben der zeitaufgelösten Laserspektroskopie ist es, immer kürzere Lichtpulse zu generieren, die Einblicke in neue Forschungsgebiete ermöglichen. Der Ursprung dieses Strebens wurde 1965 gelegt, als es *Collins* und *Mocker* gelang, durch

passive Modenkopplung den ersten „kurzen“ Laserpuls im Pikosekundenbereich zu erzeugen.^[3] Der nächste Meilenstein wurde 1987 von *Fork et al.* gelegt, indem sie erstmals Lichtpulse von wenigen Femtosekunden (6 fs) generieren konnten.^[4] Mit dieser neuen Zeitauflösung war es nun möglich, Schwingungs- und Reaktionsdynamiken von Molekülen detailliert zu untersuchen. Ende der 90er Jahre war man der Ansicht, dass die Femtochemie das Ende im Wettlauf gegen die Zeit darstellt und Aussagen wie „...we have reached the end of the road“^[5] oder „All chemistry is femtochemistry“^[6] wurden veröffentlicht. Acht Jahre später gelang es der Gruppe von *Ferenc Krausz*, mit weichem Röntgenlicht (langwellige Röntgenstrahlung mit 10-100 nm) Pulslängen im Attosekundenbereich (10^{-18} s) zu erzeugen.^[7,8] Auf dieser Skala spielt sich die Elektronendynamik in Atomen und Molekülen ab, was bedeutet, dass man die Bewegung der Elektronen in Echtzeit verfolgen kann.^[9,10]

Nicht nur wegen der Energie-Zeit-Unschärfe, die einem ultrakurzen Laserpuls eine entsprechende Energieunschärfe auferlegt, sondern auch wegen dem zu untersuchenden physikalischen Phänomen, sind für die Untersuchung eines speziellen Problems Laserpulse einer spezifischen exakten Dauer nötig. Nach dem Stand der aktuellen Forschung sind zwar „ultrakurze“ Lichtpulse im Attosekundenbereich möglich, jedoch beispielsweise für Protonentransferreaktionen irrelevant, da solche Prozesse überwiegend im Subnanosekundenbereich auftreten. Proteinbewegungen und Ladungstransferreaktionen, die vor allem in der Biologie eine entscheidende Rolle spielen, finden hauptsächlich in der Pikosekunden-Zeitskala statt. Prozesse wie die strahlende oder nichtstrahlende Desaktivierung von elektronischen Zuständen sind je nach dem zu untersuchenden System unterschiedlich schnell und können vom Nano- bis in den Femtosekundenbereich auftreten.^[11]

Der größte Teile dieser Arbeit beschäftigt sich mit elektronischen Zuständen, deren Anregung, sowie der Zerfalldynamik von einfach strukturierten Molekülen. Um diese Zustände zu beschreiben, wird ein Modellsystem verwendet, das sich ideal verhält und ausschließlich durch Korrekturen verbessert wird. Diese Beschreibung stammt aus der Störungstheorie und ermöglicht es, diese sogenannten „zero-order states“ eindeutig anhand ihrer Orbitale (z. B. n , π^* oder π , π^*), ihrer Spinmultiplizität (Singulett, Triplett) und ihrer Schwingungsstruktur zu beschreiben. Dies ermöglicht eine Aufteilung in unabhängige elektronische Zustände (z. B. S_0 , S_1 , S_2 , usw.).^[12]

Teil meiner Forschungsarbeit war es, ein geeignetes zeitauflösendes Pikosekunden-Experiment aufzubauen. Die Anforderung an das Experiment ist die zeitauflösende Spektroskopie von Molekülen in der Gasphase. Dazu wurde ein Nd:YLF-

Laser mit einem optisch-parametrischen Verstärker (OPG) aufgebaut, der es ermöglicht Wellenlängen im Bereich von 210-2300 nm durchzustimmen. Mit diesem Aufbau werden Pump-Probe-Experimente realisiert, die eine zeitliche Auflösung von bis zu vier Pikosekunden besitzen.

Die Spanne der untersuchten Moleküle geht dabei von Heterocyclen (Pyridin) zu kleinen ungesättigten Kohlenwasserstoffradikalen (2-Methylallyl-Radikal) bis hin zu größeren gespannten Systemen (Paracyclophanen, Pyracen) und deren Cluster. Im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen die Untersuchungen am 2-Methylallyl-Radikal und am Pyracen und dessen Clustern. Für die Kohlenwasserstoffradikale eröffnet sich ein weites Forschungsfeld, in dem die Dynamik angeregter Zustände im Vordergrund steht.^[13] Radikale sind maßgeblich an chemischen Prozessen beteiligt, da sie oft kurzlebige Intermediate chemischer Reaktionen sind.^[14] Kleine Kohlenwasserstoffradikale wie Propargyl, Allyl und Methylallyl sind nachweislich bei der Bildung großer polyaromatischer Kohlenwasserstoffe - wie sie unter anderem im Verbrennungsprozess entstehen - involviert. Aufgrund ihrer thermodynamischen Stabilität können sie isoliert in der Gasphase untersucht werden.^[15,16] Die so gewonnenen experimentellen Daten sind wichtig für die Modellierung größerer Systeme und können zum Beispiel eine Vorhersage über die Kinetik des Verbrennungsprozesses liefern.

2 Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Elektronische Übergänge

Die Absorption von sichtbarem oder ultraviolettem Licht kann Übergänge zwischen Grundzuständen und angeregten Zuständen von Atomen und Molekülen herbeiführen. Farben haben in dieser Wechselwirkung von Materie und Licht ihre Ursache. Die Natur erscheint uns größtenteils in grünen Farben, weil im Chlorophyll elektromagnetische Energie aus dem blauen (450 nm) und dem roten (650 nm) Bereich zur Anregung elektronischer Zustände absorbiert wird. Für Energiequanten um 550 nm - dem grünen Licht - stellt Chlorophyll keine Übergänge bereit. Es wird aus dem Gesamtspektrum kaum herausgefiltert, sondern überwiegend reflektiert. Der sichtbare Bereich des elektromagnetischen Spektrums nach Reflexion an Pflanzen erscheint uns somit in der Farbe Grün.

2.1.1 Feinstruktur elektronischer Zustände

Elektronische Grundzustände und ebenso elektronisch angeregte Zustände weisen ihrerseits eine Feinstruktur weiterer Energiezustände auf, in die Moleküle durch Aufnahme von Energiequanten in intramolekulare Rotation und Schwingung versetzt werden (siehe Abbildung 2.1).

Die elektronischen Zustände (S_0 = Singulett-Grundzustand, S_1 = erster elektronisch angeregter Singulett-Zustand, ...) besitzen wiederum Schwingungsniveaus ($S_0(v=0)$, $S_0(v=1)$, ... bzw. $S_1(v'=0)$, $S_1(v'=1)$, ...), die nochmals eine Feinstruktur von Rotationsniveaus besitzen. Die in Abbildung 2.1 rot dargestellte elektronische Anregung erfolgt dabei beispielsweise in das fünfte Schwingungsniveau des angereg-

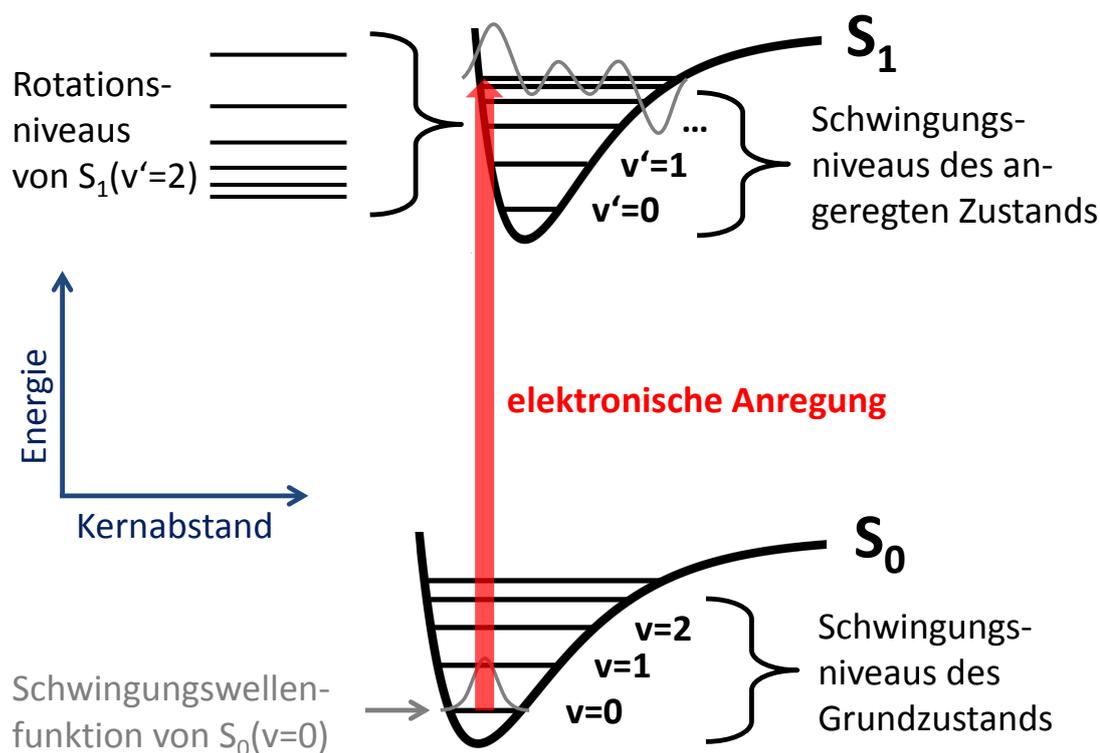


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der elektronischen Anregung und die daraus entstehende Feinstruktur durch Schwingungs- und Rotationsniveaus.

ten Zustands ($S_1(v'=5) \leftarrow S_0(v=0)$). Diese Anregung erfolgt nach dem *Franck-Condon-Prinzip (FCP)* vertikal, in einen höher liegenden Zustand, bei dem ein maximaler Überlapp der Schwingungswellenfunktionen existiert (siehe 2.1, mit den in grau schematisch dargestellten Wellenfunktionen beider Zustände).^[17,18]

Die Anregung in höhere elektronische Zustände verändert teilweise auch massiv die Rotations- und Schwingungsfeinstruktur der Spektren. Geometrien und Bindungslängen können sich in einem elektronisch angeregten Molekül daher komplett unterschiedlich darstellen, wie folgende Beispiele demonstrieren. Die Bindungslänge des Sauerstoffmoleküls ist im elektronisch angeregtem Zustand um 30 % länger als im elektronischen Grundzustand.^[19,20] Die Molekülgeometrie des Formaldehyds (CH_2O) ändert sich mit der elektronischen Anregung von einer planaren in eine pyramidale Struktur.^[21,22] Das im Grundzustand lineare Molekül

Acetylen (HCCH), besitzt im ersten angeregten Singulett-Zustand eine gewinkelte (*trans*) Anordnung.^[19,23]

Mithilfe der hochauflösenden Laserspektroskopie können (unter Berücksichtigung der geltenden Auswahlkriterien) viele Anregungszustände eines Moleküls untersucht werden. Der verantwortliche Prozess, der das Arbeiten mit einem Laser erst ermöglicht, ist wiederum auf die induzierte Emission angeregter elektronischer Übergänge zurückzuführen. Die Entwicklung des Lasers kann als eine der bedeutendsten Innovationen in der Physikalische Chemie gesehen werden.^[18]

Prinzipiell ist jeder elektrische Zustand durch seine Wellenfunktion charakterisiert, die durch folgenden vereinfachten Ausdruck beschrieben werden soll:

$$\Psi_{gesamt} = \Psi_{esv} \quad (2.1)$$

Die gesamte Wellenfunktion setzt sich aus einem elektronischen Anteil (Ψ_{es}) und einem Kernanteil (Ψ_v) zusammen. Im Grunde lassen sich elektronische Zustände und die damit verbundenen Orbitale nur unter der Voraussetzung diskutieren, dass Kern- und Elektronenbewegung separat voneinander betrachtet werden. Aufgrund der erheblich kleineren Masse der Elektronen passen sich diese quasi instantan an die jeweilige Kernkonfiguration an. Diese Annahme, die auf quantitative Überlegungen in der Molekülphysik zurückzuführen ist, wird als *Born-Oppenheimer-Näherung* (*BO-Näherung*) bezeichnet. Sie ermöglicht es, die Bewegungen der Kerne und Elektronen getrennt voneinander zu behandeln. Mathematisch gesehen folgt diese Näherung daraus, dass die Ableitung der elektronischen Wellenfunktionen nach den Kernkoordinaten meist sehr klein ist.^[24-26]

Unter einer weiteren Annahme, die eine Kopplung des Spin-Impuls und des Bahn-Impuls vernachlässigt, kann die Wellenfunktion weiter separiert werden. Da die Intensität eines elektronischen Übergangs proportional zum Übergangsdipolmoment ($\hat{\mu}_{fi}$) ist, lässt sich folgende Beziehung aufstellen:^[27]

$$I \sim \hat{\mu}_{fi} \sim \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{s'} \psi_s ds \right)_{SPIN} \cdot \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{e'} \hat{\mu} \psi_e d^3r \right)_{BAHN} \cdot \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{v'} \psi_v d^3R \right)_{KERN} \quad (2.2)$$

Sie verdeutlicht, dass die Intensität eines elektronischen Übergangs maßgeblich durch diese drei Integrale beschrieben werden kann. Die einzelnen Integrale werden in den nächsten Abschnitten kurz erläutert, um einen Überblick über die Aus-

wahlregeln für elektronische Übergänge zu geben. Für eine detaillierte quantenmechanische Beschreibung sei auf Fachliteratur verwiesen.^[19,28]

2.1.2 Spin-Auswahlregel

Die Auswahlregeln für optische Dipolstrahlung beim Übergang zwischen elektronischen Eigenzuständen in Mehrelektronenatomen „verbietet“ Übergänge bei denen sich die Quantenzahl des Gesamtspins ändert.

$$\Delta S = 0 \quad (2.3)$$

Das bedeutet, dass Interkombinationen zwischen Zuständen mit verschiedenem Gesamtspin nicht erlaubt sind bzw. dass mit der Absorption optischer Dipolstrahlung kein Prozess verbunden sein kann, der den Spin eines Systems umkehrt (Interkombinationsverbot).^[28] Diese Regel verbietet zum Beispiel den Übergang aus einem Singulett-Zustand in ein Triplett-Zustand (ISC). Sind schwere Atome im Molekül, so wird diese Auswahlregel aufgelockert und „verbotene“ Übergänge werden immer intensiver (Interkombinationsübergänge durch Spin-Bahn-Kopplung).^[29]

Die Spin-Auswahlregel ist demnach eine „schwache“ Auswahlregel, die mit der Komplexität des zu untersuchenden Systems immer mehr an Bedeutung verliert.

2.1.3 Bahn-Auswahlregel

Ein elektronischer Übergang ist bezüglich seines Bahndrehimpulses verboten, wenn das Integral nicht die totalsymmetrische Darstellung der jeweiligen Molekülpunktgruppe enthält.^[30]

Anhand der Gruppentheorie ist es möglich, erlaubte und verbotene Übergänge zu identifizieren. Jedem Orbital, sowie jeder Schwingungsmode eines elektronischen Zustands kann eine Symmetrie zugeordnet werden. Um herauszufinden, ob ein spinerlaubter Übergang (siehe 2.1.2) auch orbitalerlaubt ist, muss nun berechnet werden, wie der Dipoloperator ($\hat{\mu}$) in der zugehörigen Punktgruppe transformiert. Dazu wird die irreduzible Darstellung (die die Symmetrie des Orbitals angibt) des Anfangszustands mit den irreduziblen Darstellungen des Dipoloperators (x, y, z) und der irreduziblen Darstellung des Endzustands multipliziert. Enthält das Ergebnis die totalsymmetrische Darstellung der Punktgruppe, ist der Übergang hinsichtlich der Bahn-Auswahlregel erlaubt. Um das zu veranschaulichen sei auf Ka-

pitel 5.3 verwiesen, in dem die elektronische Anregung des 2-Methylallyl-Radikals (Punktgruppe: C_{2v}) unter Berücksichtigung der Gruppentheorie untersucht wird.

2.1.4 Kern-Auswahlregel

Da elektronische Übergänge in einem Zeitintervall von 10^{-15} - 10^{-13} Sekunden stattfinden, ändern die Molekülkerne während der Anregung weder Ort noch Impuls und damit auch ihre kinetische Energie nicht. Im Energiediagramm erfolgt eine elektronische Anregung demnach vertikal aus dem Gleichgewichtsabstand r_e des Grundzustands. Da jeder Schwingungszustand (auch Rotationszustand) in einer Potenzialkurve durch seine Wellenfunktion beschrieben wird, erfolgt eine elektronische Anregung meist aus der Gleichgewichtslage, bei der die Kerne mit höchster Wahrscheinlichkeit anzutreffen sind. Im Schwingungsgrundzustand ist dies in den meisten Fällen der Gleichgewichtsabstand r_e (siehe Abbildung 2.1). Das Quadrat des Übergangintegrals (aus Gleichung 2.2) ist ein Maß für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Kerne. Mit steigender Schwingungsquantenzahl verschiebt sich diese zu den Rändern des Potenzialtopfes, die im klassischen Bild den Umkehrpunkten der Schwingung bzw. den Schnittpunkten zwischen Schwingungsniveaus und Potenzialflächen entspricht (mit Ausnahme des tiefsten Schwingungsniveaus $v=0$, bei dem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Mitte am größten ist - vergleiche Abbildung 2.1).^[28] Der sogenannte *Franck-Condon-Faktor* ist ein Maß für den Überlapp der beiden Schwingungs-Wellenfunktionen und hat demnach einen hohen Einfluss auf die Intensität eines elektronischen Übergangs.^[17] Je mehr sich die Geometrie im angeregten Zustand im Vergleich zum Grundzustand ändert, desto unwahrscheinlicher (schwächer) wird ein Übergang vom schwingungslosen Grundzustand in den schwingungslosen angeregten Zustand. Als Konsequenz daraus ist der Bandenursprung oft gar nicht oder nur schwach im Spektrum zu sehen (siehe 2.1.6). Da für jeden Übergang nur eine gewisse Wahrscheinlichkeit angegeben werden kann, gibt es keine scharfen Übergänge mit einer definierten Schwingungsanregung, sondern Übergänge zu benachbarten Schwingungsniveaus mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit.^[28]

Wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben wird, besitzt jedes Schwingungsniveau eine Feinstruktur von Rotationsniveaus, deren Anregung wiederum durch eine Auswahlregel beschrieben wird. Da für diese Arbeit die Beschreibung der Rotationsniveaus nicht von Bedeutung ist, wird darauf nicht weiter eingegangen.

2.1.5 Fermis Goldene Regel

Diese Gesetzmäßigkeit stammt aus der quantenmechanischen Störungstheorie und ermöglicht theoretische Vorhersagen von Übergangsraten (Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeit), mit der ein Zustand unter dem Einfluss einer Störung in einen anderen Zustand übergeht. Generell gibt es drei grundlegende Prozesse, die verantwortlich für die Existenz und Struktur elektronischer Spektren sind. Die Absorption von elektromagnetischer Strahlungsenergie (verbunden mit einem elektronischen Übergang zu einem angeregten Zustand), der strahlungslose Zerfall von angeregten Zuständen und die Emission von Strahlung. Die Emission elektromagnetischer Strahlung erfolgt i.d.R. in einer Serie von unterschiedlichen Wellenlängen, die gewöhnlich bathochrom zur Anregung verschoben sind.

Strahlungsloser Zerfall

Der strahlungslose Zerfall ist ein Prozess, der gewöhnlich mit freiwerdender Wärme verbunden ist. Elektronisch angeregte Moleküle können dabei:

- in kleinere Fragmente dissoziieren
- isomerisieren
- zu einem fluoreszierenden bzw. phosphoreszierenden Zustand relaxieren
- direkt in den Grundzustand relaxieren

Von spektroskopischem Interesse sind vor allem zwei strahlungslose Zerfallskanäle, durch die ein angeregter Zustand Energie verlieren kann. Der erste dieser beiden Kanäle ist die innere Konversion („*internal conversion*“, *IC*), bei dem ein angeregter Singulett-Zustand (S_1) zunächst durch Schwingungsrelaxation in seinen Schwingungsgrundzustand ($S_1(v'=0)$) übergeht, daraufhin mit einem entarteten Schwingungszustand des Grundzustands ($S_0(v=n)$), der selben Multiplizität koppelt, um letztendlich erneut durch Schwingungsrelaxation in den Grundzustand ($S_0(v=0)$) überzugehen. Dieser Prozess ist in Abbildung 2.2 grün unterlegt. Innere Konversion bedeutet, dass die Energie des Moleküls durch Schwingung an die Umgebung übertragen wird und demnach nur in Lösung auftritt. In der Gasphase führen strahlungslose Prozesse deshalb meist zur Dissoziation. Der zweite Kanal (vgl. Abb. 2.2 graue Pfeile) beschreibt eine Kreuzung zwischen unterschiedlichen Spin-Systemen („*intersystem crossing*“, *ISC*) und unterscheidet sich zum zu-

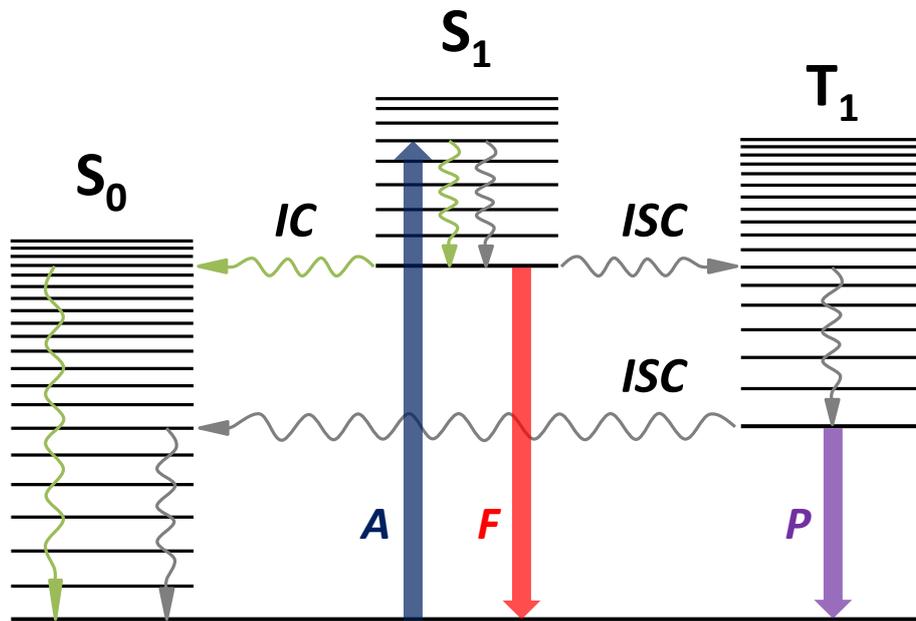


Abbildung 2.2: Jablonski-Diagramm um elektronische Prozesse in vielatomigen Molekülen schematisch darzustellen. A= Absorption, F= Fluoreszenz, P= Phosphoreszenz, S₀= Grundzustand, S₁= erster angeregter Singulett-Zustand, T₁= niedrigster Triplett-Zustand.

vor diskutierten Zerfallskanal dahingegen, dass die Kopplung des schwingungslosen S₁-Zustands (S₁(v'=0)) diesmal mit einem energetisch niedrigeren Zustand unterschiedlicher Multiplizität koppelt. Dieser Übergang ist aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung möglich (siehe 2.1.2). Im Schwingungsgrundzustand des Triplett-Zustands (T₁(v'=0)) angekommen, kann nun Phosphoreszenz oder ein erneuter ISC stattfinden. Zwangsläufig muss die IC oder ISC nicht aus dem ersten angeregtem Zustand (S₁) stattfinden, sondern kann auch von höheren Zuständen (T_{n-1}←S_n) beobachtet werden.

Die Rate eines strahlungslosen Übergangs $k_{i \rightarrow f}^{IC}$ ergibt sich gemäß *Fermis Golden-er Regel*:

$$k_{i \rightarrow f}^{IC} = \frac{2\pi}{\hbar} \langle M \rangle^2 \rho_f(E) \quad (2.4)$$

mit $\rho_f(E)$ als Zustandsdichte des Endzustands und $\langle M \rangle$ als koppelndes Matrixelement. M enthält die Wellenfunktion des Anfangs- und Endzustands des IC-Prozesses und wird über den Kopplungsoperator H' verknüpft.

$$M = \langle \psi_i | H' | \psi_f \rangle \quad (2.5)$$

Normalerweise werden die Wellenfunktionen des Anfangs- und Endzustands (ψ_i , ψ_f) durch adiabatische Wellenfunktionen beschrieben und die nichtadiabatische Kopplung ist in H' enthalten.^[31]

Ein elektronischer Übergang findet nur dann statt, wenn die Resonanzbedingung $E_i - E_f = \Delta E = h \cdot \nu$ erfüllt ist, was dem Energieunterschied zwischen Anfangs- und Endzustand entspricht und grundlegend für jede Spektroskopie gilt. Aus *Fermis Goldener Regel* (Gleichung 2.4) kann zudem eine wesentliche Schlussfolgerungen abgelesen werden. Die Intensität eines Übergangs, wird über das Quadrat des Matrixelements $|\langle \psi_i | H' | \psi_f \rangle|^2$ ausgedrückt. Für den Fall, dass der induzierte Operator H' (für optische Anregung z. B. der Dipoloperator) oder z. B. das Integral $|\langle \psi_i | H' | \psi_f \rangle|$ aus Symmetriegründen verschwindet, beobachtet man keine Intensität für diesen Übergang. Im Rahmen der Gruppentheorie der Moleküle lässt sich dann schon aus einfachen Symmetrieüberlegungen vorhersagen, ob ein Übergang „erlaubt“ oder „verboten“ ist.^[29,32]

Strahlende Übergänge

Prinzipiell sind die strahlenden Übergänge eng mit den nichtstrahlenden Übergängen verknüpft. Statt Wärme an die Umgebung, wird die zuvor absorbierte Energie (teilweise) durch elektromagnetische Strahlung abgegeben. Hier werden zwei Prozesse unterschieden, die Fluoreszenz und die Phosphoreszenz (siehe Abbildung 2.2). Bei der Fluoreszenz erfolgt die Desaktivierung aus dem schwingungslosen S_1 -Zustand in verschiedene (erlaubte) Schwingungszuständen des elektronischen Grundzustands. Um zu fluoreszieren, muss die Fluoreszenzlebensdauer τ_F eines System sowohl kürzer als die Lebensdauer für IC (τ_{IC}), als auch die Lebensdauer für ISC (τ_{ISC}) sein. Die Phosphoreszenz erfolgt aus dem niedrigsten Schwingungsniveau des Triplett-Zustands zu den verschiedenen (bahnerlaubten) Schwingungsniveaus des elektronischen (Singulett-)Grundzustands. Die Intensität der Phosphoreszenz ist verglichen mit der Fluoreszenz schwächer, da die Spinauswahlregel überwiegt.

2.1.6 Bandenursprung

Im elektronischen Grundzustand sind alle Elektronen nach steigender Orbitalenergie gemäß dem Aufbau-Prinzip in den Molekülorbitalen untergebracht. Dies geschieht unter Berücksichtigung der *Hundschen Regel*¹ und des *Pauli-Prinzips*².^[35] Es ist genau die Balance der Coulombkräfte, die zwischen den Elektronen und den Kernen wirken und somit die Gleichgewichtslage in einem Molekül und die daraus resultierende Nullpunktsenergie bestimmt. Durch elektronische Anregung kommt es zu einer neuen Elektronenkonfiguration, aus der eine neue Potenzialkurve resultiert, die energetisch höher als die des Grundzustands liegt. Dieser Übergang findet bei einer Energie statt, die der Differenz der Nullpunktsenergien beider Zustände (S_1 , S_0) entspricht. Diese Aktivierungsenergie wird im Allgemeinen als T_0 bezeichnet. Ein Anliegen der elektronischen Spektroskopie liegt in der Beschreibung, wie Elektronen in ihren jeweiligen Orbitalen verteilt sind und welche stationären Zustände daraus resultieren.^[17]

2.1.7 Vibronische Kopplung

Der Schwingungsanteil innerhalb eines elektronischen Spektrums wird vom Grad der Verschiebung der Potenzialkurven zwischen dem Grundzustand und dem elektronisch angeregten Zustand geprägt. Die Feinstrukturen des elektronischen Spektrums liefern somit Informationen über den angeregten Zustand. Oft ist die Potenzialkurve im angeregten Zustand gegenüber der des Grundzustands zu größeren Atomabständen hin verschoben, da angeregte Zustände in der Regel mehr antibindenden Charakter als die entsprechenden Grundzustände besitzen. Aus der Feinstruktur der Elektronenspektren kann man daher Daten über das Kraftfeld und die Dissoziationsenergie von elektronisch angeregten Molekülen erhalten.^[18]

Nicht selten ist der Bandenursprung (siehe 2.1.6) weniger intensiv als energetisch höher liegende Übergänge der gleichen Potenzialkurve. Derartige Übergänge werden hauptsächlich von zwei Arten von Auswahlregeln bestimmt. Diese beruhen auf der Spin-Multiplizität und auf der Orbitalsymmetrie des elektronischen Zustands (siehe 2.1.3). Ist eine Schwingungsanregung bei einer elektronischen Anregung in-

¹Die parallele Anordnung der Spins ist für zwei äquivalente Elektronen an einem Atom begünstigt. Das bedeutet, dass energetisch entartete Orbitale nach der Reihe zunächst mit einem Elektron besetzt werden, bevor ein Orbital doppelt besetzt wird.^[33]

²Wenn zwei Elektronen (die maximal mögliche Anzahl) das gleiche Orbital besetzen, müssen sie antiparallel angeordnet sein.^[34]

volviert, sind sowohl die Symmetrien der elektronischen Zustände (Orbitale), als auch die Symmetrien der Atombewegungen zu berücksichtigen. Die vibronische Kopplung, die eigentlich verbotene elektronische Übergänge ermöglicht, ist auf das Versagen der *Born-Oppenheimer*-Näherung zurückzuführen. Die Schwingungs- und elektronischen Freiheitsgrade können nicht länger separiert werden, weshalb die Symmetrie der vibronischen Wellenfunktion berücksichtigt werden muss ($\Gamma^{el} \otimes \Gamma^{vib} = \Gamma^{gesamt}$). Ist ein Quant einer nicht-totalsymmetrischen Schwingung angeregt, ändert sich die Gesamtsymmetrie des vibronischen Zustands, so dass insgesamt die Symmetrie eines elektronischen Zustands erreicht werden kann, in den der Übergang erlaubt ist. Dieses Phänomen wird als „Stehlen“ oder „Borgen“ von Intensität bezeichnet.^[36]

Ein anwendungsbezogenes Beispiel kann den Experimenten am 2-Methylallyl-Radikal entnommen werden (siehe 5.3).

2.1.8 Rydberg-Zustände

Als Grundstein der optischen Spektroskopie zählt die systematische Aufzeichnung von Absorptions- und Fluoreszenzspektren an kleinen Atomen Ende des 19. Jahrhunderts. Dabei zeigte sich, dass die optische Anregung H-artiger Atome nicht über einen kontinuierlichen Spektralbereich möglich ist, sondern nur durch diskrete Lichtfrequenzen beobachtet wird, die häufig einer einfachen Gesetzmäßigkeit folgen:

$$\tilde{\nu} = R_{\infty} \cdot \left(\frac{1}{(n_1)^2} - \frac{1}{(n_2)^2} \right); \quad n_1, n_2 = 1, 2, 3, \dots \infty \quad (2.6)$$

R_{∞} steht heute allgemein für die Rydbergkonstante (10973.7 cm^{-1})^[37] wobei n_1 und n_2 die quantisierten Energieniveaus angeben, zwischen denen der Übergang stattfindet. Diese Erkenntnis hat auch maßgeblichen Einfluss auf die später entwickelte Quantenmechanik, bei der ein optisch induzierter Übergang zwischen Energiezuständen eines einzelnen Elektrons im Coulomb-Potenzial des positiv geladenen Kerns interpretiert wird. In klassischer Näherung ergeben sich die Energieeigenwerte (E_n) im reinen Coulomb-Potenzial mit unendlicher Kernmasse durch die *Rydberg-Formel*:

$$E_n = IE - R_{\infty} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (2.7)$$

IE steht hier für eine freie Konstante, die aus beliebiger Wahl des Energienull-

punkts resultiert. Ist das angeregte Elektron ein Valenzelektron (energetisch am schwächsten gebundenes Elektron) entspricht IE der Ionisierungsenergie aus dem Grundzustand. R_∞ ist die Rydbergkonstante für unendliche Kernmassen. Jeder dieser Energieeigenwerte ist unter Berücksichtigung des Elektronenspins $2n^2$ -fach entartet, was speziell bei hohen Rydbergzuständen zu einer hohen Zustandsdichte bei den durch Gleichung 2.7 angegebenen Energieeigenwerten führt.^[38] Gleichung 2.7 kann näherungsweise auch für die Eielektronenanregung in diffuse Rydbergorbitale von Molekülen und nicht H-artigen Atomen verwendet werden.^[39]

Die wesentlichen Aspekte der atomaren Rydbergzustände können auch auf Moleküle übertragen werden. Dies gilt insbesondere für Zustände mit hohem n ($n > 10$), bei denen eine weitgehende Entkopplung des *Rydberg*-Elektrons vom molekularen Kern erfolgt. Für $n < 10$ ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Rydbergzustände nahe des molekularen Kerns vergleichsweise hoch und die Elektronen sind noch nicht vollständig vom molekularen Kern entkoppelt.^[38] Es ergibt sich deshalb eine leicht modifizierte *Rydberg*-Formel, die für Moleküle und nicht H-artigen Atomen gilt:

$$E_{n,l} = IE - R_M \cdot \frac{1}{(n - \delta_l)^2} \quad \text{mit} \quad R_M = \frac{R_\infty}{(1 + \frac{m_e}{M})} \quad (2.8)$$

R_M steht dabei für die massenabhängige Rydbergkonstante (M = Kernmasse) und δ_l für den Quantendefekt, der eine vom Bahndrehimpuls l des Elektrons abhängige Größe ist, die für höhere Quantenzustände (n) immer vernachlässigbarer wird. Der Quantendefekt kann (im Sinne einer halbklassischen Näherung) mithilfe der *WKB*-Methode³ und unter Einführung der *Bohr-Sommerfeld*-Quantisierung⁴ begründet werden.^[44] Im Rahmen einer einfachen Quantendefekt-Theorie zeigt sich, dass der Quantendefekt mit der symptomatischen Phasenverschiebung τ' der radialen Wellenfunktion mit dem reinen Coulomb-Potenzial in Verbindung steht.^[38,45] Weiterhin treten molekulare Rydbergzustände spektral in Form von Valenz-*Rydberg*-Kopplungen auf. Aus letzteren folgt eine Aufspaltung der Rydbergserien.^[38,46]

³Nach *Gregor Wentzel*^[40], *Hendrik Anthony Kramers*^[41] und *Léon Brillouin*^[42] benannte Näherungsmethode aus der Quantenmechanik, die eine Lösung der eindimensionalen Schrödingergleichung liefert.

⁴Erweiterung des bohrschen Atommodells, bei dem die spezielle Relativitätstheorie berücksichtigt wird.^[43]

2.2 Inter- und intramolekulare Wechselwirkungen

Die intermolekularen Wechselwirkungen beziehen sich auf Kräfte, die zwischen mindestens zwei Molekülen oder Atomen wirken. Physikalische Eigenschaften wie Löslichkeit, Schmelz- und Siedepunkt hängen maßgeblich damit zusammen. Im Gegensatz zu den intermolekularen Wechselwirkungen, die zwischen den Teilchen ausgebildet werden, beschränken sich die intramolekulare Wechselwirkungen auf Kräfte innerhalb eines Moleküls. Da in dieser Arbeit unterschiedlichste Moleküle sowie Molekülcluster diskutiert werden, soll ein kurzer Überblick der existierenden Wechselwirkungen und deren Stärke gegeben werden. Die in Kapitel 7 beschriebenen Verbindungen zählen zu den Paracyclophan-Derivaten, bei denen zwei π -Systeme mit einem fest definierten Abstand zueinander fixiert werden. Die daraus entstehenden $\pi\pi$ -Wechselwirkungen haben Einfluss auf die Geometrie und spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen. Bis heute ist es schwierig, eine einheitliche Definition dieser Wechselwirkung zu geben, bzw. die daraus resultierenden Eigenschaften zu deuten.

Neben den intramolekularen Wechselwirkungen der Paracyclophan-Derivate wird in Abschnitt 7.1.2 ein Paracyclophan-Wasser-Cluster untersucht, der maßgeblich durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten wird. Das 1,6-Diphenyl-1,5-Hexadiin, das in Kapitel 8 behandelt wird, besitzt zwei Phenylreste, die aufgrund ihrer elektrostatischen Wechselwirkung und Dispersionseffekte unterschiedlich angeordnet sein können. Bei der Verbindung Pyracen (Kapitel 8) wird neben der reinen Verbindung auch das Dimer untersucht, das durch *van-der-Waals*-Kräfte zusammengehalten wird.

2.2.1 Elektrostatische Wechselwirkung

Elektrostatische Wechselwirkungen beruhen auf den attraktiven bzw. repulsiven Kräften, die aufgrund zweier ruhender Ladungen entstehen. Diese Kräfte existieren ausgehend von Ionen oder permanenten Polen, die infolge unterschiedlicher Elektronegativitäten im Molekül ausgebildet werden. Je nach Komplexität des Multipols wird dabei die Reichweite der Wechselwirkung geringer (Reichweite der Ww: Ion>Dipol>Quadrupol). Zwei unterschiedlich geladene Ionen besitzen eine attraktive Wechselwirkung und ziehen sich dementsprechend stark an. Das Coulomb-Potenzial ($V(r)$) zweier isolierter Elementarladungen mit unterschiedlichen Vorzeichen kann durch folgenden Zusammenhang ausgedrückt werden:

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \quad (2.9)$$

ϵ entspricht der relativen Permittivität des Mediums ($\epsilon_{Vakuum}=1$) und r steht für den Abstand zwischen den beiden Ladungen. Das negative Vorzeichen steht für die Anziehung, die aufgrund positiver und negativer Ladungen entsteht. Die ionische Bindung kann als weitreichende, starke Wechselwirkung klassifiziert werden, so liegt die Bindungsenergie eines Na^+ -Ions und eines Cl^- -Ions unter Berücksichtigung ihrer kovalenten Ionenradien bei etwa 500 kJ/mol⁵, was vergleichbar mit einer O-H-Bindung im Wasser (460 kJ/mol) oder der C-C-Doppelbindung im Ethen (600 kJ/mol) ist.^[47]

2.2.2 Dispersion

Neben den offensichtlichen, elektrostatischen Wechselwirkungen, bei denen eine attraktive Wechselwirkung auf eine permanente Ladung bzw. auf einen konstanten Ladungsschwerpunkt zurückzuführen ist, gibt es weitaus komplexere Kräfte, die zwischen rein neutralen und unpolaren Atomen und Molekülen wirken. Diese Kräfte werden als *London*-Kräfte oder allgemein als Dispersion bezeichnet und stellen oft den wichtigsten Beitrag zu den *van-der-Waals*-Wechselwirkungen dar. Diese Kraft rührt aus Schwankungen in der Ladungsdichte der Elektronenhülle und den daraus kurzzeitig entstehenden Dipolen. Das hat zur Folge, dass im Nachbarmolekül ein weiterer gegensätzlicher Dipol induziert wird, der dann anziehend zu seinem Ursprung wechselwirkt. Die Stärke der Dispersionswechselwirkung hängt von der Polarisierbarkeit α der beteiligten Moleküle ab. Je größer ein Molekül ist, desto größer ist im Allgemeinen auch die Polarisierbarkeit und demnach die Stärke der Ww untereinander. Insgesamt kann man über Dispersionskräfte sagen, dass sie langreichweitig (0.2-10 nm), meist attraktiv, nicht additiv (ein dritter Körper beeinflusst die Ww zwischen zwei weiteren) sind und dass sie einen schwach orientierenden Effekt besitzen.^[48]

2.2.3 Wasserstoffbrückenbindung

Bei kleinen, polaren Molekülen spielt die Dispersion eine untergeordnete Rolle. Polare Moleküle, die Wasserstoffatome und elektronegative Atome besitzen, bilden

⁵Für zwei isolierte Ionen im Vakuum

deutlich stärkere Kräfte untereinander aus, die als Wasserstoffbrücken bezeichnet werden. Das bekannteste Beispiel hierfür ist der Schmelz- und Siedepunkt von Wasser, der im Vergleich zur relativ geringen Molekülmasse der Verbindung ($M = 18$ Dalton) sehr hoch ist.

Wasserstoffbrücken beobachtet man in allen polaren Verbindungen, die auch Wasserstoffatome besitzen. Ihre Existenz ist die Voraussetzung für wässrige Systeme. Sie spielen vor allem in biologischen Systemen eine entscheidende Rolle und sind für die Struktur und Stabilität von Proteinen und DNA-Molekülen verantwortlich. Ohne sie würden sich alle Holzstrukturen auflösen, Zement zergehen, Ozeane verdampfen und alle Lebewesen in unbelebte Materie zerfallen. Die Bindungsenergie einer Wasserstoffbrücke beträgt etwa $1/10$ (10-40 kJ/mol) von der einer kovalenten Bindung und zählt demnach auch zu den starken Wechselwirkungen. Eine *van-der-Waals*-Bindung hat im Vergleich dazu eine Energie von etwa 1 kJ/mol.^[49,50] Die von den Wasserstoffbrücken ausgehenden Kräfte sind auf attraktive Wechselwirkung unterschiedlicher Ladungsschwerpunkte zurückzuführen. Die am besten untersuchte Verbindung ist zweifelsfrei das Wasser, dem eine tetraedrische Struktur im festen Aggregatzustand nachgewiesen wurde. Dabei ist der intramolekulare O-H Abstand mit 0.10 nm angegeben, was einer typischen kovalenten Bindungslänge entspricht. Der intermolekulare O...H Abstand ist dagegen mit 0.176 nm deutlich kürzer, als die Summe der *van-der-Waals*-Radien beider Atome (0.26 nm).^[51] Dieser verkürzte Abstand im Kristallgitter verdeutlicht die stark attraktive Wechselwirkung zwischen den einzelnen Wassermolekülen.

Wasserstoffbrücken werden nicht ausschließlich zwischen Wassermolekülen ausgebildet. Auch andere elektronegative Atome (z. B. N, F, Cl) können mit Wasserstoff vergleichbare Bindungen eingehen. Die starken Bindungen resultieren hauptsächlich aufgrund der positiv polarisierten Wasserstoffatome, die auch aufgrund ihrer geringen Größe gut mit den benachbarten elektronegativen Atomen wechselwirken können.^[51]

2.2.4 Wechselwirkung zwischen π -Systemen

Neben den Wasserstoffbrücken, die Struktur und Stabilität der DNA vorgeben, werden auch attraktive Wechselwirkungen zwischen den π -Systemen der aromatischen Reste der Basen ausgebildet.^[52] π -konjugierte Moleküle und Aromaten bilden oft Aggregate aus und besitzen aufgrund attraktiver Wechselwirkung eine ausgeprägte Orientierung. Ein Beispiel hierfür ist die Selbstorganisation von Perylen-

bisimiden durch $\pi\pi$ -Wechselwirkung im wässrigen Medium, die von *Würthner et al.* untersucht wurde. Das ausgedehnte, quadrupolare π -System dieser Farbstoffklasse ermöglicht die Herstellung zahlreicher supramolekularer Molekülgerüste, mit faszinierenden photophysikalischen Eigenschaften.^[53] Auch einfache Verbindungen wie Naphthalin zeigen anziehende Kräfte zwischen den planaren Aromaten, die definierte Strukturen ausbilden.^[54] Chemische Reaktionen können aufgrund der starken Orientierung, die zwischen aromatischen Molekülen auftritt, gezielt gesteuert und beeinflusst werden.^[54]

Erste Vermutungen, welche die Anziehung anhand eines positiven Überlappens der π -Orbitale erklären, konnten nicht bekräftigt werden. Der gemessene Abstand der Aromaten steht einer gegenseitigen Durchdringung der Systeme im Wege.^[54] Die attraktiven Wechselwirkungen aromatischer Systeme könnte aber als eine Kombination elektrostatischer und *van-der-Waals*-Wechselwirkungen gedeutet werden. Der elektrostatische Anteil wäre hauptsächlich dem Quadrupolmoment des aromatischen Systems zuzuschreiben. Im Benzol ist die negative Ladung zentral über der aromatischen Einheit lokalisiert und die positive Ladung verteilt sich kreisförmig an den H-Atomen. Mögliche Strukturen der Benzol-Dimere ergeben sich aus der Diskussion in Kapitel 7. Je nach Größe und Form ist es ein Wechselspiel der elektrostatischen Kräfte und der Dispersion, die bestimmen, wie sich das Aggregat letztendlich anordnet.

Da die Dispersion abhängig von der Polarisierbarkeit und demnach auch von der Größe der Aromaten ist, spielt sie in großen Aromaten eine bedeutsamere Rolle als die elektrostatischen Kräfte. Aromaten besitzen im Vergleich zu ihren aliphatischen Kohlenwasserstoffen eine größere Oberfläche, die eine besonders große Polarisierung in der Molekülebene gestattet. Die delokalisierten π -Elektronen begünstigen die intramolekulare Ladungstrennung in aromatischen Systemen. Eine weitere Ursache, die es zwei π -Systemen ermöglicht, enger aneinander zu rücken, ist in einer geringeren *Pauli-Abstoßung* der Elektronen in den π -Orbitalen zu sehen.^[55]

2.2.5 Abstoßende Kräfte

Wenn sich ungleiche Ladungen anziehen liegt es nahe, dass sich gleiche Ladungen abstoßen, was auch auf die induzierten Ladungsmomente in Molekülen übertragen werden kann. Prinzipiell können sich zwei Teilchen nicht beliebig nahe kommen, was auf die Austausch-Wechselwirkung der Elektronen zurückzuführen ist und quantenchemischen Ursprung hat. Ab einer gewissen Entfernung überlappen die

Elektronenwolken beider Teilchen und die repulsiven Kräfte bestimmen, wie nahe sich die Atome oder Moleküle kommen können. Charakteristisch für diese abstoßenden Kräfte ist eine kurze Reichweite, die ab einer gewissen Entfernung der Elektronenwolken jedoch stark ansteigt.^[56]

2.2.6 Das Gleichgewicht zwischen anziehenden und abstoßenden Kräften

Das wohl bekannteste Modell, um die Beziehung attraktiver und repulsiver Wechselwirkung zu beschreiben, ist das *Lennard-Jones-Potenzial*.^[57] Unter der Annahme, dass es sich um unpolare oder nur schwach polare Moleküle handelt, die keinerlei Wasserstoffbrücken ausbilden, werden die attraktiven Wechselwirkungen zwischen rotierenden Molekülen maßgeblich durch die Summe der *van-der-Waals-Kräfte* bestimmt. Sie werden additiv durch die Wechselwirkung zweier Dipole, eines Dipols mit einem induziertem Dipol und der Dispersion zusammengesetzt. Sie besitzen alle eine $1/r^6$ -Abhängigkeit, was folgende Interpretation für die anziehenden Kräfte ($w(r)$) in Abhängigkeit des Abstands zulässt:

$$w(r) = -\frac{B}{r^6} \quad (2.10)$$

Das negative Vorzeichen implementiert eine anziehende Wechselwirkung und B ist eine molekülspezifische Konstante. Diese Vereinfachung berücksichtigt keine höheren Multipolwechselwirkungen und setzt voraus, dass die Moleküle frei rotieren können. Zudem wird die Wechselwirkung lediglich zwischen *Paaren* von Molekülen betrachtet.^{[58]6}

Da auch die repulsiven Kräfte quantenmechanischen Ursprungs sind, werden Modellvorstellungen benötigt, um eine quantitative Aussage über ihre Stärke geben zu können. Eine dieser Näherungen ist das Hartkugelpotenzial, das annimmt, dass die potenzielle Energie abrupt auf unendlich ansteigt, sobald die Teilchen einen bestimmten Abstand zueinander haben. Das zuvor erwähnte *Lennard-Jones-Potenzial*, welches als ein Spezialfall des *Mie-Potenzials* gilt, beschreibt die abstoßende Wechselwirkung mit einer $1/r^{12}$ -Abhängigkeit:

$$w(r) = +\frac{A}{r^{12}} \quad (2.11)$$

Das positive Vorzeichen zeigt, dass es sich um eine abstoßende $w(r)$ handelt,

⁶Eine genauere Wechselwirkung kann die *Axilrod-Teller-Formel* geben. Sie berücksichtigt die Dispersionswechselwirkung dreier Moleküle.^[58,59]

wobei A wieder eine molekülspezifische Konstante ist. Gleichung 2.10 und 2.11 ergeben zusammen die folgende Beziehung für die Gesamtwechselwirkung:

$$w(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} \quad (2.12)$$

Eine geläufigere Formel ist:

$$w(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right\} \quad (2.13)$$

Der Parameter ε beschreibt die Tiefe der Potenzialmulde was dem maximalen Energiebeitrag der Ww entspricht. r_0 ist der Abstand, bei dem $w(r) = 0$ ist. Das Minimum der potenziellen Energie liegt somit bei $r_e = 2^{1/6} \cdot r_0$. Aufgrund der einfachen Beschreibung wird das *LJP* in vielen Berechnungen verwendet, es gibt jedoch den tatsächlichen Beitrag der repulsiven Wechselwirkung nur unzureichend wieder. Eine exponentielle Funktion der Form $e^{-r/r}$ ergibt eine deutlich bessere Beschreibung, da sie das exponentielle Abklingen der Orbitale bei großen Abständen und den damit verbundenen Orbitalüberlappungen, die für die abstoßende Kräfte verantwortlich sind, besser beschreibt.^{[60]7}

2.3 Ungesättigte Verbindungen

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Molekülen handelt es sich ausschließlich um ungesättigte Verbindungen. Die Verbindungen weisen eine oder mehrere C=C-Doppelbindungen, C≡C-Dreifachbindungen, sowie konjugierte π -Systeme auf. Im Fall des 2-Methylallyls wird ein offenschaliges Molekül (Radikal) untersucht. Charakteristische Übergänge einer C=C-Doppelbindung, die ein Elektron aus dem π in ein π^* -Orbital anregen, liegen bei etwa 7 eV (180 nm). Je nach Größe des konjugierten Systems liegen die Energien der Orbitale näher beisammen, die Wellenlänge des $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergangs ist dann größer und kann, wenn das konjugierte System genügend ausgedehnt ist, auch im Sichtbaren (380-780 nm) liegen.^[18]

⁷Das (*exp 6*)-Potenzial setzt eine r^{-6} -abhängige attraktive und eine exponentiell-abhängige repulsive Wechselwirkung voraus. Vor allem bei Gasen beschreibt diese Beziehung die intermolekularen Kräfte gut.^[61]

2.4 Erzeugung kurzer Lichtpulse

Die zeitaufgelöste Spektroskopie gestattet die Untersuchung dynamischer Vorgänge, wie zum Beispiel strahlende oder stoßinduzierte Zerfälle angeregter Niveaus, die zeitliche Entwicklung von Wellenfunktionen, den Verlauf chemischer Reaktionen, oder die Umordnung der Elektronenhülle nach Absorption von Photonen. Das zeitauflösende Intervall (Laserpulslänge) sollte kleiner sein als die Dauer des zu untersuchenden Vorgangs. Der Stand der Technik auf dem Gebiet der ultrakurzen Laserpulse macht es derzeit möglich, sehr schnelle Vorgänge im Attosekundenbereich ($1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$) zu studieren.^[62] Ultraschnelle Laserpulse sind jedoch nicht immer von Vorteil, da aufgrund der Energie-Zeit-Unschärferelation^[63] die Bandbreite (Laserpulsbreite) bei kurzen Pulsen dementsprechend größer wird. Dieser Zusammenhang wurde von *Werner Heisenberg* zusammen mit der Unschärferelation für Ort und Impuls beschrieben und kann folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.14)$$

Das bedeutet, dass bei sehr kurzen Zeitintervallen (Femtosekunden- oder Attosekundenpulsen) sehr breitbandig angeregt wird. Dadurch können sich unter Umständen mehrere dynamische Prozesse überlagern, die schwierig zu separieren sind. Die REMPI-Spektren von Pyracen veranschaulichen diesen Zusammenhang. Dabei wurde versucht, die Schwingungsstruktur des ersten angeregten elektronischen Zustands sowohl mit einem Pikosekunden-Laser als auch mit einem Nanosekunden-Laser spektral aufzulösen. (vgl. 6.12).

Effektive Laseraufbauten und besondere Entladungsbedingungen machten es in den 60er Jahren erstmals möglich, in den Nanosekundenbereich vorzudringen.^[64] Die am weitest verbreiteten Lichtquellen für zeitaufgelöste Messungen sind gepumpte Farbstoff-Laser, die Pulsdauern im Bereich von einer Nanosekunde bis zu 500 Mikrosekunden besitzen oder Festkörperlaser mit Pulsdauern im Femtosekundenbereich.^[62]

Die in dieser Arbeit verwendeten Lasersysteme für zeitaufgelöste Messungen sind zum einen ein Nd:YLF-Kristalllaser, der Pulsdauern von etwa 4 Pikosekunden besitzt und zwei Farbstoff-Laser mit Pulsdauern von etwa 5 Nanosekunden (siehe Kapitel 3). Der Farbstoff (aktives Medium des Farbstoff-Lasers) wird dabei von der zweiten Harmonischen (SH, 532 nm) eines Nd:YAG-Laser „gepumpt“.

2.4.1 Verstärkung im Resonator

Ein Laser besteht im Wesentlichen aus drei Komponenten: Dem verstärkenden Medium (HeNe, Ti:Sa, Nd:YAG, Nd:YLF, usw.), in das von einer Energiepumpe (z. B. Blitzlampe, Gasentladung, oder auch ein anderer Laser) selektiv Energie hineingepumpt wird und einem Resonator, der einen Teil dieser Energie in Form elektromagnetischer Wellen in wenigen Resonatormoden speichert. Die Aufgabe des Resonators besteht darin, das Licht des Lasermediums durch selektive optische Rückkopplung wieder durch das verstärkende Medium zu schicken und dadurch aus dem Laserverstärker einen selbst schwingenden Oszillator zu machen. Mit anderen Worten: Der Resonator speichert das Licht in wenigen Resonatormoden, so dass in diesen Moden die Strahlungsdichte $\rho(\nu)$ so hoch wird, dass die induzierte Emission wesentlich größer als die spontane Emission werden kann.^[65]

2.4.2 Modenkopplung und Pikosekundenpulse

Lichtimpulse im Pikosekundenbereich lassen sich durch Phasenkopplung zwischen vielen, gleichzeitig oszillierenden Lasermoden erzeugen. Eine solche Kopplung kann durch optische Modulatoren im Laserresonator (aktive Kopplung) oder durch Sättigung von absorbierenden Medien innerhalb des Laserresonators (passive Modenkopplung) erzielt werden.

Bei der aktiven Modenkopplung wird im Resonator ein modulierendes, meist elektrooptisches Element (Pockelszelle⁸) platziert. Die Modulation erfolgt entweder im Amplituden- oder im Frequenzraum. Bei der Amplitudenmodulation werden Seitenbänder des Signals erzeugt. Wenn die Modulationsfrequenz mit dem spektralen Modenabstand im Resonator (oder einem Vielfachen davon) übereinstimmt, werden die Seitenbänder zu eigenständigen Moden. Diese haben eine feste Phasenbeziehung zu der primären Mode. Die Seitenbandmoden erzeugen rekursiv weitere Seitenbänder, die ebenfalls als eigenständige Moden im Resonator anschwingen. Auf diese Weise entsteht eine dominierende Modenstruktur mit fester Phasenbeziehung. Die Interferenz der Moden führt zum gepulsten Betrieb des Lasers.^[66,67]

Bei der passiven Modenkopplung platziert man z. B. einen sättigbaren Absorber im Resonator, der ein intensitätsabhängiges Absorptionsverhalten besitzt. Die Moden mit schwacher und mittlerer Intensität werden unterdrückt, was dazu führt,

⁸Besteht aus einem optisch anisotropen Kristall, der bei Anlegen eines elektrischen Feldes die Polarisationsebene des transmittierten linear-polarisierten Lichts dreht.^[62]

dass eine zufällig entstandene Intensitätsspitze eine große Verstärkung erfährt und nach mehreren Umläufen auskoppelt wird und so einen ultrakurzen Puls generiert.^[66,67]

2.4.3 Frequenzvervielfachung

Die Frequenzverdopplung ist sowohl beim ns-Laser, als auch beim ps-Laser relevant und dient in Abschnitt 3.3.1 als Grundlage für die Autokorrelation zweier Laserpulse, mit der man sehr effektiv die Pulslänge des Pikosekunden-Lasers bestimmen kann. Die Frequenzvervielfachung ist ein nichtlinearer Effekt, der bei starken (vor allem gepulsten) Lichtquellen wie bei einem Laser nicht vernachlässigbar ist.

Die Frequenzverdopplung kann durch verschiedene doppelbrechende Kristalle realisiert werden. Am häufigsten werden KDP (KH_2PO_4) und BBO (BaB_2O_4) Kristalle verwendet. Jedes Material kann nur in einem begrenzten Wellenlängenbereich des elektromagnetischen Spektrums eingesetzt werden. Zwar ist die Effizienz der Frequenzverdopplung häufig sehr gering, kann jedoch in Einzelfällen bis zu 30 Prozent betragen.^[68]

Das Prinzip beruht darauf, dass das oszillierende elektrische Feld E (der einfallenden Strahlung) in der Probe (Kristall) ein elektrisches Dipolmoment μ induziert. Über die Polarisierbarkeit α werden diese beiden Größen miteinander verknüpft und es gilt folgender Zusammenhang:

$$\mu = \alpha \cdot E \quad (2.15)$$

Dieser wird streng genommen als Näherung gezählt und ist vor allem bei hohen Energien nicht mehr linear. Das elektrische Dipolmoment kann deshalb durch eine Potenzreihe in E entwickelt werden:

$$\mu = \mu^{(1)} + \mu^{(2)} + \mu^{(3)} + \dots \quad (2.16)$$

bzw.

$$\mu = \alpha E + \frac{1}{2}\beta \cdot E \cdot E + \frac{1}{6}\gamma \cdot E \cdot E \cdot E + \dots \quad (2.17)$$

β steht für die Hyperpolarisierbarkeit und γ für die zweite Hyperpolarisierbarkeit. Alle Effekte, die auf die zweite (und höhere) Potenz zurückzuführen sind, werden als nichtlineare Effekte bezeichnet und nehmen mit der Intensität der Lichtquelle

zu. Die Größe des oszillierenden elektrischen Feldes ist gegeben durch:

$$E = A \cdot \sin(2\pi\nu t) \quad (2.18)$$

mit der Amplitude A und der Frequenz ν . Zudem gilt:

$$E^2 = A^2 \cdot \sin(2\pi\nu t)^2 = \frac{1}{2} \cdot A^2 \cdot [1 - \cos(2\pi 2\nu t)] \quad (2.19)$$

Das zeigt, dass die gestreute Strahlung neben der einfallenden Frequenz (ν) auch Anteile der verdoppelten Frequenz (2ν) enthält. Dieses Phänomen wird als Frequenzverdopplung (SHG) bezeichnet.^[68] Zwar ist die einfallende Frequenz immer intensiver und dominiert den Laserspot, kann jedoch durch optische Filter, Spiegel oder Prismen gezielt separiert werden, so dass nur die verdoppelte Frequenz (SH) genutzt werden kann.

2.5 REMPI - Spektroskopie

Die REMPI-Spektroskopie (*Resonance Enhanced MultiPhoton Ionization*) ist eine übliche Methode, um die Schwingungs- und Rotationsstruktur elektronisch angeregte Zustände zu untersuchen. Gekoppelt mit einem *Wiley-McLaren* Flugzeit-Massenspektrometer ist es zudem möglich, alle Reaktionsprodukte massenselektiv zu untersuchen. Im Gegensatz zur einfachen Multiphotonen-Ionisation (MPI) wird das Molekül zunächst in einen Zwischenzustand angeregt, um anschließend aus diesem „Zwischenzustand“ ionisiert zu werden. Dies ermöglicht es, den elektronisch angeregten Zustand zu untersuchen. REMPI-Spektren werden üblicherweise mit gepulsten Lasersystemen aufgenommen. Abbildung 2.3 soll einen schematischen Überblick eines einfachen REMPI-Experiments geben. Licht des Anregungslasers ($h\nu_1, h\nu_{1'}, h\nu_{1''}$) wird verwendet, um den Übergang zwischen dem elektronischen Grundzustand (S_0) und dem elektronisch angeregten Zustand (S_1) zu induzieren. In einem zweiten Schritt wird das Molekül durch einen weiteren Lichtpuls ($h\nu_2$) ionisiert. Der Zwischenzustand kann nur angeregt werden, wenn die Resonanzbedingung erfüllt ist ($\Delta E = h\nu$). Die Intensität eines Übergangs wird gemäß der Gleichung 2.4 und 2.5 bestimmt.^[32]

Es ist dabei nicht zwingend notwendig, das Molekül mit unterschiedlichen Frequenzen anzuregen und anschließend zu ionisieren. Wenn ein REMPI-Prozess mit einem Laser (Einfarbenexperiment) realisiert wird spricht man von einem [1+1]REM-

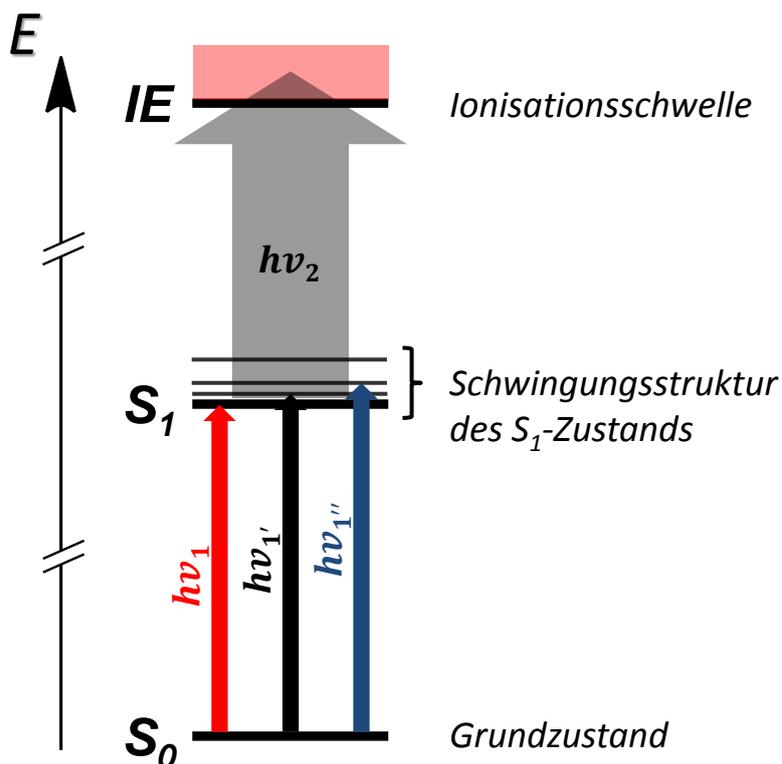


Abbildung 2.3: REMPI-Spektroskopie: Der erste, in der Frequenz durchstimmbare Laserpuls ($h\nu_1, h\nu_{1'}, h\nu_{1''}$) regt in den elektronisch angeregten Zustand (S_1) an. Der zweite Laserpuls ($h\nu_2$) ionisiert aus dem elektronisch angeregten Zustand (IE : Ionisierungsenergie/ Ionisationsschwelle des Moleküls).

PI, wird die Anregung und Ionisation jedoch durch zwei unterschiedliche Frequenzen erreicht, spricht man von einem [1+1']REMPI (Zweifarbexperiment). Diese Nomenklatur ist beliebig erweiterbar. So wird zum Beispiel in Kapitel 5.3.2 ein [2+1']REMPI vom 2-Methylallyl-Radikal aufgenommen. Dazu wird der elektronisch angeregte Zustand mittels zwei Photonen der gleichen Frequenz bevölkert und durch ein drittes Photon einer weiteren Frequenz ionisiert ($\nu_1 + \nu_1 + \nu_2 \hat{=} [2 + 1']$).

2.6 Zeitaufgelöste Spektroskopie

Die Kopplung der verschiedenen elektronischen und vibronischen Zustände be-

stimmt häufig die Dynamik elektronisch angeregter Zustände in molekularen Systemen. Photoinduzierte Prozesse, wie sie in der Photovoltaik, der Physiologie des Sehens, sowie der Photosynthese relevant sind, können auf elektronische Prozesse und deren Kopplung zurückgeführt werden. Ziel der zeitaufgelösten Spektroskopie ist es, diese Vorgänge im Detail zu verstehen und zu charakterisieren. Bei der zeitaufgelösten Spektroskopie geht es in erster Linie darum, die Dynamik elektronischer Zustände zu bestimmen. Dazu werden die möglichen Relaxationskanäle und deren Lebensdauern bestimmt. Eine geeignete Methode stellt hier die massenselektive Pump-Probe-Spektroskopie dar, bei der ein zeitlicher Versatz zwischen Anregung und Ionisation bewerkstelligt wird, um dadurch die zeitabhängige Entvölkerung eines Zustands zu untersuchen. Dazu wird der Abfragepuls durch eine mechanische Verzögerungsstrecke zeitlich versetzt. Mit einer Lichtgeschwindigkeit von $3 \cdot 10^8$ m/s, erhält man bei einer Weglänge von 10 cm einen zeitlichen Versatz von etwa 33 ps. Mechanische Schrittmotoren sind derzeit durchaus in der Lage, Auflösungen im Subpikosekundenbereich zu realisieren.⁹

⁹Die mechanische Verzögerungsstrecke im ps-Labor unseres Instituts ermöglicht eine maximale Auflösung von 4 fs. Im Rahmen des Pikosekunden-Experiments wird diese Auflösung jedoch nicht benötigt.

3 Kapitel 3

3 Experimenteller Aufbau

3.1 Aufbau des Pikosekunden-Lasersystems PG401-SH-YLF

Das verwendete ps-Lasersystem für die Pump-Probe-Experimente besteht im Wesentlichen aus drei Komponenten: Dem Laser selbst, einer harmonischen Einheit (HG, „Harmonic Generator“) und dem optisch parametrischen Generator (OPG, *Optical Parametric Generation* bzw. OPO, *Optical Parametric Oscillator*). Das Herzstück des Lasers ist der Nd:YLF-Kristall, der durch Blitzlampen gepumpt wird und die fundamentale Wellenlänge von 1053 nm erzeugt (Fundamentale). Die generierten Pulse haben eine Pulslänge (FDHM, *Full Duration at Half Maximum*) von 10 ± 2 ps, bei einer maximalen Energie von 40 mJ/Puls. Der maximale Strahldurchmesser beträgt 8 mm. Das linear polarisierte Licht der Fundamentalen (1053 nm) wird in den HG gelenkt, um dort mithilfe von Kristallen verdoppelt (SHG, *Second Harmonic Generation*, 527 nm) und verdreifacht (THG, *Third Harmonic Generation*, 351 nm) zu werden. Der OPG ermöglicht es, Wellenlängen im Bereich von 210-701 nm bzw. 702-2300 nm durchzustimmen, was einer Bandbreite von über 2000 nm entspricht. Infolge der Frequenzverdopplung und -mischung ergeben sich Pulslängen von 3-4 ps. Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über die Intervalle der einzelnen Bereiche des OPGs. Um diese Wellenlängen zu generieren wird ein Teil der dritten Harmonischen mit 351 nm in den OPG gekoppelt. Auch hier werden Kristalle eingesetzt, um mittels Frequenzverdopplung und Frequenzmischung die gewünschten Wellenlängen zu generieren.

Abbildung 3.1 zeigt einen schematischen Überblick des Lasersystems, bei dem die Bauelemente in ihrer Reihenfolge dargestellt sind. Zusätzlich sind die möglichen Ausgänge der Laserstrahlen mit den jeweiligen Wellenlängen gekennzeichnet.

Tabelle 3.1: OPG-Output mit zugehöriger Bezeichnung, Wellenlängenintervall und Polarisation.

Bereich [nm]	Bezeichnung	$\Delta\lambda$ [nm]	Polarisation
210-399.90	SH	0.05	H
400-701.0	Signal	0.1	H
702-2300	Idler	1	V

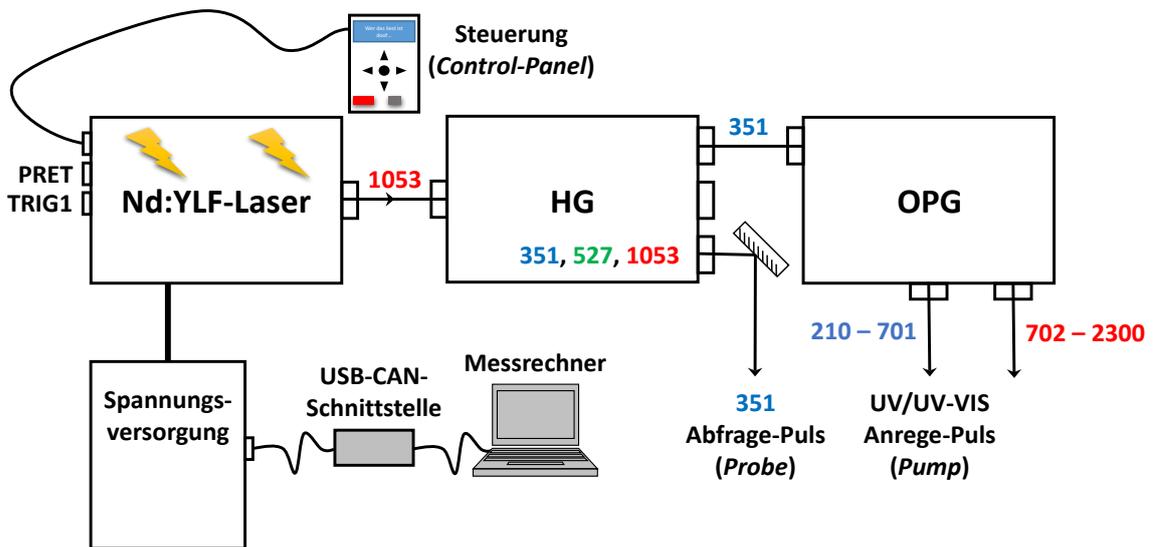


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau des ps-Lasersystem PG401-SH-YLF (EKSPLA).

Das in Abbildung 3.2a dargestellte Energiediagramm dient zur groben Orientierung und zeigt die Leistungsfähigkeit des Lasers im gesamten UV/UV-Vis- sowie dem IR-Spektralbereich. Zusätzlich kann die Laserpulsbreite (FWHM, *Full Width at Half Maximum*) für verschiedene Wellenlängen aus Abbildung 3.2b entnommen werden. Eine durchschnittliche Pulsbreite von $20\text{-}25\text{ cm}^{-1}$ stimmt gut mit den experimentell ermittelten REMPI-Spektren überein (vgl. Abbildung 4.1, 5.8, 6.13).

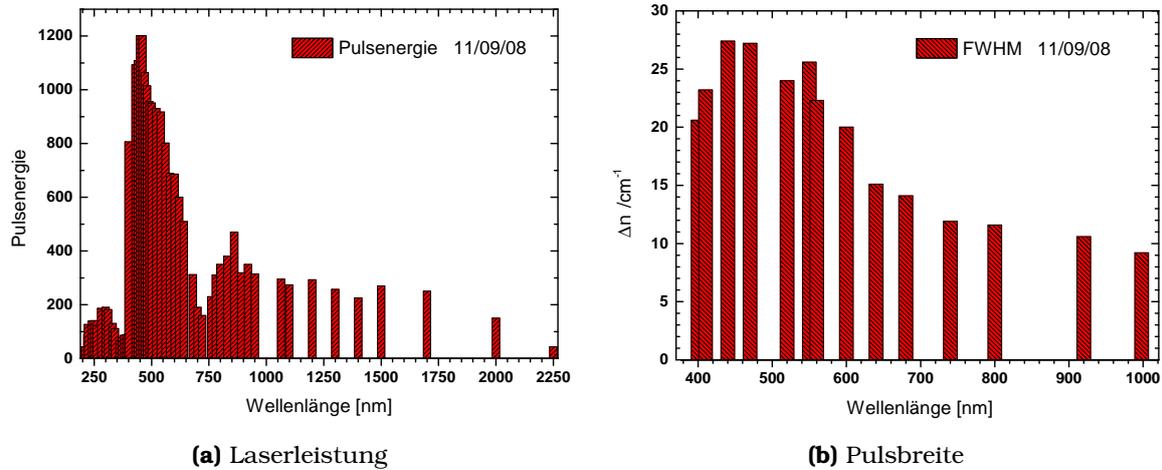


Abbildung 3.2: Testmessungen nach Inbetriebnahme im September 2011. OPG PG401-SH-YLF Seriennummer: PG162, Input OPG: 7.3-7.4 mJ @351 nm, FDHM: 3.3 ps (OPG-Output), Pulsform: Gaußförmig. **(a):** Pulsenergie, **(b):** Pulsbreite.

Ein detaillierter Überblick des HGs und des OPGs mit den optischen Bauelementen, kann aus Abbildung 3.3 und 3.4 entnommen werden. Zu den möglichen Strahlausgängen sind die Polarisierungsebenen des Laserlichts angegeben (H= horizontal, V= vertikal). Der Laser besitzt eine Steuerung (*Control-Panel*), mit der sowohl die Leistung, als auch die auszukoppelnde Wellenlänge eingestellt werden kann. Zudem ist es möglich einige Feinjustagen (Position der Kristalle im OPG) durch dieses Bedienelement durchzuführen, so dass eine maximale Ausgangsleistung erzielt werden kann. Dieser Vorgang sollte nach jedem Blitzlampenwechsel durchgeführt werden und ist ausführlich in der Bedienungsanleitung des Lasers beschrieben. Um andere elektronische Geräte (Pulsgenerator, Oszilloskop usw.) mit dem Laser zu synchronisieren sind zwei (Trigger-)ausgänge (TRIG1, PRET) am Laser vorhanden, die einen kontinuierlichen Rechteckpuls im 10 Hz Takt erzeugen. Um den Laser mit einer eigenen Software vom Computer zu bedienen oder ihn mit Labview-Programmen anzusteuern, steht eine USB-CAN-Schnittstelle bereit, die mit der Spannungsversorgung des Lasers verbunden ist (siehe Abbildung 3.1).

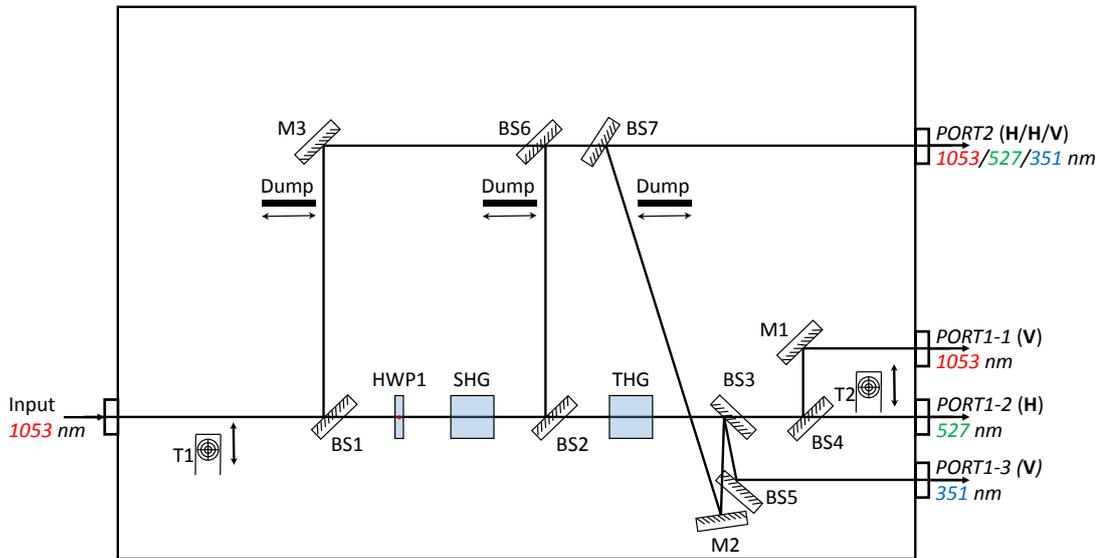


Abbildung 3.3: Aufbau des HGs H400-H/SH/TH. SHG: Second Harmonic Generator, THG: Third Harmonic Generator, M3: 0° Dichr. Spiegel, M4: 45° Spiegel, M5: 45° Dichr. Spiegel, M6: 45° Dichr. Spiegel, BS1: 45° Strahlenteiler $R_p=5\% @ 1064 / AR_p @ 1064 \text{ nm}$, BS2: 45° Strahlenteiler $R=10\% @ 532 + HT_s @ 1064 / AR_p @ 532 + AR_s @ 1064 \text{ nm}$, BS3: 45° Strahlenteiler $HR_s @ 355 + HT_p @ 532 + HT_s @ 1064 / AR_p @ 532 + AR_s @ 1064$, BS4: 45° Strahlenteiler $R_s=85\% @ 355 / AR_s @ 355 \text{ nm}$.

3.2 Messanordnung für Pump-Probe-Experimente

Als Pump-Probe-Experiment bezeichnet man eine meist zeitaufgelöste Messung, die einen elektronischen Zustand anregt (Pump) und zeitverzögert abfragt (Probe). Dadurch ist es möglich, die Zerfalldynamik eines (elektronischen) Zustands aufzuzeichnen.

Die nach 3.1 generierten Laserpulse müssen durch ein geeignetes Spiegel- und Linsensystem in die Vakuumapparatur eingekoppelt werden. Abbildung 3.5 zeigt den Strahlengang für Experimente, die (ausschließlich) mit dem ps-Laser durchgeführt werden. Dabei liefert der OPG den Pump-Puls, der das Molekül anregt und der HG den Probe-Puls, der den angeregten Zustand mit einer Wellenlänge von 351 nm abfragt. Dieser wird über eine variable Verzögerungsstrecke geleitet und kann so um bis zu 10 ns zum Pump-Puls verzögert werden. Um die Laserpulse in die Hauptkammer (HK) der Messapparatur zu leiten, muss der Lichtpuls über

3.2. Messanordnung für Pump-Probe-Experimente

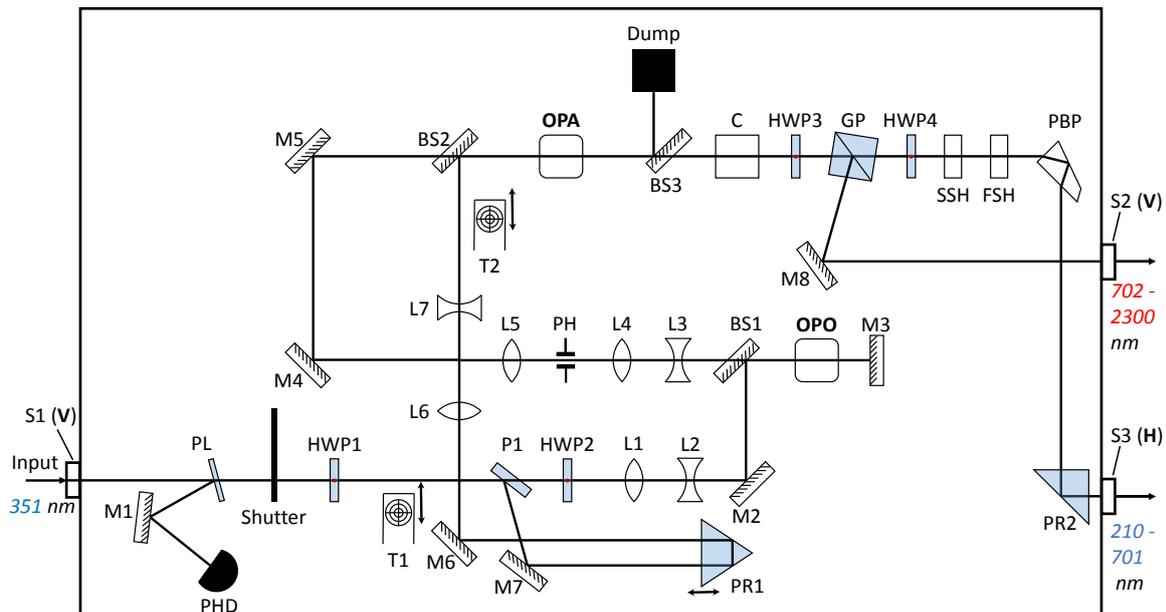


Abbildung 3.4: Aufbau des OPGs PG401-SH-YLF. OPO, OPA, FSH, SSH, C: BBO-Kristall, F1: Optischer Filter, L1, L4 Konvex-Linsen, L2,L3,L7: Konkav-Linsen, M1, M2, M7, M8: 45° Spiegel, M4: 0° Spiegel, M3, M5, M6, M9, M12: Spiegel, M10: 45° Spiegel, PR1, PR2: Prisma, PBP: Pellin-Broca-Prisma, GP: Glan-Prisma, PH: Pinhole, P1: Polarisator, PL: Reflexionslatte AR/0@355 nm, HWP1, HWP2: Verzögerungsplatten, HWP3, HWP4, HWP5: Achromatische Verzögerungsplatten, H= horizontal, V= vertikal.

ein Periskop höhenverstellt werden. Um ein besseres Strahlenprofil zu erhalten, wird für den Pump- und den Probe-Puls ein 3:1 Teleskop vor die Messapparatur installiert. Eine Sammellinse unmittelbar vor der HK dient zur Fokussierung der Strahlen und ermöglicht so eine höhere Photonendichte im Molekularstrahl. Je nach Stärke des Ionensignals kann diese in den Strahlengang gestellt bzw. weggelassen werden.

Sowohl der Laser als auch das Pulsventil arbeiten im 10 Hz-Takt. Vorkammer (VK) und Hauptkammer werden über einen Skimmer verbunden. Der Skimmer filtert den Molekularstrahl so, dass nur Moleküle die HK erreichen, die keinen vertikalen Geschwindigkeitsbeitrag besitzen. Um eine adiabatische Abkühlung der Moleküle zu erreichen, werden diese ins Hochvakuum (10^{-7} mbar) expandiert, das von einer Turbomolekularpumpe in der VK und zwei Turbomolekularpumpen in der HK erzeugt wird. Der Druck in der VK beträgt in etwa 10^{-5} mbar.

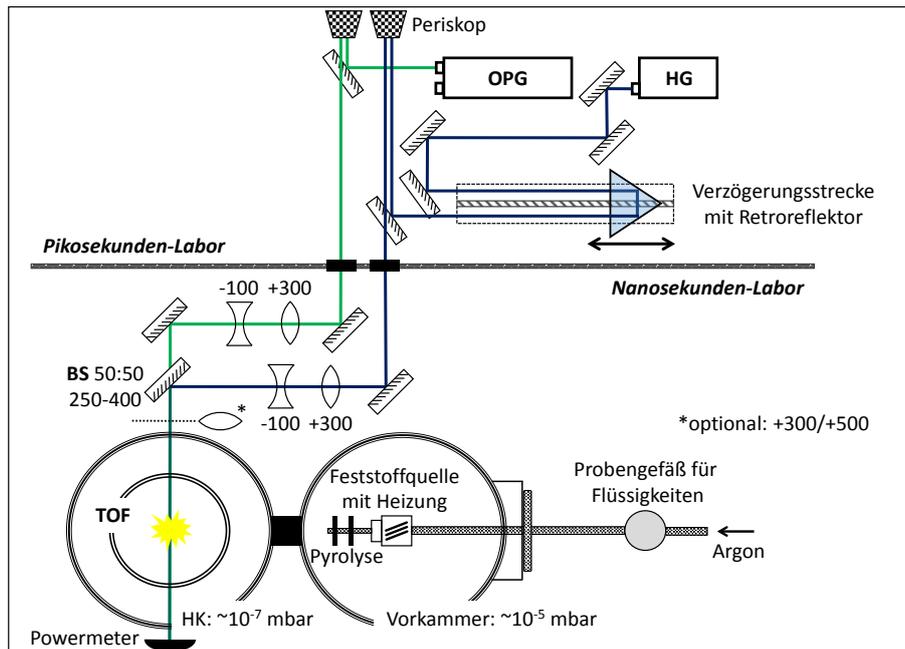


Abbildung 3.5: Aufbau der Versuchsanordnung für Pikosekunden-zeitaufgelöste Spektroskopie in der Gasphase.

3.2.1 Synchronisation des Pulsventils mit dem Laserstrahl

Um das Pulsventil mit dem Laserstrahl zu synchronisieren, bedient man sich eines Delayscans. Dabei wird die relative Zeit, die die Verzögerung zwischen Laserstrahl und Pulsventil angibt durchgestimmt. Dazu wird das Ventil mithilfe eines Pulsgenerators zu unterschiedlichen Zeiten geöffnet. Als Konsequenz trifft die Molekülwolke (Teilchen, die in der Hauptkammer ionisiert werden können) zu unterschiedlichen Zeiten auf den Laserstrahl. Eine Relation des Ionensignals mit der Zeit ist in Abbildung 3.6 zu sehen. Dabei handelt es sich um einen Delayscan am MHPC (siehe Abschnitt 7.1.2), der durch ein [1+1]REMPI erreicht wird. Man erkennt, dass die effektive Dauer des Molekülstrahls etwa $200 \mu\text{s}$ ist. Die absolute Zeit ist für zeitaufgelöste Experimente nicht relevant, da sie nur die Relation zum Triggersignal der Uhr angibt. Um möglichst „kalte“ Moleküle zu untersuchen wählt man einen Zeitpunkt, der kurz vor dem Maximum des Ionensignals liegt. Diese Moleküle befinden sich am Anfang des Molekülstrahls und werden durch die adiabatische Expansion ins Vakuum am effektivsten abgekühlt. In diesem Beispiel ist eine Zeit um 99.15 ms ein guter Kompromiss zwischen adiabatischen Abkühlung

der Moleküle und der Signalstärke.

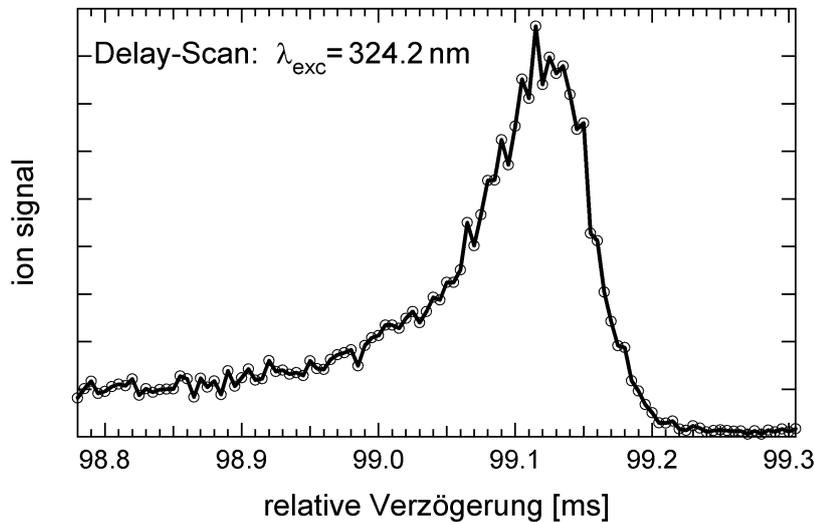


Abbildung 3.6: Synchronisation des Pulsventils mit dem Laserstrahl.

3.2.2 Steuerung der Verzögerungsstrecke

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Pump-Probe-Experimente wurde ein exponentieller Schrittalgorithmus verwendet, um die Verzögerungsstrecke zwischen Anrege- und Abfragepuls einzustellen. Effektiv wird die Verzögerungsstrecke zwischen den einzelnen Messpunkten immer länger. Das hat den Vorteil, dass der Signalanstieg und das Signal am zeitlichen Überlapp beider Pulse sehr fein abgetastet werden kann und gleichzeitig ein langes Zeitintervall realisiert wird. Um den Signalanstieg, den Signalabfall und einen möglichen Offset möglichst genau abzufahren, wurde folgender Schrittalgorithmus verwendet:

$$\text{Schrittweite} = \text{Startwert} \cdot e^{(f \cdot i)} \quad (3.1)$$

Die Schrittweite gibt den absoluten Abstand zwischen zwei Messpunkten an, der aufgrund des Schrittmotors mechanisch realisierbar ist. Der Startwert definiert die Anfangsschrittweite, die nach der ersten Messung eingestellt wird. f ist der exponentielle Faktor, der maßgeblich die Schrittweite beeinflusst. Der Wert i steht für die Anzahl an Messzyklen - woraus sich $i + 1$ Messpunkte ergeben. Zu den folgenden Pump-Probe-Experimenten ist jeweils eine Tabelle mit den verwendeten Parametern angegeben. Die berechneten Schrittweiten sind gemäß Gleichung 3.1

angegeben.

3.2.3 Kopplung des ps-Lasersystems mit einem Farbstoff-Laser

Bei Pump-Probe-Experimenten, bei denen die Lebensdauer angeregter Zustände größer als 10 ns ist, kann das ps-Lasersystem mit einem Farbstoff-Laser (*Sirah Cobra* bzw. *Sirah PrecisionScan*) gekoppelt werden. Dazu liefert der ps-Laser den Anregepuls und der ns-Laser den Abfragepuls. Ein Pulsgenerator steuert dabei den ns-Laser und koppelt den Probe-Puls zu unterschiedlichen Zeiten aus. Im Prinzip wird die Zeit variiert, bei der die Blitzlampen des ns-Lasers den Farbstoff aktiv pumpt und demnach auch den Zeitpunkt, an dem Laserpuls auskoppelt wird. Der Pulsgenerator ermöglicht Intervalle von $\Delta t = 1.0$ ns, was bei einer Pulslänge (FDHM) von etwa 5 ns (Dye-Laser, *Sirah PrecisionScan*) ausreichend ist. Um das Pump-Probe-Experiment zu realisieren, muss der ns-Laserstrahl am letzten optischen Bauelement (BS) mit dem ps-Laserstrahl überlagert werden. Die Spezifikation des ns-Lasersystem, sowie der Aufbau und die Funktionsweise der Vakuuapparatur kann aus früheren Arbeiten entnommen werden.^{[69][70]}

3.2.4 Fitfunktion für Pump-Probe-Experimente

Um aus den experimentell ermittelten Datenpunkten die Dynamik angeregter Zustände zu berechnen, muss eine geeignetes Modell mit einer entsprechenden Fitfunktion verwendet werden. Der Zerfall elektronischer Zustände folgt im Allgemeinen einer oder mehrerer Exponentialfunktionen, die mit der Gerätefunktion des Lasers (Intensitätsverteilung des Laserpuls als Funktion der Zeit; *Gauß*-Funktion) überlagern. Für alle monoexponentiellen Zerfälle, die in dieser Arbeit diskutiert werden, wurde folgende Fitfunktion verwendet:^[71]

$$f(t) = A_0 + \frac{A}{2} \exp\left(\frac{-t}{\tau} + \frac{\sigma^2}{2\tau^2}\right) \cdot \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{t - \frac{\sigma^2}{\tau}}{\sqrt{2}\sigma}\right)\right] \quad (3.2)$$

Wobei der zeitliche Verlauf t meist durch t_0-t beschrieben wird und t_0 der Zeitpunkt der Anregung ist. A_0 und A sind die Amplituden vom Hintergrundsignal und dem maximalen Signal bei bestmöglicher zeitlicher Überlagerung beider Pulse. Die Zeiten t_0 und τ sowie die Amplitude A sind Parameter, die an die experimentellen Daten angefitet werden. Eine detaillierte Herleitung kann der Arbeit von *Juliane*

Köhler entnommen werden.^[71] Über diesen zeitaufgelösten Fit ist es möglich die Lebensdauer τ aus den Datenpunkten des Experiments zu errechnen.

3.3 Kalibriermessungen

3.3.1 Pulsdauerbestimmung des ps-Lasersystems

Die zeitliche Charakterisierung eines Laserpulses im Piko- und Femtosekundenbereich ist allein mit einer Photodiode nicht möglich, da deren zeitliche Auflösung durch die Rekombinationszeit der Elektron-Loch-Paare begrenzt wird, die typischerweise größer als 100 Pikosekunden ist. Um kurze und ultrakurze Pulse dennoch zeitlich aufzulösen, bedient man sich einer optischen Methode - der sogenannten Autokorrelation. Bei dieser Methode wird ein Puls mit einem Referenzpuls autokorreliert und mithilfe der erhaltenen Autokorrelationsfunktion die Pulsdauer errechnet. Bei der interferometrischen Autokorrelation werden zwei Pulse in einem nicht-linearen Medium (vgl. Abschnitt 2.4.3) zeitlich und räumlich überlagert. Das bedeutet, dass mit einem Strahl der zweite Strahl abgetastet wird und die Intensität der resultierenden Frequenzverdopplung in Abhängigkeit der zeitlichen Verzögerung beider Pulse detektiert wird. Um eine untergrundfreie Autokorrelation aufnehmen zu können, werden die überlagerten Pulse unter einem Winkel in den nicht-linearen Kristall geleitet und die Intensität der Verdoppelten (SHG) mit einer Photodiode aufgenommen. Beide Pulse sollten dabei annähernd die selbe Intensität und einen ähnlichen Strahldurchmesser besitzen. Mit einem geeigneten Filter, der die Harmonische absorbiert und die Verdoppelte durchlässt ist ein solcher Messaufbau in Abbildung 3.7 schematisch dargestellt. Dabei handelt es sich um eine besondere Form der Autokorrelation, die auch als Kreuzkorrelation bezeichnet wird. Das frequenzverdoppelte Kreuzkorrelationssignal erscheint in Richtung der Winkelhalbierenden der einfallenden Strahlen und ist räumlich von den Grundwellenlängen (527 nm nach BBO) getrennt. Die SHG-Intensität A_{AK} als Funktion der Verzögerungszeit x entspricht der Intensitäts-Autokorrelation zweiter Ordnung und kann allgemein durch folgenden Ausdruck beschrieben werden (gilt für die Überlagerung zweier identischer Pulsformen):^[72,73]

$$A_{AK}(x) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t) I(t-x) dt \quad (3.3)$$

Unter Voraussetzung einer bestimmten Pulsform (*Gauß*, *Lorentz*, *sech²*, ...) kann

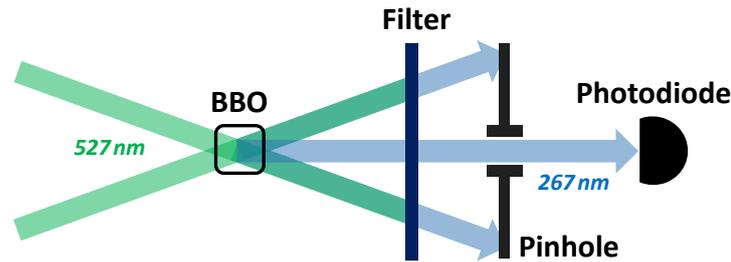


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Frequenzverdopplung mit einem nicht-linearen Kristall (BBO).

die Pulsdauer Δt über das bekannte Verhältnis von gemessener Halbwertsdauer (FDHM), der Autokorrelation Δx und des Pulses bestimmt werden. Bei zwei identischen gaußförmigen Laserpulsen wird die gemessene Halbwertsdauer der Autokorrelation durch $\sqrt{2}$ geteilt um auf die Pulsdauer eines einzelnen Pulses zu schließen.^[73]

Die Pulsdauer des ps-Lasersystems wurde mittels zweier unterschiedlicher Messaufbauten ermittelt. Zum einen wurde ein Single-Shot-Autokorrelator (SSA, *Spectra Physics*) verwendet, um die Halbwertsdauer (FDHM) des Laserpulses bei 800 nm zu bestimmen. Dazu wurde der Laserstrahl unmittelbar hinter dem OPG in den SSA gekoppelt, durch einen Interferometer getrennt und anschließend wieder räumlich in einem KPD-Kristall vereint, um dort verdoppelt zu werden. Durch geeignete Filter wurde die Fundamentale (800 nm) von der Verdoppelten (400 nm) getrennt. Über eine CCD-Photodiode wurde die Intensität der SHG in Abhängigkeit eines beweglichen Spiegels gemessen. Bei räumlichen und zeitlichen Überlapp war ein Intensitätsmaximum zu erkennen. Die Position des beweglichen Spiegels konnte über eine Mikrometerschraube eingestellt werden.

Alternativ zu diesem Messaufbau wurden zwei Laserstrahlen mit der Wellenlänge von 527 nm kollinear in einem BBO-Kristall überlagert (Interferometrische Autokorrelation, siehe Abbildung 3.7). Im Gegensatz zum zuvor beschriebenen Experiment wurde hier ein Puls aus dem OPG mit einem Puls aus dem HG vereint. Um einen der beiden Strahlen zeitlich zu variieren, wurde die variable Verzögerungsstrecke genutzt, die auch in den Pump-Probe-Experimenten verwendet wurde (siehe Abbildung 3.5). Hinter dem Verdopplungskristall wurde wieder ein optischer Filter installiert, der die fundamentale Wellenlänge absorbiert und nur die verdoppelte Wellenlänge passieren lässt. Zusätzlich wurde eine Blende in den Strahlengang gestellt, die ausschließlich die Verdoppelte der zeitlichen Überlagerung bis

hin zur Photodiode durchlässt. Über die Signalintensität wurde die Dauer der zeitlichen Überlagerung und damit die Autokorrelationsfunktion der Laserpulse ermittelt. Dank der mechanischen Verzögerungsstrecke im zweiten Versuchsaufbau war es möglich, mehrere Messpunkte mit exakt definierter Wegdifferenz aufzuzeichnen bzw. eine Mittelung aus mehreren Versuchsdurchläufen anzufertigen. Im ersten Versuchsteil war dies aufgrund der Mikrometerschraube, welche nur per Hand verstellt werden konnte, fehleranfälliger und zeitintensiver. Der Vorteil des SSA ist ohne Frage die Kompaktheit sowie die Mobilität des Gerätes. Ist der Strahlengang einmal exakt eingestellt, bedarf es lediglich einer kurzen Justage der Spiegel, um eine Messung zu starten. Beim zweiten Versuchsaufbau wurde nahezu der gesamte Laseraufbau verändert und ermöglicht deshalb in dieser Zeit keine weiteren Messungen.

Das Messergebnis beider Methoden liefert eine Autokorrelationsfunktion aus der die Pulsdauer eines einzelnen Pulses errechnet werden kann. Die Messung mithilfe des SSA ergab eine Pulsdauer von 3 ps. Die Pulsdauer, die durch den zweiten Messaufbau ermittelt wurde beträgt dagegen 9 ps. Die Differenz der beiden Messergebnisse ist auf unterschiedliche Strahlengänge (Messmethode 1: Nur OPG, Messmethode 2: OPG + HG) und verschiedenen Wellenlängen (Messmethode 1: 800 nm, Messmethode 2: 527 nm) zurückzuführen. Wellenlängen, die durch Frequenzmischung erzeugt werden besitzen im Vergleich zu ihrer Fundamentalen immer kürzere Pulsdauern, da die Intensität der (z. B.) Verdoppelten quadratisch von der Intensität der Fundamentalen abhängt.^[74] Gleichung 3.4 gibt einen allgemeinen Zusammenhang zwischen den Pulsdauern (τ_q = Pulsdauer der Harmonischen, τ_F = Pulsdauer der Fundamentalen) und der Ordnung q der Harmonischen.

$$\tau_q \sim \frac{\tau_F}{\sqrt{q}} \quad (3.4)$$

Aufgrund von Dispersionseffekten die bei der Frequenzmischung in Kristallen auftreten, werden die Pulsdauern verlängert. Dieser Effekt spielt bei den ps-Pulsen jedoch eine untergeordnete Rolle und kann deshalb vernachlässigt werden.

3.3.2 Wellenlängenkalibrierung mit einer Argon- und Neon-Gasentladungsröhre

Neben der Vakuumkorrektur, die aufgrund der unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts im Vakuum (wenn der Laserstrahl die Vorkammer und

Hauptkammer passiert) und bei Atmosphärendruck zurückzuführen ist, muss auch die Wellenlänge des Lasers kalibriert werden. Besonders die Kristalle für die Frequenzverdopplung und der Frequenzmischung sind sehr temperaturempfindlich, was es sinnvoll macht vor und nach jedem frequenz aufgelösten/ energie aufgelösten Experiment sowie nach einem Blitzlampenwechsel eine Wellenlängenkorrektur durchzuführen. Hierzu wurde eine optogalvanische Zelle (OGZ) benutzt. Eine OGZ besteht im Wesentlichen aus einer Hohlkathode, der dazugehörigen Spannungsversorgung und einer Elektronik zur Auswertung. Die Hohlkathode, wie sie in Abbildung 3.8 gezeigt ist, besteht aus einer Glasummantlung, in der Edelgasatome bei Unterdruck vorliegen. Ein Widerstand (R) stabilisiert den Betrieb der Hohlkathode und dient als limitierender Faktor für den Endladungsstrom sowie der Signaldetektion. Das Wechselstromsignal wird über einen Kondensator (C) ausgekoppelt, wobei eine schnelle *Schottky*-Diode negative Signalkomponenten unterdrückt. Um Störungen des optogalvanischen Signals durch externe elektromagnetische Felder zu vermeiden, sollte die Elektronik der Hohlkathode abgeschirmt werden. Dies ist in Abbildung 3.8 durch den umrandeten Bereich dargestellt.^[75]

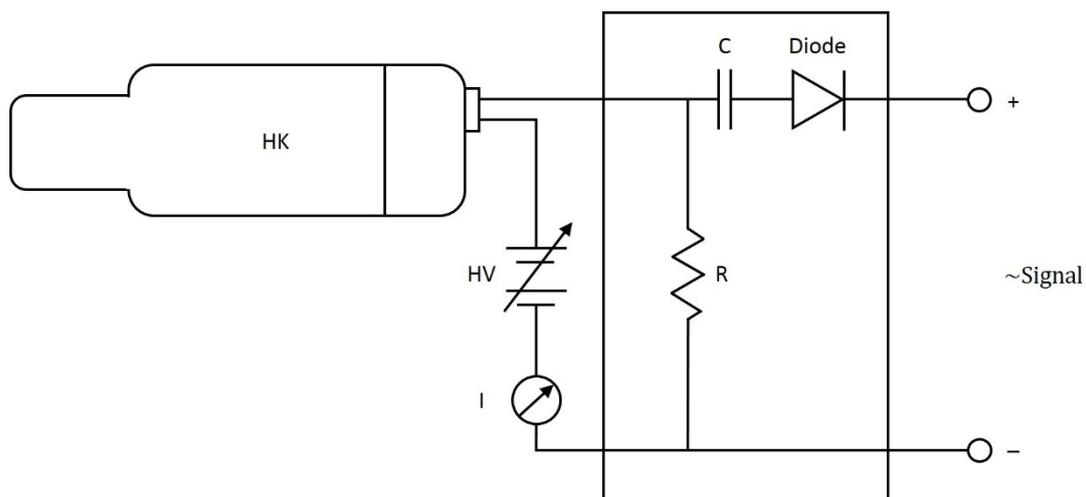


Abbildung 3.8: Schaltplan einer optogalvanischen Zelle.^[75]

Aufgrund einer Spannung zwischen Anode (- Pol) und Kathode (+ Pol) werden einzelne Edelgasatome ionisiert und erzeugen frei bewegliche Elektronen. Durch Rekombination der Gasendladungs-Plasmen bzw. durch Abregung in energetisch niedrigere Zustände kommt es zur sogenannten Hohlkathoden-Glimmentladung, welche durch Lichtemission erkenntlich wird. Der optogalvanische Effekt ist definiert als Impedanzänderung von Plasmen unter Lichteinstrahlung.^[76] Strahlt man

nun mit einer intensiven Lichtquelle in eine Argon- oder Neon-Hohlkathode, kann dieses Phänomen beobachtet werden. Wird ein Laser in seiner Anregungsenergie durchgestimmt und regt diskrete Energiezustände des Edelgases an, ändert sich die Ionisierungsenergie, wodurch sich bei konstant angelegter Spannung auch die vorliegende Ionenzahl verändert. Durch die Anregung in höhere Zustände wird die Ionisation erleichtert, was zu einer Impedanz-Erniedrigung führt. Andererseits können angeregte Zustände mittels induzierter Emission „abgeregt“ werden. Dies erschwert die Ionisierung und hat eine Impedanz-Erhöhung zur Folge.^[75] Die Signalbreite des Absorptionsspektrums wird mitunter durch die Laserpulsbreite bestimmt, wobei darauf geachtet werden muss, dass keine Sättigung auftritt. In Abbildung 3.9 ist das Zustandsdiagramm von Argon gezeigt. Der blau markierte Bereich bei 11.5-12 eV gibt dabei den ersten elektronisch angeregten Zustand an, bei dem ein Elektron aus einem 3p-Orbital in das 4s-Orbital übertragen wurde.

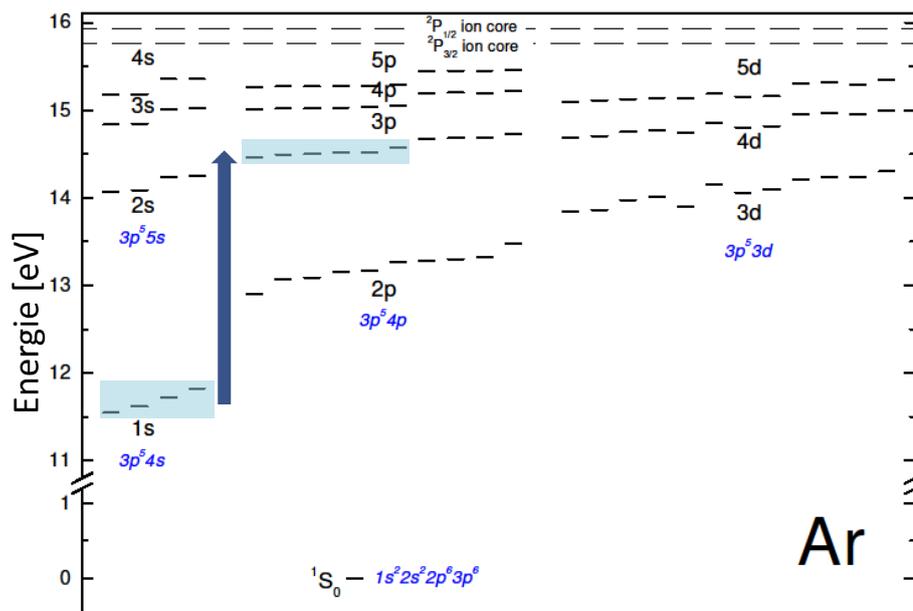


Abbildung 3.9: Zustandsdiagramm von Argon. Der blaue Pfeil zeigt mögliche Anregungen im Bereich von 405-420 nm an, die einem elektronischen Übergang vom 4s-Orbital in das 5p-Orbital entspricht.^[77]

Bestimmung der Wellenlängengenauigkeit des ps-Lasers

Um eine Sättigung der Hohlkathode zu vermeiden, muss ein stabiles Lasersignal mit einer Energie von etwa $10\ \mu\text{J}/\text{Puls}$ eingestellt werden. Dazu wurde der Laserstrahl mit optischen Filtern abgeschwächt. Zudem muss darauf geachtet werden, dass der Laserstrahl gerade in die HK trifft, die Anode passiert und mittig auf die Kathode trifft.^[75]

Anhand von Literaturdaten^[77-79] wurden Spektralbereiche ausgewählt, in denen sich intensive Übergänge der Edelgase befinden. Zum Betrieb der OGZ wurde die Spannung bis zum maximalen Anschlag aufgedreht. Der Eingangswiderstand am Oszilloskop muss auf $1\ \text{M}\Omega$ gestellt werden. Zu Beginn sollte man die zeitliche Auflösung von $500\ \mu\text{s}/\text{div}$ und eine Sensibilität von $10\text{-}50\ \text{mV}/\text{div}$ wählen. Als Triggersignal für das Oszilloskop empfiehlt sich der laserinterne Trigger, der einen konstanten Rechteckpuls im $10\ \text{Hz}$ -Takt liefert. Um die einzelnen Übergänge möglichst gut aufzulösen, sollte die Laserwellenlänge langsam durchgestimmt werden (Argon: $\Delta\lambda = 0.1\ \text{nm}$ pro Minute, Neon: $\Delta\lambda = 0.3\ \text{nm}$ pro Minute, gilt hauptsächlich bei der Kalibrierung eines ns-Lasers, der Pulsbreiten (FWHM) im Bereich von $0.1\ \text{cm}^{-1}$ besitzt).

Kalibrierung mit einer Argon-Hohlkathode (August 2013)

Tabelle 3.2 gibt einen Überblick der experimentell ermittelten Anregungsenergien. Wie zuvor erwähnt, werden die Messdaten mit Literaturwerten verglichen und mittels einer lineare Regression angepasst. Um die exakte Wellenlänge bei späteren Experimenten zu erzeugen, muss der Wert $\Delta\lambda$ von der eingestellten Wellenlänge (die Wellenlänge, die auf dem *Control-Panel* erscheint) subtrahiert werden.

Um den Korrekturfaktor möglichst genau zu bestimmen, ist für jeden Messbereich ein separater Faktor berechnet. Die einzelnen Messintervalle sind in den Tabellen durch einen alternierenden Farbcode zusammengefasst. Im Vergleich zu den ersten beiden Bereichen fällt die Abweichung im letzten Bereich relativ stark aus. Wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, ändert sich ab $701\ \text{nm}$ der OPG-Output von „Signal“ in „Idler“, was die unterschiedliche Abweichung erklärt. Das Wellenlängenintervall ist im Idler-Output auf $\Delta\lambda = 1\ \text{nm}$ beschränkt. Der errechnete Mittelwert für die einzelnen Messbereiche kann Tabelle 3.3 entnommen werden.

Tabelle 3.2: Experimentell ermittelte Ar-Übergänge $\Delta\lambda = \lambda_{\text{Exp.}} - \lambda_{\text{Lit.}}$ [77-79]

$\lambda_{\text{Literatur}}$ [nm]	$\lambda_{\text{Experiment}}$ [nm]	$\Delta\lambda$ [nm]
415.86	416.35	+0.49
418.19	418.75	+0.56
419.07	419.65	+0.58
420.07	420.65	+0.58
425.12	425.75	+0.63
426.63	427.30	+0.67
427.22	427.75	+0.53
451.07	451.50	+0.43
452.23	452.70	+0.47
706.72	706	-0.72
727.29	726	-1.29
739.30	737	-2.30

Tabelle 3.3: Errechneter Korrekturfaktor für drei verschiedene Wellenlängenbereiche auf Grundlage der Argon-Übergänge.

Wellenlängenbereich [nm]	$\Delta\lambda$ [nm]
414 - 428	+0.58
450 - 454	+0.47
705 - 740	-1.44

Kalibrierung mit einer Neon Hohlkathode (August 2013)

Analog der Messanordnung für die Argon-Hohlkathode wurde eine Neon-Hohlkathode in den Strahlengang gestellt. Neon besitzt im Vergleich zu Argon intensive

Tabelle 3.4: Errechneter Korrekturfaktor für drei verschiedene Wellenlängenbereiche auf Grundlage der Neon-Übergänge.

Wellenlängenbereich [nm]	$\Delta\lambda$ [nm]
585 - 615	+0.71
613 - 635	+0.78
637 - 655	+0.84
702 - 730	-0.38

Übergänge im langwelligen UV-Vis-Bereich. In Tabelle 3.4 sind alle Messergebnisse zusammengefasst. Abbildung 3.11 zeigt die Übereinstimmung des Experiments

mit den Literaturwerten. Wie aus Abbildung 3.10 und 3.11 ersichtlich ist, sind die einzelnen Banden relativ breit, was auf die Laserpulsbreite ($20\text{-}25\text{ cm}^{-1}$) des ps-Experiments zurückzuführen ist. In den folgenden Experimenten wurden die Wellenlängen (Anregungsenergien) stets auf diese Weise korrigiert.

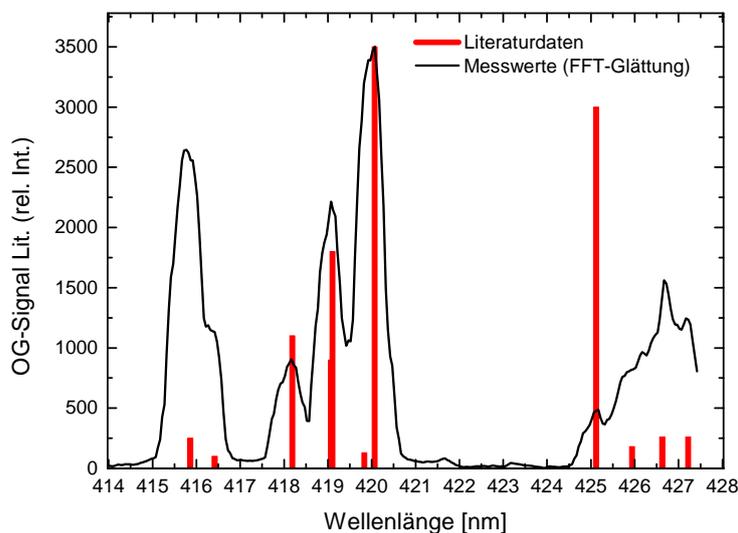


Abbildung 3.10: Darstellung der gemessenen Argon-Übergänge im Wellenlängenbereich von 414-428 nm (bereits korrigiert). Das rote Balkendiagramm zeigt die Literaturwerte für die einzelnen Übergänge.^[77-79]

3.4 Erzeugung eines Molekularstrahls

3.4.1 Vermessung von Flüssigkeiten

Mit Ausnahme der Ramanmessungen an festen Substanzen, wurden alle Experimente in der Gasphase durchgeführt. Dazu mussten die Probenmoleküle (fest, flüssig) zunächst in den gasförmigen Aggregatzustand überführt werden. Bei leicht flüchtigen Verbindungen wie Pyridin (siehe Kapitel 4) war es nicht nötig, die Probe zusätzlich aufzuheizen, um genügend Moleküle in der Gasphase zu halten. Abbildung 3.12 zeigt die Verdampfvorrichtung für Flüssigkeiten nach Modifikation gegenüber früheren Experimenten.^[16]

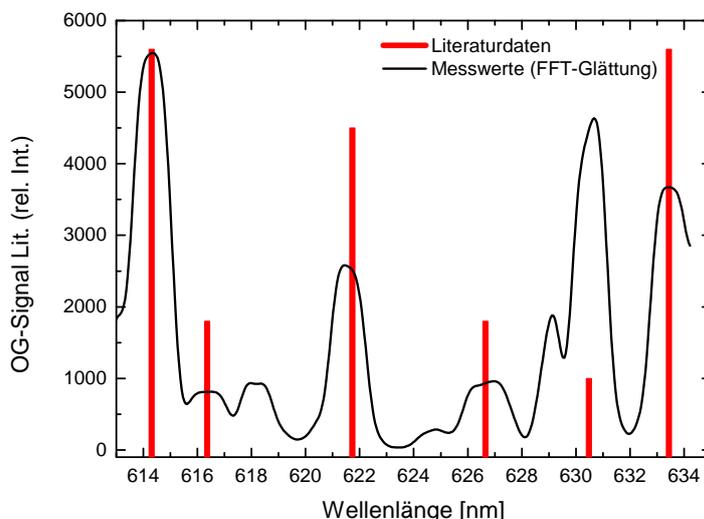


Abbildung 3.11: Darstellung der gemessenen Neon-Übergänge im Wellenlängenbereich von 613-635 nm (bereits korrigiert). In Rot sind die Literaturwerte für die einzelnen Übergänge als Balken gezeigt.^[77-79]

Das Trägergas (Argon) wurde über den Einlassstutzen in das Quarzglas geleitet, wobei darauf geachtet werden musste, dass das Endstück in die Probensubstanz eintaucht, um zu gewährleisten, dass der Gasstrom möglichst viele Moleküle aufnimmt. Das mit Substanz angereicherte Trägergas wurde dann weiter in die eigentliche Molekülquelle geleitet. Um auch bei Überdruck (1,2-2,0 bar) arbeiten zu können, wurde das Quarzglas mit dem modifizierten Blindflansch über eine Ringmuffe verschraubt. Der in Abbildung 3.12 gezeigte Heizpilz kann optional durch ein Wasser- oder Ölbad ersetzt werden. Bei Flüssigkeiten mit sehr hohem Siedepunkt (>200 °C) empfiehlt es sich, diese in ein kleines Reagenzglas direkt in die Feststoffquelle zu stellen (siehe Abbildung 3.13, Probengefäß). Die Messungen sind aufgrund der insgesamt geringeren Substanzmenge dann zwar zeitlich limitiert - die Menge der in die Messapparatur überführten Moleküle jedoch vergleichsweise hoch.

3.4.2 Vermessung von Feststoffen

Bei festen und schwer flüchtigen Proben wurde eine zusätzliche Heizung an der Molekülquelle verwendet. Um zu verhindern, dass die Probe vor dem Ventil kondensiert, ist das Heizelement unmittelbar vor der Düse und damit unmittelbar vor der Verbindung ins Vakuum angeordnet. Mit dieser Molekülquelle, wie sie schon in

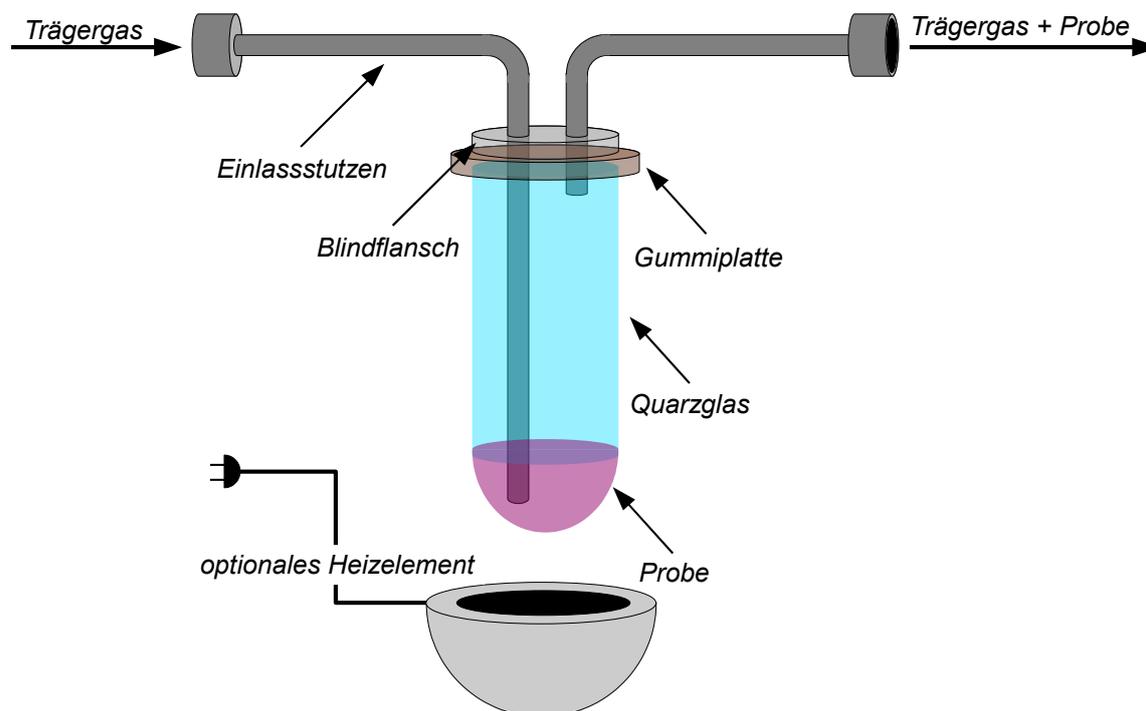


Abbildung 3.12: Reservoir für flüssige Proben, die in die Gasphase überführt werden.

früheren Messanordnungen verwendet wurde^[16,70], können Temperaturen bis zu 300 °C aufrecht gehalten werden. Der limitierende Faktor stellt hier die Elektronik des Pulsventils dar, die aufgrund des Wärmetransports unvermeidbar mit aufgeheizt wird und bei höheren Temperaturen Schaden nimmt. Abbildung 3.13 zeigt den experimentellen Aufbau um flüssige (schwer flüchtige Substanzen in einem kleinen Reagenzglas) und feste Proben in die Gasphase zu überführen. Ein kontinuierlicher Hintergrundsdruck des Trägergases nimmt dabei Moleküle auf und transportiert diese bis zum Pulsventil, das die Verbindung zur Messapparatur ist.

Mit der sogenannten Molekularstrahltechnik wird die Testsubstanz ins Vakuum expandiert. Als Trägergas wurde das Edelgas Argon verwendet.^[80] Nachdem das mit der Substanz angereicherte Trägergas das Ventil passiert, wird es über eine Düse in die Vorkammer geleitet. Bei dieser adiabatischen Überschallexpansion erfolgt eine thermische Abkühlung der Probenmoleküle durch Stöße mit den Edelgasatomen, sodass sie idealerweise im schwingungsfreien elektronischen Grundzustand vorliegen, bevor sie in der Hauptkammer angeregt werden. Im Vergleich zum kon-

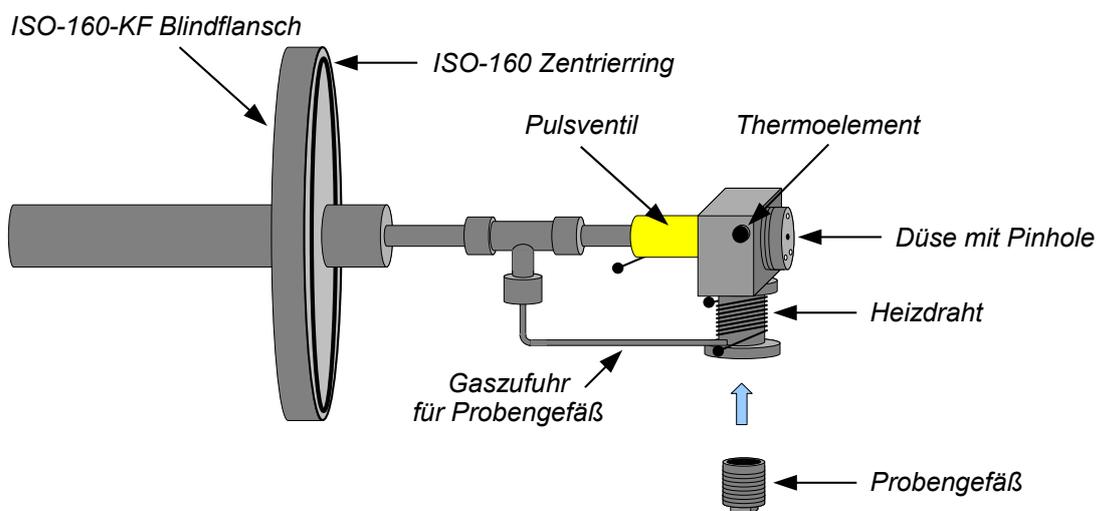


Abbildung 3.13: Skizze der Molekülquelle für feste und gasförmige Proben für den gepulsten Betrieb.

tinuierlichen Molekularstrahl ist die Abkühlung beim gepulsten Betrieb aufgrund der höheren Druckdifferenz effektiver.^[16] Im gepulsten Betrieb können so Rotationstemperaturen von lediglich 10 K erreicht werden (Trägergas + Phenol).^[81] Bei Gasgemischen mit kleinen Molekülen wie Stickstoffmonoxid (NO) können sogar Rotationstemperaturen von lediglich 1 K erreicht werden.^[82]

Die entsprechende Molekularstrahlquelle für den gepulsten Betrieb ist in Abbildung 3.13 zu sehen. Der Flansch kann mit vier Flügelschrauben an die Vorkammer justiert werden. Nachdem die Vorpumpe die Vorkammer evakuiert hat, wird der Flansch durch das entstehende Vakuum fest an die Kammer gepresst. Durch die vier Flügelschrauben kann der Flansch genau ausgerichtet werden, sodass der Düsenausgang und der Skimmereingang auf gleicher Höhe liegen. Der Flansch verfügt über BNC- und SHV-Vakuumdurchführungen, die zum Betrieb des Thermoelements, der Probenheizung, des Pulshenrichenventils und der Pyrolysequelle notwendig sind. Ist eine Pyrolyse erforderlich, wird die dafür vorgesehene Faceplate mittig auf die Düse geschraubt (siehe 3.14).

Zwischen Vor- und Hauptkammer ist ein zusätzlicher Druckgradient (Faktor ~ 100), der einen gerichteten Molekularstrahl in die Hauptkammer erzeugt. Dazu sind die beiden Kammern durch einen Skimmer voneinander getrennt. Er hat die Funktion, eine geringere Teilchendichte in der HK zu erzeugen, um eine mög-

liche Entladung in der Ionisationsregion oder eine Übersättigung des Detektors zu vermeiden. Skimmer und Molekülquelle sind dabei so angeordnet, dass möglichst nur Moleküle ohne vertikalen Geschwindigkeitsbeitrag in die Hauptkammer gelangen. Daraus resultiert eine bessere Massenauflösung der ionisierter Moleküle, die durch ein linear aufgebautes „*Time-Of-Flight*“ (TOF) Massenspektrometer nach *Wiley-McLaren* detektiert werden.^[83,84] Zwei weitere Parameter, die die Teilchendichte in der Hauptkammer und den Geschwindigkeitsbeitrag der Moleküle beeinflussen sind der Durchmesser des Skimmers sowie der Abstand der Düse zum Skimmer. Vor allem der Abstand der Molekülquelle zum Skimmer beeinflusst die breite des Ionensignals und sollte dementsprechend optimiert werden.

3.5 Thermische Spaltung durch Pyrolyse

Die in dieser Arbeit vermessenen Radikale wurden durch pyrolytische Spaltung erzeugt. Dazu wurde eine homolytische Spaltung durch thermische Energie erzwungen. Die thermochemische Spaltung von Kohlenwasserstoffen wird industriell beim Cracken von Erdöl angewendet, bei der die langkettigen Kohlenwasserstoffe (schweres Heizöl) in KW kürzerer Kettenlänge (Benzin, Diesel, leichtes Heizöl) gespalten werden.^[85]

Um die Pyrolyse praktisch im Labormaßstab zu nutzen, wird unmittelbar auf die Düse (siehe Abbildung 3.13) eine Faceplate geschraubt, in deren Nut ein Siliziumcarbid-Röhrchen gesteckt wird. Über zwei Kontakte kann das SiC-Röhrchen an eine Gleichspannungsquelle angeschlossen werden, sodass effektiv etwa ein Abschnitt von 10 mm des Röhrchens zum Glühen gebracht wird (vergleichbar mit dem Glühen eines Wolframdrahtes in der Glühlampe). Dabei muss darauf geachtet werden, dass sich die glühende Stelle am Ende des Pyrolyseröhrchens befindet, damit die heißen Radikale nicht unnötig im abgekühlten Abschnitt des Röhrchens rekombinieren. Funktionsweise und Design dieser Technik wurde von *Peter Chen* entwickelt.^[86,87] Aufgrund der regelbaren Temperatur (je nach anliegender Spannung Am SiC-Röhrchen) und des verstellbaren Hintergrunddrucks (Druck des Trägergases) kann man einen solchen Messaufbau auch als Flussreaktor betrachten^[88], der es ermöglicht, z. B. Verbrennungsprodukte von Kraftstoffen (Furan, Anisol) unter „realen“ Bedingungen zu untersuchen.^[89,90]

In Abbildung 3.14 ist der schematische Aufbau der verwendeten Pyrolysequelle gezeigt. Zur Montage, wurde das SiC-Röhrchen in eine dafür vorgesehene Nut der Keramikfaceplate gesteckt, die über drei Schrauben mit der Düse verbunden

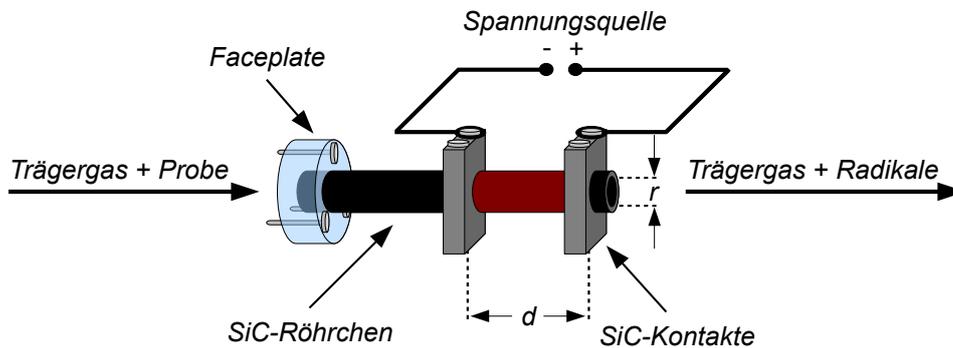


Abbildung 3.14: Schematischer Aufbau der Pyrolysequelle, die auf dem Modell von *Chen et al.* basiert.^[87]

ist. Der Innenradius (r) des verwendeten Pyrolyseröhrchens beträgt 1.1 mm (Außenradius= 2.2 mm). Die beiden SiC-Kontakte wurden etwa 10 mm ($d= 10$ mm) voneinander mit jeweils zwei Schrauben am Pyrolyseröhrchen befestigt. Um sicherzustellen, dass die Kontakte mit dem Röhrchen verbunden sind und ein möglicher Kurzschluss vermieden wird, wurde der Widerstand zwischen den beiden Kontakten gemessen. Der Widerstand sollte zwischen 50 und 100 Ohm liegen (je nach Beschaffenheit des SiC-Röhrchen kann dieser Wert sehr variieren). Nach Anlegen einer Gleichspannung, beginnt das Pyrolyseröhrchen zwischen den beiden Kontakten zu Glühen. Die Leistung der Pyrolyse, die effektiven Weglänge des Reaktors (d), der Innenradius des SiC-Röhrchens (r) sowie die Geschwindigkeit des Gasflusses (wird maßgeblich durch den Hintergrunddruck des Trägergases bestimmt) beeinflussen die Bedingungen der pyrolytischen Spaltung und wurden speziell auf die Testsubstanz angepasst.

4 Kapitel 4

Pyridin

Pyridin (C_5H_5N) eignet sich hervorragend zur Kalibrierung zeitaufgelöster Laserspektroskopie (siehe Abschnitt 4.1). Auch in früheren Studien wurde Pyridin verwendet, um ein Setup für zeitaufgelöste Messungen im Pikosekundenbereich zu testen.^[91]

Yamazaki und *Baba* waren 1977 die ersten, die nachweisen konnten, dass Pyridin fluoresziert.^[92] Diese Erkenntnis galt nicht als selbstverständlich, da von anderen Azinen bekannt ist, dass sie stark phosphoreszieren.^[93] Die Fluoreszenz wird aus einem $S_1(n, \pi^*)$ -Zustand beobachtet. Der Bandenursprung ($S_1 \leftarrow S_0$) der elektronischen Anregung liegt bei 34769 cm^{-1} (287.6 nm).^[92] Spätere Studien von *Yamazaki et al.* bekräftigen dieses Ergebnis und lieferten experimentell ermittelte Lebensdauern verschiedener Schwingungsbanden im S_1 -Zustand. Die Lebensdauern befinden sich alle im Subnanosekundenbereich (10^{-9} - 10^{-11} s), was im Vergleich zu den Lebensdauern von angeregtem Benzol (C_6H_6 , 10^{-7} s) um einige Größenordnungen kürzer ist.^[94] Erklärt wird das durch *Intersystem Crossing (ISC)* aus dem $S_1(n, \pi^*)$ -Zustand in einen $T(\pi, \pi^*)$ -Zustand, das mit relativ hoher Quantenausbeute beobachtet wird und dadurch die Lebensdauern der angeregten Zustände stark verkürzen. Im Vergleich zu anderen Azinen wie Pyrazin und Pyrimidin, bei denen hauptsächlich *ISC* aus dem $S_1(n, \pi^*)$ -Zustand auftritt, werden bei Pyridin zusätzlich hohe Raten für *Internal Conversion (IC)* aus dem $S_1(n, \pi^*)$ -Zustand beobachtet.^[93,94]

4.1 Physikalische Eigenschaften von Pyridin

Pyridin eignet sich aufgrund folgender physikalischer Eigenschaften als ideale Testsubstanz für Pump-Probe-Experimente am ps-Laser:

- einfache Handhabung (Flüssigkeit)
- kommerziell verfügbar
- hoher Dampfdruck (kein Heizen nötig)
- Absorption im UV-Bereich
- Lebensdauern im Subnanosekundenbereich^[94]
- gute Referenzwerte in der Literatur

4.2 [1 + 2]REMPI

Die Ionisierungsenergie von Pyridin beträgt 9.25 eV^[95-97] was bedeutet, dass selbst bei 278 nm drei Photonen benötigt werden, um das Molekül zu ionisieren. In Abbildung 4.1 ist das [1+2]REMPI-Spektrum im Bereich von 278-290 nm zu sehen. Dazu wurde der OPG-Output des ps-Lasers vor der Messapparatur mit einer Sammellinse (+500) in die Hauptkammer fokussiert. Im Spektrum sind drei Banden markiert, die im folgenden Abschnitt zeitaufgelöst untersucht werden. Eine detaillierte Interpretation der Schwingungsbanden des ersten angeregten Zustands kann aus der Arbeit von *Mochizuki et al.* entnommen werden.^[98] Das Spektrum wird hauptsächlich von den totalsymmetrischen Schwingungen (ν_{6a} und ν_{12a}), sowie deren Obertönen und Kombinationsbanden bestimmt. Der Bandenursprung (0-0) liegt in den Literaturspektren^[98] bei 34769 cm⁻¹, was mit dem experimentell bestimmten Wert von 34760 cm⁻¹ gut übereinstimmt. Bei dem Wellenlängenscan aus Abbildung 4.1 (a) wurden drei Scans aufsummiert, wobei jeder einzelne Scan mit 50 Mittelungen pro Datenpunkt aufgezeichnet wurde. Der Wellenlängenintervall ist auf $\Delta\lambda = 0.05$ nm (~ 6 cm⁻¹) limitiert, was der Schrittweite des ps-Lasers entspricht. Die relativ breiten Banden sind auf den Dreiphotonen-Prozesses ([1+2]REMPI) und der Laserpulsbreite des ps-Experimentes (20-25 cm⁻¹) zurückzuführen.

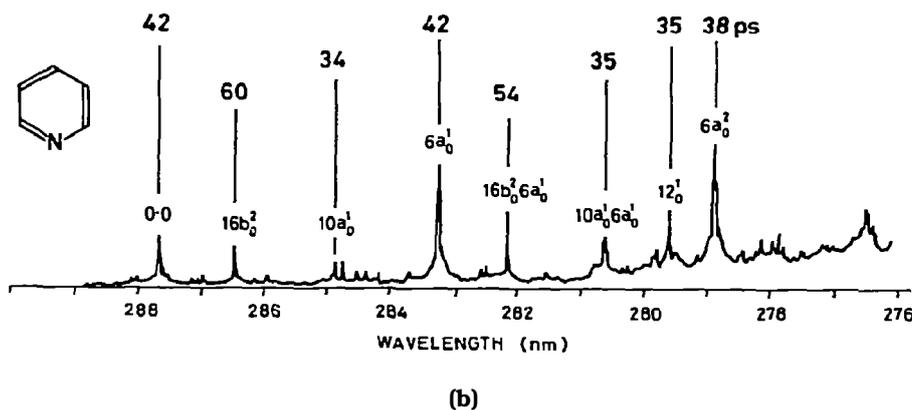
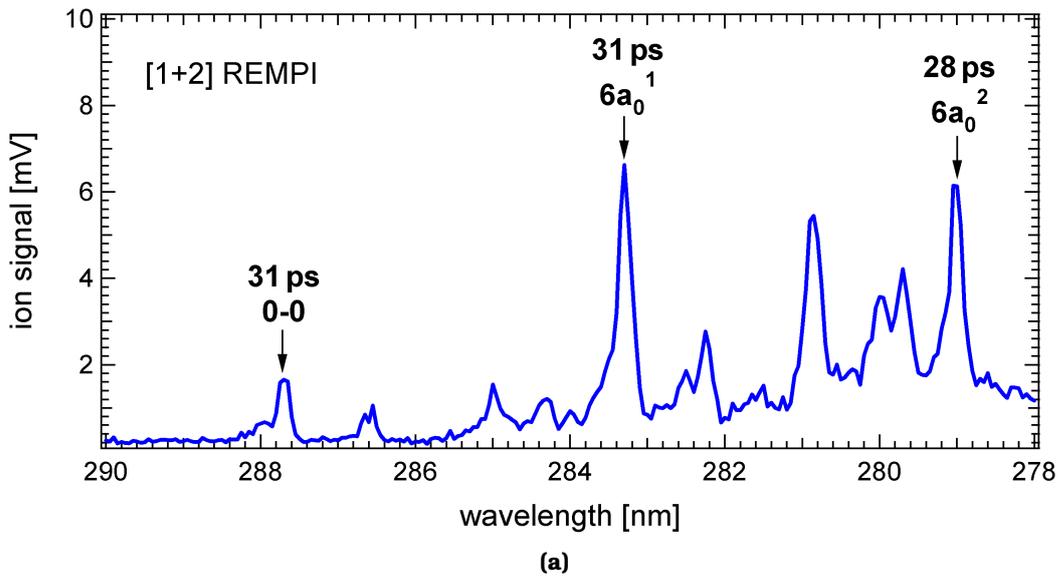


Abbildung 4.1: (a): [1+2]REMPI-Spektrum von Pyridin. Messspezifische Kenn-daten: E(Laser): $\sim 50 \mu\text{J}/\text{Puls}$ (ps-Laser), Bem.: +500 Linse vor Messapparatur, (b): Literaturspektrum mit Lebensdauern einiger Schwingungsbanden.^[94]

4.3 Zeitaufgelöste Messungen

Aus der Literatur sind Lebensdauern des S_1 -Zustands von ca. 34-60 ps bekannt. In Abbildung 4.2 sind die Pump-Probe-Experimente von drei unterschiedlichen Banden gezeigt (vgl. Abbildung 4.1). In Tabelle 4.1 werden die experimentell ermittelten Werte mit den Literaturdaten^{[94][98]} verglichen. Der Versuchsaufbau ist prinzipiell aus Abbildung 3.5 zu entnehmen. Pump- und Probe-Strahl werden vor der Messapparatur separat mit einer Sammellinse fokussiert. Im Gegensatz zu den

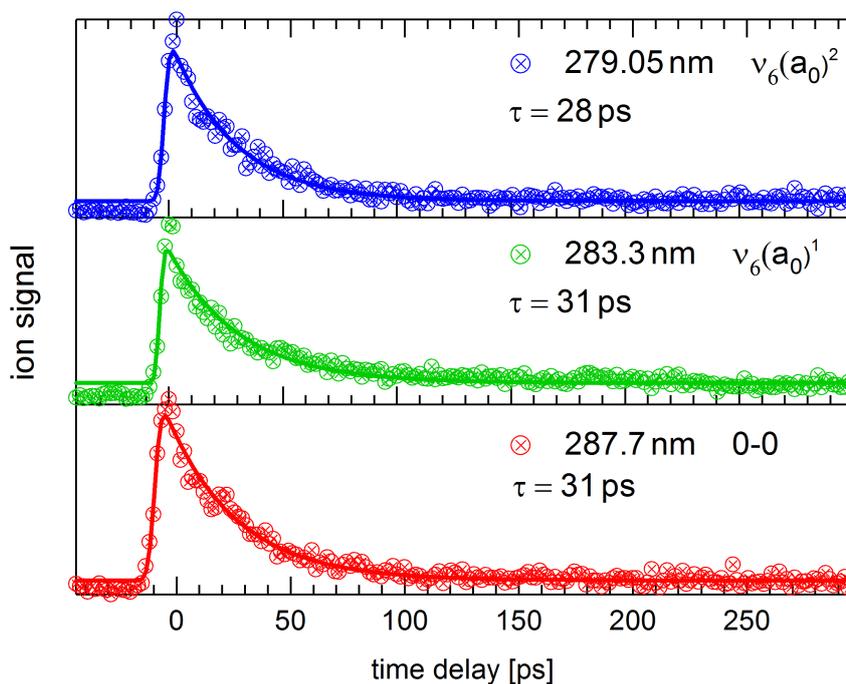


Abbildung 4.2: Pump-Probe-Experiment von Pyridin mit [1+2']REMPI. **oben:** $6a_0^2$ Übergang bei 279.05 nm, **mitte:** $6a_0^1$ Übergang bei 283.3 nm, **unten:** 0-0-Übergang bei 287.7 nm. Messspezifische Kenndaten: E(Pump): ~ 50 $\mu\text{J}/\text{Puls}$, E(Probe): ~ 200 $\mu\text{J}/\text{Puls}$.

später diskutierten Pump-Probe-Experimenten wird der räumliche Überlapp nicht mit einem Beamsplitter realisiert, sondern durch Kreuzen beider Pulse im Molekularstrahl. Dieser Aufbau ist gegenüber der Messmethode mit einem Beamsplitter zwar schwerer einzustellen (räumlicher Überlapp beider Pulse in der HK), ermöglicht aber das Arbeiten mit höheren Energien, da in den dichroitischen Spiegeln keine Energie verloren geht.

Aufgrund des hohen Dampfdrucks musste Pyridin nicht geheizt werden und konnte direkt im Probengefäß vorgelegt werden. (vgl. 3.12). Die Testsubstanz wurde über den OPG-Output mit Wellenlängen im Bereich von 278-290 nm angeregt. Als Abfragewellenlänge wurde die dritte Harmonische (THG, 351 nm) aus dem HG genutzt.

Die Lebensdauern aus Tabelle 4.1 sind wie auch in der Literatur, mit einer exponentiellen Relaxation berechnet. Die ermittelten Zeiten liegen in der gleichen Größenordnung wie die Werte von *Yamazaki et al.* - sind aber um etwa 10 ps verkürzt.

Tabelle 4.1: Pyridin C_5H_5N : $m/z = 79.1$, IE: $9.25 \text{ eV}^{[96,97]}$, Gegenüberstellung der experimentell ermittelten Werte mit früher publizierten Messergebnissen.

Bande	$\Delta E \text{ [cm}^{-1}]^{[94]}$	$\tau \text{ [ps]}^{[94]}$	$\tau \text{ [ps]}^{[91]}$	$\Delta E \text{ [cm}^{-1}] \text{ Exp.}$	$\tau \text{ [ps] Exp.}$
0-0	0	42	-	0	31
$6a_0^1$	542	42	-	540	31
$6a_0^2$	1084	38	32	1080	28

Dieser Trend wurde auch schon in früheren Kalibriermessungen beobachtet, bei denen die Schwingungsbande $\nu_6(a_0)^2$ eine Lebensdauer von 32 ps besitzt.^[91] Die verkürzten Lebensdauern sind hauptsächlich auf die Pulslängen der verwendeten Lasersysteme zurückzuführen. In den ersten Experimenten wurden die Fluoreszenzlebensdauern mit einem Pikosekunden-Laser aufgezeichnet, der mit einem kontinuierlich gepumpten Farbstoff-Laser (*Spectra Physics 375 und 344S*) und einem modengekoppelten Argon-Ionen-Laser (*Spectra Physics 171-18*) zusammengesetzt ist. Um die Lebensdauern zu messen, wurde ein Sekundärelektronenvervielfacher (*Hamamatsu R1294U*) verwendet, der eine Antwortfunktion von 70 ps besitzt. Mit dem damals verwendeten Aufbau konnten die kurzen Relaxionszeiten deshalb nur ungenau bestimmt werden.^[94] In den Experimenten von *Schulz* und *Fischer* wurde ein Ti:Sa-Laser verwendet, wobei ein Photon der THG zur Anregung und zwei Photonen der SHG als Abfragepuls genutzt wurden. Dieser Messaufbau hat vergleichbar mit unserem Experiment eine zeitliche Auflösung von 3-4 ps.^[13,91] Die Testexperimente am Pyridin stimmen deshalb sehr gut mit den alten Werten von *Schulz* und *Fischer* überein.^[91] Sowohl die Lage der Absorptionsbanden, deren spektrale Auflösung, als auch die Lebensdauern der unterschiedlichen Schwingungsbanden im angeregtem Zustand sind mit früheren Experimenten vergleichbar.

5 Kapitel 5

2-Methylallyl-Radikal

Das 2-Methylallyl-Radikal (2MA, C_4H_7) besitzt ein ungepaartes Elektron, was die hohe Reaktivität dieser Verbindung erklärt. Schon im Jahr 1934 konnten *Rice* und *Herzfeld* zeigen, dass die Kinetik vieler organischer Reaktionen auf radikalische Intermediate im Reaktionsmechanismus schließen lässt.^[14,99]

Dieses Kapitel beschäftigt sich vor allem mit den dynamischen Prozessen, die bei kleinen Kohlenwasserstoffradikalen im angeregten Zustand ablaufen. In vielen Radikalen ist der elektronisch angeregte Zustand kurzlebig und führt unmittelbar zu innerer Umwandlung (*Internal Conversion, IC*) in den elektronischen Grundzustand. Dieser schnelle Zerfallsprozess erzeugt heiße Radikale¹, deren Folgereaktionen untersucht werden können.^[101] Im Rahmen der statistischen Theorie und den chemischen Reaktivitäten, sind diese Folgereaktionen nur von der Geschwindigkeit der Radikalbildung selbst abhängig.^[102] Eines der am Besten untersuchten Kohlenwasserstoffradikale ist das Allyl-Radikal (C_3H_5). Dabei wurden elektronisch angeregte Zustände charakterisiert, die Molekülstruktur im angeregten Zustand beschrieben und Zerfallsdynamiken elektronischer Zustände aufgezeichnet.^[91,101,103] Elektronisch angeregte Zustände des Methylallyl-Radikals konnten bereits mittels resonanter Multiphotonenionisation (REMPI) detailliert untersucht werden, jedoch ist bis dato keine Information über die Zerfallsdynamik dieser Zustände verfügbar.^[104]

Die Studie an resonanzstabilisierten, kleinen Radikalen wie Allyl- oder Methylallyl ermöglicht es, die dynamischen Prozesse von komplexeren Systemen besser zu verstehen. Experimentell ist nachgewiesen worden, dass solche Radikale im Ver-

¹Radikale mit hoher kinetischer Energie bzw. Radikale, die in einem angeregten Zustand sind und Folge- oder Kettenreaktionen auslösen können^[100]

brennungsprozess involviert sind und dessen Kinetik beeinflussen.^[105] Ausgehend von einer radikalischen C₃-Spezie (Propargyl-Radikal) wird Benzol und daraufhin auch größere polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), die Hauptbestandteil in Ruß sind, gebildet.^[106] Bei der Bildung des 1-PENs (siehe Kapitel 8) spielt zum Beispiel das Propargylradikal eine entscheidende Rolle. Auch bei der Verbrennung von Biodiesel/Diesel konnte beobachtet werden, dass eine verhältnismäßig hohe Affinität der Wasserstoffabstraktion in Methylstellung existiert, woraus eine *cis/trans*-Isomerisierung der ungesättigten Reste des Methylsäureesters resultiert.^[107] Abbildung 5.1 veranschaulicht diese Wasserstoffabstraktion und das daraus gebildete Radikal, welches in erster Näherung als Alkylallyl-Einheit gesehen werden kann, für die das Methylallyl ein Modell darstellt (vgl. blaue Markierung aus Abbildung 5.1).

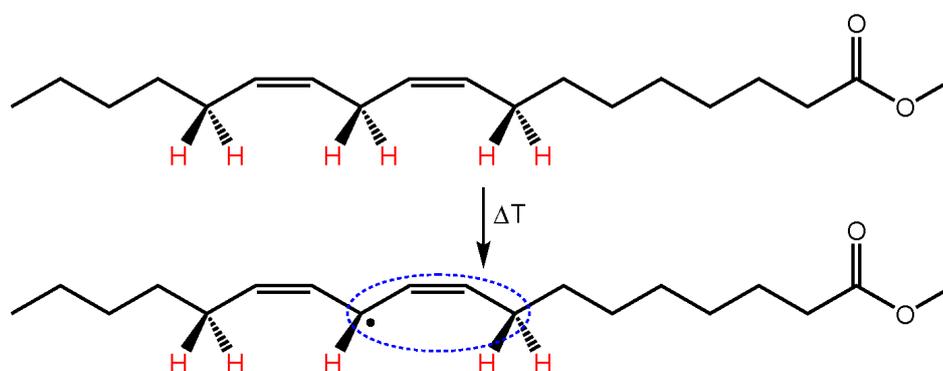


Abbildung 5.1: Eine der sechs möglichen (bevorzugten) Wasserstoffabstraktionen (in Methylstellung) am Beispiel des Methylsäureesters (Linolsäuremethylester), der mitunter im Biodiesel vorkommt.

5.1 Pyrolyse der 2MA Vorstufe

Um das gewünschte 2-Methylallyl-Radikal zu generieren, bedient man sich der homolytischen Spaltung einer Halogen-Kohlenstoff-Bindung (siehe Abb.5.2). Die Methode der Wahl ist hier die thermische Spaltung durch Pyrolyse die von *Chen et al.* optimiert wurden (siehe Grundlagen 3.5).^[87] Das Produkt dieser thermischen Spaltung ist zunächst ein primäres Radikal, das durch das Allyl-System resonanzstabilisiert ist. Die Stabilität von Alkylradikalen steigt in der Reihenfolge: $\cdot\text{CH}_3 < \text{primär} < \text{sekundär} < \text{tertiär}$. Das Methyl- und Allyl-Radikal, erscheinen auf den ersten Blick wie sekundäre Radikale, sind hingegen noch stabiler als ein tertiäres

5.2. Elektronische Eigenschaften des (Methyl)allyl-Systems

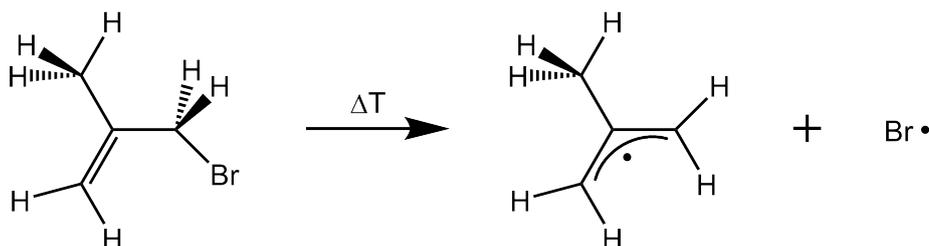


Abbildung 5.2: Pyrolytische Spaltung von 3-Brom-2-Methyl-1-Propen (Sigma Alldrich) zu 2MA und einem Bromatom.

Alkylradikal. Diesen Sachverhalt zeigen experimentell ermittelte Werte der homolytischen Wasserstoffabspaltung, die in Tabelle 5.1 dargestellt sind. Alle Reaktionsprodukte, die bei der thermischen Spaltung des 2MA-Vorläufers entstehen, werden in Abschnitt 5.3.3 diskutiert.

Tabelle 5.1: Dissoziationsenergien (*BDE*) verschiedener C-H-Bindungen. ^[108]

Verbindung	<i>BDE</i> [kJ·mol ⁻¹]
$CH_2 = CHCH_2 \cdots H$	364
$(CH_3)_3C \cdots H$	389
$(CH_3)_2CH \cdots H$	397.5
$CH_3CH_2 \cdots H$	410
$CH_3 \cdots H$	440

5.2 Elektronische Eigenschaften des (Methyl)allyl-Systems

Bei Radikalen von gesättigten Kohlenwasserstoffen erfolgt eine Stabilisierung durch Hyperkonjugation benachbarter sp^3 -hybridisierter C-H-Bindungen. Diese Stabilisierung erfolgt zwischen einem vollständig besetzten Orbital einer σ -Bindung und dem benachbarten, einfach besetzten Molekülorbital (einfach besetztes MO des Radikals). Beim Allyl-System ist das Elektron in dem einfach besetzten MO delokalisiert und erfährt eine Resonanzstabilisierung durch die benachbarte Doppelbindung (vgl. Abbildung 5.3). Das Methylallyl-Radikal kann demnach durch zwei mesomere Grenzformen beschrieben werden. Wenn man sich das MO-Schema für das 2MA herleitet, wird ersichtlich, dass sich die partielle Ladung des Radikals auf alle drei C-Atome verteilen kann. Die Linearkombination der beteiligten p-Orbitale spiegelt sowohl den enormen Energiegewinn, als auch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons wider. Das nichtbindende MO (ψ_2) zeigt am zentralen C-Atom

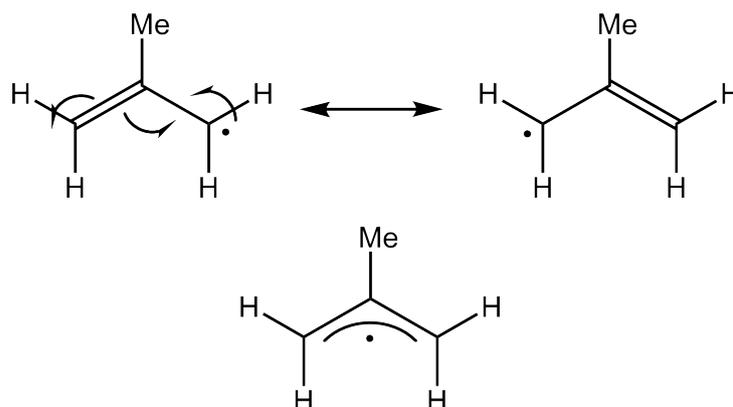


Abbildung 5.3: oben: Mesomeriebeziehung im Methylallyl-System, unten: allg. übliche Schreibweise des 2MA.

eine Knotenebene (siehe Abbildung 5.4). Da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons durch $|\psi|^2$ beschrieben wird, ist das Elektron nicht am zentralen C-Atom lokalisiert.^[109] Dieses MO ist zugleich **HOMO** (highest occupied molecule orbital) und **LUMO** (lowest unoccupied molecule orbital) und wird als **SOMO** (single occupied molecule orbital) bezeichnet.^[110]

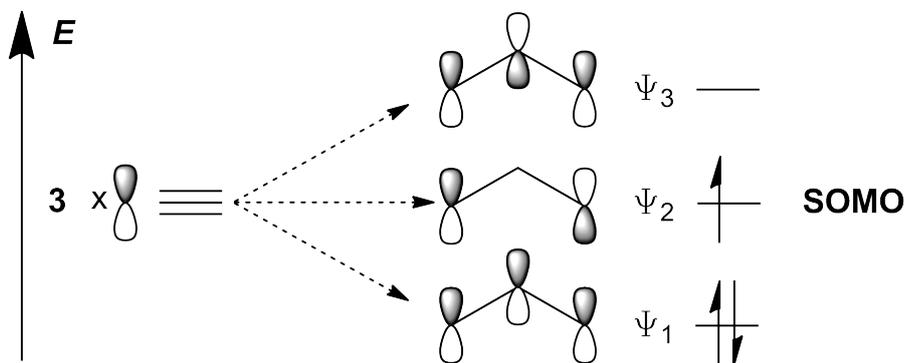


Abbildung 5.4: π Molekülorbitale des Allyl-Systems. Irrelevante σ - und π -Orbitalen sind nicht dargestellt.

5.3 Elektronische Anregung des 2MA

Das Radikal muss zunächst resonant angeregt werden, um anschließend durch einen zweiten Laserpuls ionisiert und somit detektiert werden zu können. Um möglichst viele Zustände zu untersuchen, werden [2+1']- und [1+1']REMPIs auf-

genommen. In Abbildung 5.5 ist dargestellt, wie das Radikal angeregt und ionisiert werden kann. In den folgenden Experimenten wird der 3s-Rydberg-Zustand (B-Zustand) des 2MA's untersucht. Dabei wird das Elektron aus dem SOMO in ein s-artiges Orbital² angehoben, das energetisch höher als die Kombination der p-Orbitale (Ψ_3) aus Abbildung 5.4) liegt. Die Ionisierungsenergie für das 2MA und

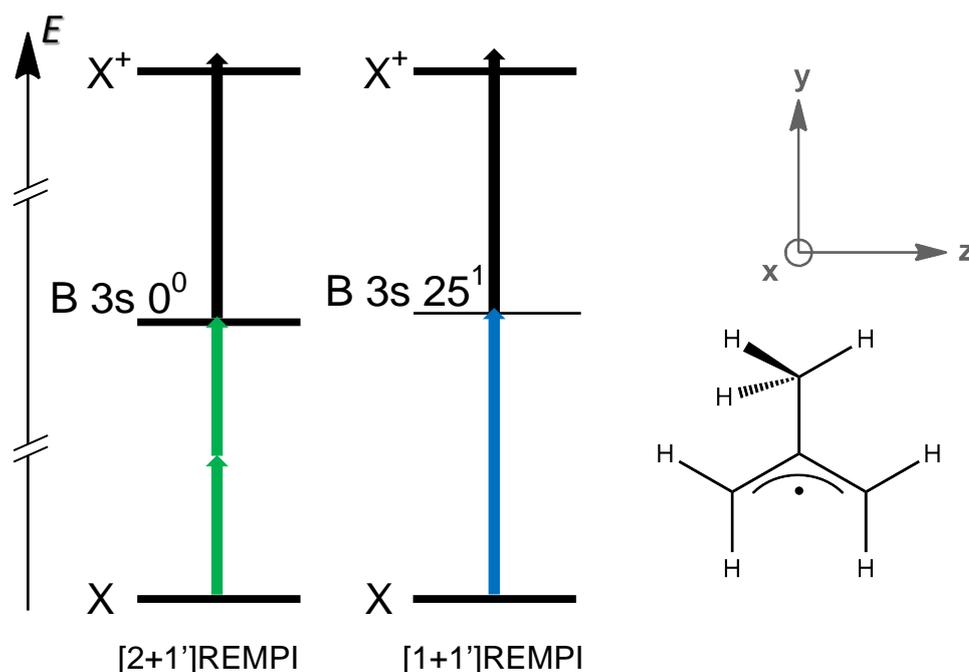


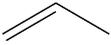
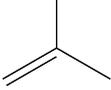
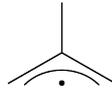
Abbildung 5.5: Energielevel des 2MA. **links:** Anregung in das Grundniveau des 3s-Zustands mit zwei Photonen, **mitte:** Anregung des Schwingungszustands 25^1 mit einem Photon. Nach Anregung in das 3s-Niveau erfolgt die Ionisation mit 351 nm (THG), **rechts:** 2MA im kartesischen Koordinatensystem.

ähnliche Verbindungen kann aus Tabelle 5.2 entnommen werden. Sowohl beim 2-Methylpropen (C_4H_8) als auch im 2-Methylallyl-Radikal (C_4H_7) ist die Ionisierungsenergie geringer als im verhältnismäßig kleineren Propen (C_3H_6) und Allyl-Radikal (C_3H_5). Auch ist zu erkennen, dass die Radikale eine deutlich kleinere Ionisierungsenergie aufweisen als die ungesättigten Verbindungen, die ihnen am ähnlichsten sind. Das liegt daran, dass das nichtbindende, einfach besetzte Orbital des Radikals (SOMO) energetisch höher liegt als das zweifach besetzte Orbital (HOMO) der ungesättigten Verbindung und demnach weniger Energie benötigt wird,

²kugelsymmetrisches Molekülorbital, siehe Abbildung 5.7.

um das Elektron aus dem Molekülorbital zu entfernen.

Tabelle 5.2: Adiabatische Ionisierungsenergien verschiedener Verbindungen.

Strukturformel				
Name	Propen	Allyl-Radikal	2-Methylpropen	2-Methylallyl-R.
IE [eV]	9.744 ^[111]	8.13 ^[112]	9.239 ^[111]	7.90 ^[113]
IE [nm]	127.2	152.5	134.2	156.9

Im nächsten Abschnitt werden die elektronischen Zustände hinsichtlich ihrer Symmetrie beschrieben. Je nachdem welche Punktgruppe man für das 2MA voraussetzt, ergeben sich unterschiedliche Termsymbole, um die elektronischen Zustände zu beschreiben.

5.3.1 Symmetriebetrachtung der elektronischen Anregung

Mit den zuvor besprochenen elektronischen Eigenschaften lässt sich das 2MA hinsichtlich seiner Symmetrie in zwei mögliche Punktgruppen einteilen. Je nachdem ob die Methylgruppe am zentralen Kohlenstoffatom rotiert oder starr ist, ergeben sich unterschiedliche Punktgruppen (vgl. Abbildung 5.6). Ob die Methylgruppe

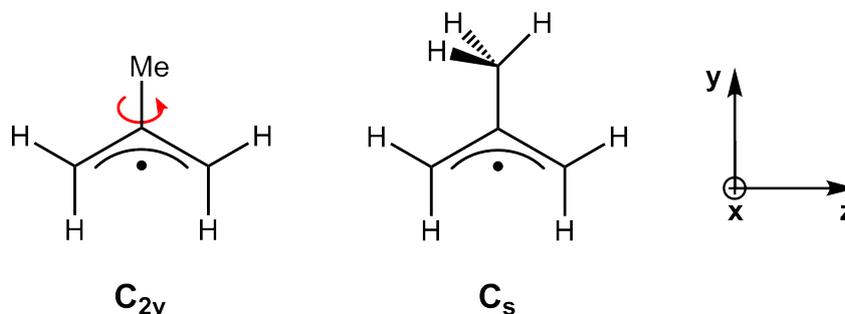


Abbildung 5.6: C_{2v} : Die H-Atome an der zentralen Methylgruppe sind nicht unterscheidbar, C_s : Starre H-Atome an der Methylgruppe - keine Rotation um C-CH₃ Verbindungsachse.

starr ist (C_s), oder frei beweglich (C_{2v}) ist hauptsächlich durch die Temperatur des Radikals vorgegeben. In Tabelle 5.3 sind die Charaktertafeln beider Punktgruppen gezeigt, mit deren Hilfe die angeregten Zustände klassifiziert werden können.

Experimentell kann man die Symmetrie des 2MAs durch eine Multiphotonenanregung nachweisen. Wird ein elektronisch angeregter Zustand durch ein Photon

Tabelle 5.3: Unterschiedliche Punktgruppen für das 2MA. **(a):** C_s , **(b):** C_{2v} .

C_s	E	$\sigma_h(yz)$		
A'	1	1	$\mathbf{x}, \mathbf{y}, R_z$	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	-1	\mathbf{z}, R_x, R_y	yz, xz

(a) Charaktertafel für die Punktgruppe C_s (keine Rotation um C-CH₃).

C_{2v}	E	$C_2(y)$	$\sigma_v(yz)$	$\sigma'_v(yx)$		
A_1	1	1	1	1	\mathbf{z}	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	\mathbf{x}, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	\mathbf{y}, R_x	yz

(b) Charaktertafel für die Punktgruppe C_{2v} (freie/unendlich schnelle Rotation um C-CH₃).

erreicht, unterliegt dieser Prozess dem elektronischen Dipoloperator ($\hat{\mu}$), der durch die irreduziblen Darstellungen der Polarisations Ebenen x, y und z beschrieben wird (vgl. Tabelle 5.3). Um herauszufinden ob der elektronische Übergang erlaubt ist, muss das Matrixelement M_{if} bestimmt werden (vgl. 2.1.5):

$$M_{if} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i \hat{\mu} \psi_f^* d\tau \quad (5.1)$$

Ein elektronischer Übergang ist erlaubt, wenn $M_{if} \neq 0$ und verboten, wenn $M_{if} = 0$. M_{if} ist nur dann ungleich Null, wenn das direkte Produkt $\Gamma_{\psi_i} \otimes \Gamma_{\hat{\mu}} \otimes \Gamma_{\psi_f}$ die totalsymmetrische irreduzible Darstellung ($C_s = A'$, $C_{2v} = A_1$) enthält. Zu jeder Gruppe gibt es eine totalsymmetrische Darstellung, die nur aus eindimensionalen Einheitsmatrizen (+1) besteht. Sie wird in einer Charaktertafel immer zuerst aufgeführt und ist dadurch definiert, dass sie durch keine Symmetrieoperation (\hat{E} , \hat{C}_2 , $\hat{\sigma}$, usw.) verändert werden kann. Mit der Symmetrie (Orbitalsymmetrie) des Anfangs- und Endzustands (ψ_i , ψ_f) und dem Dipoloperator ($\hat{\mu}$), der drei Komponenten besitzt, die wie die Funktionen x, y und z (vgl. Tabelle 5.3) transformieren (in Gleichung 5.2 und 5.3 durch \sim symbolisiert), kann eine Aussage darüber getroffen werden, ob ein Übergang erlaubt oder verboten ist. In den folgenden Gleichungen wird diese Vorgehensweise anhand der beiden möglichen Symmetrien beschrieben.

$$C_s : \psi_i \hat{\mu} \psi_f^* \sim A'' \begin{pmatrix} A' \\ A' \\ A'' \end{pmatrix} A' = \begin{pmatrix} A'' \\ A'' \\ A' \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

$$C_{2v} : \psi_i \hat{\mu} \psi_f^* \sim A_2 \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \\ A_1 \end{pmatrix} A_1 = \begin{pmatrix} B_2 \\ B_1 \\ A_2 \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

Wie aus Gleichung 5.2 und 5.3 zu sehen ist, wird die totalsymmetrische irreduzible Darstellung nur bei einer C_s -Symmetrie erreicht (A'). Das bedeutet, dass bei einer Einphotonenanregung der Bandenursprung (0-0-Übergang, $D_1 \leftarrow D_0$) nur dann auftritt, wenn das Molekül eine C_s -Symmetrie besitzt.

Alternativ besteht die Möglichkeit, einen elektronischen Zustand durch einen Zweiphotonenprozess anzuregen. Sind zwei Photonen für die Besetzung eines Zustands verantwortlich, unterliegt dieser Prozess dem Polarisierbarkeitstensor ($\hat{\alpha}$), der sechs Komponenten besitzt, die wie die quadratischen Funktionen (vgl. Tabelle 5.3) x^2 , y^2 , xz , xy und yz transformieren (möglich sind auch Linearkombinationen wie x^2-y^2 usw.).^[114] Daraus ergeben sich folgende Beziehungen:

$$C_s : \psi_i \hat{\mu} \psi_f^* \sim A'' \begin{pmatrix} A' \\ A'' \\ \dots \end{pmatrix} A' = \begin{pmatrix} A'' \\ A' \\ \dots \end{pmatrix} \quad (5.4)$$

$$C_{2v} : \psi_i \hat{\mu} \psi_f^* \sim A_2 \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ B_1 \\ B_2 \\ \dots \end{pmatrix} A_1 = \begin{pmatrix} A_2 \\ A_1 \\ B_2 \\ B_1 \\ \dots \end{pmatrix} \quad (5.5)$$

Da der Polarisierbarkeitstensor sechs Komponenten besitzt, die sowohl bei einer C_s - als auch einer C_{2v} -Symmetrie alle irreduziblen Darstellungen der Gruppe enthalten ergibt die Multiplikation immer die totalsymmetrische Darstellung und ist demnach ein erlaubter Prozess.

Aus Tabelle 5.4 können die berechneten Energien und *Franck-Condon*-Faktoren (Oszillatorstärke der Übergänge) der elektronischen Zustände des 2MAs entnommen werden. Zudem ist das Orbital beschrieben, welches durch die Anregung besetzt wird. Der mit dem Pikosekunden-Laser erhaltene Wert von 4.75 eV

Tabelle 5.4: Ergebnisse aus MR-CISD Rechnungen und zweier unabhängiger Experimente.

C_s/C_{2v} [13]	T_0 [eV] ^[104] Rechnung	Charakter des Orbitals ^[104]	FCF ^[104]	T_0 [eV] ^[104]	T_0 [eV] Exp. [13]
$2^2A''/1^2B_1$	2.86	π^*	$7.0 \cdot 10^{-6}$		
$1^2A'/1^2A_1$	4.85	3s	$1.3 \cdot 10^{-3}$	4.75	4.75
$2^2A'/2^2A_1$	5.50	$3p_y$	$4.1 \cdot 10^{-5}$		
$3^2A''/2^2B_1$	5.55	$3p_x$	0.039	~5.2	
$3^2A''/1^2B_2$	5.59	$3p_z$	0.015	~5.2	

(38340 cm^{-1}) ist im Einklang mit der theoretischen Vorhersage für *Rydberg*-ähnliche Zustände, die gemäß der folgenden Beziehung beschrieben ist (siehe Grundlagen 2.8):

$$\tilde{\nu} = IE - \frac{R_M}{(n - \delta)^2} \quad (5.6)$$

Mit einer Ionisierungsenergie von 7.90 eV (63718 cm^{-1})^[113], einer massenabhängigen *Rydberg*-Konstante von $R_M = 109736 \text{ cm}^{-1}$ und einem empirischen Quanteneffekt von $\delta = 0.92$ ^[115] ergibt sich ein Wert von 4.755 eV (38354 cm^{-1}).

5.3.2 Messergebnisse [2 + 1']REMPI

Da der 3s-Grundzustand (B-Zustand) ausschließlich durch einen Zweiphotonenprozess erreicht wird, muss das 2MA mit der Punktgruppe C_{2v} beschrieben werden. Bei einer C_s -Symmetrie wäre der 0-0-Übergang in den B-Zustand durch eine Einphotonenanregung möglich (vgl. 5.2 und 5.3). Aufgrund der hohen Temperatur im Pyrolyseröhrchen ist die adiabatische Abkühlung nicht stark genug, um das Radikal abzukühlen und so eine Rotation der Methylgruppe zu vermeiden. Die Wasserstoffatome an der Methylgruppe sind also nicht unterscheidbar. Die Formen der berechneten Orbitale, die bei der elektronischen Anregung beteiligt sind, können aus Abbildung 5.7 entnommen werden. Dabei handelt es sich um einen Übergang aus einem π -Orbital (A_2 -Symmetrie, SOMO) in das *Rydberg*-artige 3s-Orbital (A_1 -Symmetrie).^[115] Nach geltenden Auswahlregeln ist ein $A_1 \leftarrow A_2$ Übergang symmetrieverboten, da nach Multiplikation des Dipoloperators nicht die totalsymmetrische Darstellung enthalten ist (vgl. Gleichung 5.3). Bei einer Anregung durch zwei Photonen unterliegt diese Transformation dem Polarisierbarkeitstensor, der

wie zuvor beschrieben, alle irreduziblen Darstellungen der Gruppe enthält und somit zweifelsfrei auch die totalsymmetrische Darstellung ergibt. In Abbildung 5.7 ist dieser Sachverhalt unter Voraussetzung einer C_{2v} -Symmetrie nochmals verdeutlicht.

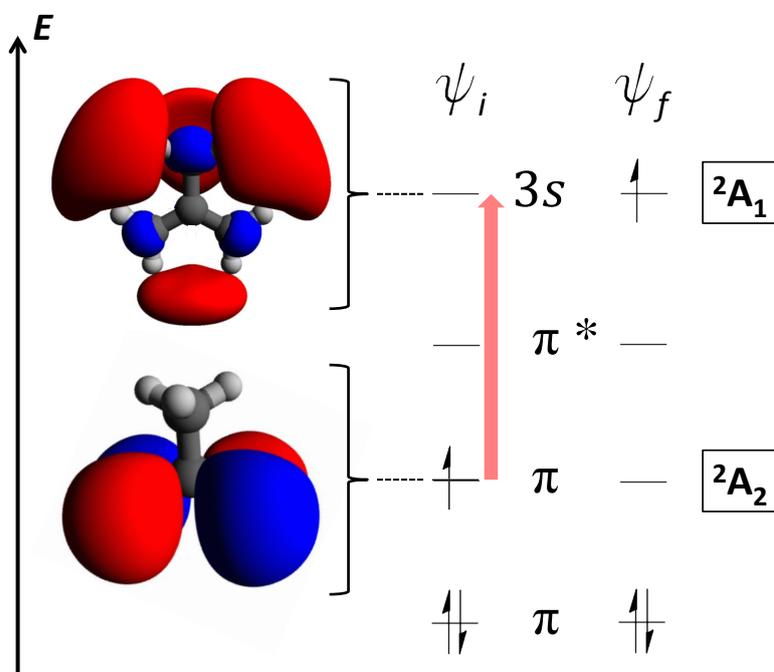


Abbildung 5.7: Symmetrie und elektronische Anregung des 2MAs. **links:** Symmetrie der Orbitale nach elektronischer Anregung in das *Rydberg*-ähnliche $3s$ -Orbital, **rechts:** Irreduzible Darstellungen (mit Spinnmultiziplicität) beider Zustände mit Punktgruppe C_{2v} .

Somit liegt der Fokus bei den $[2+1']$ REMPI-Experimenten auf dem Bandenursprung des $3s$ -*Rydberg*-Zustands. Wenn man nun den Anregungslaser im Bereich von 500-525 nm durchstimmt und einen resonanten Übergang trifft, kann man durch ein $[2+2]$ REMPI ein Ionensignal erhalten. Die hohe Leistung des Lasersystems in diesem Spektralbereich begünstigt zwar eine Einfarbenexperiment durch vier Photonen, jedoch war das Hintergrundsignal relativ hoch, sodass das S/N-Verhältnis unzureichend ausfiel. Die Effizienz der MPI wurde durch einen zweiten Laserpuls maßgeblich gesteigert. Hierzu wurden beide Laserpulse räumlich und zeitlich überlagert. Wurde ein elektronischer Zustand durch zwei Photonen bevölkert, konnte er mittels einem Photon des zweiten Lasers (351 nm) ionisiert werden. Hierzu wurde der Ionisationslaser auf einen fixen Zeitpunkt (Zeitnullpunkt beider

Pulse) festgehalten. In Abbildung 5.8 ist ein REMPI-Spektrum gezeigt, das den Wellenlängenbereich von 500-525 nm abdeckt. Beide Laserpulse wurden dazu mit einer Sammellinse (+300) in die Hauptkammer fokussiert. Zum besseren Verständnis ist das Ionensignal sowohl in Abhängigkeit der Wellenlänge, als auch relativ zum Bandenursprung geplottet. Die Laserleistung wurde kontinuierlich aufgezeichnet,

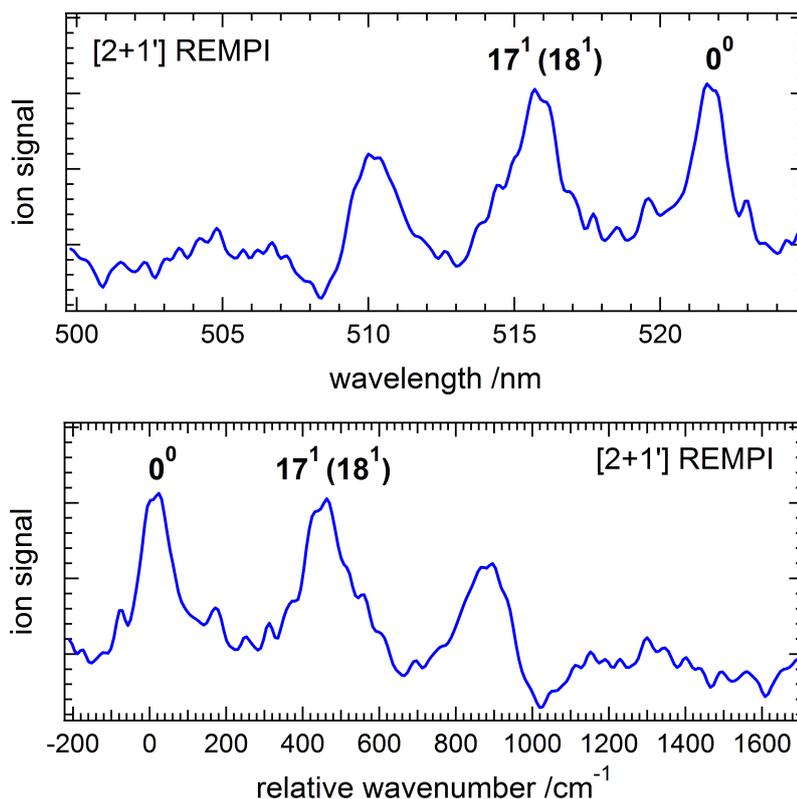


Abbildung 5.8: [2+1']REMPI-Spektrum von 2MA. Messspezifische Kenndaten: E(Pump): $\sim 400 \mu\text{J}/\text{Puls}$, E(Probe): $\sim 400 \mu\text{J}/\text{Puls}$.

um sicher zu stellen, damit es sich tatsächlich um Banden handelt.

Das REMPI-Spektrum zeigt drei separate Banden, die hinsichtlich ihrer Dynamik untersucht wurden. Die erste Bande im [2+1']REMPI entspricht der Anregung in den schwingungslosen 3s-Rydberg-Zustand (521.9 nm , 38340 cm^{-1}). Die nächste Bande bei 515.7 nm ($+461 \text{ cm}^{-1}$) spiegelt eine Schwingung des Allylsystems wieder (ν_{17^1} , CCC-Scherschwingung). Die dritte Bande bei 509.9 nm ($+902 \text{ cm}^{-1}$) ist mit hoher Wahrscheinlichkeit die erste Oberschwingung der CCC-Scherschwingung (ν_{17^2}) kann jedoch aufgrund der Laserpulsbreite des ps-Lasers nicht eindeutig zuge-

ordnet werden (vgl. Tabelle 5.6). Die Bezeichnung der einzelnen Banden wurde aus der Arbeit von Gasser *et al.* übernommen.^[104] Bei eng aneinander liegenden Banden, bei denen eine eindeutige Zuordnung aufgrund der Laserpulsbreite (25 cm^{-1}) nicht möglich war, ist in Klammern eine alternative Zuordnung des Übergangs angeboten. Um die Zeitskala der dynamischen Prozesse zu untersuchen, wurde der Anregelaser auf 521.9, 515.7 und 509.9 nm eingestellt und der Abfragelaser (THG, 351 nm) zeitlich variiert. In Abbildung 5.9 sind die Literaturspektren von Gasser *et al.* gezeigt, die neben dem 2-Methylallyl-Radikal (C_4H_7) auch die Isotopomere $\text{C}_4\text{H}_4\text{D}_3$ und C_4D_7 zeigen. Diese REMPI-Spektren wurden mit einem Farbstoff-Laser (*Radiant Dyes Narrowscan*) bei einer Pulsenergie von 1-2 mJ ([1+1]REMPI) und 4.5 mJ ([2+2]REMPI) aufgenommen. Die roten Markierungen geben die Energien an, bei denen ein Pump-Probe-Experiment ([2+1']REMPI, vgl. Abbildung 5.10) durchgeführt wurde.

Um den Signalanstieg, den Signalabfall und einen möglichen Offset möglichst genau abzufahren, wurde ein exponentieller Schrittalgorithmus angewandt (siehe Abschnitt 3.2.2). Abbildung 5.10 zeigt die Pump-Probe-Spektren der Zweipho-

Tabelle 5.5: Messparameter für die die Steuerung der Verzögerungsstrecke bei Pump-Probe-Experimenten.

Messparameter: <i>Startwert</i> = 80, <i>f</i> = 0.03, <i>i</i> = 60		
Messpunkt	Schrittweite [a. u.]	Schrittweite [ps]
$i=0 \rightarrow i=1$	80	0.677
$i=1 \rightarrow i=2$	82	0.694
$i=2 \rightarrow i=3$	85	0.720
$i=3 \rightarrow i=4$	88	0.745
$i=59 \rightarrow i=60$	470	3.98

tonenanregung. Die farbigen Linien stellen die monoexponentiellen Fitfunktionen dar (vgl. Abschnitt 3.2.4). Bei allen [2+1']Experimenten wurde eine Pyrolyseleistung zwischen 28-35 Watt gewählt. Um mehr Probenmoleküle (3-Brom-2-Methyl-1-Propen) in die Gasphase zu überführen, wurde das Vorratsgefäß (vgl. 3.12) in ein $100 \text{ }^\circ\text{C}$ warmes Ölbad getaucht. Der Hintergrunddruck des Argon-Trärgases betrug +0.2 bar (1.2 bar absolut). Um die Signalintensität zu erhöhen, wurde wieder eine Sammellinse (+300) vor die Messapparatur gestellt.

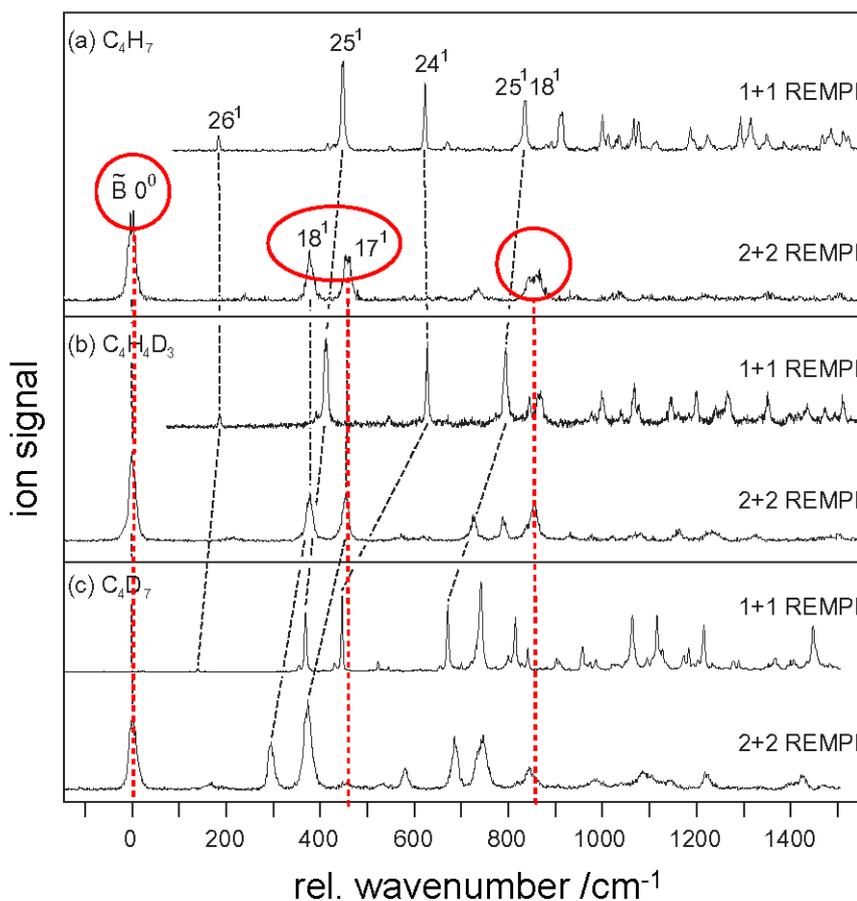


Abbildung 5.9: REMPI-Spektren des 2-Methylallyl-Radikals und verschiedenen Isotopomeren. **(a):** C_4H_7 , **(b):** $C_4H_4D_3$, **(c):** C_4D_7 .^[104]

5.3.3 Messergebnisse $[1 + 1]$ REMPI und $[1 + 1']$ REMPI

Um sicher zu gehen, dass das 2MA-Radikal durch die pyrolytische Spaltung entsteht, wurde zunächst ein Massenspektrum aufgenommen. Folgende Faktoren beeinflussen die pyrolytische Spaltung und wurden vor den Experimenten optimiert:

- Leistung der Pyrolyse (Temperatur des SiC-Röhrchens) sowie effektive Weglänge des Reaktors (Distanz in der das SiC-Röhrchen glüht), um möglichst viele Radikale zu generieren, aber thermische Dissoziation anderer Fragmente zu vermeiden (25-50 W \Rightarrow 35 W optimal).
- Abstand der Pyrolyse zum Skimmer um einen gerichteten und abgekühlten Molekularstrahl zu erhalten (1-4 cm \Rightarrow 2.5-3 cm)

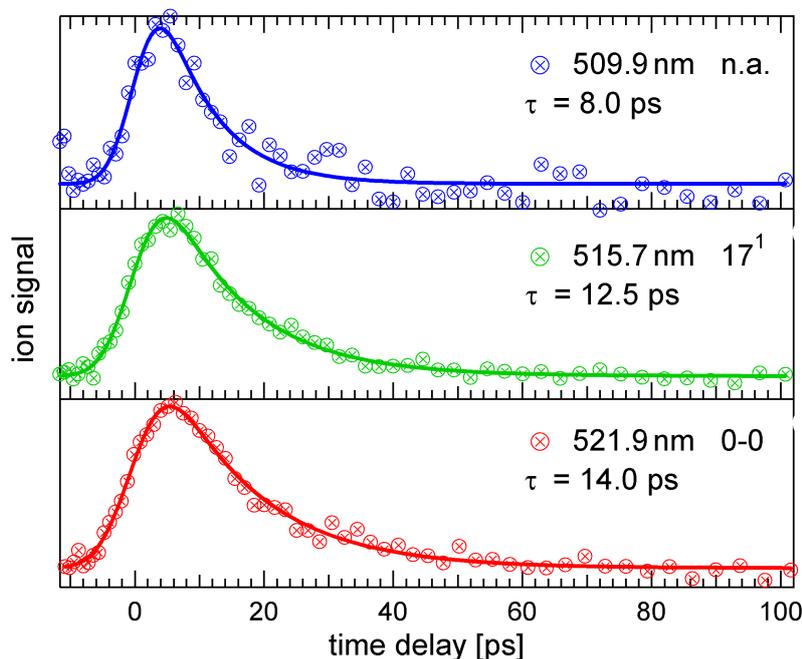


Abbildung 5.10: Pump-Probe-Experiment von 2MA mit Anregungswellenlängen von 521.9, 515.7 und 509.9 nm und Abfragewellenlänge von 351 nm (THG). Messspezifische Kenndaten: $E(\text{Pump})$: ~ 400 $\mu\text{J}/\text{Puls}$, $E(\text{Probe})$: ~ 400 $\mu\text{J}/\text{Puls}$.

- Hintergrunddruck des Trägergases, sowie Ansprechzeit des Pulsventils um möglichst viele Moleküle in kurzer Zeit zu erzeugen ($p(\text{Ar})=1.2\text{-}1.5$ bar (absolut) \Rightarrow 1.2-1.3 bar (absolut))

In Abbildung 5.11 ist das Massenspektrum der thermischen Spaltungsprodukte des Vorläufermoleküls (3-Brom-2-Methyl-Propen, $m/z = 135$) gezeigt. Der Peak bei $m/z = 135$ kann der bromierten Vorläuferverbindung zugeordnet werden. Die Massenauflösung des Experiments wurde so gewählt, dass eine Selektion der Bromisotope nicht möglich war und deshalb der Mittelwert beider Isotope ($M(\text{Br})= 79.9$ u) angenommen wurde (^{79}Br (50.69%)/ ^{81}Br (49.31%)). Der Peak bei $m/z = 93$ (Methylbromid) ist höchstwahrscheinlich auf Verunreinigungen der Substanz zurückzuführen. Der stärkste Massenpeak bei $m/z = 55$ ist dem 2-Methylallyl-Radikal (C_4H_7) zuzuordnen.

Genauso wie bei den zuvor durchgeführten Experimenten wurde zunächst ein Wellenlängenscan aufgenommen, der die einzelnen Schwingungsbanden im 3s-Zustand auflösen soll. Bei einer Anregungsenergie zwischen 250-262 nm benötigt

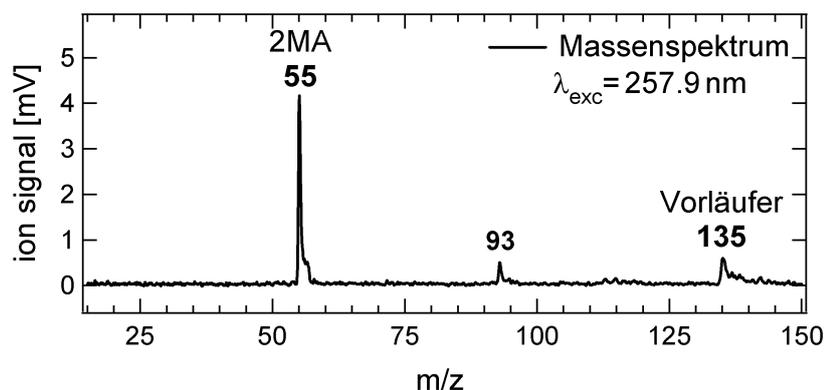


Abbildung 5.11: Massenspektrum nach Pyrolyse von 3-Brom-2-Methyl-Propen ([1+1]REMPI @257.9 nm). Peak $m/z = 55$: 2MA, Peak $m/z = 93$: Methylbromid, Peak $m/z = 135$: 3-Brom-2-Methyl-Propen. Messspezifische Kenn-daten: $E(\text{Laser})$: $\sim 80 \mu\text{J}/\text{Puls}$.

man lediglich ein weiteres Photon der gleichen Wellenlänge ($260+260 \text{ nm} \hat{=} 9.54 \text{ eV}$, $IE_{2MA} = 7.90 \text{ eV}$), um das 2MA zu ionisieren. Um die Einfarbenprozesse möglichst gering zu halten, wurde der Laserstrahl unfokussiert in die Messapparatur gelenkt. Abbildung 5.12 zeigt das [1+1]REMPI-Spektrum des 2MAs. Auch hier ist es teilweise schwierig, die einzelnen Banden klar zuzuordnen. Der Signalabfall, der ab 252 nm in Richtung zu kürzeren Wellenlängen sichtbar ist, kann auf abnehmende Laserleistung zurückgeführt werden. Die erste markante Schwingungsbande im [1+1]REMPI-Spektrum (ν_{251}) kann einer CH_3 -Deformationsschwingung zugeordnet werden.

Die zeitaufgelösten Messdaten für die einzelnen Banden sind in Abbildung 5.13 zu sehen. Wie auch zuvor, wurde ein exponentieller Schrittalgorithmus verwendet um die Datenpunkte aufzuzeichnen. Zudem gilt die Annahme, dass die angeregten Zustände nach einer monoexponentiellen Kinetik relaxieren, was anhand der Messdaten gut zutrifft. Es ist kein Offset im zeitabhängigen Ionensignal zu erkennen, der auf einen zweiten, langsamen Zerfallskanal hinweisen könnte. Zudem ist kein Signalausreißer zu sehen, der auf einen weiteren, schnellen Zerfallsprozess deuten könnte.

5.3.4 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Die Banden aus den ns-Experimenten von *Gasser et al.*^[104] ließen sich gut reproduzieren. Sowohl der 0-0-Übergang ($D_1 \leftarrow D_0$) in den $3s$ -Rydberg-Zustand, als auch

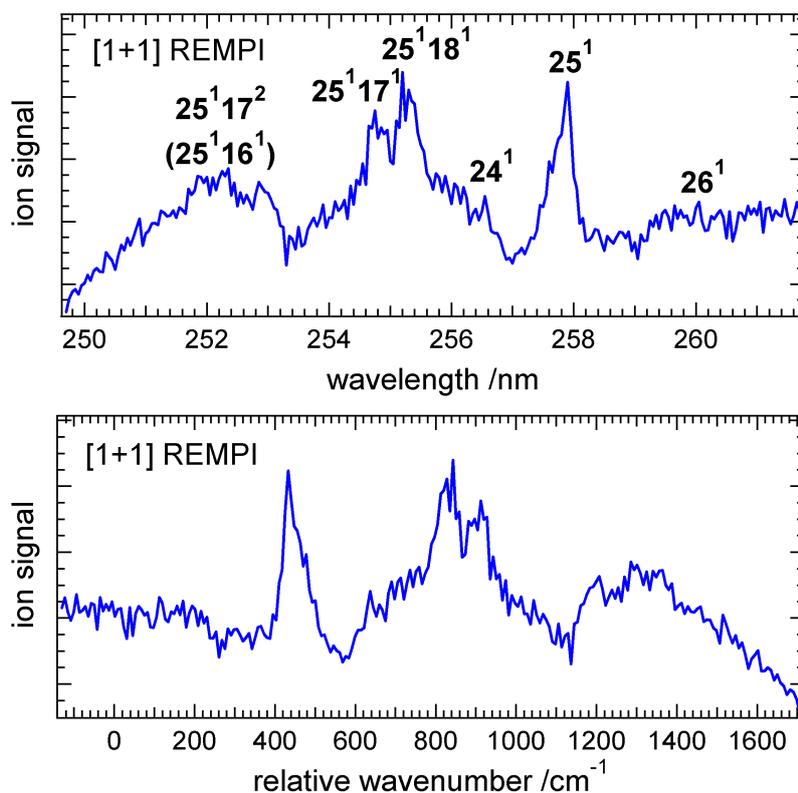


Abbildung 5.12: REMPI-Spektrum von 2MA. Messspezifische Kenndaten:
 E(Laser): $\sim 80 \mu\text{J}/\text{Puls}$.

einzelne Schwingungsbanden im angeregtem Zustand sind in den ps-Experimenten sichtbar. Frühere Studien mit ns-Lasern, bei denen das 2MA pyrolytisch erzeugt wurde, haben eine Halbwertsbreite der Schwingungsbanden im angeregten Zustand von 35 cm^{-1} ermittelt.^[116] Um die Schwingungsbanden besser aufzulösen, müssten die Radikale z. B. photolytisch erzeugt werden. Dies hätte eine geringeren innere Temperatur der Radikale zur Folge. Da die Laserpulse des ps-Lasers eine Halbwertsbreite von etwa 25 cm^{-1} haben, ist es unmöglich, eng aneinanderliegende Banden spektral aufzulösen.

Die strukturierten MPI-Spektren und die Zerfallszeiten der angeregten Zustände lassen auf eine innere Umwandlung (*IC*) in den elektronischen Grundzustand schließen. Schon die Ergebnisse aus den Experimente am Allyl-Radikal (C_3H_5) konnten zeigen, dass der B-Zustand (*3s-Rydberg-Zustand*) über zwei separate Stufen zerfällt. Zunächst über *IC* in den darunterliegenden A-Zustand und dann direkt in den Grundzustand. Aufgrund der konischen Durchschneidung des A-Zustands

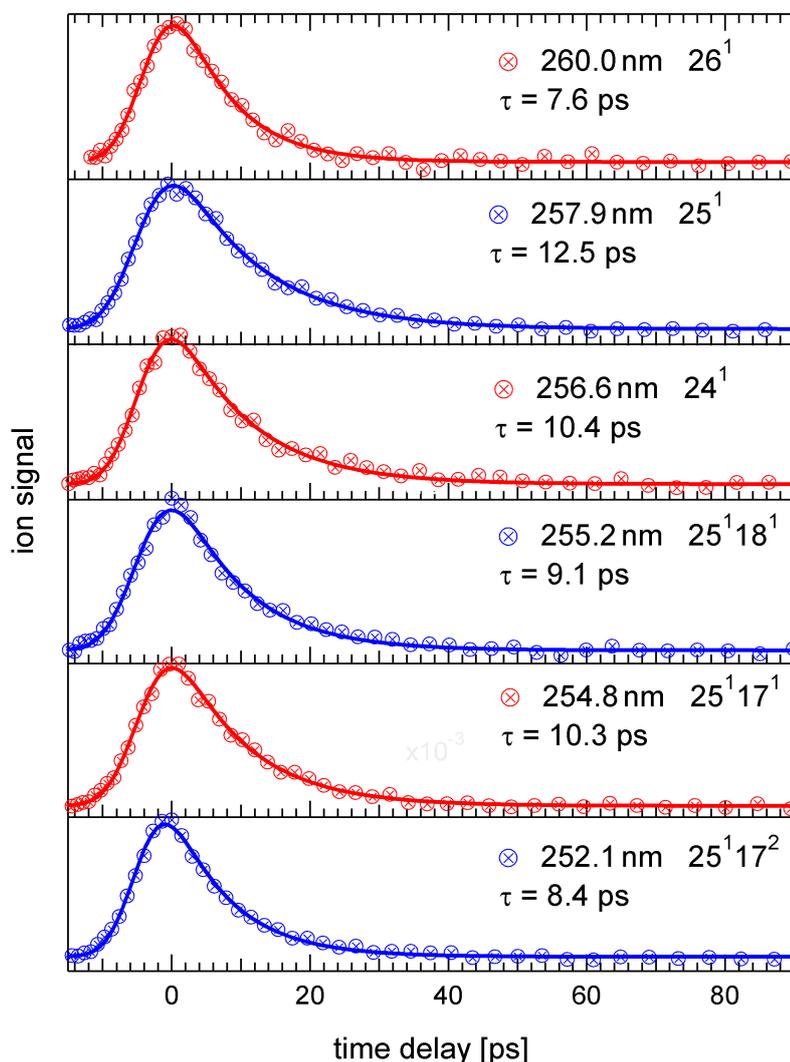


Abbildung 5.13: Pump-Probe-Experiment von 2MA mit Anregungswellenlängen von 260.0, 257.9, 256.6, 255.2, 254.8 und 252.1 nm. Messspezifische Kenndaten: $E(\text{Pump})$: $\sim 15 \mu\text{J}/\text{Puls}$, $E(\text{Probe})$: $\sim 150 \mu\text{J}/\text{Puls}$.

mit dem Grundzustand werden bei diesem Übergang „heiße“ Radikale gebildet. Da der A-Zustand eine viel kürzere Lebensdauer als der zu untersuchende B-Zustand besitzt, beeinflusst er dessen Dynamik nicht.^[117] Auch eine Deaktivierung über *Intersystem-Crossing* (ISC) ist unwahrscheinlich, da Kohlenwasserstoffradikale keine niedrig liegenden Quartett-Zustände besitzen, aus denen ein solcher Übergang erfolgen kann. Das 2-Methylallyl-Radikal besitzt demnach die gleichen spektroskopischen Eigenschaften wie das Allylradikal, in der der erste angeregte Zustand des

D_1 -Zustands eine längere Lebensdauer aufweist als die nachfolgenden Zustände. Bei den meisten größeren Molekülen ist dem ersten angeregten Zustand stets die längere Lebensdauer zu eigen. Dieses Phänomen ist als *Kashas Regel* bekannt und sagt aus, dass die Fluoreszenz aus dem energetisch niedrigsten elektronisch angeregten Zustand erfolgt.^[118] Ein weiterer Effekt, der bei zeitaufgelösten Experimenten am 2MA auftritt, ist die photodissoziative Abspaltung eines Wasserstoffatoms welche im Grundzustand auf der ns-Zeitskala abläuft.^[116]

Vergleicht man die Lebensdauern des 3s-Zustands für das 2MA aus Tabelle 5.6 mit denen für das Allyl-Radikal, fällt auf, dass sie 30-50 % kürzer sind. Zum Bei-

Tabelle 5.6: Experimentell ermittelte Lebensdauern für Schwingungsbanden im angeregtem B^2A_1 Zustand. ^aRelative Verschiebung zum Bandenursprung. ^bAlternative Banden, die aufgrund der Pulsbreite des Lasers nicht eindeutig zugeordnet werden können ($17^1 \blacktriangleright 18^1$, $17^2 \blacktriangleright 17^1 18^1 / 16^1$, $25^1 17^2 \blacktriangleright 25^1 16^1$). ^cAlle Lebensdauern haben eine Genauigkeit von ± 1 ps.

Bande	$\lambda_{Exp.}$ [nm]	$\tilde{\nu}_{Exp.}$ [cm^{-1}] ^a	$\tilde{\nu}_{Lit.}$ [cm^{-1}] ^[104]	$\tilde{\nu}_{Lit.}$ [cm^{-1}] ^a	$\tau_{Exp.}$ [ps] ^c
0^0	521.9	0	38342	0	14.0
26^1	260.0	140	38526	184	7.6
25^1	257.9	453	38790	448	12.5
17^1 ^(b)	515.7	461	38800	458	12.5
24^1	256.6	650	38965	623	10.4
17^2 ^(b)	509.9	902	39205	863	8.0
$25^1 18^1$	255.2	863	39177	835	9.1
$25^1 17^1$	254.8	925	39254	912	10.3
$25^1 17^2$ ^(b)	252.1	1345	39691	1349	8.4

spiel besitzt der D_1 -Grundzustand (B-3s-Rydberg-Zustand) im Allyl-System eine Lebensdauer von 20 ps (vgl. $\tau = 14$ ps für 2MA).

Prozesse wie die innere Umwandlung (IC) können oft mit *Fermis Goldener Regel* beschrieben werden:^[119]

$$k_{IC} \sim V^2 \cdot FC \cdot l \quad (5.7)$$

Die Größe V gibt dabei die elektronische Kopplung zwischen dem Anfangs- und Endzustand des Systems an. FC steht für den *Franck-Condon-Faktor*, der ein Maß für die Kopplung der elektronischen Zustände darstellt. Die Variable l beschreibt die Anzahl der möglichen Endzustände, in die der Übergang stattfinden kann (Dichte der Endzustände). Da die elektronischen Zustände im Allyl- und Methylallyl-Radikal sehr ähnlich sind, kann man eine ähnliche Kopplung der Zustände annehmen. Das 2MA ($m/z = 55$) besitzt im Vergleich zum Allyl ($m/z = 40$)

eine zusätzliche CH_3 -Gruppe was wiederum bedeutet, dass es mehr rovibronische Zustände besitzt ($l_{MA} > l_A$). Da die Zerfallsrate k_{IC} indirekt proportional zur Lebensdauer ist, erwartet man aufgrund der größeren Zustandsdichte des 2MAs kürzere Relaxationszeiten ($\tau_{MA} < \tau_A$).

Die qualitativen Berechnung der Zustandsdichten wurde versucht, ist jedoch aus zwei Gründen unzureichend. Zum einen ist die Energie des Zwischenzustands A, der durch IC bevölkert wird, nur aus quantenchemischen Rechnungen bekannt. Zum anderen muss die Torsionsmode um die C- CH_3 Achse bei höheren Anregungsenergien als freier Rotor betrachtet werden. Schon kleine Änderungen dieser Parameter haben starken Einfluss auf die Ergebnisse. Der generelle Trend lässt sich jedoch anhand der *Goldenen Regel* erkennen und experimentell nachweisen. Eine weitere Tendenz ist die kürzere Lebensdauer bei höher angeregten Zuständen ($\tau_{521.9\text{ nm}} > \tau_{515.7\text{ nm}} > \tau_{509.9\text{ nm}}$). Dies ist ein weiterer Beleg dafür, dass die Deaktivierung eines elektronischen Zustands schneller abläuft, wenn dem angeregten Molekül zusätzliche Zerfallskanäle bereitstehen.

Im Gegensatz zu den hier experimentell ermittelten Ergebnissen, die strukturell ähnlichen Verbindungen anhand ihrer Molmasse eine längere Lebensdauer vorherzusagen, verlängert sich die Lebensdauer angeregter Zustände in Alkenen, wenn ein H-Atom durch eine Methylgruppe substituiert wird.^[120] Die Interpretation der verkürzten Lebensdauern beim 2MA im Vergleich zum Allyl-Radikal ist ausschließlich aufgrund der Zustandsdichte beider Verbindungen getroffen worden. Man muss jedoch beachten, dass sich der *Franck-Condon-Term* (FC) aus Gleichung 5.7 nach Methylen-Substitution ebenfalls auf das Ergebnis (k_{IC}) auswirken kann. Auch die Geometrieänderung vom Allyl zum 2-Methylallyl ($\angle\text{CCC}_{MA} = 121^\circ$ vs. $\angle\text{CCC}_A = 125^\circ$) kann den Überlapp der Wellenfunktionen beeinflussen und somit auch die Lebensdauern der angeregten Zustände beeinflussen.^[13]

Untersuchungen von Gasser *et al.*^[116], haben die dissoziative Wasserstoffabspaltung nach elektronischer Anregung in den 3s-Rydberg-Zustand untersucht. Dabei werden heiße Radikale durch einen strahlungslosen Übergang (IC) aus dem 3s-Rydberg-Zustand in den Grundzustand erzeugt, aus dem eine statistische Dissoziation erfolgt. Nach quantenchemischen Rechnungen wird das Methylen-cyclopropan als Hauptprodukt gebildet. Mit den hier gezeigten Ergebnissen und den Untersuchungen von Gasser *et al.*^[116], ist die Dynamik der angeregten Zustände im 2-Methylallyl-Radikal aufgeklärt.

Letztendlich erklären sich die verkürzten Lebensdauern des 2MAs im Vergleich zum Allyl-Radikal höchstwahrscheinlich mit einer steigenden Zustandsdichte, die

aufgrund der höheren Molmasse (Molekülgröße) des Methylallyl-Radikals gegeben ist.^[13]

6 Kapitel 6

Pyracen

In diesem Kapitel werden die elektronischen Eigenschaften von Pyracen ($C_{14}H_{12}$, $m/z = 180$) beschrieben. Die Motivation diese Verbindung zu untersuchen ist auf die Experimente an den substituierten Paracyclophan-Derivaten (*pseudo-para*-Diphenyl[2.2]Paracyclophan (*p*-DPhPC), 4,12-Dihydroxy[2.2]Paracyclophan (*o*-DHPC), 4-Hydroxy[2.2]Paracyclophan (MHPC)) zurückzuführen, bei denen ein signifikanter Massenpeak bei $m/z = 180$ zu sehen war. Bei ersterer Verbindung (*p*-DPhPC) ist dieser Massenpeak auf Photodissoziation zurückzuführen, da die Ausgangsverbindung (Mutter, *p*-DPhPC) mit $m/z = 360$ und das Fragment (Tochter) mit $m/z = 180$ das gleiche Spektrum besitzen. Bei den Verbindungen *o*-DHPC und MHPC besitzt der Massenkanal $m/z = 180$ ein eigenständiges REMPI-Spektrum, das sich vom REMPI-Spektrum des Muttermoleküls unterscheidet. Das deutet auf eine neue Verbindung hin, die entweder als Verunreinigung in der Probensubstanz vorlag oder während des Heizvorgangs in der Molekülquelle entstanden.^[70] Beim Erhitzen kann sich nach Abspaltung der Substituenten und Ethen-Eliminierung theoretisch die Verbindung Pyracen (Muttermoleküle: *o*-DHPC, MHPC) bilden. Pyracen ist kommerziell nicht erhältlich und wurde deshalb von *Johannes Auerswald* (Arbeitskreis *Prof. Anke Krüger*, Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg) synthetisiert. Bis dahin waren lediglich Studien von *Bally et al.* bekannt, die das Molekül mittels Photoelektronenspektroskopie untersucht haben. Sie publizierten eine Ionisierungsenergie von 7.32 eV und diskutieren verschiedene Orbitalstrukturen im angeregten Zustand.^[121] Pyracen besitzt eine hohe Affinität, größere Aggregate auszubilden, die sowohl durch quantenchemische Rechnungen als auch mittels spektroskopischer Messungen untersucht werden können.

6.1 Struktur und elektronische Eigenschaften

Pyracen (siehe Abbildung 6.1) ist in vieler Hinsicht eine interessante Verbindung. Strukturell kann es als Teil der Verbindung Sumanen^[122] oder als Einheit funktionalisierter Fullerene gesehen werden.^[123] Genauso wie in den Paracyclophan-Derivaten besitzt das Pyracen sowohl einen aromatischen als auch einen aliphatischen Teil. Das Grundgerüst stellt eine Naphthalin-Einheit dar, die seitlich durch

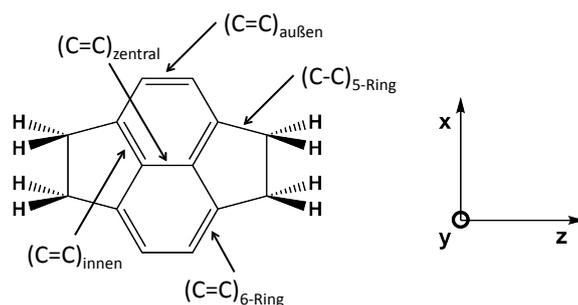


Abbildung 6.1: Strukturformel des Pyracens $C_{14}H_{12}$ und zugehöriges Koordinatensystem.

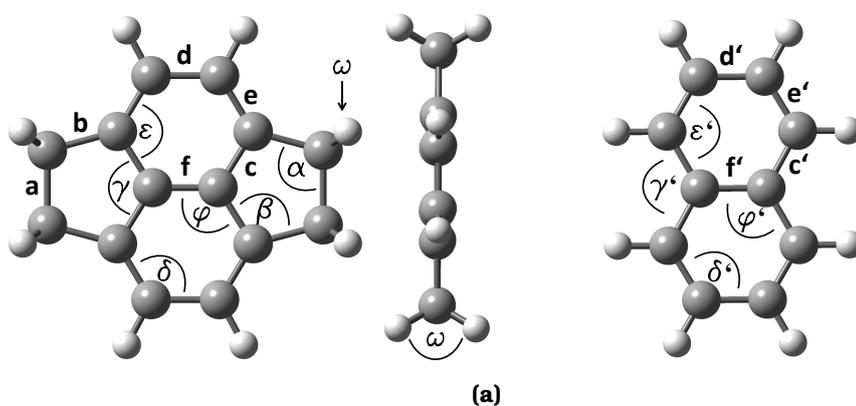
zwei Fünfringe ergänzt ist. Die Planarität des aromatischen Kerns wird dem Fünfring somit aufgedrängt und erzeugt eine Ringspannung im System. Isolierte aliphatische Fünfringe unterliegen einer sogenannten Pseudorotation, was bedeutet, dass sie in ständiger Bewegung sind und man deshalb nur von kurzzeitigen Konformationsisomeren sprechen kann.^[124] Die planarisierten Fünfringe erzeugen Spannungen im gesamten Molekül, die sowohl die Struktur als auch die physikalischen Eigenschaften der Verbindung beeinflussen (z. B. sichtbar in NMR-Spektren^[125]).

Angenommen, die Ringspannung des Fünfrings wirkt sich nicht auf die Struktur des Moleküls aus, kann das Pyracen der Punktgruppe D_{2h} zugeordnet werden (planares Molekülgerüst mit Inversionszentrum). Wie in Abbildung 6.1 gezeigt, liegt das Molekül in der xz -Ebene, wobei die z -Achse die höchste Priorität besitzt, da sie zwei Atome beinhaltet und zwei Bindungen kreuzt. Zur genauen Beschreibung der Molekülgeometrie wurden DFT-Rechnungen mit Gasphasen-IR- und Ramanmessungen verglichen. Struktur und Frequenzen wurden auf Grundlage des B3LYP- und des ω B97xD-Funktionalen mit dem Basissatz 6-311G** berechnet. Eine Über-

6.1. Struktur und elektronische Eigenschaften

sicht aller Bindungslängen und -winkel kann aus Tabelle 6.1 entnommen werden. Die Verbindung Naphthalin dient zum Vergleich und ist analog zum Pyracen beschrieben. Vorausgesetzt, das Molekül besitzt eine D_{2h} -Symmetrie, hat es ein

Tabelle 6.1: (a): Strukturformel von Pyracen in Draufsicht und Seitenansicht (links) und Naphthalin in Draufsicht (rechts), (b): Bindungslängen und -winkel der beiden Verbindungen: ^aPyracen (ω B97xD/6-311G**), ^bNaphthalin (ω B97xD/6-311G**) ^cNaphthalin (X-ray bei 205 K)^[126]



Pyracen ^a	Pyracen ^a	Naphthalin ^b	Naphthalin ^b	Naphthalin ^c
a = 1.577 Å	$\alpha = 105.2^\circ$			
b = 1.522 Å	$\beta = 106.7^\circ$			
c = 1.398 Å	$\gamma = 116.2^\circ$	c' = 1.418 Å	$\gamma' = 122.1^\circ$	c' = 1.422 Å
d = 1.436 Å	$\delta = 120.9^\circ$	d' = 1.414 Å	$\delta' = 120.3^\circ$	d' = 1.419 Å
e = 1.377 Å	$\varepsilon = 117.2^\circ$	e' = 1.367 Å	$\varepsilon' = 120.8^\circ$	e' = 1.377 Å
f = 1.372 Å	$\varphi = 121.9^\circ$	f' = 1.420 Å	$\varphi' = 118.9^\circ$	f' = 1.424 Å
	$\omega = 107.0^\circ$			

(b)

Inversionszentrum, das festlegt, dass eine Schwingung entweder IR- oder Ramanaktiv ist, jedoch nicht beides (Alternativverbot bzw. Ausschlussregel).^[127] Im folgenden Abschnitt werden die Schwingungsbanden im Grundzustand hinsichtlich einer D_{2h} -Symmetrie charakterisiert. Auf Grundlage der experimentellen Ergebnisse beschreibt eine D_{2h} -Symmetrie das Molekül korrekt.

6.2 Schwingungsspektroskopische Untersuchung des Grundzustands

6.2.1 Symmetriebetrachtung der Schwingungsbanden im Grundzustand

Um alle Schwingungsbanden im Grundzustand korrekt zuzuordnen, ist ein Blick auf die Charaktertafel der Punktgruppe D_{2h} nötig. Tabelle 6.2 gibt einen Überblick über alle Symmetrieelemente der Gruppe. Wenn die Anregung aus dem Schwin-

Tabelle 6.2: Charaktertafel für die Punktgruppe D_{2h} .

D_{2h}	I	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	

gungsgrundzustand erfolgt, sind IR-aktive Banden nur aus den Darstellungen B_{1u} , B_{2u} und B_{3u} zu erwarten, während Raman-aktive Banden die Bezeichnung A_g , B_{1g} , B_{2g} und B_{3g} besitzen. Diese Annahme gilt nur unter der Voraussetzung, dass das Molekül planar ist (außer der vier Wasserstoffatome, die aus der Ebene ragen) und demnach ein Inversionszentrum besitzt. Mit IR- und Ramanmessungen sowie quantenchemischen Rechnungen wurde die Symmetrie des Pyracens ermittelt.

6.2.2 Quantenchemische Rechnungen mit GAUSSIAN09

Das quantenchemische Programmpaket GAUSSIAN09^[128] ermöglicht es, relativ einfach und zeitsparend elektronische Strukturen von Molekülen zu berechnen. Für diese Berechnungen werden zahlreiche *ab-initio* Methoden, semiempirische Verfahren und Methoden der Dichtefunktionaltheorie bereitgestellt. Besonders bei Molekülgeometrien und Schwingungsfrequenzen im elektronischen Grundzustand liegen die Rechenergebnisse erfahrungsgemäß nahe am Experiment.

Viele der optimierten Strukturen, Schwingungsbanden im Grundzustand und Energien angeregter Zustände, werden mithilfe der Dichtefunktionaltheorie bestimmt. Als Rechenmethode wurde hauptsächlich das ω B97xD-Funktional mit dem

6-311G**-Basissatz verwendet. Vorteil dieses Funktional ist, dass es in einem gewissen Rahmen Dispersionskräfte berücksichtigt, die vor allem bei vernetzten bzw. verbrückten Aromaten auftreten.^[129]

Um Raman-aktive Schwingungsbanden richtig zu interpretieren bedarf es einer Korrektur. GAUSSIAN09 berechnet lediglich Raman-Streuaktivitäten (S^R) nicht aber Raman-Intensitäten (I^R). Um die experimentell ermittelten Spektren mit den Rechnungen vergleichen zu können bedient man sich folgender Beziehung:

$$I_i^R = C(\nu_0 - \nu_i)^4 \nu_i^{-1} B_i^{-1} S_i^R \quad (6.1)$$

Dabei ist ν_0 die Wellenzahl des verwendeten Lasers (9398.5 cm^{-1} , Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm), ν_i ist die Wellenzahl der berechneten Schwingungsbande, C ist ein konstanter Normierungsfaktor und B_i ist ein Temperaturfaktor, der den Intensitätsbeitrag angeregter Zustände hinsichtlich der Boltzmann-Verteilung berücksichtigt. S_i^R ist die Raman-Streuaktivität, die direkt aus *ab-initio* oder DFT Rechnungen erhalten wird.^[128] Da der Anteil an nichtresonanter Raman-Streuung des angeregtem Zustands beim Untersuchen von festen Proben bei Raumtemperatur vernachlässigbar ist, kann B_i gleich 1 gesetzt werden.^[130]

Die errechneten Schwingungsspektren wurden mithilfe eines Gauß-Profiles angepasst (FWHM= 5 cm^{-1}). Hierzu wurde das Programm GaussSum verwendet.^[131] Mangels der anharmonischen Interpretation, der limitierten Korrelation der Elektronenbewegung und nicht zuletzt der Grenze der Basissätze sind berechnete Frequenzen oft zu hoch und müssen nachträglich korrigiert werden.^[132] Die in dieser Arbeit verwendeten Korrekturfaktoren können den einzelnen Abbildungen entnommen werden. Ein Wert von 0.95 ist für das Funktional ω B97xD geeignet und wurde auch in früheren Studien verwendet (lineare Regression über den gesamten Spektralbereich).^[133]

6.2.3 Infrarot-Spektroskopie

Um die experimentell ermittelten Spektren möglichst gut mit DFT-Rechnungen zu vergleichen, wurden die IR-Messungen in der Gasphase durchgeführt. Hierzu wurde eine Hochtemperatur-Gaszelle^[134] basierend auf dem Modell *Kleinermanns* entwickelt, die es ermöglicht, Feststoffe in die Gasphase zu überführen und spektroskopisch zu untersuchen.^[135,136] Die in dieser Arbeit beschriebene Gaszelle ist eine Weiterentwicklung der Messapparatur, die in meiner Diplomarbeit beschrieben ist. Im Vergleich zu früheren Messungen ist eine bessere Temperatur- und Va-

kuumkontrolle während der Messung möglich. Das Volumen der Zelle wurde verkleinert ($\sim 100 \text{ cm}^3$) und mehrere Heizelemente (Heizstäbe die den Aluminiumblock heizen) an die Zelle gebaut. Im Prinzip ist es ein beheizbarer Aluminiumblock, der an beiden Enden mit KBr-Fenster abgedichtet ist. Über eine mechanische Vorrichtung kann die Probe ins innere der Zelle gelangen, um dort zu verdampfen. Das Kondensieren der Probe an den KBr-Fenstern konnte durch zusätzliche Heizelemente in nächster Nähe zu den Fenstern behoben werden. Evakuiert man die Zelle nach einer Messung und nimmt daraufhin ein Hintergrundspektrum (vergleichbar mit dem Hintergrundspektrum davor) auf, wurde ein Gasphasen-IR-Spektrum der Probe aufgezeichnet.

Die Hochtemperatur-Gaszelle ist kompatibel mit einem Jasco4100 FTIR-Spektrometer. Um die Substanz in die Gasphase zu überführen, wurde die komplette Zelle auf etwa 220°C geheizt und ein Vakuum von 0.5-2 mbar innerhalb der Zelle erzeugt. Es werden 25 Scans bei einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgezeichnet.

6.2.4 Ergebnisse der IR-Messung

Da die Rechnungen mit dem Funktional ωB97xD die Struktur und Frequenzen der Schwingungen besser darstellen, sind diese mit den experimentell ermittelten Spektren gegenübergestellt. In Abbildung 6.2 ist zunächst das gemessene IR-Spektrum und die zugehörige Rechnung gezeigt. Für die Darstellung der theoretischen Spektren wurde das Programm GaussSum 2.2^[131] verwendet, bei der jede Banden mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von 10 cm^{-1} angepasst ist. Das in Abbildung 6.2 gezeigte IR-Spektrum stimmt gut mit den Rechnung überein. Im Fingerprintbereich ($500 - 1600 \text{ cm}^{-1}$) lässt sich von jedem gemessenen Peak auf einen Peak der Rechnung schließen. Hervorzuheben sind die intensiven Schwingungen $\nu_4(b_{2u})$ (784, *Rechnung*: 776 cm^{-1}), $\nu_3(b_{2u})$ (839, 838 cm^{-1}), $\nu_5(b_{1u})$ (1435, 1421 cm^{-1}) und $\nu_3(b_{1u})$ (1573, 1597 cm^{-1}). Auch die hochfrequenten Schwingungen $\nu_2(b_{1u})$ (2939, 2956 cm^{-1}) und $\nu_1(b_{3u})$ (3037, 3075 cm^{-1}) werden gut von der Rechnung wiedergegeben. Anhand der Nomenklatur der einzelnen Schwingungen erkennt man, dass IR-aktive Schwingungen gemäß der Charaktertafel der Punktgruppe D_{2h} nur aus den Darstellungen B_{1u} , B_{2u} und B_{3u} zu beobachten sind. Der Peak bei 2850 cm^{-1} , der lediglich im Experiment sichtbar ist, kann auf die Fermi-Resonanz von Ober- und Kombinationsschwingungen zurückgeführt werden.

Die Nomenklatur der Schwingungsbanden folgt einer systematischen Aufzählung. Für jede der einzelnen irreduziblen Darstellungen werden die Schwingungen

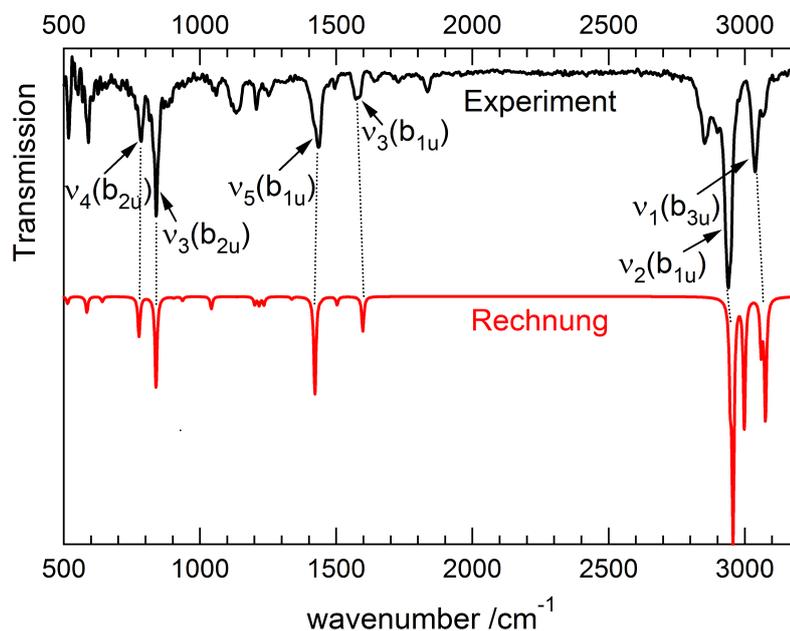


Abbildung 6.2: oben: Experimentell ermitteltes Gasphasen-IR Spektrum von Pyracen bei 493 K, **unten:** DFT Berechnung (Methode: ω B97xD, Basissatz: 6-311G**, Skalierfaktor: 0.96).

in aufsteigender Reihenfolge nach den Wellenzahlen (nach steigender Energie) bezeichnet. Die Schwingung $\nu_1(a_g)$ ist somit die höchstenergetische Schwingung der Darstellung A_g , $\nu_2(a_g)$ die mit der zweithöchsten Energie und so weiter. Die in Abbildung 6.2 beschriebenen Banden sind in Tabelle 6.3 ausführlicher charakterisiert, wobei die Bezeichnungen der Banden auf Grundlage der Literatur und früheren Arbeiten übernommen wurde.^[137,138]

Um die Schwingungen eindeutig zu beschreiben, sind die einzelnen Bindungen im Molekülgerüst bezeichnet. Diese Zuweisung kann Abbildung 6.1 entnommen werden. Symmetrische (sym) und asymmetrische (asym) Schwingungen beziehen sich jeweils auf die Bewegung der Atome relativ zueinander, d.h. bei einer symmetrischen Streckschwingung an einer CH_2 -Gruppe ($\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$) bewegen sich die H-Atome gleichzeitig zum C-Atom hin. Bei einer symmetrischen Streckschwingung von C=C-Doppelbindungen bezieht sich diese Streckschwingung auf C=C-Doppelbindungen, die nach einer Spiegelung an der Hauptdrehachse (z-Achse) zu Deckung gebracht werden können. Demnach werden die C=C-Bindungslängen der zu untersuchenden Schwingungen gleichzeitig verkürzt bzw. verlängert. Die in Abbil-

Tabelle 6.3: IR-aktive Schwingungen im Pyracen. Die Werte in Klammern (Rechnung) geben die Intensitäten der Banden wieder. oop: out-of-plane, o.p.: out-of-phase, ip: in-plane, i.p.: in-phase.

Bezeichnung	Rechnung [cm ⁻¹] skaliert	Experiment [cm ⁻¹]	Beschreibung
$\nu_4(b_{2u})$	776 (19)	784	$\delta(CH_2)_{twist} + \delta(=C-H)_{oop-wagging}$ (o.p.)
$\nu_3(b_{2u})$	838 (44)	839	$\delta(CH_2)_{twist} + \delta(=C-H)_{oop-wagging}$ (i.p.)
$\nu_5(b_{1u})$	1421 (47)	1435	$\nu_{sym}(C=C)_{innen} + \delta(=C-H)_{ip-wagging}$ (siehe Abb. 6.3a)
$\nu_3(b_{1u})$	1597 (17)	1573	$\nu_{sym}(C=C)_{6-Ring} + \delta(=C-H)_{ip-wagging}$ (6.3b)
$\nu_2(b_{1u})$	2956 (114)	2939	$\nu_{sym}(CH_2)$ (6.3c)
$\nu_1(b_{3u})$	3075 (59)	3037	$\nu_{asym}(=C-H)$ (6.3d)

dung 6.3 gezeigten Schwingungen verdeutlichen die relative Bewegung der Atome anhand von Pfeilen.

6.2.5 Raman-Spektroskopie

Raman-Spektren von festen Substanzen wurden mit einem hochauflösenden FT-Spektrometer der Firma Bruker (Modell: IFS120HR) aufgenommen. Als Lichtquelle diente ein kontinuierlich strahlender (cw) Nd:YAG Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm. Die Probe wurde dazu in ein Aluminiumkörper gepresst und mittels einer Mikrometerschraube in den Fokus des Laserstrahls gebracht. Das in dieser Arbeit gezeigte Raman-Spektrum wurde mit 250 Scans und einer Auflösung von 2 cm⁻¹ aufgenommen. Im Raman-Modul wurde eine Blende in den Strahlengang integriert, um die Intensität der Streustrahlung zusätzlich abzuschwächen. Die Laserleistung wurde auf etwa 500 mW beschränkt, während der Laserstrahl auf die Probe fokussiert wurde. Das Spektrum aus Abbildung 6.4 wurde durch eine Grundlinienkorrektur angepasst, da durch Fluoreszenz oder Wärmeeffekte ein Bauch unter dem Spektrum sichtbar war (Quelle: Gregor Suravicz, Bruker Servicetechniker). Zusätzlich wurde eine Basislinienkorrektur im Bereich von 1900 - 2600 cm⁻¹ durchgeführt.

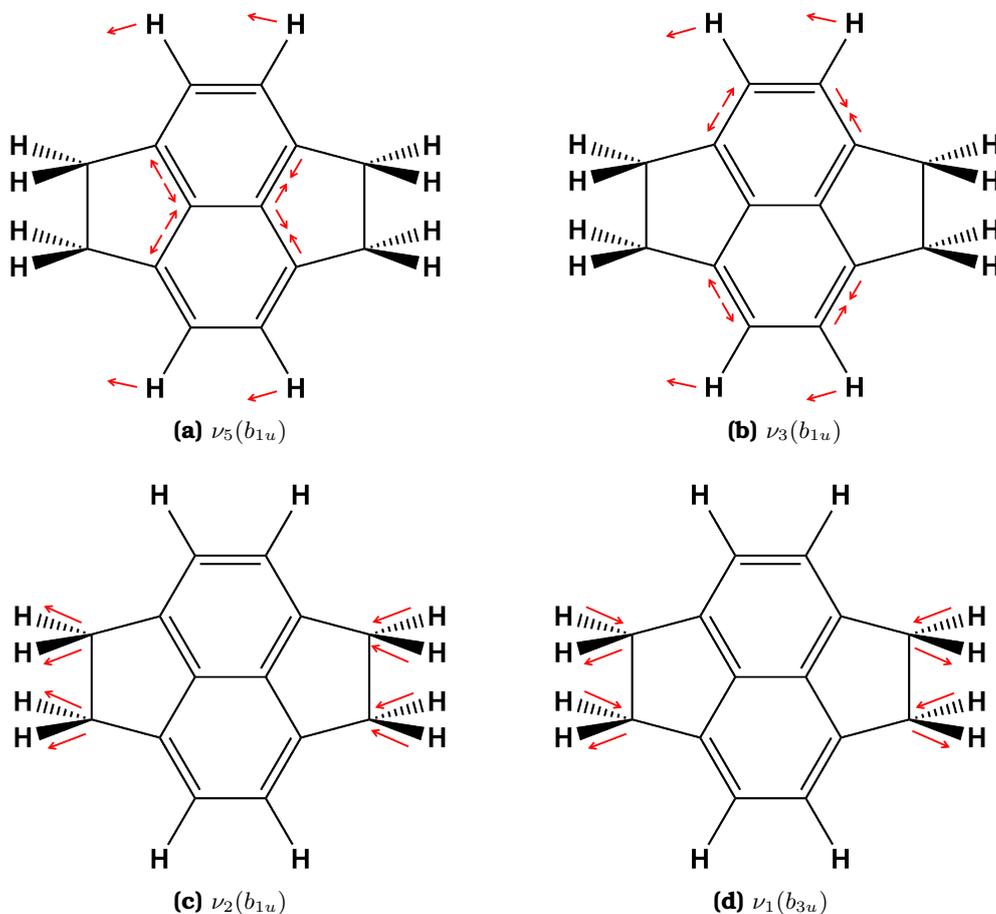


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung einiger IR-aktiven Schwingungen aus Tabelle 6.3.

6.2.6 Ergebnisse der Raman-Messung

Das in Abbildung 6.4 gezeigte Raman-Spektrum ist wieder mit der Rechnung auf Grundlage des ω Bx97D Niveaus gegenübergestellt. Die Raman-Aktivitäten der Rechnung sind wie zuvor in Raman-Intensitäten umgerechnet (siehe Gleichung 6.1). Die theoretischen Spektren sind mithilfe von GaussSum 2.2^[131] dargestellt, wobei jede Bande eine Halbwertsbreite (FWHM) von 5 cm^{-1} besitzt.

Wie in Abbildung 6.4 zu sehen ist, stimmt die Rechnung mit dem Experiment sehr gut überein. Die Peaks im gemessenen Spektrum sind eindeutig den einzelnen Peaks der Rechnung zuzuordnen. Das Raman-Spektrum enthält alle in der Rechnung auftretenden Banden und zeigt zudem vergleichbare Intensitäten.

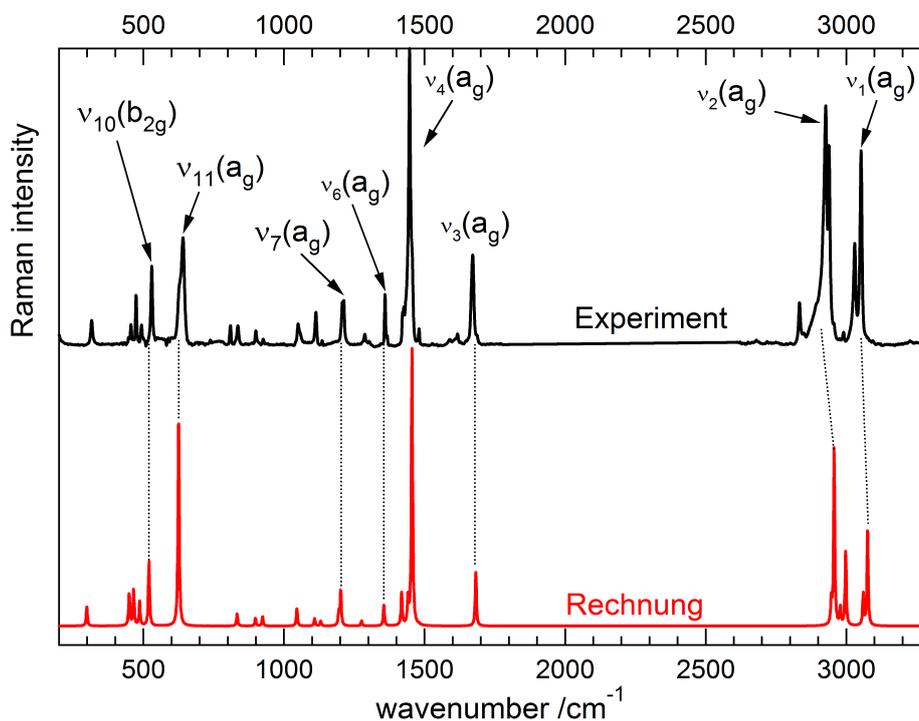


Abbildung 6.4: oben: Experimentell ermitteltes Raman-Spektrum bei 298 K, unten: DFT-Rechnung (Methode: ω B97xD, Basissatz: 6-311G**, Skalierfaktor: 0.96).

Wieder ist bei 2850 cm^{-1} ein zusätzlicher Peak im Experiment zu sehen, der auf Fermi-Resonanz hinweist. Tabelle 6.4 und Abbildung 6.5 beschreiben die gezeigten Schwingungen detailliert. Ein Plus bedeutet dabei, dass sich das Atom aus der Ebene in Richtung des Beobachters bewegt, ein Minus dementsprechend, dass sich das Atom in die Ebene hinein bewegt.

Die C=C-Streckschwingungen ($\nu_4(a_g)$ und $\nu_3(a_g)$) bei 1446 cm^{-1} (Rechnung: 1455) und 1671 cm^{-1} (1682) sind sehr deutlich zu erkennen. Die ebene Ringatmungsschwingung („ring-breathing“, $\nu_{11}(a_g)$) bei 641 cm^{-1} (625) zeigt auch eine gute Übereinstimmung. Der Fingerprintbereich von $200 - 1700\text{ cm}^{-1}$ besitzt eine besonders gute Übereinstimmung mit der Rechnung. Selbst wenig intensive Peaks können der Rechnung eindeutig zugeordnet werden. Der hochfrequente Bereich, in dem überwiegend C-H-Streckschwingungen auftreten, ist der Rechnung auch sehr ähnlich. Der gemessene, sehr isolierte Peak bei 2833 cm^{-1} stellt den ersten Oberton der $\nu_4(a_g)$ -Schwingung bei 1446 cm^{-1} dar. Die intensivsten Peaks dieses Bereichs sind

6.2. Schwingungsspektroskopische Untersuchung des Grundzustands

Tabelle 6.4: Raman-aktive Schwingungen im Pyracen. Die Werte in Klammern (Rechnung) geben die Intensitäten der Banden wieder. oop: out-of-plane, o.p.: out-of-phase, ip: in-plane, i.p.: in-phase.

Bezeichnung	Rechnung [cm ⁻¹] skaliert	Experiment [cm ⁻¹]	Beschreibung
$\nu_{10}(b_{2g})$	520 (169)	529	$\delta(C-C)_{5-Ring}$ (siehe Abb. 6.5a)
$\nu_{11}(a_g)$	625 (529)	641	<i>ringbreathing</i> (6.5b)
$\nu_7(a_g)$	1201 (94)	1212	$\delta_{sym}(CH_2)_{wagging} + \delta(=C-H)$ (6.5c)
$\nu_6(a_g)$	1355 (55)	1359	$\nu_{sym}(C=C)_{au\beta en} + \nu(C=C)_{zentral} + \nu(=C-H)_{ip-wagging}$ (6.5d)
$\nu_4(a_g)$	1455 (726)	1446	$\nu_{sym}(C=C)_{6-Ring} + \nu(C=C)_{zentral} + \delta(CH_2)_{scissoring}$ (6.5e)
$\nu_3(a_g)$	1682 (141)	1671	$\nu(C=C)_{zentral} + \nu(C=C)_{au\beta en}$ (i.p.) (6.5f)
$\nu_2(a_g)$	2956 (466)	2926	$\nu_{sym}(CH_2)$
$\nu_1(a_g)$	3075 (249)	3052	$\nu_{sym}(=C-H)$

die symmetrische C-H-Streckschwingung in CH_2 ($\nu_2(a_g)$) bei 2927 cm⁻¹ (2956) und die C-H-Streckschwingung am Aromaten (=C-H, ($\nu_1(a_g)$) bei 3052 cm⁻¹ (3075).

6.2.7 Diskussion der Ergebnisse

In Abbildung 6.6 ist nochmal des experimentell ermittelte Raman- und IR-Spektrum abgebildet. Zwar sind einige Peaks der IR-Messung nahe an den Peaks der Raman-Messung, dennoch liegen sie nie direkt übereinander.

Die Experimente stimmen sehr gut mit den durchgeführten Rechnungen überein. Die Kombination des IR- und Raman-Spektrums erlaubt die Aussage, dass es sich beim Pyracen um ein - mit Ausnahme der Wasserstoffatome - planares Molekülgerüst handelt. Es besitzt ein Inversionszentrum in der Mitte der zentralen C=C_{zentral}-Doppelbindung und hat deshalb die Punktgruppe D_{2h} .^[137] IR-aktive Übergänge können somit niemals Raman-aktiv sein und umgekehrt, was auch die Experimente belegen. Die Experimente zeigen darüber hinaus, dass die Schwingungsspektroskopie eine einfache Möglichkeiten ist, um die Molekülgeometrie im elektronischen Grundzustand zu bestimmen. In den folgenden Abschnitten wird der elektronisch angeregte Zustand hinsichtlich seiner Molekülgeometrie untersucht. Zudem gilt es, die dynamischen Prozesse nach elektronischer Anregung

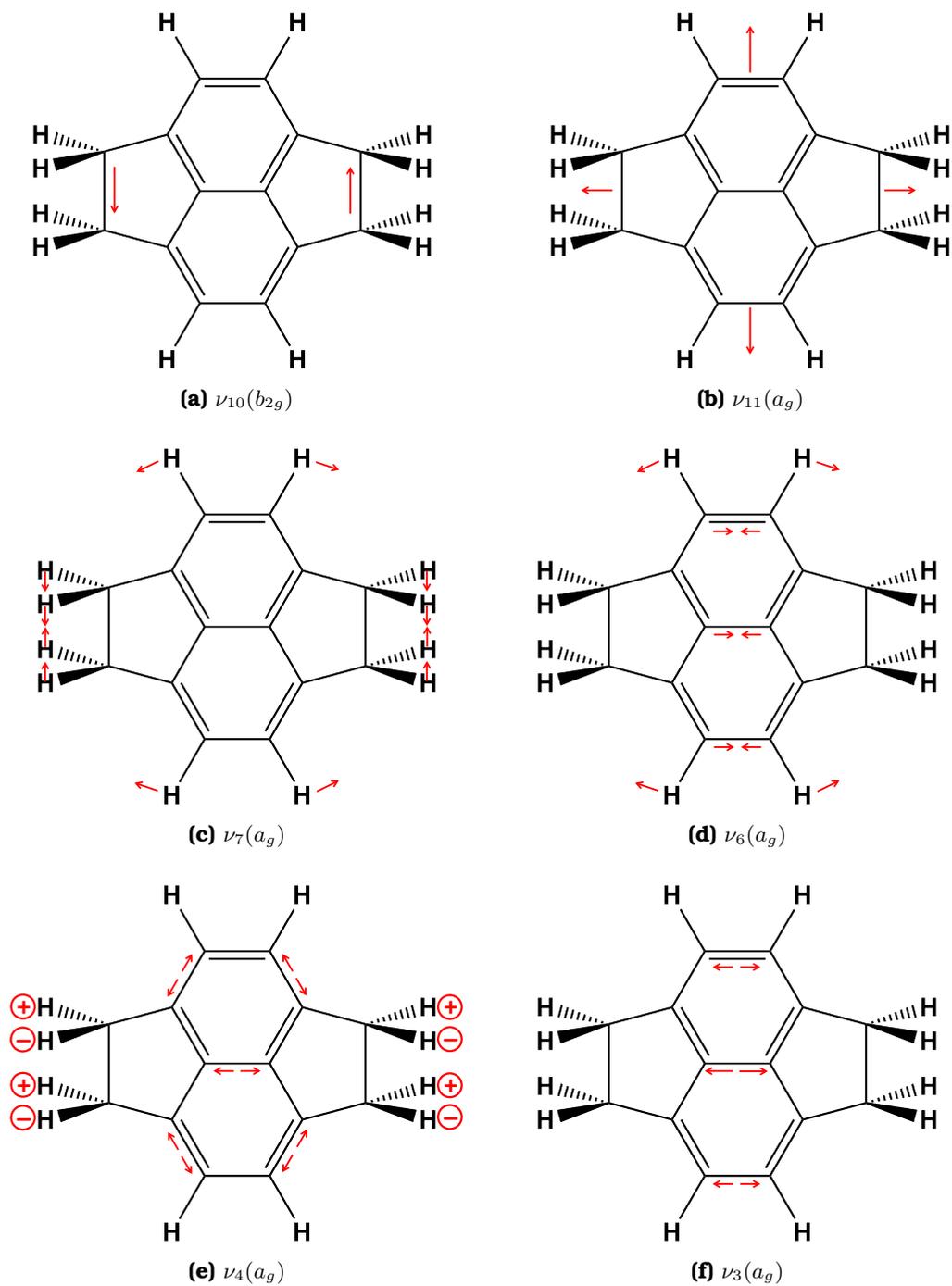


Abbildung 6.5: Schematische Darstellung von relevanten Raman-aktiven Schwingungen aus Tabelle 6.4.

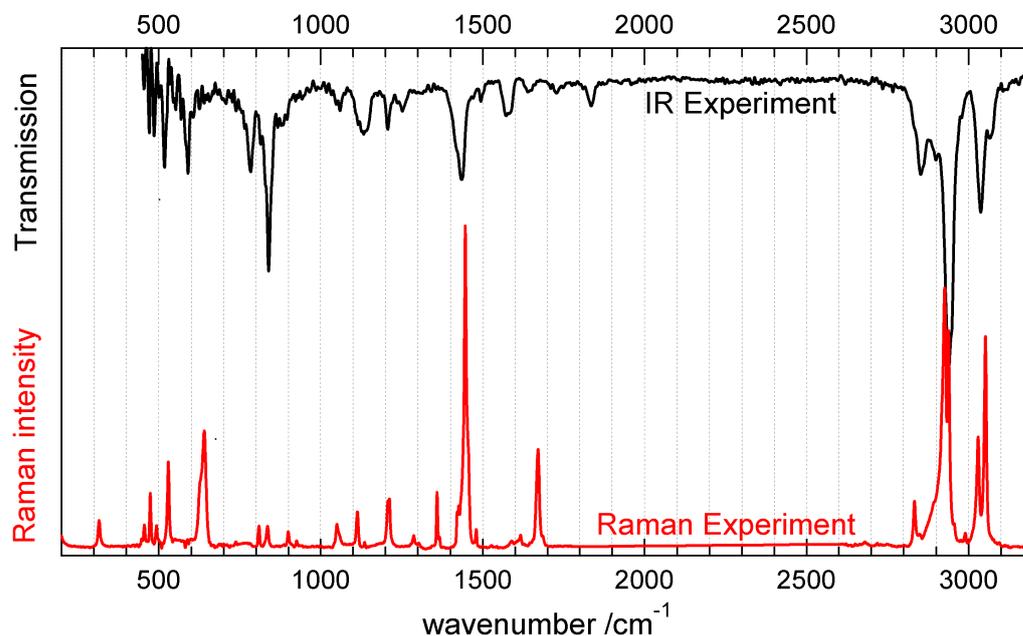


Abbildung 6.6: oben: IR-Spektrum von Pyracen, unten: Raman-Spektrum von Pyracen.

zu untersuchen. Aufgrund intermolekularer Wechselwirkungen bilden Pyracen-Moleküle Aggregate aus, die spektroskopisch untersucht werden können.

6.3 Synthese

Die Verbindung Pyracen wurde nach dem leicht modifizierten Syntheseweg von *Trost et al.* hergestellt. Als Edukt wurde auch hier Acenaphthen eingesetzt, das kommerziell erwerbbar ist. Schema 6.7 gibt einen kurzen Überblick der Synthese, die von *Johannes Auerswald (AK Krüger)* durchgeführt wurde.

6.4 Elektronische Anregung des Pyracens

6.4.1 Schwingungsstruktur im angeregten Zustand

Pyracen war die erste unbekannte Verbindung, die mithilfe des Pikosekunden-Laser untersucht werden sollte. Um den Bandenursprung und die Struktur im angeregten Zustand zu ermitteln wurden zuerst hochauflösende Messungen mit

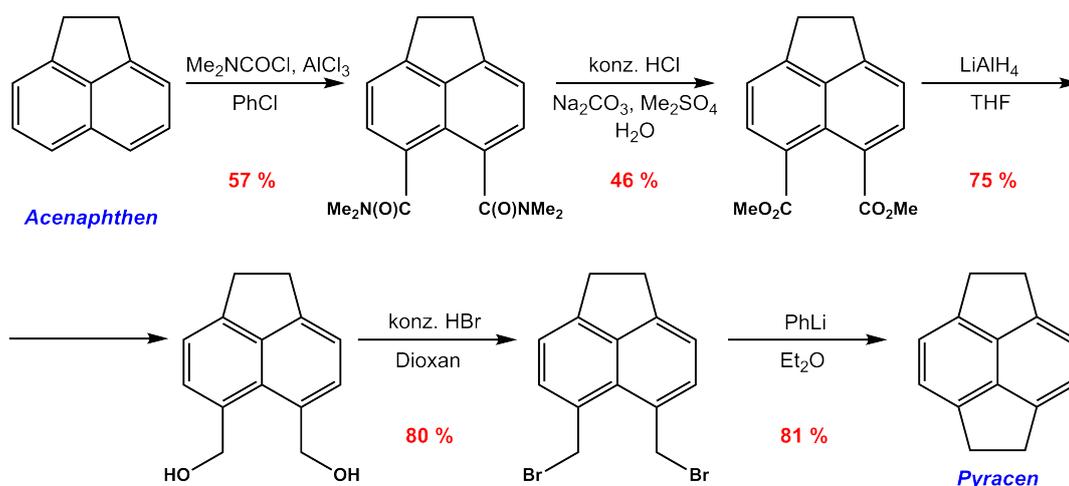


Abbildung 6.7: Überblick des Synthesewegs zum Pyracen, der von *Johannes Auerswald* durchgeführt wurde.^[137]

dem Farbstoff-Laser durchgeführt. Zum einen ist es auf diese Weise leichter, den Bandenursprung der elektronischen Anregung zu identifizieren und zum anderen sind aufgrund der Molekülgröße viele, womöglich dicht aneinander liegende Banden zu beobachten. Die Auflösung des ns-Lasers ist mit einer Pulsbreite (FWHM) von 0.1 cm^{-1} um ein Vielfaches genauer als die des ps-Lasers und ermöglicht so, die Schwingungsstruktur im angeregten Zustand detailliert aufzulösen. Ein weiterer Vorteil des Farbstoff-Lasers ist die hohe Leistung, bei der Pulsenergien von bis zu 10 mJ erreicht werden können. Für die Experimente am ns-Laser wurde das Pyracen in der Feststoffquelle vorgelegt und auf 124°C aufgeheizt. Ein konstanter Hintergrunddruck von 1.2 bar Argon wurde an die Apparatur angelegt.

Das in Abbildung 6.8 gezeigte REMPI-Spektrum wurde mit der bereits beschriebenen Molekülquelle (siehe Abschnitt 3.13) vermessen. Angeregt und ionisiert wurde das Pyracen mit einem Farbstoff-Laser (DCM in Ethanol, $f_{\text{Laser}} = 10 \text{ Hz}$, Energie = 1.8-4.2 mJ/Puls). Das Spektrum zeigt die Schwingungsstruktur des S_1 -Zustands im Bereich von $30700\text{-}32250 \text{ cm}^{-1}$. Der Bandenursprung liegt bei 30798 cm^{-1} (3.82 eV) und repräsentiert den schwingungslosen Übergang vom elektronischen Grundzustand in den ersten angeregten Zustand ($A^1B_{3u} \leftarrow X^1A_g \hat{=} S_1 \leftarrow S_0$). Dieser experimentell ermittelte Wert liegt lediglich 0.15 eV unterhalb des durch Rechnung (3.97 eV, SCS-CC2) ermittelten Wertes.^[137] Verglichen mit Naphthalin, das auch beim Pyracen den aromatischen Kern bildet, ist der Bandenursprung um 1221 cm^{-1} rotverschoben. Die Intensität des Bandenursprungs ist im Pyracen

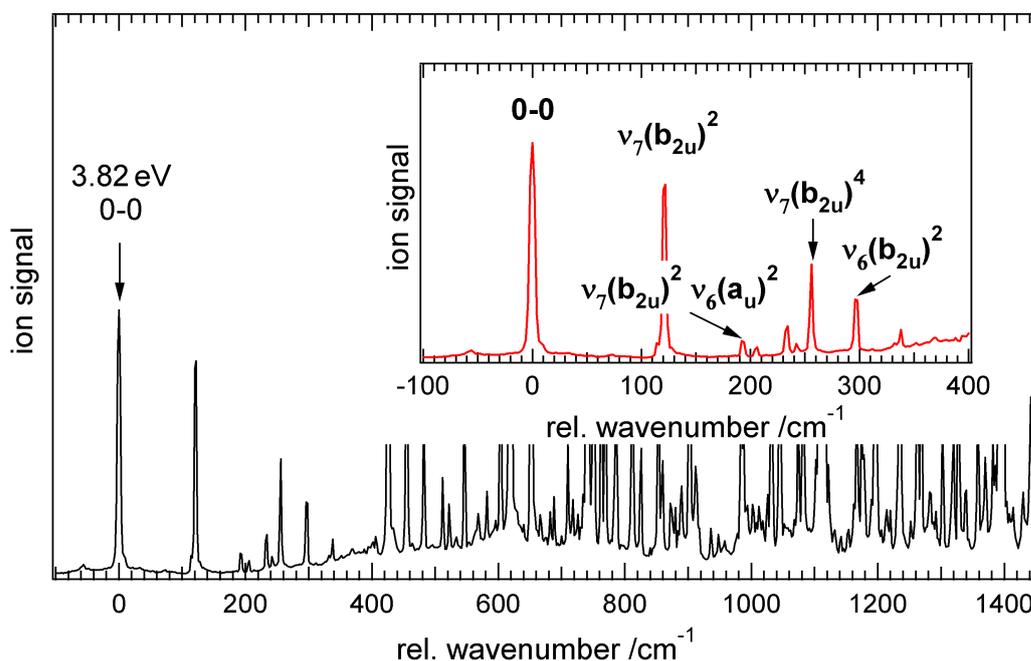


Abbildung 6.8: [1+1]REMPI von Pyracen. Messspezifische Kenndaten: E(Laser): ~ 3.0 mJ/Puls (ns-Laser).

höher, was in Einklang mit den berechneten *Franck-Condon*-Faktoren der elektronischen Anregung ist.^[139]

Für eine genauere Beschreibung der Schwingungsstruktur sei auf die Arbeit von *Auerswald et al.*^[137] verwiesen. Einige wenige Schwingungsbanden, die auch in Abbildung 6.8 hervorgehoben sind, werden in Abbildung 6.9 schematisch dargestellt. Bei der Beschreibung für die Schwingungen gilt die selbe Nomenklatur wie im Grundzustand. Der hochgestellte Index hinter den einzelnen Schwingungen zeigt an, um welchen Oberton es sich handelt ($^2 \hat{=} 1.$ Oberton, $^3 \hat{=} 2.$ Oberton usw.). Aus Symmetriegründen ist bei den ersten Banden nur der jeweilige Oberton erlaubt und somit im Spektrum zu sehen. Die Intensitäten der Schwingungsbanden im angeregten Zustand sind für Pyracen verglichen zu ähnlichen PAKs (Naphthalin^[140], Tetracen^[141], Pyren^[142], Benzoperylen^[143], Chrysen^[144]) sehr stark. Zudem besitzen sie eine detaillierte Schwingungsfeinstruktur. Dies kann darauf hinweisen, dass die beiden 5-Ringe einen maßgeblichen Einfluss auf das Molekülgerüst und die Schwingungen haben. Auffällig ist, dass besonders solche Schwingungsmoden (b_{2u}) sehr intensiv sind, die das planare Kohlenstoffgerüst deformieren und sowohl in Obertönen als auch in Kombinationsmoden beobachtet werden. Das legt nahe,

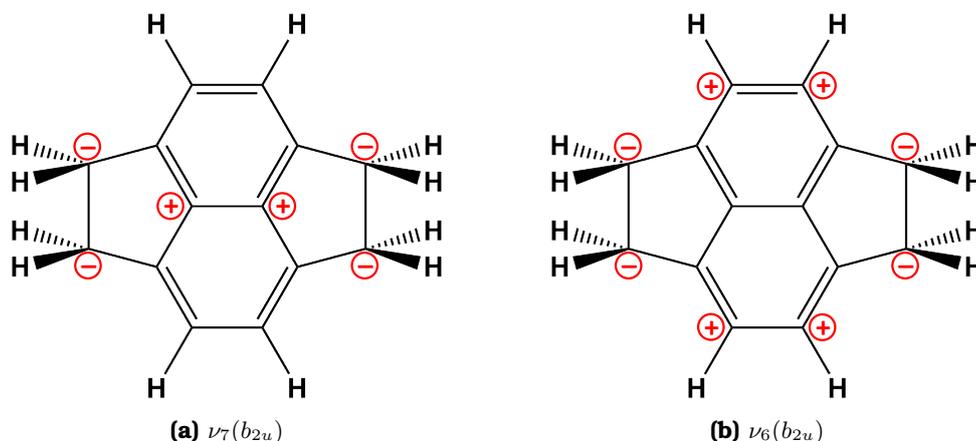


Abbildung 6.9: a,b: Deformationsschwingungen des planaren Kohlenstoffgerüsts aus der Ebene (o.p.) im elektronisch angeregten Zustand (S_1).

dass mit der elektronischen Anregung die Planarität des Molekülgerüsts vermindert wird. Zwar liefern quantenchemische Rechnungen sowohl für $S_0(A_g)$ als auch $S_1(B_{3u})$ eine D_{2h} -Symmetrie, jedoch zeigt der S_1 -Zustand ein sehr flaches Potenzial entlang der Falt- und Flutter-Schwingungen, die das Molekülgerüst verbiegen. Der um etwa 0.3 eV höher liegende S_2 -Zustand (B_{1u}) zeigt laut Rechnung ein Doppelminimum, bei dem das Pyracen aufgrund dieser beiden Verzerrungen entweder durch eine D_2 - oder eine C_{2h} -Symmetrie beschrieben werden muss. In Abbildung 6.10 ist dieser Sachverhalt verdeutlicht. Der geringe Abstand zwischen S_1 und S_2 ist typisch für aromatische Verbindungen und kann zu einer vibronischen Kopplung und einer konischen Durchschneidung beider Potenzialflächen führen.^[137] Generell beeinflussen zwei Faktoren die Geometrie des Moleküls. Zum einen die Aromatizität der Naphthalin-Einheit, die idealerweise eine völlig planare Konfiguration ausbildet und zum andern der Zwang des Fünfrings sich zu verdrillen um dadurch eine energetisch günstigere Anordnung einzunehmen. Im elektronischen Grundzustand (S_0) überwiegt noch deutlich der Energiegewinn durch die Aromatizität, die durch das planare Molekülgerüst optimal ausgebildet werden kann. Im ersten angeregten Zustand (S_1) wird zwar die Aromatizität verringert, jedoch reicht die Ringspannung nicht aus, um die planare Konfiguration zu zerstören. Im S_2 -Zustand sind beide Effekte nahezu gleich stark, was zu einer sehr flachen Potenzialfläche führt, in der sowohl eine D_2 -Symmetrie (4.28 eV, SCS-CC2) als auch eine C_{2h} -Symmetrie (4.26 eV, SCS-CC2) beobachtet werden kann. Die Energiebarriere dieser unterschiedlichen Konfigurationen ist sehr gering und liegt bei lediglich

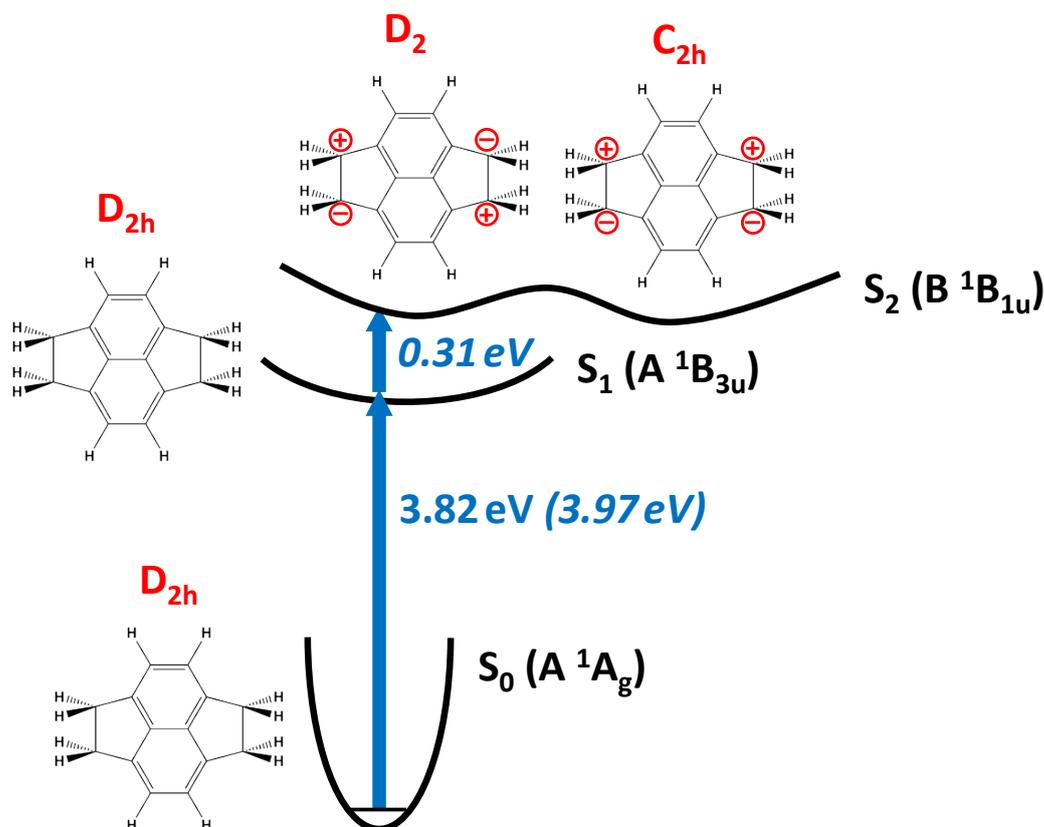


Abbildung 6.10: Schematische Darstellung der elektronischen Anregung im Pyracen. Die *kursiv* geschriebenen Werte resultieren aus quantenchemischen Rechnungen (SCS-CC2).^[137]

20 cm^{-1} . Diese Barriere kann unter Umständen bereits im Schwingungsnulldpunkt überwunden werden.^[137]

Die relevanten Orbitale, die bei der elektronischen Anregung in den ersten und zweiten angeregten Zustand beteiligt sind, werden in Abbildung 6.11 graphisch dargestellt. Nach quantenchemischen Rechnungen (SCS-CC2/CC-pVDZ) besteht der $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang zu 58 % aus einem LUMO+1 \leftarrow HOMO und zu 39 % aus dem LUMO \leftarrow HOMO-1 Übergang. Der $S_2 \leftarrow S_0$ Übergang wird zu 93 % durch die elektronische Anregung aus dem HOMO in das LUMO beschrieben. Tabelle 6.5 fasst diesen Zusammenhang sowie die irreduziblen Darstellungen der Orbitale nochmals zusammen.

Die Werte für die Orbitalenergien aus Tabelle 6.5 sind in Hartree angegeben.

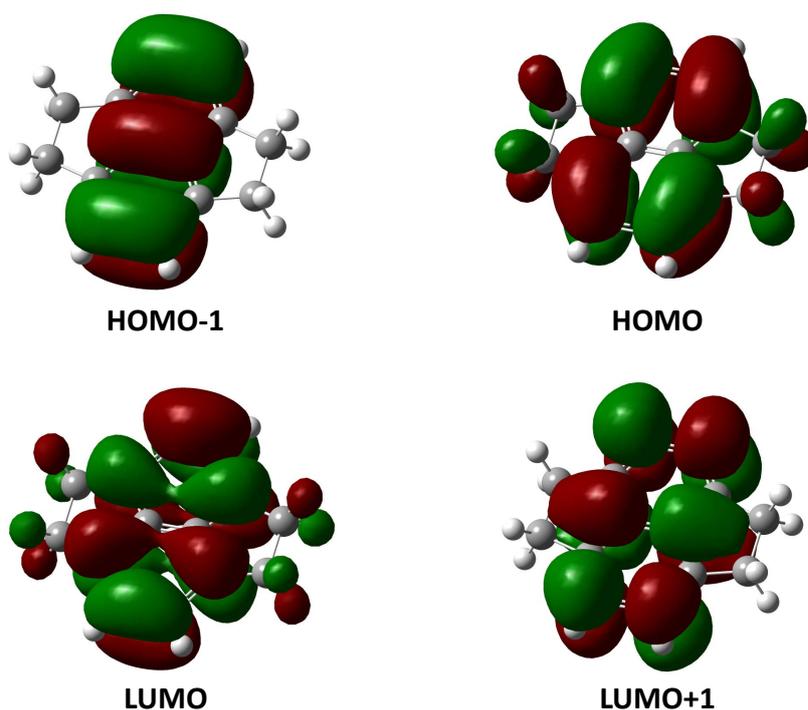


Abbildung 6.11: Verschiedene Orbitale des Pyracens basierend auf quantenchemischen Rechnungen (SCS-CC2).

Tabelle 6.5: Reihenfolge der relevanten Orbitale, die dazu passenden irred. Darstellungen, Energien und Charaktere der Orbitale. ^aOrbitalenergien in Hartree.

Name	irred. Darstellung	Energie ^a	Orbitalcharakter
LUMO+1	$3b_{3g}$	0.12	π^*
LUMO	$3b_{1g}$	0.11	π^*
HOMO	2_{au}	-0.26	π
HOMO-1	$3b_{2u}$	-0.31	π

Nach dem *Koopmanstheorem*¹ entsprechen die Energien der besetzten Orbitale (genähert) der Ionisierungsenergie, während die Energien der virtuellen Orbitale (genähert) der Elektronenaffinität entsprechen. Ein reiner LUMO \leftarrow HOMO Übergang würde bei einer Energie von ungefähr 0.15 H auftreten (-0.26 H + 0.11 H = 0.15 H). Die MO-Energien der besetzten Orbitale sind i. A. negativ, während die MO-Energien

¹Das *Koopmanstheorem* ist eine Näherung, in der angenommen wird, dass sich die Lage der Energieniveaus eines Atoms oder Moleküls bei der Ionisierung kaum ändert. Dadurch ist die Ionisationsenergie für das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) ungefähr gleich der negativen Orbitalenergie ($IE \approx E_{MO}$, gilt für Niveaus die mittels HF/SCF berechnet sind).^[145]

der unbesetzten (virtuellen) Orbitale meist positiv sind. Veranschaulicht geben die Energien die Lage und damit die Reihenfolge der Besetzung im Grundzustand wieder. Alle in dieser Arbeit diskutierten Übergänge im Pyracen haben somit $\pi^* \leftarrow \pi$ -Charakter, wobei die Elektronen aus den Orbitalen der aromatischen Naphthalin-Einheit stammen. Diese Ergebnisse stimmen auch mit den Rechnungen von *Bally et al.* überein.^[121]

6.4.2 Zeitaufgelöste Spektroskopie

Nachdem der elektronische Grundzustand und der erste angeregte Zustand des Pyracens detailliert charakterisiert wurde, gilt das Interesse den dynamischen Prozessen, die nach der elektronischen Anregung auftreten. Um geeignete Pump-Probe-

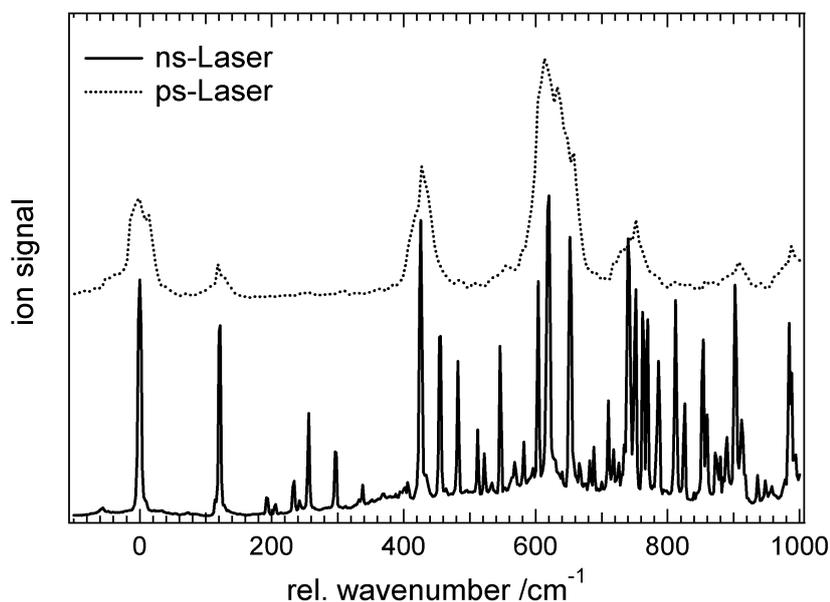


Abbildung 6.12: oben: [1+1]REMPI von Pyracen am Pikosekunden-Laser. Messspezifische Kenndaten: $E(\text{Laser})$: $\sim 50\text{-}100 \mu\text{J}/\text{Puls}$ (ps-Laser), **un-**ten: [1+1]REMPI von Pyracen aus Abbildung 6.8.

Experimente durchzuführen wurde zunächst, das REMPI-Spektrum aus Abschnitt 6.4.1 mit dem ps-Lasersystem reproduziert. Dieses Experiment illustriert die spektrale Auflösung des ps-Lasersystems. Abbildung 6.12 vergleicht das ermittelte ps-REMPI-Spektrum mit dem zuvor gezeigten ns-REMPI-Spektrum. Nach einer Vakuumkorrektur und einer Wellenlängenkalibrierung mit einer Argon-Hohlkathode konnten beide Spektren gut zu Deckung gebracht werden (siehe Abschnitt 3.3).

Für die Experimente am ps-Laser wurde das Pyracen in der Feststoffquelle vorgelegt und auf 134-145°C aufgeheizt. Ein konstanter Hintergrunddruck von 1.2 bar Argon wurde an die Apparatur angelegt.

Wegen der spektralen Auflösung und der Laserpulsbreite des Pikosekunden-Experiments konnten nicht alle Banden aufgezeichnet bzw. aufgelöst werden. Der Bandenursprung liegt jedoch bei beiden Experimenten ziemlich genau bei 3.82 eV (30800 cm^{-1}). Erste Experimente, die Lebensdauer des Bandenursprungs zu bestimmen, lieferten Relaxionszeiten von mehreren Nanosekunden. Dabei wurde der Abfragepuls (THG, 351 nm) wieder über die mechanische Verzögerungsstrecke geleitet um so zeitversetzt auf den Molekularstrahl zu treffen, um das Pyracen aus dem angeregten Zustand zu ionisieren.

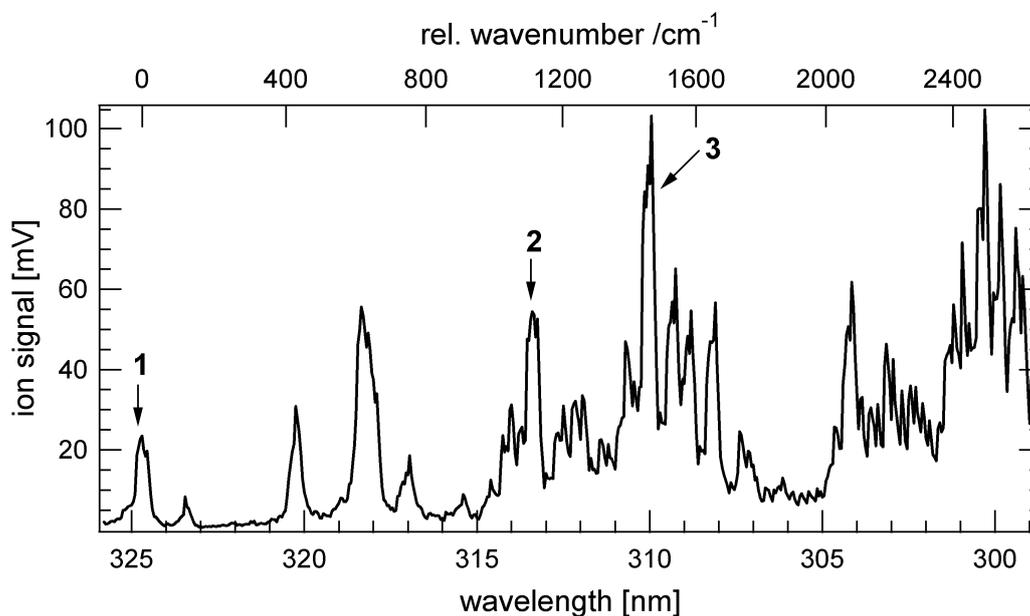


Abbildung 6.13: [1+1]REMPI von Pyracen am Pikosekunden-Laser (Abbildung 6.12). Bande 1, 2 und 3 geben die Energien der Pump-Probe-Experimente an.

Aufgrund der endlichen Verzögerungsstrecke und der Tatsache, dass ein Laserüberlapp bei großen Distanzen nicht 100%ig gewährleistet werden kann, wurden Piko- und Nanosekunden-Laser wie bei den späteren Experimenten am 1-PEN gekoppelt (siehe Experimenteller Aufbau 3.2.3). Mit dem durchstimmbaren ps-Laser wurde das Molekül angeregt und anschließend mit dem ns-Laser ionisiert. Ein ähnlicher Messaufbau wird in Abschnitt 8.3.1 beschrieben, bei dem lediglich ein anderer Farbstoff-Laser verwendet wurde.

In Abbildung 6.13 ist das [1+1]REMPI-Spektrum im Bereich von 299-326 nm gezeigt. Dabei wurde das Pyracen ausschließlich mit dem ps-Laser angeregt und ionisiert. Im Spektrum sind drei Markierungen zu sehen, bei denen zeitaufgelöste Messungen durchgeführt wurden. Darüber hinaus wurden Pump-Probe-Experimente bei den Wellenlängen 294.8 und 288 nm durchgeführt. Die Schwingungsstruktur ist sowohl in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge (untere Achse), als auch relativ zum Bandenursprung (obere Achse) geplottet. Alle Pump-Probe-Experimente und die dazugehörigen Lebensdauern können aus Abbildung 6.14 und Tabelle 6.6 entnommen werden. Die gezeigten Relaxionszeiten werden gut durch eine monoex-

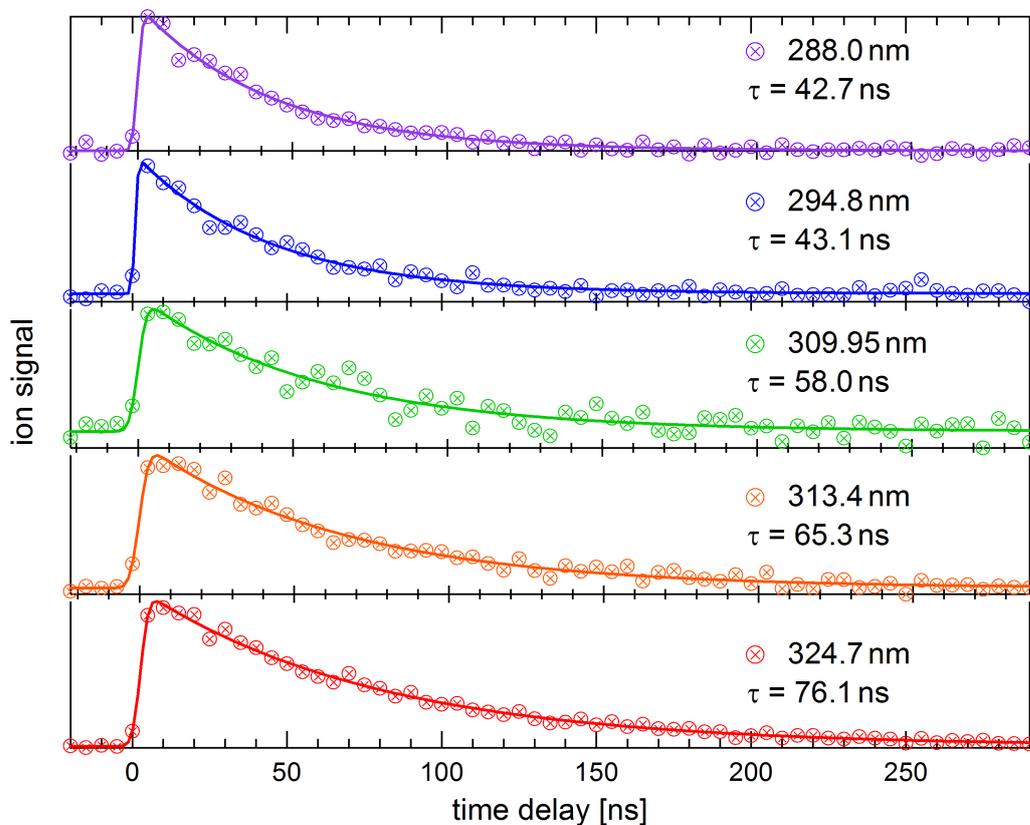


Abbildung 6.14: Pump-Probe-Experiment von Pyracen mit Anregungswellenlängen von 288.0, 294.8, 309.95, 313.4 und 324.7 nm. Messspezifische Kenndaten: $E(\text{Pump})$: $\sim 50\text{-}100 \mu\text{J}/\text{Puls}$ (ps-Laser), $E(\text{Probe})$: $\sim 4\text{-}6 \text{ mJ}/\text{Puls}$ (ns-Laser).

ponentielle Fitkurve beschrieben. Der Probe-Laser erzeugte bei einer Wellenlänge von 352.0 nm kein Hintergrundsignal, sodass die Lebensdauern mit einem zeitauf-

gelösten [1+1']REMPI sehr effizient aufgezeichnet werden konnten.

Tabelle 6.6: Lebensdauern des Pyracens bei verschiedenen Anregungsenergien. ^aNummerierung ist aus Abbildung 6.13 zu entnehmen. ^bRelative Verschiebung zum Bandenursprung (30798 cm⁻¹)^[137]. ^cAlle Lebensdauern haben eine Fehlertoleranz von ±1 ns.

Bande ^a	λ_{exp} [nm]	$\tilde{\nu}_{exp}$ [cm ⁻¹] ^b	τ_{exp} [ns] ^c
0 ⁰ / 1	324.7	0	76.1
2	313.4	1110	65.3
3	309.95	1470	58.0
	294.8	3120	43.1
	288.0	3920	42.7

Wie aus Tabelle 6.6 zu entnehmen ist, enthalten die Spektren für die Anregungsenergien von 294.8 und 288.0 nm keine Markierungen. Da bei diesen Wellenlängen ohnehin keine Struktur im Spektrum zu erkennen ist, dienen diese Messungen dazu, das Relaxionsverhalten bei kohärenter Anregung mehrerer vibronischer Zustände zu untersuchen. Bei einer Überschussenergie von 3120 und 3920 cm⁻¹ (0.39 eV und 0.49 eV) sollte sich eine veränderte Dynamik hinsichtlich kürzerer Lebensdauern bemerkbar machen, da der zweite angeregte Zustand (S₂, siehe 6.10) erreicht werden kann. Alle gemessenen Lebensdauern sind im Bereich von 43-76 ns. Sie werden zwar mit steigender Anregungsenergie kürzer, zeigen jedoch keine signifikante Veränderung hinsichtlich ihrer Dauer, die auf einen Übergang in den S₂-Zustand hinweisen könnten.

6.5 Pyracen-Dimer

Dimere von Benzol^[146], Fluoren^[147], Naphthalin^[147,148] und Anthracen^[149] sind bereits ausführlich untersucht worden. Die Existenz von Excimeren („*excited dimers*“) wurde erstmals von Förster und Kasper am Beispiel des Pyrens in der kondensierten Phase nachgewiesen.^[150]

Aromatischen Moleküle bilden bei elektronischer Anregung oft Excimere aus, die von großem Interesse sind, da sie zum Beispiel an photoinduzierten Elektronentransfer-Reaktionen beteiligt sind.^{[151][152]} Im Gegensatz zu *van-der-Waals*-Dimeren (*vdW*-Dimeren), bilden sich Excimere („*excited dimers*“, ($E - E$)*) erst nach der elektronischen Anregung, was dann Einfluss auf das Emissionsspektrum des Excimers hat (siehe Gleichung 6.2 und 6.3). Excimere sind demnach eine spezielle Form von

Dimeren, die im Allgemeinen stärker gebunden sind und (unter Umständen) andere Strukturen als die *vdW*-Dimere ($(D-D)^*$) ausbilden. Aufgrund der Stabilität des Excimers und der Tatsache, dass der Grundzustand des Excimers instabil ist, beobachtet man oft breite, unstrukturierte und stark rotverschobene Emissionsbanden die häufig längere Lebensdauern als *vdW*-Dimere besitzen.^[153,154]



Bei Dimeren ($(D-D)$) ist bereits im elektronischen Grundzustand eine bindende Wechselwirkung zwischen den Monomeren vorhanden, was zu veränderten Absorptions- und Emissionseigenschaften führen kann (siehe Gleichung 6.4).^[154]



Abbildung 6.15 veranschaulicht schematisch das Absorptions- und Emissionsverhalten von Molekülen (D , E) die ein Dimer bzw. ein Excimer ausbilden können. Dazu sind die Potenzialverläufe (Grund- und angeregter Zustand) als Funktion des Abstands zwischen den Monomeren dargestellt.

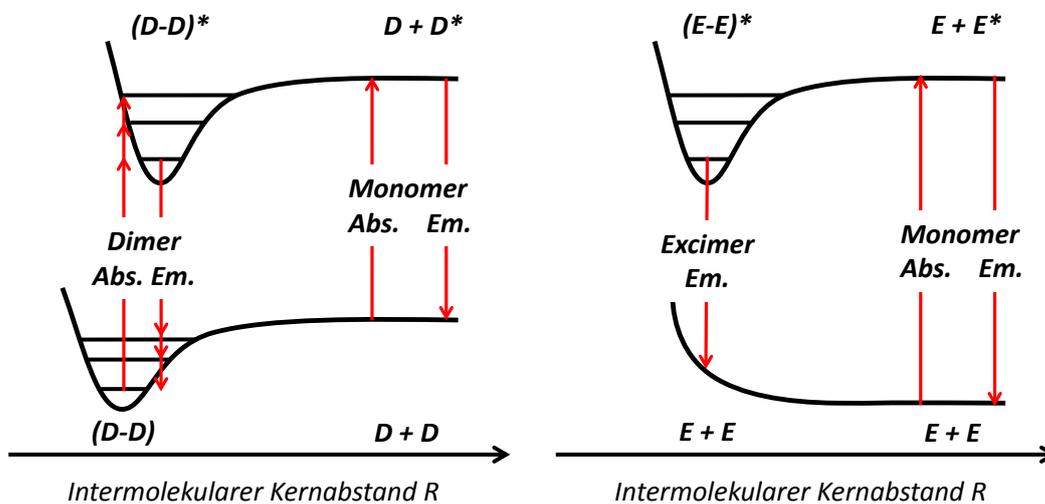


Abbildung 6.15: Schematische Darstellung des Absorptions- und Emissionsverhalten von Molekülen, die Dimere (**links**) bzw. Excimere (**rechts**) ausbilden.

Entscheidend ist, dass ein angeregtes *vdW*-Dimer oder auch ein höher ange-

regtes Aggregat (Trimer, Tetramer, usw.) in ein Excimer übergehen kann.^[147] Untersuchungen am Fluoren ergaben eine hohe Tendenz zur Excimerbildung. Dabei bilden sich die Excimere sehr selektiv aus den zuvor angeregten *vdW*-Dimeren. Dazu wurden verschiedene Pump-Probe-Experimente durchgeführt, bei denen die Lebensdauer der Excimere in Abhängigkeit der entstehenden Fragmente bestimmt wurde.^[147] Aus der Struktur der REMPI-Spektren kann z. B. eine Aussage getroffen werden, ab welcher Überschussenergie ein angeregtes Dimer (Trimer, Tetramer, usw.) in ein Excimer übergeht bzw. ob die Nullpunktschwingungsenergie (0-0-Übergang) bereits dazu ausreicht.

Je nachdem wie stark sich die Geometrie des Dimers von der Geometrie des Excimers unterscheidet, kann dessen Bildung zeitaufgelöst untersucht werden. Bei zeitaufgelösten Messungen wird dazu die Anstiegszeiten des Ionensignals (Dimersignal) betrachtet und mit der Anstiegszeit des Monomers verglichen. Untersuchungen am Naphthalin ergaben eine Anstiegszeit von 32 ns für die Excimerbildung des Trimers (Nach Anregung in den $S_1(\nu_7b_{1g})$ -Zustand) im Gegensatz zu einer Anstiegszeit von weniger als 100 ps für die Excimerbildung des Tetramers ausgehend vom $S_1(\nu_8b_{1g})$ -Zustand. Dieser Unterschied ist hauptsächlich auf die unterschiedliche Geometrie des *vdW*-Clusters und dem Excimer zurückzuführen.^[147] Abbildung 6.16 soll verschiedenen Hypothesen zeigen, die beim Pyracen auftreten könnten. Je nachdem, wie stark die Potenzialkurve des Excimers (vgl. **1**, **2**, **3** aus Abbildung 6.16) zum *vdW*-Dimer verschoben ist, desto mehr Energie (höhere Schwingungszustände im *vdW*-Dimer) ist nötig um einen Übergang in das Excimer zu erzwingen. Die Fluoreszenz-Lebensdauer des Dimers könnte somit Aufschluss darüber geben, ab welcher Energie sich ein Excimer bildet.

6.5.1 Elektronische Anregung

Während der Untersuchung am Pyracen sind je nach Messbedingungen vermehrt Banden höherer Aggregate zu sehen. Vor allem bei hohen Temperaturen steigt das Dimersignal verhältnismäßig stark an, was vor allem auf eine höhere Konzentration der Moleküle zurückzuführen ist. Die Experimente am Dimer wurden deshalb bei einer Temperatur von etwa 160°C und einem Hintergrunddruck von 1.4 bar Argon durchgeführt.

Das Massenspektrum bei einer Anregungsenergie von 328.2 nm kann aus Abbildung 6.17 entnommen werden. Entscheidend dafür, dass höhere Aggregate gebildet werden, ist vor allem eine hohe Teilchendichte (bei hohen Temperatur) und ein

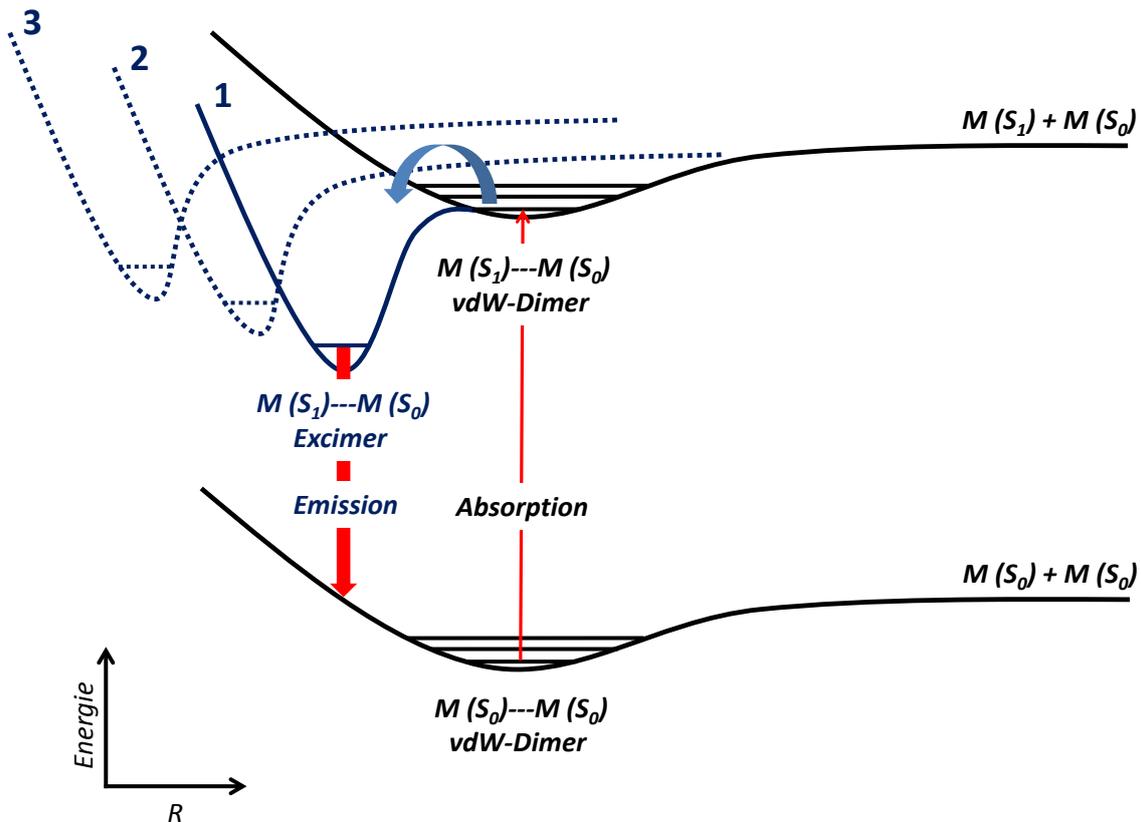


Abbildung 6.16: Schematische Darstellung des Überlapps von Dimer und Excimer im angeregten S_1 -Zustand, M: beliebiges Molekül (z. B. Pyracen).

auf das Dimersignal optimiertes Pulsventil. Obwohl die Molekülwolke (Teilchen, die in der Hauptkammer ionisiert werden können) einige hundert Mikrosekunden lang ist, macht es einen großen Unterschied, in welchem Bereich der Laser die Moleküle trifft und somit selektiv Monomer oder höhere Aggregate anregt. Das in Abbildung 6.17 gezeigte Massenspektrum ist auf ein maximales Dimersignal optimiert. Der intensivste Peak kann dem Dimersignal mit der Masse von 360 Dalton zugeordnet werden. Obwohl mit einer Anregungswellenlänge von 328.2 nm (30470 cm^{-1}) kein resonanter Zustand im Pyracen-Monomer ($m/z=180$) erreicht wird, kann durch eine Multiphotonenionisation oder durch dissoziative Photoionisation der Aggregate ein Ionensignal der Masse 180 erzeugt werden. Die Massenpeaks der höheren Aggregate sind zwar im Spektrum sichtbar - jedoch für weitere spektroskopische Untersuchungen zu schwach ausgeprägt. Beim Wellenlängenscan aus Abbildung 6.18 wurde das Laserlicht mit einer Sammellinse (+300) in die HK fokussiert.

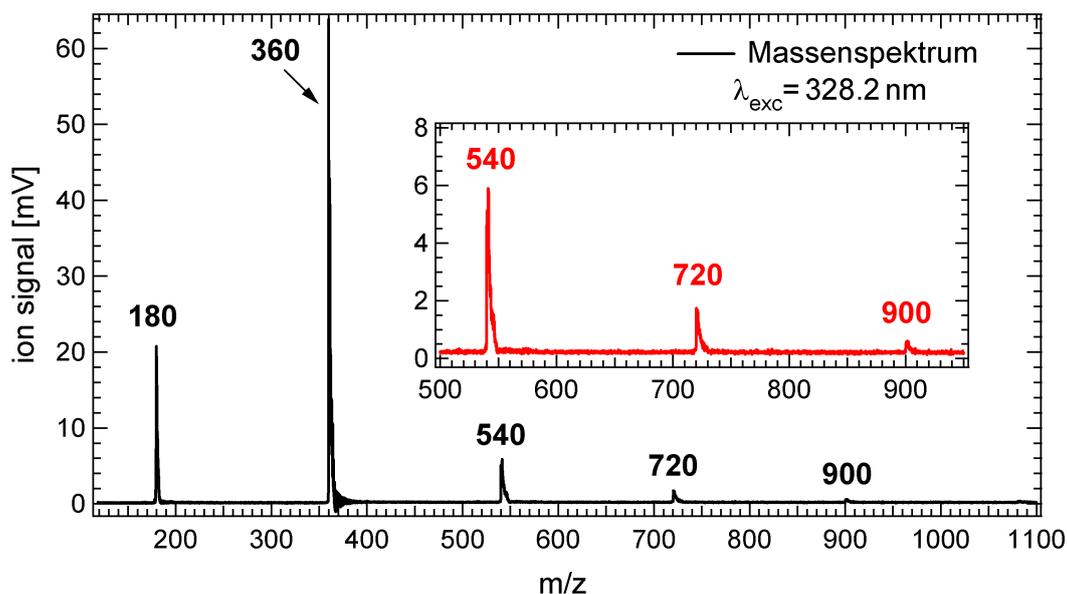


Abbildung 6.17: Massenspektrum von Pyracen ([1+1]REMPI bei einer Anregungswellenlänge von 328.2 nm). Peak $m/z = 180$: Pyracen, Peak $m/z = 360$: Pyracen-Dimer, $m/z = 540$: Pyracen-Trimer, usw.. Messspezifische Kenndaten: $E(\text{Laser})$: $\sim 50 \mu\text{J}/\text{Puls}$ (ps-Laser).

Aufgrund intermolekularer Wechselwirkungen (vgl. Abbildung 6.15) ist der Bandenursprung des Dimersignals im Vergleich zum Monomer verschoben. Eine rotverschobene Absorptionsbande des Bandenursprungs (0-0-Übergang) deutet auf eine zusätzliche Stabilisierung des angeregten Dimers hin. In Abbildung 6.18 ist das [1+1]REMPI des Dimersignals gezeigt, das eine deutliche Bande um 328 nm aufweist. Um sicher zu gehen, dass keine weitere Bande existiert, wurde ein zusätzlicher Wellenlängenscan von 325-340 nm aufgezeichnet. Die Struktur des Ionensignals im Bereich von 300-315 nm ist mitunter auf Schwankungen der Laserleistung zurückzuführen, und gibt deshalb nur bedingt eine Struktur an. Ähnlich wie bei anderen Dimeren aromatischer Moleküle sind die Banden sehr breit und zeigen keine detaillierte Struktur.^[147,149] Liest man jedoch aus dem REMPI-Spektrum aus Abbildung 6.18 vier unabhängige Banden (328.2, 321.5, 312.5, 306.5 nm), so fällt auf, dass Bande **1** und **2** ($\Delta\tilde{\nu} = 635 \text{ cm}^{-1}$) sowie Bande **3** und **4** ($\Delta\tilde{\nu} = 626 \text{ cm}^{-1}$) um $600\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$ voneinander entfernt sind. Dies könnte darauf hinweisen, dass beim Pyracen-Dimer zwei unterschiedliche Konfigurationen existieren, von denen man sowohl den Bandenursprung (**1** & **3**), als auch die Ring-Atmungsmode („ring-breathing“, **2** & **4**) beobachtet, die charakteristisch bei $+630 \text{ cm}^{-1}$ erscheint.

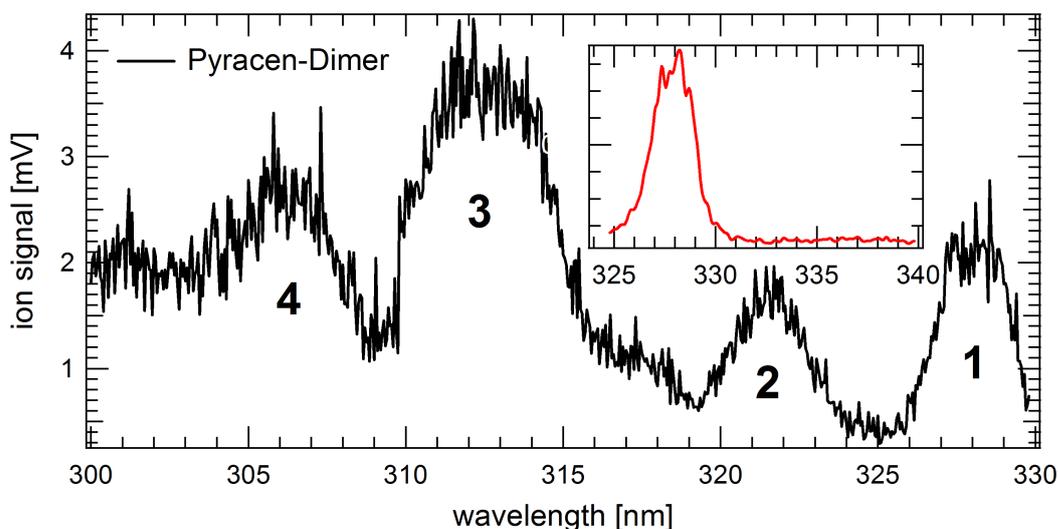


Abbildung 6.18: [1+1]REMPI vom Pyracen-Dimer am Pikosekunden-Laser. Messspezifische Kenndaten: $E(\text{Laser})$: $\sim 50\text{-}100 \mu\text{J/Puls}$.

6.5.2 Konfiguration des Dimers

Quantenchemische Rechnungen, die von *Christoph Walter* (Arbeitskreis *Prof. Bernd Engels*, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Würzburg) durchgeführt wurden, ergaben sechs mögliche Konfigurationen, wie sich zwei Pyracen-Moleküle energetisch günstig anordnen können. Die günstigste Konfiguration resultiert aus einer *Sandwich*-Anordnung, bei der eines der Moleküle um 90° verdreht zum anderen ist (*crossed*). Diese und fünf weitere Anordnungen können aus Abbildung 6.19 entnommen werden. Die Energie in Klammern bezieht sich dabei relativ zur günstigsten Anordnung (*crossed*) und ist in Kilojoule pro Mol ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) angegeben.^[137] Die Konfigurationen, in der zwei Moleküle parallel zueinander angeordnet werden (*crossed*, *shift z*, *shift x*, *cofacial*) sind verglichen mit der T-Form, energetisch günstiger. Außer im Benzol-Dimer ist dieser Trend auch bei anderen aromatischen Verbindungen zu beobachten.^[155,156] Die günstigste Anordnung zweier Naphthalin-Moleküle ist genauso wie beim Pyracen-Dimer eine verzernte *Sandwich*-Anordnung, bei der beide Moleküle gekreuzt übereinander angeordnet sind (vgl. Abbildung 6.19).^[157]

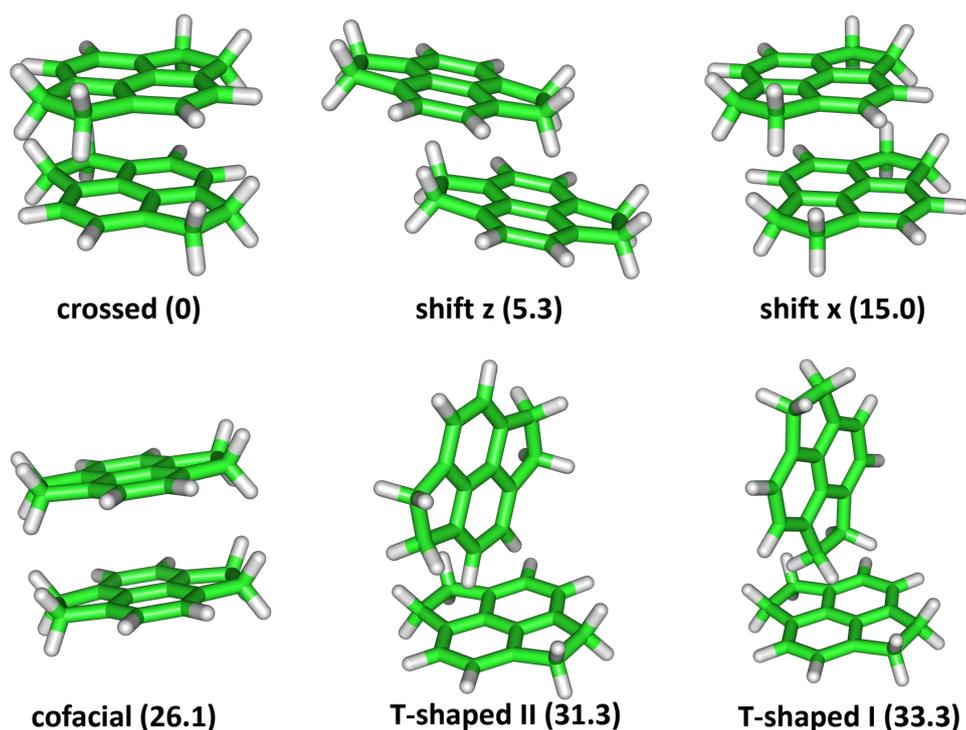


Abbildung 6.19: Sechs mögliche Geometrien, wie sich zwei Pyracenmoleküle anordnen können.^[137]

6.5.3 Zeitaufgelöste Spektroskopie

Ähnlich wie beim Pyracen-Monomer, liegen die Lebensdauern des Dimers im Nanosekundenbereich und werden deshalb mit der selben Messanordnung wie in Abschnitt 6.4.2 untersucht. Drei zeitaufgelöste Pump-Probe-Messungen mit den Anregungsenergien von 328.2, 312.5, 306.0 nm sind in Abbildung 6.20 zusammengefasst. Der Abfragelaser (ns-Laser) ionisiert die Moleküle mit einer Wellenlänge von 352 nm und wurde wieder mit einem Pulsgenerator zeitlich durchgestimmt. Die angeregten Zustände zerfallen gemäß dem Monomer monoexponentiell und werden demnach mit der selben Fitfunktion beschrieben. Auch hier besitzt der Zustand mit der geringsten Anregungsenergie (328.2 nm) die längste Lebensdauer (78.1 ns). Die Zeit, in der das Ionensignal des Dimers ansteigt liegt bei den Experimenten am Nanosekunden-Laser innerhalb der Instrumentenfunktion von 5 ns. Die gemessenen Lebensdauern entsprechen dem Zerfall bzw. der Deaktivierung des Excimers.

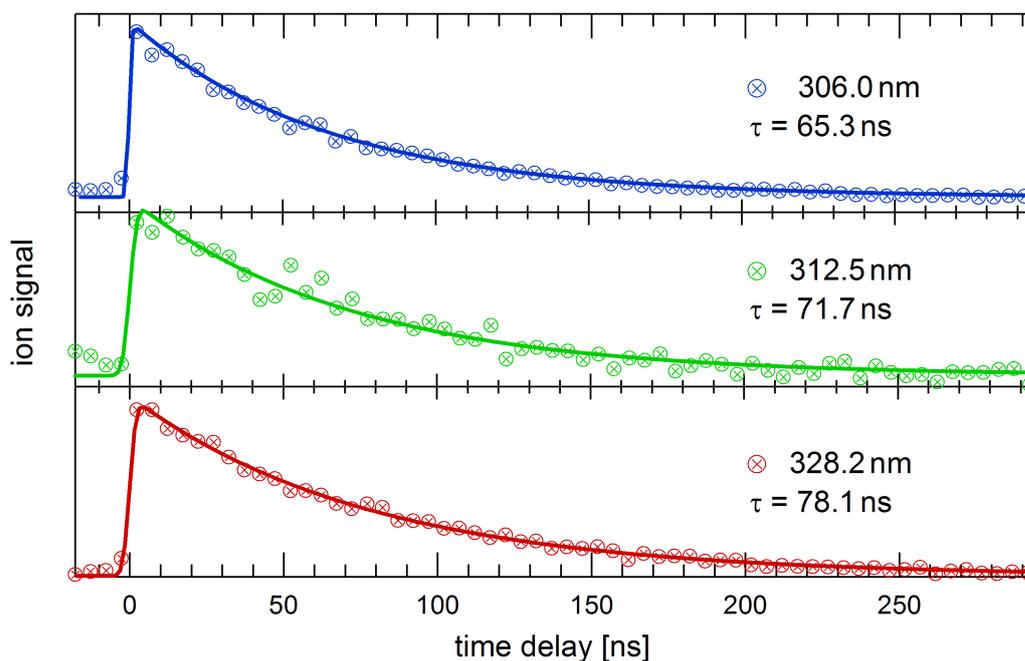


Abbildung 6.20: Pump-Probe-Experiment vom Pyracen-Dimer mit Anregungswellenlängen von 306.0, 312.5 und 328.2 nm. Messspezifische Kenndaten: E(Pump): ~ 50 - 100 $\mu\text{J}/\text{Puls}$ (ps-Laser), E(Probe): ~ 4 - 6 mJ/Puls (ns-Laser).

6.6 Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse

Die in diesem Kapitel charakterisierte Verbindung (Pyracen) liefert in vieler Hinsicht interessante Ergebnisse. Zum einen verhält sich die aus aliphatischen und aromatischen Bestandteilen bestehende Verbindung wie ihre vergleichbaren PAKs (Naphthalin, Anthracen) und zum anderen zeigt sie neue Eigenschaften, die aufgrund der aliphatischen 5-Ringe entstehen. Die sehr stark ausgeprägte Schwingungsstruktur, die vor allem im niederfrequenten Bereich auftritt, resultiert aus Schwingungsmoden, die das planare Molekülgerüst deformieren. Auch quantenchemische Rechnungen haben gezeigt, dass die Planarität im Einklang mit der elektronischen Anregung verringert wird, bzw. ganz verschwindet.

Die ermittelten Lebensdauern sind vergleichbar mit denen von Naphthalin^[147] (54 ns) und Anthracen^[149] (200-300 ns). Der Trend, dass die Lebensdauern mit steigender Anregungsenergie sinken, steht wieder im Zusammenhang mit *Fermis-Goldener-Regel*, nach der höher angeregte Zustände zunehmende Zustandsdichten haben und demnach auch größere Zerfallsraten (kürzere Lebensdauern) besitzen.

Die Untersuchungen am Dimer lassen vermuten, dass es sich um zwei verschiedene Konfigurationen handelt, die auch aus den quantenchemischen Rechnungen favorisiert sind. Möglicherweise sind das die *crossed*- und die *shift-z*-Anordnung aus Abbildung 6.19. Der Bandenursprung liegt verglichen zum Monomer um etwa 400 cm^{-1} rotverschoben, was auf intermolekulare Wechselwirkungen zurückzuführen ist, die im angeregten Zustand eine zusätzliche Stabilisierung erzeugen. Es ist anzunehmen, dass Pyracen genauso wie Naphthalin und Fluoren Excimere ausbildet.^[147] Zeitaufgelöste Experimente am ps-Laser lassen vermuten, dass sich das Excimer innerhalb von 10 ps (zeitliche Auflösung des ps-Lasersystems) bildet. Im Vergleich zum Monomer sind keine Veränderungen in den Anstiegszeiten des Signals bei den Pump-Probe-Experimenten zu sehen. Demnach ändert sich die Geometrie beim Übergang vom Dimer zum Excimer kaum, was eine schnelle Excimerbildung bevorzugt. Im Dimer und im Excimer ist demnach eine parallele Anordnung („*Sandwich*“) der Aromaten bevorzugt.^[147] Wäre ein signifikanter Sprung der Relaxionszeiten der angeregten Zustände zu sehen, könnte eine Aussage getroffen werden, ab welcher Überschussenergie das Excimer gebildet wird (ab welcher Überschussenergie schneiden sich die Potenzialkurven des Dimers und des Excimers). Ein signifikanter Sprung der Lebensdauern konnte bis zu einer Überschussenergie von $+2200\text{ cm}^{-1}$ nicht beobachtet werden. Höchstwahrscheinlich reicht bereits die Nullpunktschwingungsenergie (0-0-Übergang, $S_1 \leftarrow S_0$) aus, um vom *vdW*-Dimer in das Excimer überzugehen (vgl. Potenzialkurve **1** aus 6.16).

7 Kapitel 7

Paracyclophan-Derivate

Cyclophane bestehen aus mindestens einem Aromaten, der durch eine zumeist aliphatische Kette überbrückt ist. Die Möglichkeiten der Verbrückung sowie die Anzahl der aromatischen Einheiten sind vielfältig, sodass eine große Zahl von Molekültypen und -geometrien existieren. *Brown* und *Farthing* sowie *Cram* und dessen Mitarbeiter zählen zu den Pionieren der Cyclophan-Chemie, die 1949 ihren Ursprung hat.^[158,159] Das anfängliche Interesse galt hauptsächlich der geometrischen Struktur der Cyclophane. Das am besten untersuchte Paracyclophan besteht aus zwei Benzolringen, die über zwei Ethylbrücken in *para*-Stellung verknüpft sind ([2.2]Paracyclophan aus Abbildung 7.1).

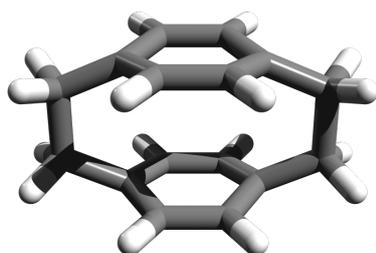


Abbildung 7.1: Strukturformel des [2.2]Paracyclophans $C_{16}H_{16}$.

Die Besonderheit dieser Verbindungen liegt im gespannten Molekülgerüst, was sie zu geeigneten Modellen macht, um $\pi\pi$ -Wechselwirkungen zu untersuchen. In

der angewandten Wissenschaft sind solch stark miteinander wechselwirkende π -Systeme von hohem Interesse und finden auch in der Medizin und Pharmazie ihre Anwendung.^[160] Organische Solarzellen^[161], organische Transistoren^[162,163] und organische Leuchtdioden^[164] werden aufgrund ihrer speziellen Eigenschaften aus ihnen hergestellt.^[165]

Betrachtet man das Benzol (C_6H_6) als Grundgerüst dieser Verbindungsklasse, gibt es grundsätzlich zwei mögliche Anordnungen, die zwei isolierte Moleküle aufgrund ihres Quadrupolmoments und Dispersion einnehmen können. Zum einen die *Sandwich*- zum anderen die *T-Shape*-Anordnung. Bei ersterer sind die Benzolringe parallel zueinander angeordnet und bei zweiterer stehen sie senkrecht zueinander. Bei Untersuchungen des Benzol-Dimers in der Gasphase, ist die leicht verzerrte T-Form, bei der die Molekülmittelpunkte einen Abstand von 4.99 \AA zueinander haben, energetisch begünstigt. Der Abstand zweier Benzolmoleküle (*van-der-Waals*-Abstand) in der Sandwichkonfiguration beträgt 3.77 \AA , wobei hier ein Benzol um 90° in der Molekülebene gedreht ist.^[155] In [2.2]Paracyclophanen muss es sich um sehr gespannte Systeme handeln, da beide Benzolmoleküle auf einen Abstand von $2.78\text{-}3.10 \text{ \AA}$ zueinander fixiert sind.^[166] Die resultierende „*through-space*“ Wechselwirkung bewirkt eine Verzerrung des Benzols aus der planaren Konfiguration in eine Bootform.^[160,161,167,168] Die elektronischen transannularen Effekte und die sterischen Wechselwirkungen beeinflussen das chemische Verhalten enorm und sind besonders für diese Art von Systemen.^[168]

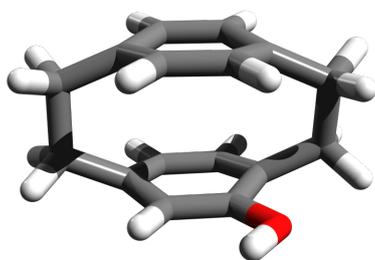
Der wesentliche Bestandteil der Forschungsarbeit des Graduiertenkollegs 1221 befasst sich mit der Steuerung elektronischer Eigenschaften von Aggregaten π -konjugierter Moleküle. Mithilfe dieser Untersuchungen können verbesserte Modellvorstellungen erarbeitet werden, die dann zur Optimierung der elektronischen Eigenschaften anwendungstechnisch relevanter Systeme verwendet werden können. Das Zusammenspiel aus Theorie, Synthese und Spektroskopie ist dabei ideal, um solche Systeme bestmöglich zu charakterisieren.^[169] Spektroskopische Untersuchungen, die im Arbeitskreis von *Prof. Dr. Ingo Fischer* (Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Würzburg) an verschiedenen [2.2]Paracyclophan-Derivaten durchgeführt wurden, beschreiben deren Strukturen im Grund- und angeregten Zustand.^[69,70,134]

Der Schwerpunkt dieses Kapitels ist die zeitaufgelöste Spektroskopie am Beispiel des 4-Hydroxy[2.2]Paracyclophans (MHPC). Zu klären ist, welchen Einfluss die spezielle Konfiguration des Molekülgerüst auf die Dynamik im angeregten Zustand hat. Zusätzlich sind Schwingungsspektren des MHPCs und einem [3.3]Para-

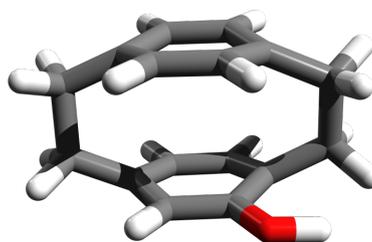
cyclophan-Derivat (2,11-Dithia[3.3]Paracyclophan, 2SPC) aufgenommen, um die Konfiguration im Grundzustand zu bestimmen.

7.1 Monohydroxy(2.2)Paracyclophan

Das 4-Hydroxy[2.2]Paracyclophan (MHPC) ist ein [2.2]Paracyclophan-Derivat, welches an einem Benzolring eine Hydroxygruppe besitzt. In Abbildung 7.2 sind beide möglichen Rotationsisomere gezeigt.



(a) *E*-Konformer



(b) *Z*-Konformer

Abbildung 7.2: (a): MHPC in *E*-Konfiguration: Das H-Atom der Hydroxygruppe zeigt weg von der Ethylbrücke, die beide Benzolringe miteinander verbindet, (b): MHPC in *Z*-Konfiguration: Das H-Atom der Hydroxygruppe zeigt hin zu der Ethylbrücke.

7.1.1 Geometrie im Grundzustand

Zu untersuchen galt, welches der beiden Rotationsisomere bevorzugt ist bzw. ob eine Unterscheidung anhand der Schwingungsspektren möglich ist. Zur spektroskopischen Untersuchung des Grundzustands wurden IR- und Raman-Messungen durchgeführt.

7.1.1.1 Infrarot-Spektroskopie

Genauso wie in Abschnitt 6.2.3, wurde auch das MHPC im gasförmigen Zustand IR-spektroskopisch untersucht. Um die Substanz in die Gasphase zu überführen wurde die komplette Zelle auf etwa 220 °C geheizt und ein Vakuum von 0.5-2 mbar angelegt. Es wurden 25 Scans mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹ aufgezeichnet.

7.1.1.2 Raman-Spektroskopie

Ramanspektren der festen Phase wurden mit einem hochauflösenden FT-Spektrometer der Firma Bruker (IFS120HR) aufgenommen. Als Lichtquelle dient ein cw Nd:YAG Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm. Die Probe wurde dazu in ein Aluminiumkörper gepresst und mittels einer Mikrometerschraube in den Fokus des Laserstrahls gebracht. Es wurden 200 Scans mit einer spektralen Auflösung von 2 cm⁻¹ aufgenommen.

7.1.1.3 Ergebnisse und Diskussion

Nach quantenchemischen Rechnungen ist das *E*-Isomer um 2.5 kcal/mol stabiler als das *Z*-Isomer.^[70] Im Bereich zwischen 1100-1300 cm⁻¹ stimmen die berechneten Banden des *Z*-Isomers sowohl in ihrer Intensität als auch in ihrer Lage besser mit dem Experiment überein (vgl. Abbildung 7.3). Speziell die Banden bei 717 cm⁻¹ (**1**) und 1207 cm⁻¹ (**2**) sind den berechneten Spektrum des *Z*-Isomers ähnlicher. Die relativ intensive Bande bei 1419 cm⁻¹ (**3**) stimmt hinsichtlich der Intensität besser mit dem *E*-Isomer überein - ist dort jedoch stärker rotverschoben. Markante Unterschiede lassen sich im Bereich der aliphatischen C-H-Streckschwingung ausmachen. So zeigt das *Z*-Isomer eine C-H-Streckschwingung an der Ethylbrücke, die im *E*-Isomer nicht existiert (2863 cm⁻¹, Bande **4**). Verantwortlich dafür ist die Wechselwirkung der CH₂-Gruppe mit dem benachbarten Wasserstoffatom der Hydroxygruppen.^[134] Nur im Fall des *Z*-Isomers ist diese spezielle Streckschwingung sichtbar. Alternativ könnte diese Bande auch einer *Fermi-Resonanz* zugeordnet werden, die relativ häufig bei C-H-Schwingungen beobachtet wird.^[170] Die Intensität der Bande und die gute Übereinstimmung mit der Theorie deuten jedoch nicht darauf hin. Das Raman-Spektrum (Abbildung 7.4) identifiziert das MHPC zwar eindeutig, lässt jedoch keine exakte Aussage eines bevorzugten Rotationsisomers zu. Wie zuvor wurden die Raman-Intensitäten aus den Streuaktivitäten berechnet (vgl. Abschnitt 6.2.2 und Gleichung 6.1)

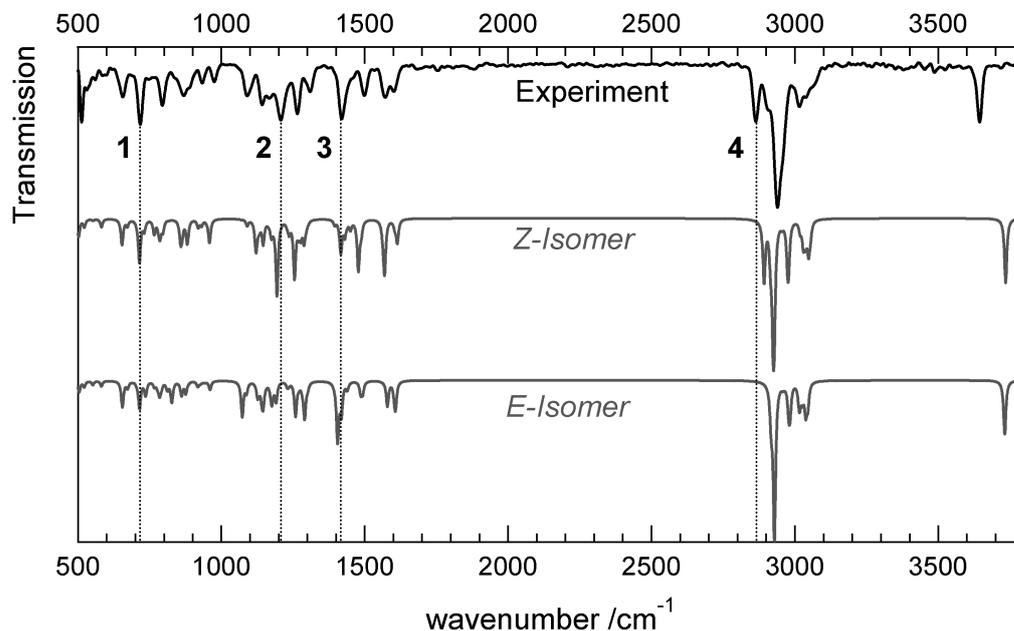


Abbildung 7.3: oben: Experimentell ermitteltes Gasphasen-IR-Spektrum von MHPC bei 493 K, mitte: DFT Berechnung des Z-Isomers (Methode: ω B97xD, Basissatz: 6-311G**, Skalierfaktor: 0.95), unten: DFT Berechnung des E-Isomers (Methode: ω B97xD, Basissatz: 6-311G**, Skalierfaktor: 0.95).

Obwohl die Rechnungen das *E*-Isomer begünstigen, deuten die experimentell ermittelten Spektren auf einen signifikanten Anteil des *Z*-Isomers hin. Aufgrund der geringen Energiebarriere beider Rotationsisomere von 2.5 kcal/mol und der Tatsache, dass das Spektrum bei einer Temperatur von 220 °C aufgenommen wurde, sind Anteile beider Isomere zu erwarten. Nach der klassischen Boltzmann-Verteilung erwartet man ein Verhältnis von 2:1 zugunsten des *E*-Isomers. Nimmt man an, dass die Rechnungen korrekt sind, deutet das Experiment auf eine geringere Energiebarriere hin bzw. zeigt ein Überschuss des *Z*-Isomers an.

7.1.2 Dynamik des MHPC im elektronisch angeregten Zustand

Das Monohydroxy[2.2]Paracyclophan wurde bezüglich der Ionisierungsenergie und der Schwingungsbanden im elektronisch angeregten Zustand bereits im Detail charakterisiert. Im Folgenden wird versucht die Dynamik im angeregten Zustand

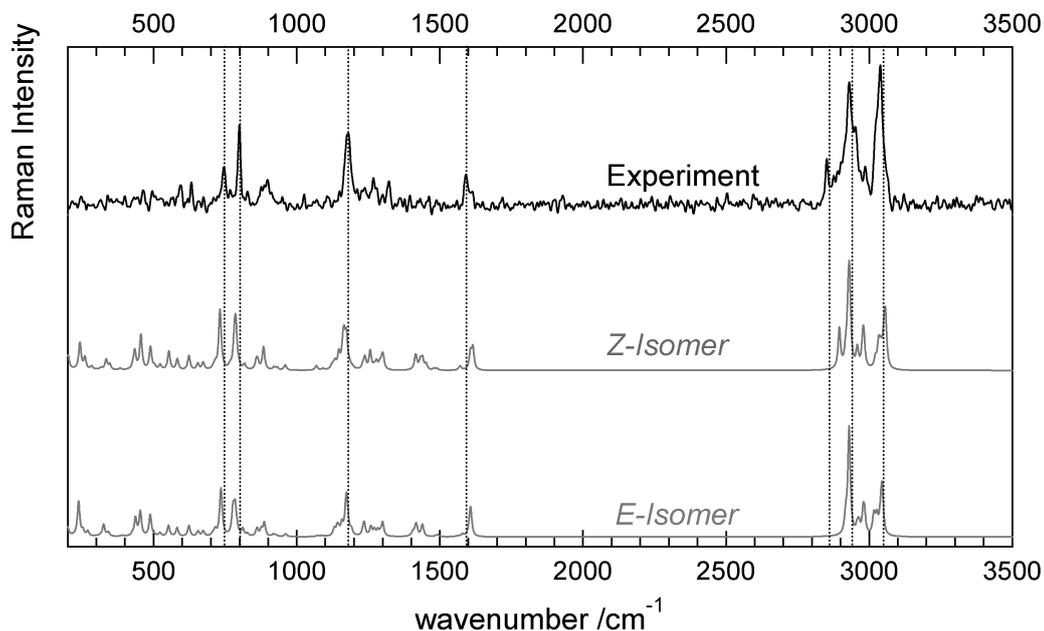


Abbildung 7.4: oben: Experimentell ermitteltes Raman-Spektrum von MHPC, mitte: DFT Berechnung des Z-Isomers (Methode: ω B97xD, Basissatz: 6-311G**, Skalierfaktor: 0.95), unten: DFT Berechnung des E-Isomers (Methode: ω B97xD, Basissatz: 6-311G**, Skalierfaktor: 0.95).

zu bestimmen. Quantenchemische Rechnungen sagen eine starke Geometrieänderung voraus, die sich hauptsächlich auf eine Drehbewegung der Phenylringe auswirkt (Drehbewegung in der Ebene des aromatischen Rings). Für den angeregten Zustand (S_1) des MHPCs wurde mit der SCS-CC2-Methode und dem Basissatz TZV(2df,p) ein unsymmetrisches Doppelminimum in der Potenzialkurve mit einer Barriere von 64 cm^{-1} berechnet. Die globalen Minima des S_1 -Zustands liegen bei einem *Twist*-Winkel von $+11^\circ$ und -10° . Die Abstände der Energieniveaus im S_1 -Zustand weichen stark vom harmonischen Verhalten ab und der Abstand der berechneten Schwingungsniveaus besitzt inverse Anharmonizität¹.^[70,171] Quantenchemische Rechnungen des S_0 -Zustands (SCS-MP2/ TZV(2df,p) liefern hingegen ein einfaches Minimum bei einem *Twist*-Winkel von -10° . Diese Geometrieänderung die mit der elektronischen Anregung einhergeht, kann hohe *Franck-Condon*-Faktoren einzelner Übergänge bzw. eine stark ausgeprägte Feinstruktur

¹Im anharmonischen Oszillator rücken die Energieniveaus einer Schwingungsmode immer näher zusammen $\Delta_{v1-v0} > \Delta_{v2-v1}$ usw.. Bei einer inversen Anharmonizität wird genau das Gegenteil beobachtet.

der Schwingungsbanden im angeregten Zustand zur Folge haben.

Tabelle 7.1 fasst einige experimentell ermittelten Werte aus der Dissertation von *Christof Schon* zusammen. Der erste Übergang (0_0^0) bezieht sich auf den Bandenursprung ($S_1 \leftarrow S_0$) und die drei folgenden Schwingungen auf Drehbewegungen der beiden aromatischen Ringe (*Twist*, T).^[70]

Tabelle 7.1: Experimentell ermittelte Werte für verschiedene Schwingungsbanden des S_1 -Zustands von MHPC (IE_{ad} : Ionisierungsenergie; gemessen an der *Swiss Light Source*).^[70]

IE_{ad}	0_0^0	T	T ²	T ³
7.63 ± 0.05 eV	3.815 eV	3.819 eV	3.823 eV	3.827 eV
61540 cm ⁻¹	30772 cm ⁻¹	30802 cm ⁻¹	30832 cm ⁻¹	30868 cm ⁻¹
162.50 nm	324.97 nm	324.65 nm	324.34 nm	323.96 nm

7.1.2.1 Messmethode zur Ermittlung des Bandenursprungs

Zunächst wurde versucht, den Bandenursprung (0-0-Übergang) mithilfe eines Wellenlängenscans zu ermitteln, um so die bereits bekannten Messergebnisse zu reproduzieren. Hierzu wurde die Probe auf 230 °C erwärmt und in die Messapparatur geleitet. Als Trägergas wurde Argon verwendet (1.4 bar). Um ein möglichst großes Signal zu erreichen wurde der Laserstrahl (40 µJ/Puls) mit einer Sammellinse (+300) in die Hauptkammer fokussiert. In Abbildung 7.5 ist das [1+1]REMPI-Spektrum in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge zu sehen. Der Wellenlängenscan im Bereich von 305-328 nm zeigt einen deutlichen Signalanstieg ab einer Energie von etwa 325 nm (30770 cm⁻¹), jedoch ist keine Struktur im Spektrum zu erkennen. Mehr oder weniger ist die Signalstärke von der Laserleistung abhängig. Für spätere Pump-Probe-Experimente wurden zwei Anregungsenergien ausgewählt (Bande **1** & **2** aus Abbildung 7.5), die keine separaten Banden darstellen.

7.1.2.2 Ionisationsprodukte nach energiereicher Anregung

Da die Schwingungsstruktur im elektronisch angeregten Zustand bereits detailliert beschrieben ist, wurde auf ein zusätzliches REMPI-Spektrum mit einem hochauflösenden Farbstoff-Laser verzichtet. In Abbildung 7.6 ist das Massenspektrum von MHPC zu sehen. Um das Signal/Rausch-Verhältnis zu verbessern wurde das Spektrum bei einer Anregungswellenlänge von 309.2 nm aufgenommen (vgl. Bande **2** aus Abb. 7.5), da hier das stärkste Ionensignal beobachtet werden konnte.

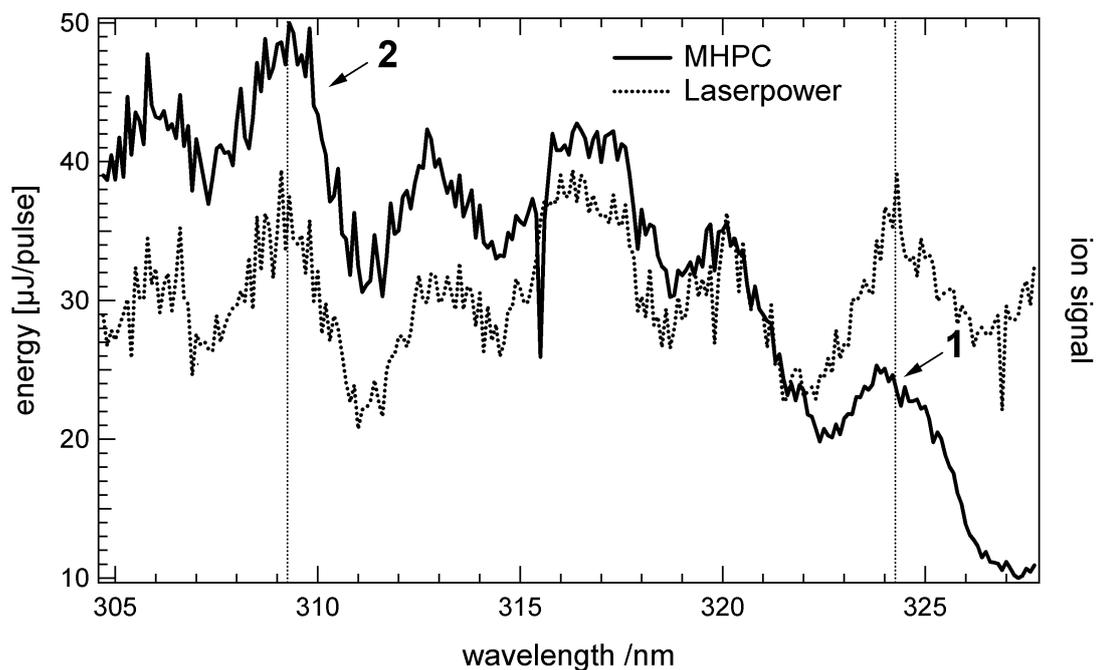


Abbildung 7.5: [1+1]REMPI von MHPC am Pikosekunden-Laser. Bande **1** und **2** geben die Energien der Pump-Probe-Experimente an. Messspezifische Kenn-daten: E(Laser): ~25-40 µJ/Puls (ps-Laser).

Das Massenspektrum zeigt vier relevante Banden, wobei es sich bei Peak **2** um das MHPC ($m/z = 224$) handelt. Peak **1** entsteht durch dissoziative Photoionisation und spiegelt das unsubstituierte [2.2]Paracyclophan ([2+2]Paracyclophan-Fragment-Kation) wieder. Bei Peak **3** und Peak **4** handelt es sich um Wassercluster, bei denen sich H_2O -Moleküle um das Phan anlagern. Im Vergleich zu den Spektren der *o*-DHPC-Wasserclustern ([2.2]Paracyclophan mit jeweils einer Hydroxygruppe pro Phenylring, die in *ortho*-Position zueinander stehen) sind die Spektren der MHPC-Cluster unstrukturiert und steigen mit höheren Anregungsenergien fast kontinuierlich an. Die hohen Modendichten weisen darauf hin, dass die Wassercluster im MHPC schwächer gebunden sind als im zweifach substituierten *o*-DHPC, das zwei mögliche Hydroxygruppen besitzt, die für die Koordination der H_2O -Moleküle bereitstehen.^[70]

Da die Wassercluster für die spektroskopische Untersuchung erwünscht waren, wurde deren Bildung durch ein angefeuchtetes Wattestück im Flansch (siehe Abbildung 3.13, etwa 20 cm links vor dem ISO-160-KF) verstärkt. Vor jedem Messzyklus wurde das Wattestück mit destilliertem Wasser angefeuchtet. Je nachdem,

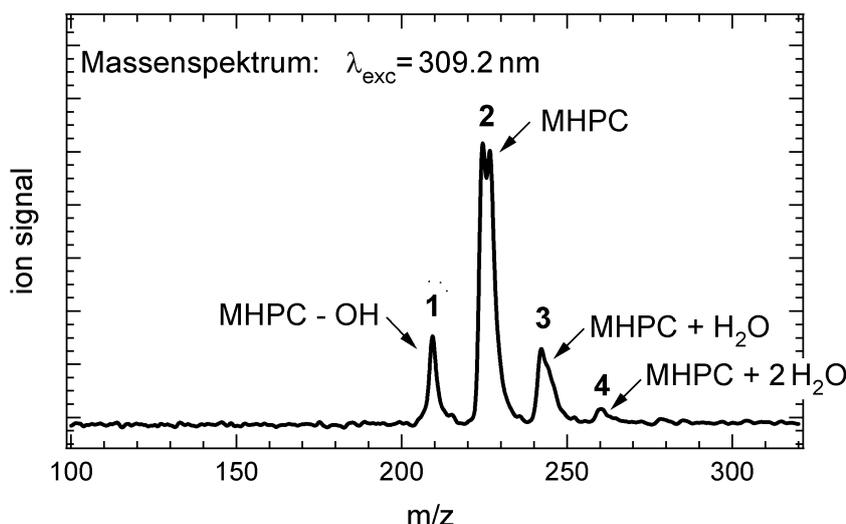


Abbildung 7.6: Massenspektrum von MHPC. Peak **1**: $m/z = 207$ (MHPC - OH), Peak **2**: $m/z = 224$ (MHPC), Peak **3**: $m/z = 242$ (MHPC + H₂O), Peak **4**: $m/z = 260$ (MHPC + 2 H₂O).

wie alt und rein die Probe war, konnten Unterschiede hinsichtlich der Intensität der Clusterpeaks beobachtet werden.

7.1.2.3 Lebensdauern im angeregtem Zustand

Um die Lebensdauern der angeregten Zustände zu ermitteln, wurden Pump-Probe-Experimente mit dem ps-Laser durchgeführt. Da die einzelnen Banden im Literaturspektrum (30772, 30802, 30832, 30868 cm^{-1}) sehr eng zusammenliegen und die spektroskopische Auflösung des ps-Lasers bei etwa 25 cm^{-1} liegt, wurden mehrere Banden gleichzeitig angeregt. Prinzipiell sollte geklärt werden, ob die angeregten Zustände des MHPCs in einer ps- oder ns-Zeitskala relaxieren. Die Anregungswellenlängen für nachfolgende Experimente wurde auf 324.2 nm und 309.2 nm festgelegt (vgl. Bande **1** & **2** aus Abbildung 7.5). Diese beschreiben sowohl den Bandenursprung, als auch energetisch höhere Zustände. Statt einer Sammellinse wurde ein zusätzliches Teleskop (2:1) direkt vor die Messapparatur installiert. Der restliche Aufbau kann aus Abbildung 3.5 entnommen werden. Der Abfragepuls (351 nm, THG) wurde über die stationäre Verzögerungsstrecke geleitet und kurz vor der Messapparatur (vor dem finalen Teleskop) mit dem Anregepuls überlagert. Bei einem Zweifarbenexperiment mit den zuvor beschriebenen Energien sind drei Photonen nötig, um das Molekül zu ionisieren. Ein Photon der Wellenlänge

324.2 nm bzw. 309.2 nm, um das MHPC resonant anzuregen und zwei Photonen der Wellenlänge 351 nm, um das MHPC zu ionisieren.

Tabelle 7.2 gibt den Algorithmus für die Steuerung der Verzögerungsstrecke für die Experimente am MHPC an. Die absoluten Schrittweiten sind zudem in Pikosekunden angegeben (vgl. Abschnitt 3.2.2).

Tabelle 7.2: Messparameter für die mechanische Verzögerungsstrecke bei Pump-Probe-Experimenten am MHPC.

Messparameter: <i>Startwert</i> = 250, <i>f</i> = 0.07, <i>i</i> = 65		
Messpunkt	Schrittweite [a. u.]	Schrittweite [ps]
$i=0 \rightarrow i=1$	250	2.12
$i=1 \rightarrow i=2$	268	2.27
$i=2 \rightarrow i=3$	288	2.44
$i=3 \rightarrow i=4$	308	2.61
$i=64 \rightarrow i=65$	22059	187

7.1.2.4 Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 7.7 zeigt das Pump-Probe-Experiment bei einer Anregungswellenlänge von 324.2 nm. Es wurden 12 Scans mit jeweils 75 Mittelungen aufsummiert. Die blaue Fit-Funktion stellt wieder eine monoexponentielle Regressionsfunktion dar, die auch in den zuvor beschriebenen Experimenten angewandt wurde. Es ist zu erkennen, dass der Delayscan nur in einem Zeitintervall von 3 ns aufgenommen wurde. Da der Abfragepuls über eine variable Verzögerungsstrecke läuft, kann der räumlicher Überlapp und damit eine konstante Laserleistung nur in einem endlichen Bereich gewährleistet werden. Das Licht legt in diesen 3 Nanosekunden eine Distanz von 0.9 Meter zurück. Minimale räumliche Veränderungen des Abfragelasers (Probe) können dazu führen, dass der räumliche Überlapp in der Hauptkammer (wenn die Laserpulse die Molekülwolke treffen) verändert wird und demnach weniger (oder auch mehr) Moleküle ionisiert werden. Auch durch eine Leistungsmessung hinter der Messapparatur kann der räumliche Überlapp beider Pulse über die gesamte Messstrecke nicht sichergestellt werden. Wird einer oder beide Laserstrahlen in die Hauptkammer fokussiert, verstärkt sich dieser Effekt dementsprechend. Die Lebensdauer des S_1 -Zustands konnte deshalb nur relativ ungenau bestimmt werden, da das Ionensignal nach 3 ns längst noch nicht bis auf die Startintensität abfiel.

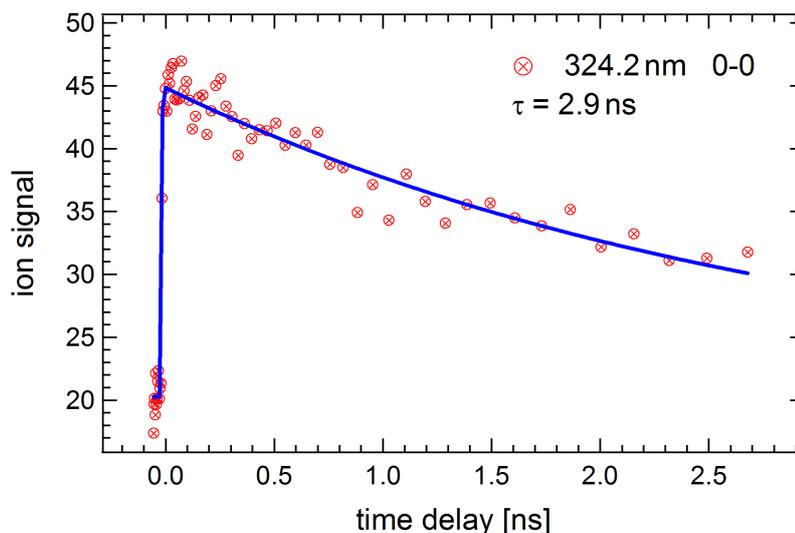


Abbildung 7.7: Pump-Probe-Experiment von MHPC mit [1+2']REMPI: 0-0 Übergang bei 324.2 nm, Messspezifische Kenndaten: E(Pump): ~ 30 $\mu\text{J}/\text{Puls}$ (ps-Laser), E(Probe): ~ 150 $\mu\text{J}/\text{Puls}$ (ps-Laser).

In Abbildung 7.8 ist das Pump-Probe-Experiment bei einer Anregungswellenlänge von 309.2 nm gezeigt. Da das Signal bei höheren Anregungsenergien stärker ist, wurde zusätzlich das zeitaufgelöste Spektrum des MHPC \cdot H₂O-Clusters aufgezeichnet.

Die Pump-Probe-Experimente am MHPC konnten nur bedingt die Lebensdauern im angeregten S₁-Zustand bestimmen. Für die zeitliche Auflösung des ps-Experiments sind die Zerfallsraten zu klein - für die zeitliche Auflösung des Farbstoff-Lasers hingegen zu groß. Wieder konnte eine kürzere Lebensdauer bei höher angeregten Zuständen beobachtet werden, die um 20 % geringer ist, als die des 0-0-Übergangs. Der Zerfall des MHPC \cdot H₂O-Clusters ist tendenziell langsamer - liegt im Rahmen der Messgenauigkeit jedoch in der selben Zeitskala. Die breiten, unstrukturierten Banden im REMPI-Spektrum sind demnach mit hoher Wahrscheinlichkeit auf eine hohe Zustandsdichte der einzelnen Schwingungsbanden zurückzuführen, die vor allem bei Wasserclustern noch stärker ausgeprägt sind.

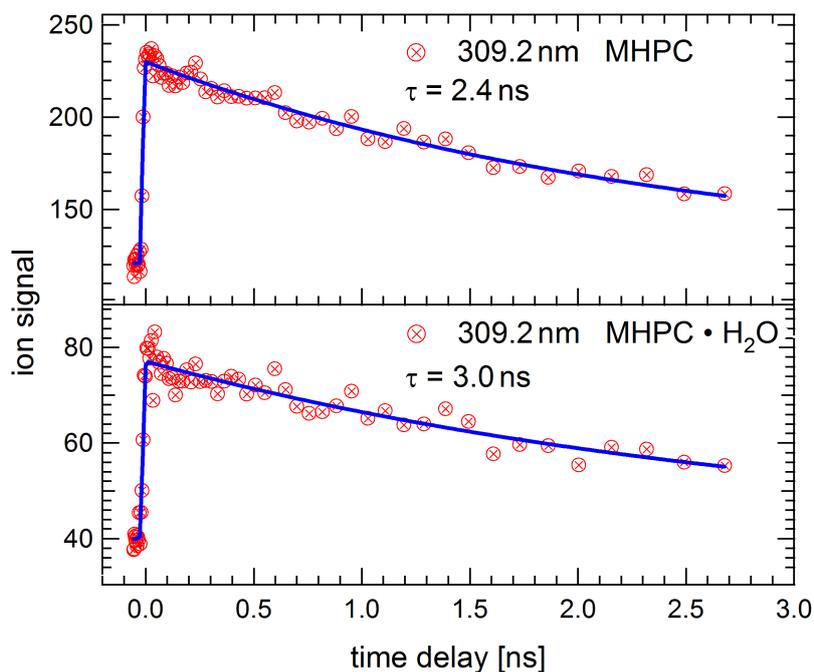


Abbildung 7.8: Pump-Probe-Experiment von MHPC und MHPC·H₂O-Cluster: Anregungswellenlänge 309.2 nm, Messspezifische Kenndaten: E(Pump): ~30 μ J/Puls (ps-Laser), E(Probe): ~150 μ J/Puls (ps-Laser).

7.2 2,11-Dithia(3.3)Paracyclophan

7.2.1 Molekülaufbau und Fragestellung

Das 2,11-Dithia[3.3]Paracyclophan (2SPC) ist ein [3.3]Paracyclophan-Derivat. Die aromatischen Ringe sind im Vergleich zum MHPC unsubstituiert. Die Besonderheit dieses Moleküls liegt in der Verbindungsbrücke, die beide Aromaten miteinander verknüpft. Statt einem zusätzlichem Kohlenstoffatom ist ein Schwefelatom mittig in die aliphatische Einheit integriert (siehe Abb. 7.9), was zu einem größeren Abstand zwischen den beiden aromatischen Einheiten führt.

Das 2SPC ist ein Baustein in der Polymerchemie und wurde schon in früheren Studien wegen den transannularen $\pi\pi$ -Wechselwirkungen und deren Einfluss auf die optischen Eigenschaften von Heteropolymeren untersucht.^[172] Auch bei dieser Verbindung gibt es zwei unterschiedliche Konfigurationsisomere. Zum einen das *trans*-2SPC, bei dem beide Schwefelatome in unterschiedliche Richtungen geneigt sind und zum anderen das *cis*-2SPC, bei dem beide Schwefelatome in die gleiche Richtungen geneigt sind. Es ist zu klären, ob die aromatischen Einheiten infolge

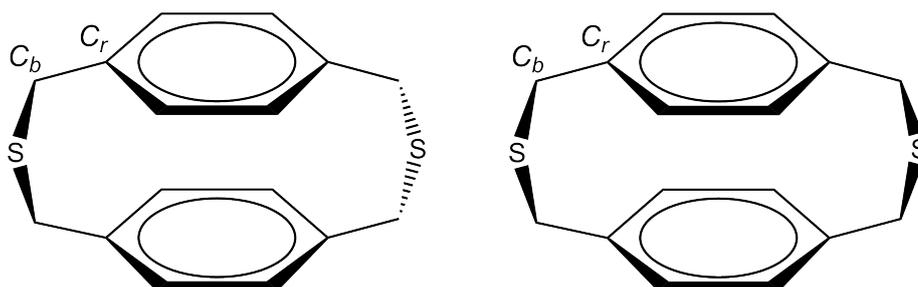


Abbildung 7.9: links: *trans*-2SPC, rechts: *cis*-2SPC

des größeren Abstands nun frei rotieren können oder ob sie, wie in den [2.2]Paracyclophanen in ihrer Position fixiert sind.^[173] Die Mobilität hätte zur Folge, dass sich die Umgebung der Benzol-Fragmente ständig ändert und infolge dessen, die Schwingungsbanden im Spektrum verbreitert sind.

Neben ihrer Anwendung als Polymerbauteile und ihrem Interesse hinsichtlich der $\pi\pi$ -Wechselwirkung ist relativ wenig über diese Verbindungsklasse bekannt. Eine Röntgenstrukturanalyse von *Chan et al.* ergab, dass sich die Ketten anti (*trans*) zueinander anordnen.^[174] Die Ergebnisse aus eigenen DFT Rechnungen begünstigen auch das *trans*-Isomer mit $0.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Tabelle 7.3 gibt einen Überblick über die verschiedenen Atomabstände und Winkel in beiden Konformeren. Gegenübergestellt sind die Ergebnisse der Strukturanalyse von *Chan et al.*. Der Abstand $d(\text{Ring-Ring})$ bezieht sich dabei auf den Abstand zwischen zwei C_r -Atomen, die als nächsten Nachbarn die aliphatische Brücke (C_b) haben.

Tabelle 7.3: Röntgenstrukturanalyse^[174] von 2SPC und DFT-Rechnungen ($\omega\text{B97xD}/6\text{-311G}^{**}$) für *trans*- und *cis*-2SPC. C_r : Kohlenstoffatom in der aromatischen Einheit, C_b : Kohlenstoffatom in der aliphatischen Brücke, S: Schwefelatom.

Bezeichnung	<i>Chan et al.</i> ^[174]	<i>trans</i> -2SPC	<i>cis</i> -2SPC
$d(C_r-C_r)$	1.38 \AA	1.39 \AA	$1.38\text{-}1.40 \text{ \AA}$
$d(C_r-C_b)$	1.51 \AA	$1.50\text{-}1.51 \text{ \AA}$	1.51 \AA
$d(S-C_b)$	1.82 \AA	$1.83\text{-}1.84 \text{ \AA}$	1.83 \AA
$d(\text{Ring-Ring})$	—	3.25 \AA	3.25 \AA
$\angle(C_r-C_b-S)$	$115\text{-}116^\circ$	$115\text{-}117^\circ$	116°
$\angle(C_b-S-C_b)$	103.9°	103.6°	103.9°

Betrachtet man das unsubstituierte [3.3]Paracyclophan, sind Aussagen über dessen Konfiguration unstimmg. Anfängliche Studien zeigten, dass nur das *trans*-Konformer auskristallisiert^[175], obwohl aktuelle DFT Rechnungen das *cis*-Konfor-

mer mit $1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ begünstigen.^[176] Temperaturabhängige NMR Studien, die in einer Chloroformmatrix aufgenommen wurden, favorisieren hingegen das *cis*-Konformer als stabilste Struktur. Lediglich bei tiefen Temperaturen (208 K) kann das *trans*-Isomer auskristallisieren.^[176]

7.2.2 Raman-Spektroskopie

Genauso wie bei den Messungen am MHPC wurden die Ramanspektren des 2SPC mit einem hochauflösenden FT-Spektrometer der Firma Bruker (IFS120HR) aufgenommen. Als Lichtquelle wurde ein cw Nd:YAG Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm verwendet. Die feste Probe wurde dazu in ein Aluminiumkörper gepresst und mittels einer Mikrometerschraube in den Fokus des Laserstrahls gebracht. Es wurden 200 Scans mit einer spektralen Auflösung von 2 cm^{-1} aufgemittelt.

7.2.3 Ergebnisse und Diskussion

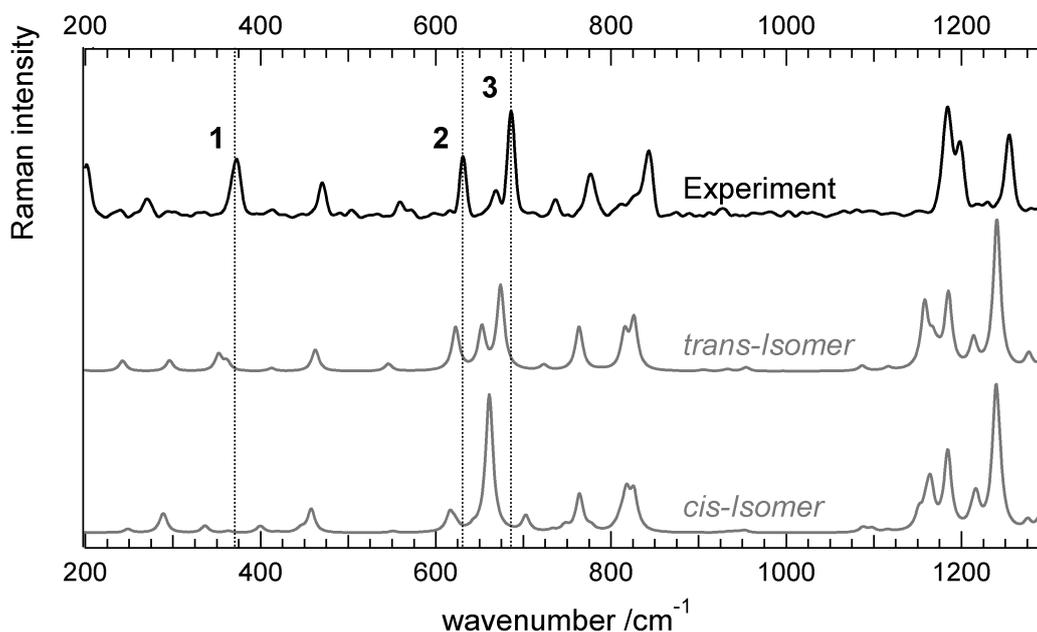


Abbildung 7.10: **oben:** Experimentell ermitteltes Feststofframan von 2SPC bei 298 K, **mitte:** DFT-Berechnung des *trans*-Isomers (Methode: ω B97xD, Basissatz: 6-311G**, Skalierfaktor: 0.95), **unten:** DFT-Berechnung des *cis*-Isomers (Methode: ω B97xD, Basissatz: 6-311G**, Skalierfaktor: 0.95).

Da die berechneten Infrarot-Spektren keine signifikanten Unterschiede zeigen, wurde lediglich das Ramanspektrum analysiert. In Abbildung 7.10 sieht man das experimentell ermittelte Spektrum und die Simulation beider Isomere. Da GAUSSIAN09 lediglich Raman-Aktivitäten, nicht aber Intensitäten der einzelnen Schwingungen berechnet, wurde eine nachträgliche Korrektur gemäß Gleichung 6.1 durchgeführt.

Generell ist es schwierig zwei Moleküle zu unterscheiden, die sich lediglich aufgrund einer Konfiguration (*cis/trans*) unterscheiden. Der Fokus sollte deshalb auf Schwingungen gelegt werden, bei denen das Schwefelatom involviert ist bzw. durch seine unmittelbare Nähe Einfluss auf andere Schwingungen hat.

Besonders im Bereich zwischen 600 und 700 cm^{-1} unterscheiden sich die beiden Rechnungen voneinander. Bande **2** (631 cm^{-1}) im Experiment, die eine Ringschwingung in der Ebene wiedergibt und Bande **3** (686 cm^{-1}), der eine C-S-C-Streckschwingung (Kombinationsschwingung mit aromatischer C-H-Deformationsschwingung) zugrunde liegt, stimmen mit der Rechnung für das *trans*-Isomer deutlich besser überein. Auch die kleine, rotverschobene Bande in nächster Nähe zu Bande **3** wird so nur in der *trans*-Simulation gezeigt. Die berechneten Schwingungsbanden für das *trans*-Isomer sind 623 und 674 cm^{-1} . Zusätzlich unterscheiden sich beide Spektren im Bereich um 375 cm^{-1} . Bande **1** (373 cm^{-1}) wird von der *trans*-Simulation zwar deutlich schwächer wiedergespiegelt - fehlt jedoch komplett in der *cis*-Berechnung. Aufgrund der experimentellen Befunde ist das *trans*-Isomer die bevorzugte Konfiguration der festen Phase bei Raumtemperatur.

8

Kapitel 8

1-Phenylethinylnaphthalin und 1,6-Diphenyl-1,5-Hexadiin

Das 1-Phenylethinylnaphthalin (1-PEN) ist das Dimerisierungsprodukt des 1-Phenylpropargylradikals (1-PPR) und des 3-Phenylpropargylradikals (3-PPR).^[177] Vermutlich werden diese Verbindungen (1-PPR und 3-PPR) ausgehend von einem Propargylradikal (C_3H_3) gebildet, das als Initiator der Rußbildung bei Verbrennungsprozessen zählt.^[178,179] Da heutzutage die meiste Energie immer noch aus der Verbrennung fossiler Rohstoffe gewonnen wird, ist es im wissenschaftlichen Interesse, diesen Prozess zu untersuchen und im Detail zu verstehen. Erfindungen wie der Katalysator oder der (Ruß)Partikelfilter für Kraftfahrzeuge, sind gute Beispiele, wie die Chemie in unser tägliches Leben integriert ist.

Der Ruß, der im Verbrennungsprozess gebildet wird, besteht zum größten Teil aus polyaromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs), die tief in die Lunge eindringen können und genauso wie Asbest gesundheitsschädlich sind.^[180] Das wissenschaftliche Interesse gilt vor allem den Reaktionsmechanismen der Verbrennungsprodukte und den kinetischen Prozessen bei der Rußbildung. Als entscheidender Schritt wird dabei die Bildung des Benzols (C_6H_6) als kleinstes Bauteil der PAKs gesehen.^[181,182] Die Bildung des Benzols kann durch zwei Mechanismen erklärt werden. *Michael Frenklach* beschreibt diesen Vorgang durch HACA (*hydrogen abstraction -C₂H₂- addition*), bei dem das Benzol aus drei Ethinmolekülen entsteht. Dabei kann das Ethin entweder direkt als Reaktant/ Brennstoff eingesetzt werden oder aus größeren Brennstoffen entstehen.^[183] Aufgrund der Tatsache, dass sich die Kinetik schlecht anhand der HACA beschreiben lässt, wurde ein zweiter Mechanismus von *Miller* und *Klippenstein* vorgeschlagen, der das Benzol (bzw.

Phenylradikal) ausgehend von zwei Propargylradikalen bildet.^[106] Eine detaillierte Beschreibung des Mechanismus kann der Dissertation von *Kathrin H. Fischer* entnommen werden.^[16]

Eine Herausforderung dieser Arbeit war es, ein plausibles Reaktionsprodukt der 3-PPR Dimerisierung zu synthetisieren und anhand von IR-Messungen nachzuweisen, ob diese Verbindung in den Reaktionsprodukten vorhanden ist. Hierzu wurde das kommerziell nicht erhältliche 1,6-Diphenyl-1,5-Hexadiin (DPHD) synthetisiert und spektroskopisch untersucht. Des Weiteren wurden zeitaufgelöste Experimente am 1-PEN durchgeführt.

8.1 Motivation der DPHD-Synthese

Im Rahmen der Experimente am Freien Elektronen-Laser (FELIX) am FOM Institut in Nijmegen wurde das 3-Phenylpropargylbromid und das 1-Phenylpropargylbromid pyrolytisch gespalten und die Reaktionsprodukte massenselektiv untersucht. Die Vorläufermoleküle sind in Abbildung 8.1 zu sehen. Die zu untersuchenden

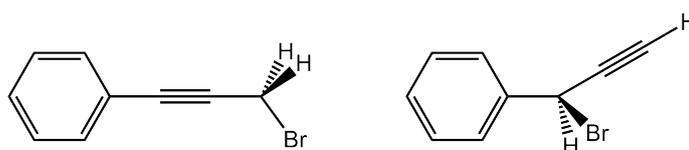


Abbildung 8.1: links: Strukturformel des 3-Phenylpropargylbromids, **rechts:** Strukturformel des 1-Phenylpropargylbromids.

Radikale entstehen jeweils durch homolytische Spaltung der C-Br-Bindung. Die Reaktionsprodukte der pyrolytischen Spaltung wurden mittels IR/UV-Doppelresonanz-Spektroskopie (*IR/UV Double Resonance Spectroscopy*) charakterisiert. Diese Messmethode ermöglicht es, von jedem Reaktionsprodukt (massenselektiv) zeitgleich einen Fingerabdruck (IR-Spektrum) aufzuzeichnen. Die erhaltenen Spektren können dann mit DFT-Rechnungen oder Referenzmessungen verglichen werden, um auf die Strukturformel der unbekanntenen Verbindung zu schließen. In Abbildung 8.2 sind zunächst die Massenspektren der beiden Vorläufermoleküle nach der Pyrolyse gezeigt. Beide Spektren zeigen einen Peak bei $m/z = 230$. Dies entspricht exakt der doppelten Masse der *in situ* erzeugten Radikale (m/z (1-PPR) = m/z (3-PPR) = 115). Die Vermutung liegt nahe, dass vor allem beim 3-PPR das Dimerisierungsprodukt DPHD entsteht. In Abbildung 8.3 ist diese Hypothese dargestellt. Das Absorptionsspektrum der Masse 230 ist bei den Messungen

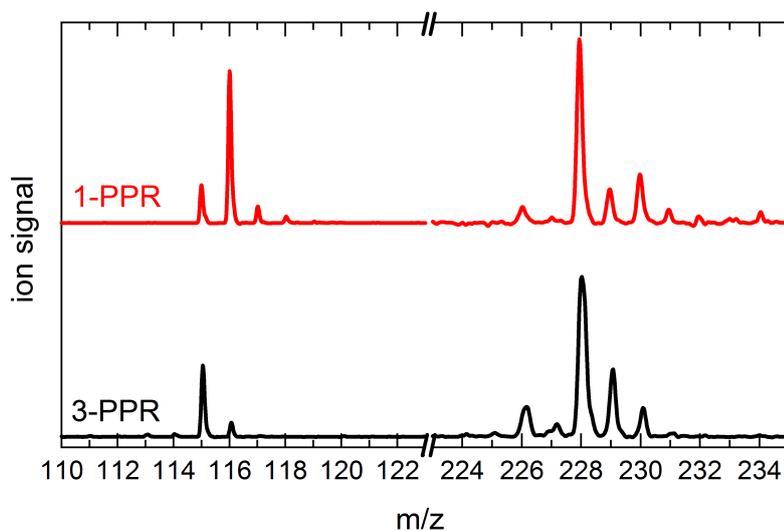


Abbildung 8.2: Massenspektrum nach Pyrolyse von 1-Phenylpropargylbromid ([1+1]REMPI bei 255 nm) und 3-Phenylpropargylbromid ([1+1]REMPI bei 279 nm und 297 nm). Der experimentelle Aufbau und eine genaue Beschreibung der Messparameter kann der Literatur entnommen werden.^[177]

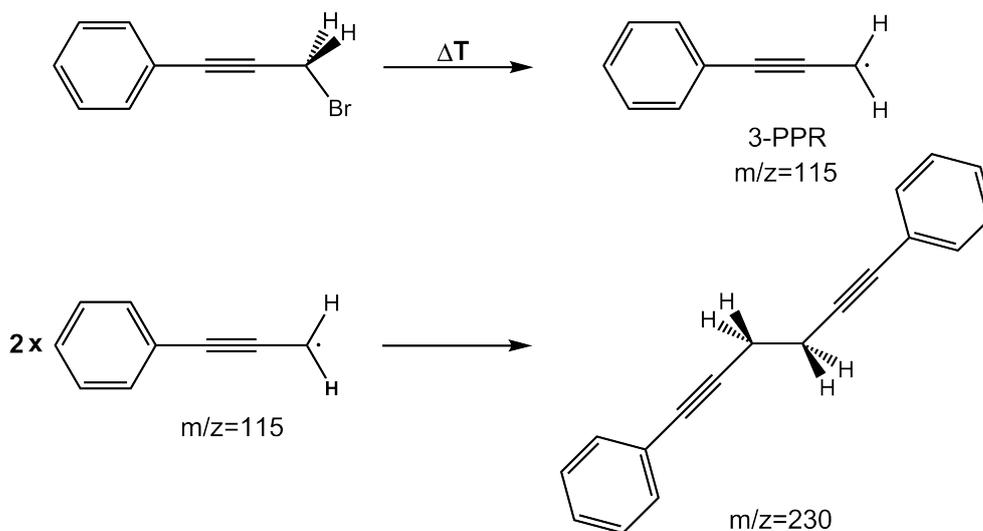


Abbildung 8.3: Hypothese der 3-PPR Dimerisierung zum 1,6-Diphenyl-1,5-Hexadiin (DPHD).

des 1-PPRs und des 3-PPRs nahezu identisch. Deshalb kann man davon ausgehen, dass es sich um das gleiche Dimerisierungsprodukt handelt. Prinzipiell ist auch das *in situ* erzeugte Dimerisierungsprodukt des 1-PPR möglich, was jedoch

durch sterische Wechselwirkungen ungünstiger ist. Um die experimentell erhaltenen IR-Spektren nicht ausschließlich anhand der quantenchemischen Rechnungen zu identifizieren, wurde das 1,6-Diphenyl-1,5-Hexadiin synthetisiert.

8.1.1 Synthese von 1,6-Diphenyl-1,5-Hexadiin

Eine ausführliche Beschreibung der Synthese ist im Anhang dieser Arbeit zu finden (siehe 11.1). Abbildung 8.4 fasst kurz zusammen, welche Edukte und Reagenzien eingesetzt wurden um das DPHD herzustellen. Bei der stattgefundenen Reakti-

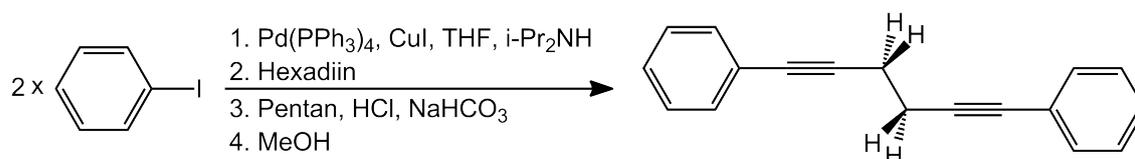


Abbildung 8.4: Zusammenfassung der Synthese von 1,6-Diphenyl-1,5-Hexadiin (DPHD).

on handelt es sich um eine Palladium-katalysierte sp^2 - sp Kupplungsreaktion zwischen Aryl- bzw. Alkenylhalogeniden in Gegenwart von Kupferiodid (*Sonogashira-Kupplung*). Ein allgemeiner Mechanismus dieser Kupplungsreaktion kann aus Abschnitt 11.2 entnommen werden.

8.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Das synthetisierte DPHD konnte anhand des Schmelzpunktes und dem ^1H -NMR eindeutig der Zielverbindung zugewiesen werden. Zusätzlich wurden DFT-Rechnungen der möglichen Konformere erstellt. Aufgrund der freien Rotation um die zentrale CH_2 - CH_2 -Achse gibt es prinzipiell unendlich viele Konformere, die sich durch die Position und Neigung der Phenylsubstituenten zueinander unterscheiden. Trotz der vielen möglichen Konfigurationen sind nur die Rechnungen von drei verschiedenen Strukturen konvergiert. Der angegebene Winkel bezieht sich dabei auf die relative Lage der beiden Arylsubstituenten zu der zentralen Ethyleinheit (CH_2 - CH_2 -Achse). In Abbildung 8.5 sind alle drei möglichen Struktur dargestellt, die nach DFT-Rechnungen möglich sind. Die berechneten Schwingungsbanden sind jedoch in allen drei Strukturen sehr ähnlich, sodass es schwierig ist, eine dieser Strukturen aufgrund des gemessenen IR-Spektrums zu favorisieren. Eine qualitative Betrachtung, ob es sich bei der Masse 230 um eines der DPHD-Konformere handelt, ist jedoch möglich. Wie bei den Arbeiten an den Paracyclophan-Derivaten

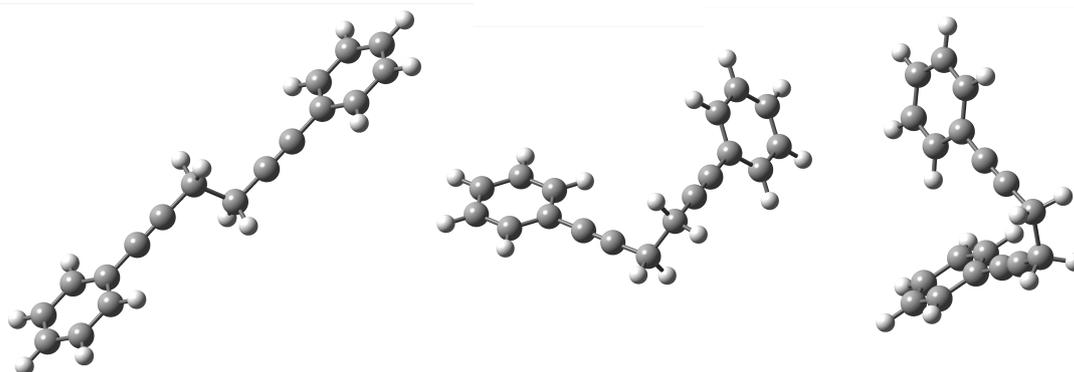


Abbildung 8.5: Darstellung der strukturoptimierten Konformere des DPHDs. **links:** antiperiplanare Anordnung (180° , ω B97xD), **mitte:** synclinal Anordnung ($\sim 65^\circ$, ω B97xD), **rechts:** synperiplanare Anordnung (0° , B3LYP).

wurden die Schwingungsbanden mit der Methode ω B97xD und dem Basissatz 6-311G** berechnet. In Abbildung 8.6 ist das gemessene Gasphasen-IR (**a**), das in Holland detektierte IR-Spektrum der Masse 230 (**b**) und die DFT-Rechnung zur antiperiplanaren Struktur (**c**) gezeigt (vgl. Abb. 8.5 linke Strukturformel). Man kann erkennen, dass das synthetisierte DPHD (**a**) gut mit der berechneten Struktur (**c**) übereinstimmt, jedoch nicht mit dem IR-Spektrum, das der Masse 230 (**b**) entspringt. Die markanten Banden im Bereich um 700 cm^{-1} stimmen zwar sehr gut überein, lassen jedoch nur Rückschlüsse auf eine aromatische C-H-Deformationschwingung (*wagging mode*) zu. Zudem zeigt **b** im Bereich von $800\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ kaum eine Feinstruktur, so wie sie bei **a** und **c** zu sehen ist. Dies kann darauf hinweisen, dass die unbekannte Verbindung sehr symmetrisch aufgebaut ist. Aufgrund der experimentell erhaltenen Ergebnisse konnte der Verdacht, dass sich das DPHD als Dimerisierungsprodukt einer Radikal-Radikal-Kupplung zweier 3-Phenylpropargylradikale bildet, nicht bekräftigt werden. Im nächsten Abschnitt wird auf die mittlerweile publizierten Messergebnisse eingegangen und ein Überblick aller Reaktionsprodukte gegeben, die sich nach pyrolytischer Spaltung der 1-PPR- und 3-PPR-Vorläufer bilden.

8.2 Wissensstand der 1-PPR und 3-PPR Dimerisierung

Wie aus Abbildung 8.2 entnommen werden kann, sind bei beiden Verbindungen (1-PPR, 3-PPR) Signale bei den Massen $m/z = 115, 116, 226, 227, 228, 229$ und 230 zu erkennen. Dominiert wird das Spektrum durch den intensiven Massenpeak

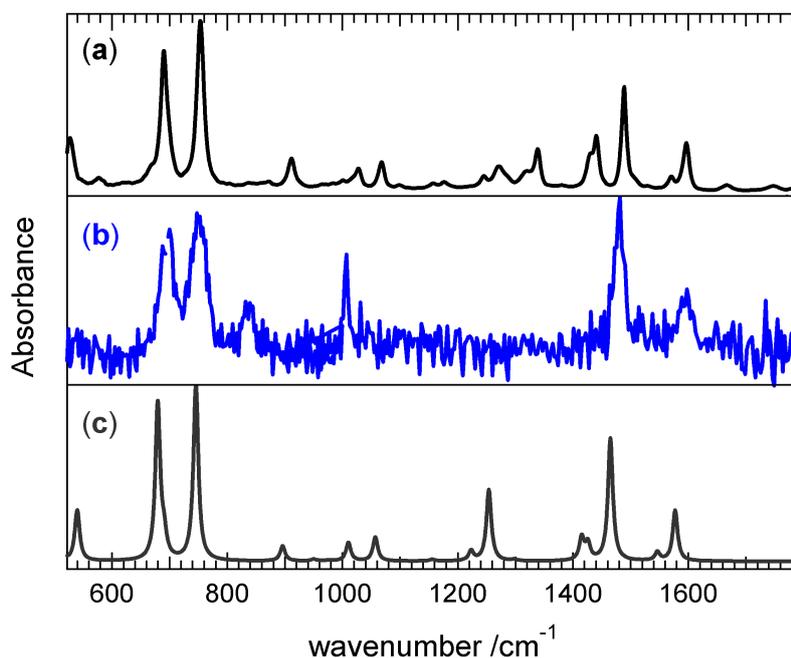


Abbildung 8.6: (a): Experimentell ermitteltes Gasphasen-IR Spektrum von DPHD bei 473 K, (b): IR-Spektrum der Masse 230 (IR/UV-Messung, FELIX), (c): DFT-Rechnung des antiperiplanaren Konformers (Methode: ω B97xD, Basissatz: 6-311G**, Skalierfaktor: 0.96).

bei $m/z = 228$. In Abbildung 8.7 sind nochmals alle Reaktionsprodukte der pyrolytischen Spaltung des 1-Bromphenylpropargyls und des 3-Bromphenylpropargyls gezeigt. Eine detaillierte Diskussion der Prozesse, der Reaktionsbedingungen sowie der Reaktionsmechanismen kann der Dissertation von *Kathrin H. Fischer*^[16] und der Literatur entnommen werden.^[177] Da die IR-Spektren für die Massen 226 und 229 mit dem IR-Spektrum der Masse 228 identisch sind, bildet sich die Masse 226 höchstwahrscheinlich durch dissoziative Photoionisation aus der Masse 228. Der H_2 -Verlust ist ein Prozess, der im ionisiertem Zustand bei Kohlenwasserstoffen nicht ungewöhnlich ist.^[184] Die Masse 229 steht dabei für den statistischen ^{13}C -Anteil. Erstaunlich ist, dass sich das 1-PEN sehr selektiv aus dem 1-PPR und dem 3-PPR bildet. In Abbildung 8.8 sind analog der Masse 230 (aus Abbildung 8.6) die synthetisierte Verbindung (a), das FELIX-Messergebnis (b) und die DFT-Rechnung (c) gegenübergestellt. Erste Vermutungen, die von kleineren, kompakten Molekülen wie Therphenyl, Chrysen oder Benzophenanthren ausgingen, konnten nicht bestätigt werden. Gasphasen-IR-Spektren dieser Verbindungen, sowie DFT Rech-

8.2. Wissensstand der 1-PPR und 3-PPR Dimerisierung

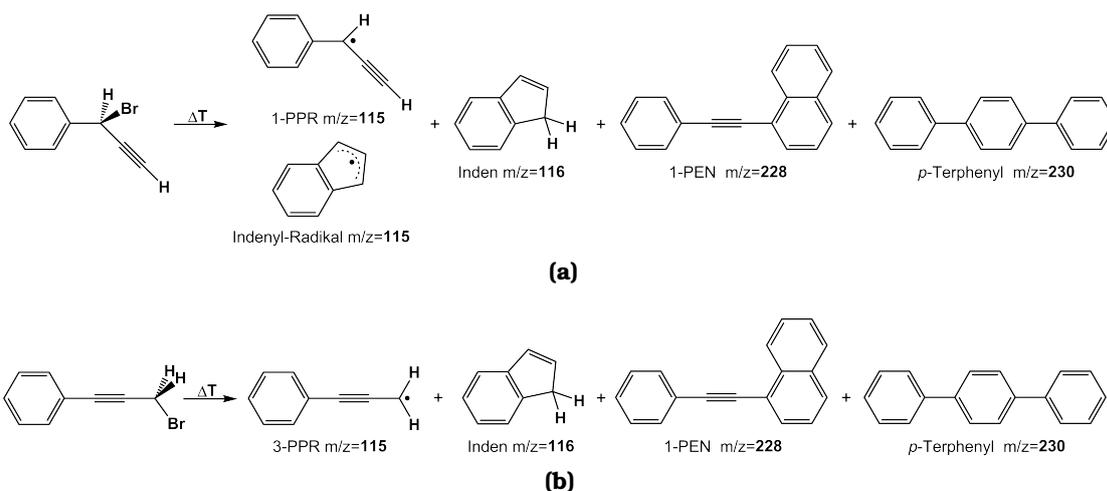


Abbildung 8.7: (a): Reaktionsprodukte der pyrolytischen Spaltung von 1-Bromphenylpropargyl, (b): Reaktionsprodukte der pyrolytischen Spaltung von 3-Bromphenylpropargyl.

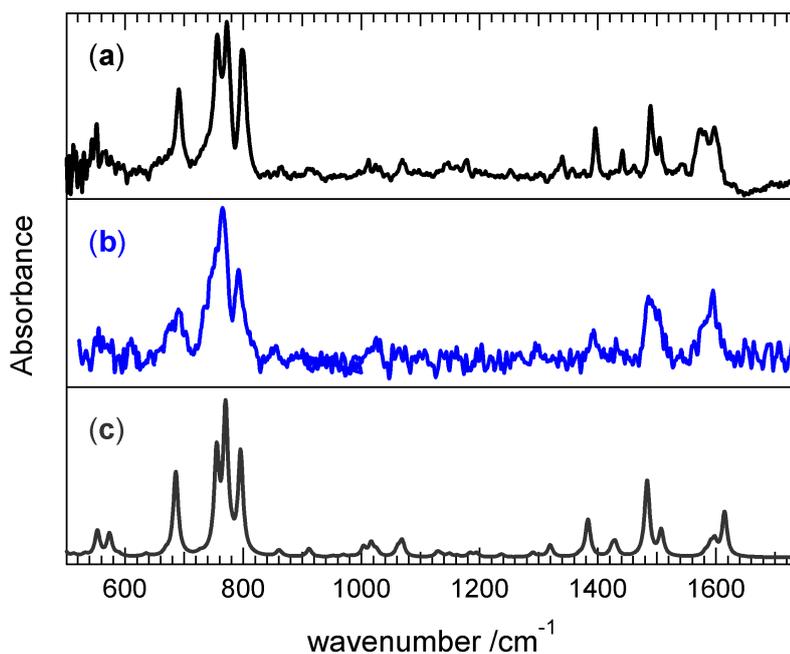


Abbildung 8.8: (a): Experimentell ermitteltes Gasphasen-IR Spektrum von 1-PEN bei 473 K, (b): IR-Spektrum der Masse 228, (c): DFT Berechnung des 1-PEN (Methode: ω B97xD, Basissatz: 6-311G**, Skalierfaktor: 0.96).

nungen konnten dies ausschließen. Die Selektivität des 1-PENs kann deshalb auf kinetische Prozesse zurückgeführt werden. Auch die Masse 230, die für das *p*-Terphenyl steht, besitzt einen hohen Anteil in der Propargyldimerisierung. Inden ($m/z = 116$), das überwiegend bei der Pyrolyse des 1-PPR-Vorläufers entsteht, ist eine weitere Verbindung, die ausgehend von einem Propargylradikal an der Bildung größerer PAKs beteiligt ist. Unter der Annahme, dass das Propargylradikal (C_3H_3) bei Verbrennungsprozessen involviert ist und zum Phenylpropargyl (C_9H_7) führt, kann man die Verbindungen Inden, 1-PEN und *p*-Terphenyl als Zwischenstufen bei der Bildung größerer PAKs sehen und damit ihre Beteiligung an der Rußbildung nachweisen.

8.3 Spektroskopische Untersuchung des 1-Phenylethinylnaphthalins

Unter der Annahme, dass das Phenylpropargyl-Radikal (C_9H_7) ein thermodynamisch stabiles Intermediat im Verbrennungsprozess ist und daraus unter Umständen größere PAKs gebildet werden, rückt auch das sehr selektiv gebildete Dimerisierungsprodukt in den Fokus weiterer Untersuchungen. Nachdem nachgewiesen wurde, dass es sich beim Dimerisierungsprodukt des Phenylpropargylradikals um das 1-PEN handelt, wurden verschiedene spektroskopische Messmethoden angewandt, um diese Verbindung detaillierter zu charakterisieren. Ähnliche Verbindungen wie Tolan und 1,2-Diphenylethylen wurden bereits mittels laserinduzierter Fluoreszenz^[185] sowie hochauflösender Photoelektronenspektroskopie^[186] untersucht. Das 1,4-Bis(phenylethynyl)benzol^[187] wurde z. B. durch *Cavity-Ring-Down-Spektroskopie* (CRDS) analysiert.^[188] Diese Art von Molekülen werden als mögliche Bauteile molekularer Drähte untersucht.^[189,190]

Da bis dato noch keinerlei Information über das 1-PEN bezüglich der spektroskopischen Eigenschaften existiert, wurde zunächst ein ähnliches Verhalten wie bei den zuvor genannten Verbindungen angenommen. Experimente mit Synchrotronstrahlung ergaben eine IE_{ad} von 7.58 eV (61137 cm^{-1}). Die elektronischen Zustände wurden durch Einfarben-REMPI-Experimente ermittelt. Der $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang ist bei 3.822 eV (30823 cm^{-1}) und weist eine spezifische Schwingungsstruktur auf.^[188] In dieser Arbeit wurde die Lebensdauer des ersten angeregten elektronischen Zustands (S_1) untersucht.

8.3.1 Bestimmung der Lebensdauern angeregter Zustände

Auf Basis der Strukturformel des 1-PENs (vgl. Abbildung 8.7) lässt sich das Molekül prinzipiell in verschiedene Einzelstrukturen unterteilen. Zum einen ist das 1-PEN aus einer Naphthalineinheit, die über eine Ethinbrücke mit einem Benzol verbunden ist zusammengesetzt oder aus Tolan mit einem zusätzlichen Benzol an einem der Phenylsubstituenten. Einzelne Schwingungsbanden im Naphthalin relaxieren zum Beispiel innerhalb von 90-340 ns, wobei der erste angeregte S_1 -Zustand eine Lebensdauer von 299 ns besitzt.^[191,192] Experimente, die den B_{2u} - und B_{1u} -Zustand im Tolan beschreiben, ergaben Lebensdauern von 50-100 ps.^[193]

Im Massenspektrum (Abb. 8.9) ist neben dem 1-PEN auch der 1-PEN-Ar-Cluster sowie das 1-PEN Dimer zu sehen, weshalb die REMPI-Spektren dieser Massen mit aufgezeichnet wurden. In Abbildung 8.10 ist das Einfarben-REMPI-Spektrum

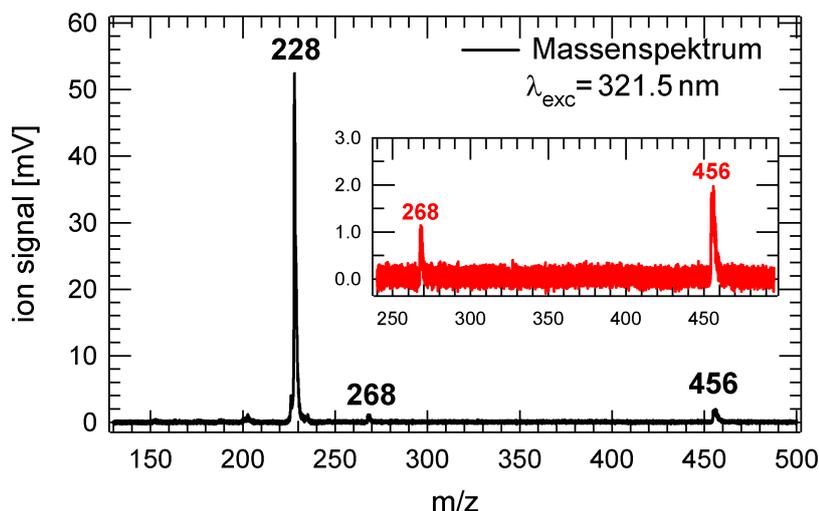


Abbildung 8.9: Massenspektrum von 1-PEN ([+1]REMPI @ 321.5 nm). Peak $m/z = 228$: 1-PEN, Peak $m/z = 268$: 1-PEN-Ar-Cluster, Peak $m/z = 456$: 1-PEN Dimer. Messspezifische Kenndaten: siehe Abb. 8.10.

im Bereich von 304-327 nm zu sehen. Die erste Bande (**1**) im reinen 1-PEN-Spektrum (rot) erscheint bei 324.4 nm (30826 cm^{-1} , $+0 \text{ cm}^{-1}$, 3.822 eV) und wird dem 0-0-Übergang in den S_1 -Zustand zugeordnet. Bande **2** bei 321.1 nm (31142 cm^{-1} , $+317 \text{ cm}^{-1}$) kann unterschiedlichen Schwingungsmoden zugewiesen werden, die aus C_r - C_r -Deformationsschwingungen im aromatischen Ring entstehen (Naphthalineinheit: $+313$, $+370 \text{ cm}^{-1}$, Phenyleinheit: $+467 \text{ cm}^{-1}$).^[188] Die

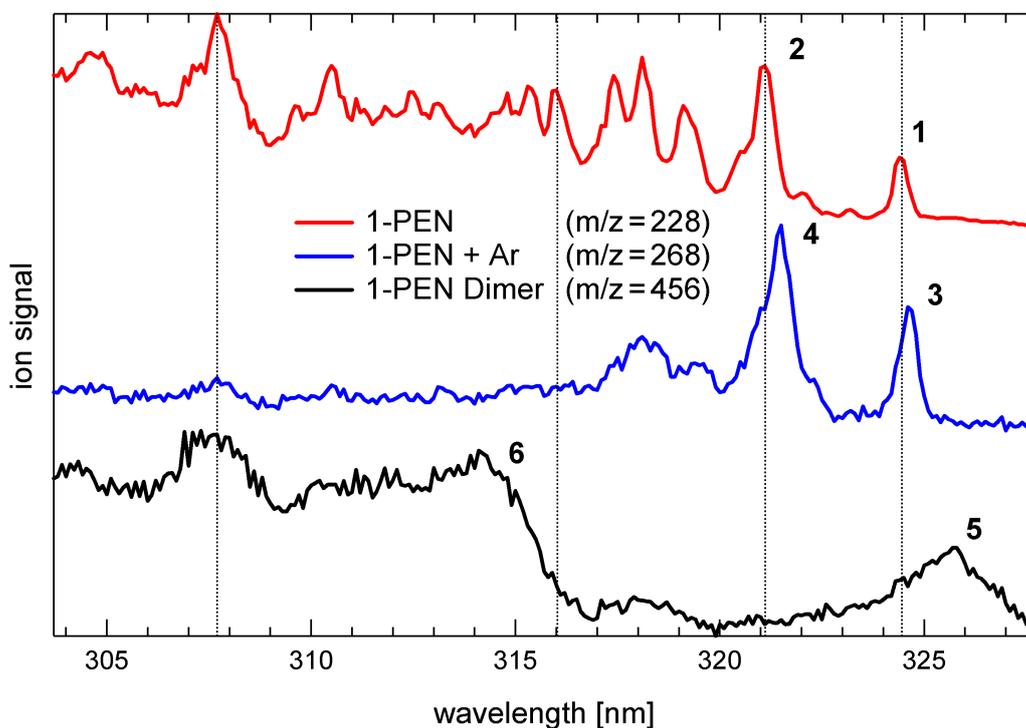


Abbildung 8.10: [1+1]REMPI von 1-PEN. Messspezifische Kenndaten: $E(\text{Laser}): \sim 40 \mu\text{J}/\text{Puls}$ (ps-Laser).

Banden **3** und **4** stehen für die analogen Schwingungen im Argon-Cluster. Eine leichte Rotverschiebung kann dabei auf verstärkte Dispersionswechselwirkungen hinweisen, die im angeregten Zustand eine zusätzliche Stabilisierung bewirken und deshalb die Absorptionsbanden zu niedrigeren Energien verschieben. *Van-der-Waals*-Komplexe, wie sie in diesem Fall zwischen einem 1-PEN-Molekül und einem Argon-Atom, oder zwei 1-PEN-Molekülen entstehen, werden durch anziehende Kräfte eines Dipols mit einem induzierter Dipol zusammengehalten. Mit der elektronischen Anregung ist oft eine starke Ladungsumverteilung im Molekül verbunden, die im angeregten Zustand ein neues Dipolmoment im Molekül ausbildet. Ein stärkeres Dipolmoment im angeregten Zustand kann auch ein stärkeres Dipolmoment induzieren - was wiederum zu einer stärkeren Bindung zwischen den Teilchen (Moleküle, Atome) führt. Diese zusätzliche Stabilisierung (Dipol-Dipol-Wechselwirkung bzw. *Keesom*-Ww) macht sich durch eine Rotverschiebung der Schwingungsbanden im angeregten Zustand bemerkbar.^[194]

Bei Experimenten am Tolan wurde nachgewiesen, dass sich das Argon-Atom

im Abstand von 3.5 \AA über einer Phenyleinheit befindet. Dabei ist es nicht zentral über dem aromatischen Ring, sondern leicht hin zur Ethinbrücke verschoben ($+0.3 \text{ \AA}$).^[193] Auch Bande **5** bei 325.7 nm (30703 cm^{-1} , -123 cm^{-1}) wird aufgrund attraktiver Wechselwirkungen (Quadrupol-Quadrupol und Dispersion) zweier 1-PEN-Einheiten im angeregten Zustand zu niedrigeren Energien verschoben. Der Signalanstieg im Dimersignal bei Punkt **6** kann darauf hinweisen, dass ab dieser Energie eine weitere Dimerstruktur existiert und angeregt werden kann.^[188] In den Experimenten des Pyracen-Dimers (vgl. Abschnitt 6.5) wurde die Excimerbildung in Abhängigkeit der Überschussenergie (Energie, die über der Schwingungsnulldpunktsenergie des angeregten Zustand liegt) diskutiert und mögliche Hypothesen dazu aufgestellt. Demnach ist es möglich, dass sich ab einer Überschussenergie von etwa 1000 cm^{-1} ($\lambda \leq 316 \text{ nm}$) ein Excimer bildet bzw. ein strukturell anderes Dimer ausgebildet wird, das sich anregen lässt. Genauere Aussagen können mit den hier durchgeführten Experimenten leider nicht getroffen werden.

Erste Versuche, die Lebensdauer des S_1 -Zustands zu bestimmen, wurden mit dem ps-Laser durchgeführt. Der Anrege-Puls wurde dazu auf das Signalmaximum des REMPI-Spektrums gestellt (307.7 nm). Als Abfrage-Puls wurde wieder die dritte Harmonische mit 351 nm (3.532 eV) genutzt. Die Wahl dieser Anregungsenergie (307.7 nm , 4.029 eV) ist geeignet, da die Ionisierungsschwelle ($IE_{ad} = 7.58 \text{ eV}$) so mit zwei Photonen erreicht werden konnte.

In Abbildung 8.11 ist das Pump-Probe-Spektrum bei einer Anregungswellenlänge von 307.7 nm zu sehen. Der Signalanstieg am Anfang kann auf Multiphotonenprozesse zurückgeführt werden, die aufgrund des räumlichen und zeitlichen Überlapps beider Laserpulse ein Signalmaximum in Form eines *Gauß*-Profils erzeugen (siehe Abschnitt 3.3.1, Autokorrelation zweier Laserpulse). Als Fitfunktion wurde deshalb ein doppel-exponentieller Zerfall angenommen, bei der die erste Zerfallskonstante dem *Gauß*-Profil der überlappenden Laserpulse entspricht. Um diesen Umstand graphisch deutlich zu machen, ist in Abbildung 8.11 eine logarithmische Auftragung gewählt. Das Pump-Probe-Signal ist dabei bis zur maximal möglichen Zeitdifferenz beider Pulse aufgezeichnet. Wie zuvor beim MHPC argumentiert wurde, kann ein 100%iger räumlicher Überlapp nicht über eine beliebig lange Strecke gewährleistet werden.

Aufgrund einer Lebensdauer im Bereich von 13 ns ist es möglich, einen Nanosekunden-Farbstoff-Laser mit einer Pulslänge (FDHM) von 5 ns als Abfragelaser zu wählen. Der Puls des Abfragelasers wurde wieder mithilfe eines Pulsgenerators verzögert. Durch diesen Messaufbau ist es möglich, das Pump-Probe-Signal mit

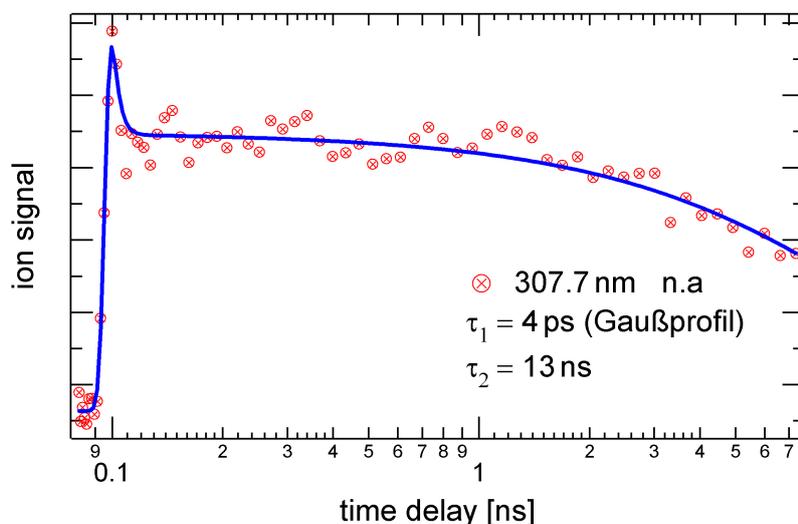


Abbildung 8.11: Pump-Probe-Experiment von 1-PEN mit einer Anregungswellenlänge von 307.7 nm. Messspezifische Kenndaten: $E(\text{Pump})$: $\sim 10 \mu\text{J}/\text{Puls}$ (ps-Laser), $E(\text{Probe})$: $\sim 150 \mu\text{J}/\text{Puls}$ (ps-Laser).

einer Auflösung von maximal $\Delta t = 1$ ns durchzustimmen (Dieses Intervall wird durch die maximal möglichen Auflösung der Pulsgenerators bestimmt). Für die Experimente am 1-PEN wurde ein Farbstoff-Laser (Cobra) mit dem Farbstoff DCM in DMSO (Dimethylsulfoxid) betrieben. Der Emissionsbereich des Farbstoffs liegt bei 626-685 nm, wobei die maximale Leistung bei 651 nm erreicht wird. Infolge der Verdopplung sind Wellenlängen im Bereich von 313-342.5 nm möglich.

Die Energie des Abfrage-Puls sollte so gewählt werden, dass keine Absorptionsbande im REMPI-Spektrum existiert, oder wie in diesem Fall eine Energie, die unterhalb des 0-0-Übergangs ($S_1 \leftarrow S_0$) der zu untersuchenden Verbindung liegt. Für die Pump-Probe-Experimente am 1-PEN wurde der Abfrage-Puls des ns-Lasers auf 30800 cm^{-1} (3.819 eV) festgestellt. Wird der S_1 -Zustand (30826 cm^{-1} , 3.822 eV) des 1-PEN untersucht, reicht demnach ein einzelnes Photon des ns-Lasers, um das Molekül aus dem angeregtem Zustand zu ionisieren.

In Abbildung 8.12 ist das Pump-Probe-Spektrum abgebildet, das mit einem Nanosekunden-Farbstoff-Laser bei einer Anregungswellenlänge von 324.4 nm (30826 cm^{-1}) aufgenommen wurde. Es wurden 7 Messzyklen mit jeweils 75 Mittelungen pro Messpunkt aufsummiert. Trotz eines [1+1']REMPIs ist das Signal sehr verrauscht, was auf ein generell schwaches Ionensignal zurückzuführen ist. Die monoexponentielle Fitfunktion ergibt eine Lebensdauer von 32 ns. Aufgrund der

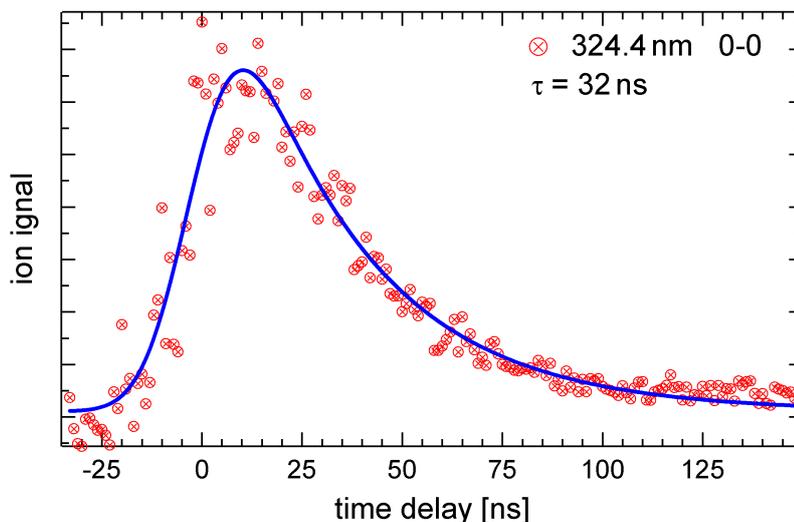


Abbildung 8.12: Pump-Probe-Experiment von 1-PEN mit einer Anregungswellenlänge von 324.4 nm. Messspezifische Kenndaten: $E(\text{Pump})$: $\sim 20 \mu\text{J}/\text{Puls}$ (ps-Laser), $E(\text{Probe})$: $\sim 1500 \mu\text{J}/\text{Puls}$ (ns-Laser).

Energie-Zeit-Unschärferelation sind Lebensdauern im Nanosekundenbereich aufgrund der scharfen Banden (vgl. Abbildung 8.13) im REMPI-Spektrum des ns-Experiments^[188] nicht ungewöhnlich.

8.3.2 Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse

Die REMPI-Spektren des 1-PENs und des 1-PEN·Ar-Clusters stimmen gut mit den Experimenten am ns-Laser überein. Der Bandenursprung, sowie erste angeregte Schwingungsmoden konnten aufgelöst und charakterisiert werden. Auch der 1-PEN·Ar-Cluster zeigt drei klar voneinander trennbare Banden, die auch in den ns-Experimenten bestätigt wurden. Die Experimente am Nanosekunden-Laser ergaben ein fein strukturiertes [1+1]REMPI-Spektrum, was aufgrund der Laserpulsbreite des ps-Experiments nicht aufgelöst werden konnte. Bei sehr schmalen Banden werden aufgrund der Energie-Zeit-Unschärferelation ohnehin lange Lebensdauern erwartet, was in diesem Fall (32 ns) zutrifft. Um zu zeigen, dass die Schwingungsbanden im angeregten S_1 -Zustand prinzipiell aufgelöst werden können, ist das hochaufgelöste [1+1]REMPI-Spektrum in Abbildung 8.13 gezeigt.

Aufgrund der Größe des Moleküls gibt es prinzipiell viele mögliche Strukturen, die das Dimer einnehmen kann. Einfache DFT-Rechnungen sind aufgrund der

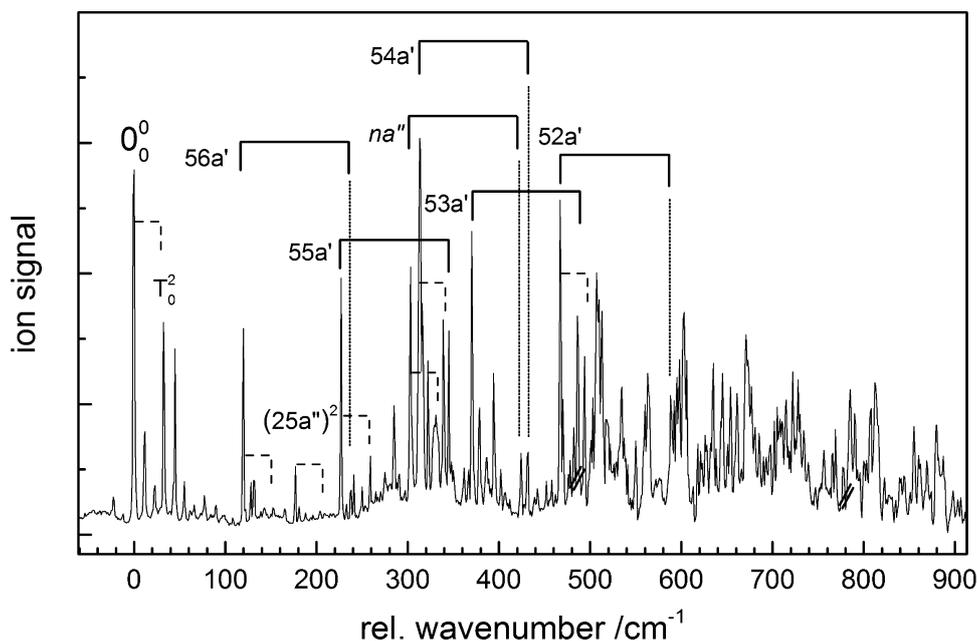


Abbildung 8.13: [1+1]REMPI von 1-PEN am ns-Laser.^[188]

Komplexität und der Größe des Moleküls recht ungenau und reichen nicht aus, um eine Aussage über Stabilität und Absorptionsverhalten treffen zu können. TD-DFT Rechnungen geben den Übergang vom Grundzustand in den ersten elektronischen Zustand ($A^1A' \leftarrow X^1A'$) mit 3.64 eV an, was in relativ guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ist. Da der nächst höhere Zustand ($B^1A' \leftarrow X^1A'$) bei einer Energie von 4.22 eV liegt, kann davon ausgegangen werden, dass ausschließlich die Schwingungsstruktur eines Zustands (S_1) im REMPI-Spektrum zu sehen ist.^[188] Das Spektrum der analogen Verbindung Tolan wird hingegen von zwei dicht beieinander liegenden Zuständen dominiert.^[185]

Die Lebensdauer des S_1 -Grundzustands (324.4 nm, 30826 cm^{-1} , 3.822 eV), sowie die Lebensdauer eines höher liegenden Schwingungszustands (307.7 nm, 32500 cm^{-1} , +1650 cm^{-1} , 4.029 eV) liegen im Bereich von 30 ns. Im Vergleich zum Naphthalin sind die ermittelten Lebensdauern um eine Größenordnung kürzer. Im Naphthalin wurden erst ab einer Überschussenergie von etwa 3000 cm^{-1} Relaxionszeiten unter 100 ns beobachtet. Grund dafür kann ein effektiveres *Intersystem Crossing* des 1-PENs sein, das sich in den kürzeren Lebensdauern widerspiegelt. Vermutlich kann der S_1 -Zustand des 1-PENs zusätzlich durch Fluoreszenz entvölkert werden, wie es beim Tolan nachgewiesen wurde.^[193]

9 Kapitel 9

Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation untersucht fünf unterschiedliche Moleküle hinsichtlich ihrer Geometrien im Grund- und angeregten Zustand sowie deren Dynamik nach elektronischer Anregung. Der Fokus liegt dabei unter anderem auf π -konjugierten Systemen, die über eine zusätzliche aliphatische Einheit verbrückt (Paracyclophan-Derivate) oder erweitert (Pyracen) sind. Die Paracyclophan-Derivate sind ein ideales Modellsystem um Einsicht in $\pi\pi$ -Wechselwirkungen zu erlangen. Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit beschreibt die Dynamik des resonanzstabilisierten 2-Methylallyl-Radikals. Die Forschung an solchen kleinen Kohlenwasserstoff-Radikalen ist wichtig, da auf deren Grundlage Modelle entwickelt werden können, die zum Beispiel helfen, den Verbrennungsprozess aufzuklären. Aufgrund ihrer Instabilität sind solche kleinen Kohlenwasserstoff-Radikale nicht einfach zu handhaben und das spektroskopische Vermessen stellt immer eine Herausforderung dar.

Ein innovatives Element dieser Forschungsarbeit lag in der Entwicklung einer Hochtemperatur-Gaszelle, zur Überführung von Flüssigkeiten und Feststoffe - falls nötig auch unter Schutzgas - in die Gasphase und deren schwingungsspektroskopisch (kompatibel mit einem FT-IR-Spektrometer) Untersuchung. Dieses Verfahren ermöglicht es, Informationen über den elektronischen Grundzustand verschiedener Verbindungen abzufragen und liefert im Vergleich zu üblichen ATR-Messungen oder den Absorptionsspektren mittels KBr-Presslingen besser interpretierbare Spektren. Die Messdaten von gasförmigen Molekülen sind darüber hinaus besser mit quantenchemischen Rechnungen (DFT, MP2) vergleichbar, da diese ebenfalls für isolierte Moleküle bzw. deren Cluster angestellt werden.

Die Realisierung eines Messaufbaus, der die Zerfalldynamik verschiedener Ver-

bindungen im Pikosekundenbereich untersuchen soll, war ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit. Dabei sollte eine bestehende Vakuumapparatur mit einem *Wiley-McLaren* Flugzeitmassenspektrometer genutzt werden. Als Lichtquelle wurde ein gepulster Nd:YLF-Festkörperlaser eingesetzt, der im gesamten UV/UV-Vis sowie nahem Infrarot-Bereich durchstimmbar ist und Pulsdauern von weniger als 10 Pikosekunden hat. Kombiniert mit den bereitstehenden Farbstoff-Lasern oder einer mechanischen Verzögerungsstrecke konnten Messintervalle im Nanosekundenbereich realisiert werden.

Nach einer Optimierung eines hochauflösenden Spektrometers (Bruker IFS120-HR), sowie der Konstruktion einer Hochtemperatur-Gaszelle erwies sich die Methodik der Raman- und IR-Spektroskopie als ideales Werkzeug, um Molekülgeometrien im elektronischen Grundzustand zu untersuchen und sind daher eine gute Ergänzung zu den ps-Experimenten.

- Die Ergebnisse aus den IR-Messungen am 4-Monohydroxy[2.2]Paracyclophan lieferten - kontrovers zu den quantenchemischen Rechnungen, die das *E*-Isomer bevorzugen - einen signifikanten Anteil des *Z*-Isomers. Diese Schlussfolgerung resultiert aufgrund einer C-H-Schwingung der aliphatischen Ethylbrücke, die nur in nächster Nähe zum Wasserstoffatom der Hydroxygruppe ausgebildet werden kann.
- Ramanspektren der festen Phase des 2,11-Dithia[3.3]Paracyclophans schließen zwar kein Isomer (*cis*- und *trans*-Isomer) aus, stimmen jedoch mit den quantenchemischen Rechnungen des *trans*-Isomers besser überein.
- Raman- und IR-Messungen am Pyracen lassen auf eine D_{2h} -Symmetrie im elektronischen Grundzustand schließen. Folglich liegt das Kohlenstoffgerüst planar vor und kann darum eine maximale Aromatizität ausbilden. Dieser Energiegewinn ist größer, als der Energiegewinn, der durch eine Verdrillung des Fünfrings entstehen würde.

Genauso wie die IR- und Ramanspektroskopie Informationen über den Grundzustand einer Verbindung liefern, gibt die Schwingungsfeinstruktur nach elektronischer Anregung Informationen über die Struktur des elektronisch angeregten Zustands. Die Kombination von REMPI-Spektren mit quantenchemischen *ab-initio* und DFT-Rechnungen macht es möglich, Aussagen über Molekülgeometrien im angeregten Zustand zu treffen.

-
- Die sehr stark ausgeprägte Schwingungsstruktur im Pyracen, die vor allem im niederfrequenten Bereich auftritt, resultiert aus Schwingungsmoden, die das planare Molekülgerüst deformieren. Die quantenchemischen Rechnungen zeigen, dass die Planarität im Einklang mit der elektronischen Anregung verringert wird, bzw. ganz verschwindet. Zeigt der S_1 -Zustand noch eine D_{2h} -Symmetrie, besitzt der nächst höhere S_2 -Zustand (+0.40 eV) bereits ein Vierfach-Minimum, das sowohl eine D_2 - als auch C_{2h} -Symmetrie vorweist.
 - Die spektroskopische Untersuchung des Pyracen-Dimers lässt auf zwei koexistente Konfigurationen schließen. Die energetisch günstigsten Strukturen sind laut Rechnungen die „crossed“- und „shift z“-Anordnung. Beide zählen zu den „Sandwich“-Konfigurationen, die bei größeren Aromaten aufgrund der Dispersionswechselwirkung auftreten.^[155,156] Genauso wie beim Benzol^[195] und bei Naphthalin^[147] kann beim Pyracen von einer Excimerbildung ausgegangen werden, die aufgrund der Anstiegszeit des Dimersignals innerhalb von 10 ps stattfindet.

Das zeitaufgelöste Laserexperiment wurde über das Pyridin kalibriert. Die Schwingungsfeinstruktur von Pyridin im elektronisch angeregten $S_1(n,\pi^*)$ -Zustand konnte reproduziert werden. Lebensdauern des Bandenursprungs sowie von zwei weiteren Schwingungsmoden ($\nu_6 a_0^1$, $\nu_6 a_0^2$) lieferten Lebensdauern von 31 und jeweils 28 Pikosekunden, was in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten ist.^[91,94,98] Somit konnte das Experiment hinsichtlich der spektralen und zeitlichen Auflösung als kalibriert und charakterisiert gelten. Zeitaufgelöste Laserexperimente wurde an den Testsubstanzen 2-Methylallyl-Radikal (2MA), Pyracen, 4-Hydroxy[2.2]Paracyclophan (MHPC) und 1-Phenylethinylnaphthalin (1-PEN) vorgenommen.

- Die elektronische Anregung in den $3s$ -Rydberg-Zustand des 2-Methylallyl-Radikals liefert dessen Schwingungsstruktur mit einem Bandenursprung von 38340 cm^{-1} . Wie auch in früheren Experimenten, kann dieser 0-0 Übergang aus Symmetriegründen nur durch einen Zweiphotonenprozess erreicht werden, was eine C_{2v} -Symmetrie des 2MA unterstützt. Im Vergleich zum Allyl-Radikal ($m/z = 40$) sind die ermittelten Lebensdauern um 30-50 % kürzer. Die Lebensdauer des 0-0-Übergangs von 2MA ($m/z = 55$) ist 14 ps, verglichen mit 20 ps für das Allyl-Radikal. Dieser Befund lässt sich durch eine Zunahme der Zustandsdichte im 2MA erklären, die nach *Fermis Goldener Regel* höhere Zerfallsraten und demnach auch kürzere Lebensdauern vorhersagt.

- Die Relaxionszeiten für Pyracen (76.1-42.7 ns), 4-Hydroxy[2.2]Paracyclophan (3.0-2.4 ns) sowie 1-Phenylethinylnaphthalin (13 ns) liegen alle im Nanosekundenbereich. Trotz der ungewöhnlichen Struktur dieser Verbindungen konnten, vergleichbar zu anderen Aromaten wie Benzol^[195], Naphthalin^[191] und Anthracen^[196], langlebige S_1 -Zustände beobachtet werden.
- Das Pyracen bildet vermehrt höhere Aggregate aus, deren Lebensdauern auch im Bereich von mehreren Nanosekunden sind (78.1-65.3 ns). Ein signifikanter Sprung der Lebensdauern, der einen Übergang eines *vdW*-Dimers in ein Excimer bedeuten könnte, konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Hypothese, dass die Dimerisierung zweier 3-Phenylpropargyl-Radikale zu der Verbindung 1,6-Diphenyl-1,5-Hexadiin führt, konnte widerlegt werden. Dieses Ergebnis ist aus IR/UV-Doppelresonanz-Messungen am Freien Elektronenlaser in Holland, sowie Testmessungen der Referenzsubstanzen an unserem Institut entstanden. Die Dimerisierung zweier 3-Phenylpropargyl-Radikale führt selektiv zu 1-Phenylethinylnaphthalin.

10

Kapitel 10

Summary

This dissertation examines five different molecules with respect to their geometries in the ground and excited states and their dynamics after electronic excitation. The focus is on π -conjugated systems, bridged (paracyclophane derivatives) or extended (pyracen) by an additional aliphatic moiety. Paracyclophanes are suitable models to study the interaction between π -systems, in particular the through space coupling. Moreover, this work focuses on the excited-state dynamics of the B-state of 2-methylallyl (2MA) by time-resolved photoionization with a ps-laser. Research on resonantly stabilized small radicals such as allyl or methylallyl is not only conducted because of a fundamental interest in reaction dynamics, but also because such radicals can accumulate in a reactive environment and are observed in combustion. Studies on isolated radicals yield information on their reactions, which are important in kinetic modeling of combustion processes. For example, biodiesel often contains molecules with C=C double bonds (e.g. fatty acid esters). Abstraction of H-atoms leads to alkylated allyl radicals, because the C-H bonds at the allylic sites are particularly weak. Due to their instability, such small hydrocarbon radicals are not easy to handle and their spectroscopic measurement is always a challenge.

An innovation in my research was the development of a high-temperature gas cell to transfer the molecules into the gas phase and to record IR-spectra (compatible with an FT-IR spectrometer), obtaining experimental information on the most stable conformer in the electronic ground state.

For the time-resolved experiments we employed a novel picosecond laser system. The third harmonic output (7–8 mJ at 351 nm) of an Nd:YLF laser (EKSPLA, PG401-SH-YLF) is directed into an optical parametric generator (OPG, EXPLA PG-401-SH), which provides tunable light for excitation of various compounds. A pulse

duration of 4 ps was measured for the OPG output at 800 nm. In several experiments the visible output of the OPG was frequency-doubled for one-photon excitation. A part of the 3rd harmonic output itself was utilized as the probe pulse. The laser system is combined with a *Wiley-McLaren* time-of-flight mass spectrometer.

After optimization of a high-resolution spectrometer (Bruker IFS120HR) as well as the construction of a high-temperature gas cell, Raman and IR spectroscopy proved to be an ideal tool to investigate molecular geometries in the electronic ground state, complementing the ps-experiments as shown in following results:

- The vibrational spectra of 4-hydroxy[2.2]paracyclophane (MHPC) provide evidence for the existence of the *Z*-isomer, in contrast to the computations. Earlier computational studies pointed out that the *E*-isomer is lower in energy than the *Z*-isomer due to steric repulsion between the hydroxyl H-atom and the alkyl bridge. Based on a *Boltzmann* distribution using the calculated energies, there should be an excess of the *E*-isomer of 2:1 (gas phase IR measurement at 220 °C). The spectrum indicates the energy difference between the *E*- and *Z*-isomer might be lower. Judging from the IR-spectra it is even possible that the *Z*-isomer is lower in energy.
- Raman spectra showed that dithia[3.3]paracyclophane (2SPC) is present in the *trans*-configuration.
- The excellent agreement between experimental and computed spectra for both Raman and IR confirms the D_{2h} symmetry for the electronic ground state of pyracene. The calculations allow estimating how the geometry is influenced by the interaction of aromaticity and ring strain. The geometry of the ground state remains planar, because the gain in aromaticity is stronger than the ring strain.

Just as IR and Raman spectroscopy provide information about the molecular ground state, vibrational fine structure after electronic excitation delivers information about the structure of the electronic excited state. The combination of REMPI spectra and quantum chemical *ab initio* and DFT calculations helps to determine the geometry in the excited state, as seen in the following:

- The electronic spectrum of the $S_1 \leftarrow S_0$ transition in pyracene shows an extensive vibrational structure at low wavenumbers. In particular one of the out-of-plane deformation modes – most likely one of b_{2u} symmetry – shows

considerable activity and appears in even overtones and in combination with several fundamentals. Computations indicate that the potential energy surface in the S_1 state is rather flat along all puckering and flapping coordinates, leading to significant *Franck–Condon* factors for overtone transitions. No such activity is found in other polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), so it has to be associated with the additional ring strain present in pyracene. As electronic excitation reduces the aromaticity of the molecule, a reduction of the ring strain by a distortion of the D_{2h} symmetry becomes beneficial. In the S_1 state the energy gain due to aromaticity seems to be more important than a reduction of the ring strain because a D_{2h} minimum structure with a planar carbon framework is found. In the S_2 state, however, both contributions to the energy are nearly identical since a quadruple minimum potential is computed in which the barrier of the minimum differ by about 20 cm^{-1} .^[137]

- The spectroscopic investigation of the pyracene dimer leads to the assumption that two configurations coexist. Beside a crossed geometry (crossed) with the long axis of one pyracene being oriented to the short axis of the second one, which is found to be the minimum energy structure, a second geometry (shift z) could exist. The origin of the electronic spectrum is red-shifted compared to the monomer by roughly 400 cm^{-1} . The spectroscopic properties are similar to those of other aromatic dimers. Therefore we conclude that rapid excimer formation takes place upon electronic excitation, as was found in several similar systems.^[147,195]

The time-resolved laser experiment was calibrated with pyridine. The vibrational fine structure of pyridine in the electronically excited $S_1(n,\pi^*)$ -state could be reproduced. Lifetimes of the origin band (0-0) and two additional vibration modes ($\nu_6a_0^1$, $\nu_6a_0^2$) yield lifetimes of 31 and 28 picoseconds, which is in good agreement with literature.^[91,94,98] Time-resolved laser experiments (pump-probe-experiments) were performed on 2-methylallyl radical (2MA), pyracene, 4-hydroxy[2.2] paracyclophane (MHPC) and 1-Phenylethynyl naphthalin (1-PEN):

- The photophysics in 2-methylallyl (2MA) after UV excitation has been studied by time-resolved photoionization. The lifetimes of several vibronic bands in the B-state of 2MA have been determined and the results have been compared to previous experiments on allyl (C_3H_5). The B-state decays by internal conversion to the electronic ground state, converting electronic excitation to internal

excitation. The time-resolved experiments strongly support the present interpretation of the photochemistry and photodissociation dynamics of 2MA. The lifetimes are shorter by roughly 30–50 % as compared to allyl ($\tau_{allyl} = 20$ ps, 0-0). Within a Golden Rule picture, this difference can be explained by an increase in the density of states due to the additional methyl group. Since the B-state origin cannot be excited by one photon, the symmetry of the 2MA must be C_{2v} with a free rotation of the methyl group.^[137]

- The relaxation times for pyracene (76.1-42.7 ns), 4-hydroxy[2.2]paracyclophane (3.0-2.4 ns) and 1-Phenylethinylnaphthalin (13 ns) all occur in the nanosecond range. Despite the unusual structure of these compounds, the observed lifetimes of the S_1 -state are similar to other aromatics like benzene, naphthalene and anthracene.^[191,195,196]
- Since pyracene has a high tendency of building dimers, pump-probe experiments were recorded ($\tau = 78.1-65.3$ ns). A significant jump in lifetimes which could represent a transition from a *van der waals* dimer to an excimer could not be observed. The dimer ion signal gains in intensity within less than 10 ps, which refers to a fast excimer formation.

The hypothesis that dimerization of two 3-Phenylpropargyl radicals leads to the compound 1,6-diphenyl-1,5-hexadiyne could be refuted. This result was obtained via IR/UV double resonance measurements on the free electron laser in Holland, as well as via test measurements of reference substances developed at our institute. The dimerization of two 3-Phenylpropargyl radicals leads selectively to 1-Phenylethinylnaphthalin (1-PEN).

11

Kapitel 11

Anhang

11.1 Synthese von 1,6-Diphenyl-1,5-Hexadiin

Zunächst wurden die verwendeten Lösungsmittel (THF, DIPA) sowie das Edukt (Iodbenzol, Sigma Aldrich) getrocknet. Das bereits getrocknete Tetrahydrofuran (THF) wurde unter Schutzgas gesetzt und so vor Verunreinigungen geschützt. Zum Diisopropylamin (DIPA) wurde ca. 10 g/l gepulvertes CaH_2 gegeben, mehrere Tage refluxiert und anschließend abdestilliert. Zur Aufbewahrung wurde DIPA über einem Molekularsieb (4 Å) und unter Schutzgas gelagert. Mithilfe einer Destillation wurde das Iodbenzol getrocknet und von Verunreinigungen befreit. Nachdem alle Lösungsmittel getrocknet waren, konnte mit der eigentlichen Synthese begonnen werden.

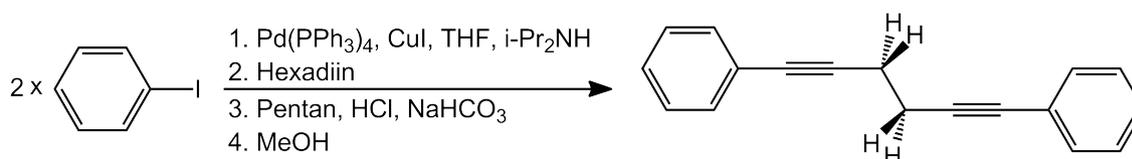


Abbildung 11.1: Zusammenfassung der Synthese von 1,6-Diphenyl-1,5-Hexadiin (DPHD).

In einem 500 ml Rundkolben wurde 10.0 g Iodbenzol (49 mmol), 0.11 g $\text{Pd(PPh}_3\text{)}_4$ (0.10 mmol), 0.04 g CuI (0.21 mmol), 100 ml getrocknetes $\text{i-Pr}_2\text{NH}$ und 200 ml getrocknetes THF gegeben. Zu dieser Lösung wurde innerhalb von fünf Minuten 2.0 g 1,5-Hexadiin (25 mmol) zugegeben. Diese Mischung wurde anschließend für 18 Stunden bei Raumtemperatur unter Schutzgas gerührt. In dieser Zeit bildete sich ein gelblicher Bodensatz. Daraufhin wurden 200 ml Pentan zu der Mischung gege-

ben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit verdünnter HCl, sowie einer gesättigten Lösung aus Natriumhydrogencarbonat und Wasser gewaschen. Beim Waschen wurde darauf geachtet, dass die Substanz nur mit wenig gekühltem Lösungsmittel aufgeschlämmt wird. Im Filter blieb ein weißer kristalliner Rückstand zurück. In der Saugflasche sammelte sich eine hellbraune Flüssigkeit. Mithilfe des Rotationsverdampfers wurde das Pentan wieder entfernt. Das zurückbleibende Öl wurde durch eine Umkristallisation mit warmem Methanol und anschließender Kühlung mit Trockeneis (-40 °C) entfernt. Bei der Umkristallisation bildete sich ein hellbrauner feinkristalliner Rückstand (Probenrückstand **1** bzw. **P1**), der durch Absaugen abgetrennt wurde. Die Mutterlauge wurde nochmals mit Methanol umkristallisiert und über einem Büchnertrichter abgesaugt. Der Feststoff, der nach der zweiten Umkristallisation gewonnen wurde (Probenrückstand **2**), zeigte eine höhere Reinheit als **P1**. Am Ende erhielt man zwei hellbraune Feststoffe, die in getrennten Tiegel über Nacht im Exsikkator getrocknet wurden. Die Schmelzpunktbestimmung nach vollständiger Trocknung ergab 47-49 °C (Literatur-Schmelzpunkt: 49-50 °C^[197]).

Um das Produkt weiter zu reinigen, wurde eine säulenchromatographische Trennung von **P2** durchgeführt. Der Probenrückstand **2** wurde dabei vollständig eingesetzt. Bevor mit der Säulenchromatographie begonnen wurde, galt es, ein geeignetes Laufmittelgemisch zu finden. Mithilfe der Dünnschichtchromatographie wurde eine Mischung von 1000 ml Petrolether und 70 ml Essigsäureethylester als Laufmittel bestimmt. Die hellbraune Ursubstanz wurde in Petrolether gelöst, wobei sich bereits an dieser Stelle zeigte, dass sich nur geringe Mengen der Substanz im Lösungsmittel lösen. Das Erhitzen im Ultraschallbad erwies sich als effektive Methode um die Löslichkeit zu erhöhen. Eine Trennsäule mit Frittenboden wurde mit trockenem Kieselgel befüllt. Durch Anlegen eines Unterdrucks gelang es, die Packung optimal zu verdichten. Die Füllung wurde anschließend mit einer Schicht Seesand abgedeckt. Das zuvor ermittelte Laufmittel wurde in die Säule gefüllt und unter leichtem Überdruck durch die Säule gedrückt, bis alle Luftblasen entfernt waren und die Säule optisch homogen erschien.

Von der Ursubstanz wurde eine konzentrierte Lösung im Laufmittel hergestellt, die dann auf den Sand aufgetragen wurde. Anschließend wurde noch mehrfach mit wenig Laufmittel nachgewaschen bis die zu reinigende Probe vollständig auf die Säule aufgetragen war. Die so präparierte Säule konnte nun mit dem Solvenz gefüllt werden. Bereits zu Beginn trennte sich das Gemisch in verschiedene Substanzzonen unterschiedlicher Gelbfärbungen auf. Am Auslauf wurden nacheinan-

der zehn verschiedene Fraktionen aufgefangen, die mithilfe von DCs untersucht wurden.

Nach den DC-Kontrollen wurden die vierte, fünfte und sechste Fraktion zum Verdampfen des Lösungsmittels an den Rotationsverdampfer gehängt. Die Ausbeute in beiden Kolben erwies sich jedoch als sehr gering, was auf die schlechte Löslichkeit der Substanz in dem bisher verwendeten Lösungs- bzw. Laufmittel zurückzuführen ist. Eine Mischung aus Dichlormethan und Petrolether im Verhältnis 2:1 führte zu einem besseren Ergebnis bei DC-Vorversuchen. Die DCs zeigten, dass sich die einzelnen Phasen gut voneinander trennen lassen. Bevor erneut mit der säulenchromatographischen Trennung begonnen wurde, musste der gekaufte Petrolether destilliert werden, da sonst darin enthaltene Verunreinigungen erneut die Probe verschmutzen.

Nun galt es, wie bereits bei der ersten Säulenchromatographie beschrieben, eine konzentrierte Lösung der Ursubstanz (Probenrückstand **1**) herzustellen. Trotz der durchgeführten Vorversuche gelang es nicht, die Substanz vollständig in dem gewählten Laufmittel zu lösen. Es bildete sich, wie bereits beim ersten Laufmittel, ein feinkörniger Bodensatz. Nun wurde versucht, die Probe in reinem Dichlormethan zu lösen. Bereits wenige Tropfen dieses Lösungsmittels genügten, um die Substanz vollständig zu lösen. Reines Dichlormethan als Laufmittel zeigte zwar eine vollständige Lösung der Substanz, jedoch kam es zu keiner Auftrennung der einzelnen Fraktionen. Aufgrund des schlechten Lösungsverhaltens wurde zunächst auf eine säulenchromatische Trennung verzichtet.

Das Umkristallisieren mit Methanol führte bereits zu Beginn zu einer Reinigung, weshalb eine weitere Umkristallisation angeschlossen wurde. Bei der Umkristallisation wurde analog wie bei der ersten verfahren, außer dass diesmal die Probe anstatt mit Trockeneis (-40 °C) in einem Ethanolbad mit flüssigem Stickstoff auf -100 °C gekühlt wurde. Es entstanden zwei weitere Probenrückstände (Probenrückstand **3** und Probenrückstand **4**), da auch diesmal die gewonnene Mutterlauge erneut umkristallisiert wurde. Wie bei der ersten Umkristallisation unterschieden sich auch diese Rückstände in ihrer Farbe: **P3** ist hellgelb, **P4** besitzt eine beige Farbe. Trotz der durchgeführten Reinigung zeigte die DC-Kontrolle noch viele Verunreinigungen. Es schien sogar so, als seien neue Verunreinigungen hinzugekommen, was sich aber vermutlich damit erklären lässt, dass unterschiedliche Konzentrationen der drei Proben (**P1**, **P3**, **P4**) aufgetragen wurden. Eine weitere Erklärung wäre, dass es zu einer Zersetzung oder einer Reaktion mit Luftsauerstoff kam. Der Probenrückstand **4** wird anschließend zum Trocknen in den Exsikkator

gegeben. Da es bis zu diesem Zeitpunkt nicht gelang, die Substanz zu reinigen, wurde eine zweite säulenchromatographische Trennung durchgeführt. Sowohl **P3** als auch **P4** wurden daraufhin auf ihre Löslichkeit überprüft. Es stellte sich heraus, dass sich **P3** gut in einer Mischung aus Dichlormethan und Petrolether im Verhältnis 2:1 löste. Bei **P4** ist die Löslichkeit etwas schlechter, sodass nur Probenrückstand **3** bei der Säulenchromatographie eingesetzt wurde.

Die reinen Fraktionen wurden vereinigt und am Rotationsverdampfer eingengt. Nach 24 stündigem Trocknen erhöhte sich die Reinheit der Substanz, jedoch war ein leichter Gelbstich der Substanz zu erkennen. Da immer noch nicht sichergestellt war, ob eine vollständige Reinigung der Probensubstanz **1** stattgefunden hat, wurde versucht, die Substanz mittels Sublimation aufzureinigen. Das Sublimationsgefäß wurde hierzu in ein heißes Ölbad getaucht und unter Vakuum gesetzt. Der Druck in der Apparatur betrug während der Sublimation 9×10^{-1} mbar. Bei einer Ölbadtemperatur von 50 °C fing die Substanz an zu schmelzen. Erst bei etwa 119 °C Ölbadtemperatur begannen sich weiße Kristalle am Kühlfinger abzuschneiden. Diese wurden vorsichtig vom Kühlfinger abgekratzt und zum Trocknen in den Exsikkator gegeben. Betrachtet man noch einmal die Färbung des **P1** und vergleicht diesen mit dem weißen kristallinen Feststoff, der sich während der Sublimation bildete, so ist klar, wie stark die Probe zu Beginn verunreinigt war. Um diese Farbänderung zu verdeutlichen, sind in Abbildung 11.2 die einzelnen Rückstände abgebildet. Bei der Aufarbeitung des DPHD zeigte sich, dass das Endprodukt nur durch Sublimation komplett aufgereinigt werden konnte. Aufgrund der verschiedenen Präparationsmethoden und Testversuche, das Produkt zu isolieren, wurde die Ausbeute nicht quantitativ bestimmt. Zuletzt wurde ein $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) aufgenommen. Tabelle 11.1 vergleicht dabei die gemessenen Verschiebungen mit den Literaturwerten von *Lucht et al.*^[197]

Tabelle 11.1: $^1\text{H-NMR}$ Daten der DPHD-Synthese und bekannte Literaturwerte.^[197]

Lucht et. al ^[197]	Messwerte
δ 2.66 (s, 4H, CH_2)	δ 2.73 (s, 4H, CH_2)
δ 7.27 (mult, 6H, C_6H_5)	δ 7.29 (mult, 6H, C_6H_5)
δ 7.41 (mult, 4H, C_6H_5)	δ 7.42 (mult, 4H, C_6H_5)

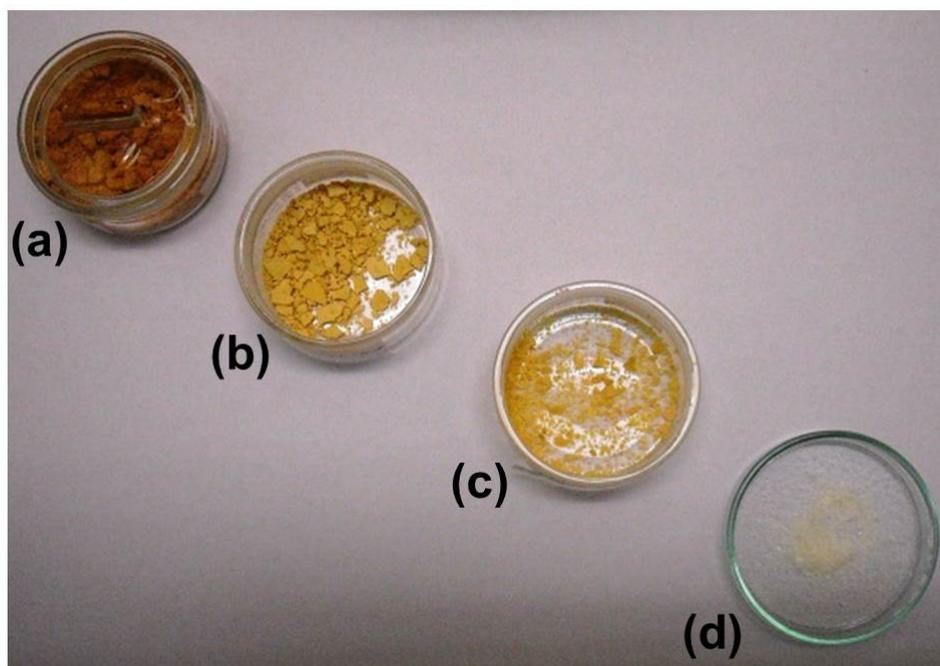


Abbildung 11.2: Foto der isolierten Probenrückstände und Fraktionen: **(a)**: Probenrückstand 1, **(b)**: Probenrückstand 4, **(c)**: Fraktion 3 + 4 der zweiten Säulenchromatographie, **(d)**: Sublimationsprodukt (Endprodukt).

11.2 Mechanismus

Bei der stattgefundenen Reaktion handelt es sich um eine Kupplungsreaktion. Ein wichtiger Vertreter dieses Reaktionstyps ist die Palladium-katalysierte sp^2 - sp Kupplungsreaktion zwischen Aryl- bzw. Alkenylhalogeniden oder Triflaten und endständigen Alkinen in Gegenwart von Kupfer(I)-Salzen. Ziel dieser Reaktion sind Alkylalkine und konjugierten Enine. Vorläufer der *Sonogashira-Kupplung* sind auf *Heck* und *Cassar* zurückzuführen. Ein Nachteil dieser Reaktionen ist die relativ hohe Reaktionstemperatur von 100 °C. *Sonogashira* gelang es schließlich, mit katalytischen Mengen an Kupfer(I)iodid, die Reaktion bei Raumtemperatur ablaufen zu lassen.^[198] Kupferiodid birgt aber auch Nachteile. Neben der umweltschädlichen Wirkung, kommt es aufgrund seiner Anwesenheit häufig zu einer unerwünschten Nebenreaktion. Bei dieser Nebenreaktion reagiert das endständige Alkin mit sich selbst in einer sogenannten „*Glaser coupling*“-Reaktion. Vor allem unter Luft oder in Gegenwart von Oxidationsmitteln kommt es zu derartigen Nebenprodukten. Um deren Bildung zu vermeiden, wird die Reaktion unter Schutzgas

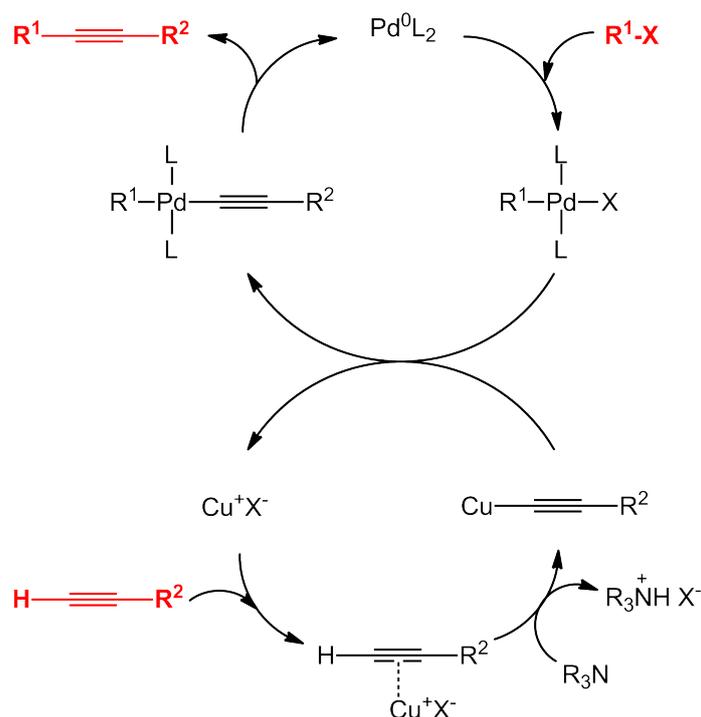


Abbildung 11.3: Allgemeiner Mechanismus der *Sonogashira*-Kupplung. Die eingesetzten Edukte sowie das Produkt sind rot dargestellt.

durchgeführt. Die verwendeten Aryl- bzw. Alkenylhalogenide unterscheiden sich stark in ihrer Reaktivität. Am geeignetsten erwiesen sich Vinyl- bzw. Aryliodid. Der exakte Mechanismus der Sonogashira-Kupplung ist bisher unbekannt. Anschaulich lässt sich die Reaktion durch zwei unabhängige Kreisläufe beschreiben^[199] (siehe Abbildung 11.3).

Zunächst findet eine oxidative Addition von R^1-X ($X = I$, $R^1 = \text{Phenyl}$) an Palladium statt. Anschließend folgt die Koordinierung des Alkins (1,5-Hexadiin) an den Palladium-Komplex ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$). Das Alkin wird nicht als Organometallverbindung eingesetzt, sondern *in situ* durch Reaktion mit dem Kupferiodid generiert. Im Transmetallierungsschritt reagiert die erhaltene Organokupferverbindung weiter und es kommt zu einem Palladium-Kupfer-Austausch. Im nächsten Schritt findet die *trans-cis*-Isomerisierung statt. Am Ende der Reaktion wird das Produkt durch reduktive Eliminierung erzeugt.

Literaturverzeichnis

- [1] A. H. Zewail, Femtochemie: Studium der Dynamik der chemischen Bindung auf atomarer Skala mit Hilfe ultrakurzer Laserpulse (Nobel-Aufsatz), *Angewandte Chemie*, **112**(15), (2000), 2688–2738.
- [2] T. H. Maiman, Stimulated Optical Radiation in Ruby, *Nature*, **187**(4736), (1960), 493–494.
- [3] H. W. Mocker, R. J. Collins, MODE COMPETITION AND SELF-LOCKING EFFECTS IN A Q-SWITCHED RUBY LASER, *Applied Physics Letters*, **7**(10), (1965), 270–273.
- [4] R. L. Fork, C. H. B. Cruz, P. C. Becker, C. V. Shank, Compression of optical pulses to six femtoseconds by using cubic phase compensation, *Optics Letters*, **12**(7), (1987), 483–485.
- [5] A. Zewail, The nobel prize in chemistry 1999.
- [6] A. Donoso, C. C. Martens, Simulation of Coherent Nonadiabatic Dynamics Using Classical Trajectories, *The Journal of Physical Chemistry A*, **102**(23), (1998), 4291–4300.
- [7] P. B. Corkum, F. Krausz, Attosecond science, *Nature Physics*, **3**, (2007), 381–387.
- [8] T. W. Hänsch, Schneller als das Auge sieht, *Physik in unserer Zeit*, **38**(5), (2007), 211–211.
- [9] K. Ataka, T. Kottke, J. Heberle, Dünner, kleiner, schneller - wie die IR-Spektroskopie zur Aufklärung des Funktionsmechanismus biologischer und biomimetischer Systeme beiträgt, *Angewandte Chemie*, **122**(32), (2010), 5544–5553.

- [10] M. Hentschel, R. Kienberger, C. Spielmann, G. A. Reider, N. Milosevic, T. Brabec, P. Corkum, U. Heinzmann, M. Drescher, F. Krausz, Attosecond metrology, *Nature*, **414**(6863), (2001), 509–513.
- [11] L. Lehr, *Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie an Molekülen und Molekülclustern*, Dissertation, Technische Universität München 2000.
- [12] N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, *Principle of Molecular Photochemistry - An Introduction* (University Science Books, 2009).
- [13] J. Herterich, T. Gerbich, I. Fischer, Excited-State Dynamics of the 2-Methylallyl Radical, *Chemical Physics Chem*, **14**(17), (2013), 3906–3908.
- [14] T. Engel, P. Reid, *Physikalische Chemie*, Kapitel 37 (Pearson Studium, 2006), S. 1127.
- [15] M. C. Steinbauer, *Ionen- und Elektronenimaging reaktiver Moleküle: Ethyl, Propargylen und Fulvenallenyl*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg 2012.
- [16] K. H. Fischer, *Analyse der chemischen Reaktionen ungesättigter Verbindungen mit FEL- und Synchrotronstrahlung*, Dissertation, Universität Würzburg 2013.
- [17] F. Engelke, *Aufbau der Moleküle*, Kapitel 5 (Teubner Studienbücher, 1985), S. 152f.
- [18] P. W. Atkins, J. d. Paula, *Physikalische Chemie*, Kapitel 14 (Wiley-VCH, 2006), S. 539ff.
- [19] T. Engel, P. Reid, *Physikalische Chemie*, Kapitel 26 (Pearson Studium, 2006), S. 694.
- [20] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystal: A Introduction to Modern Structural Chemistry*, Band 18, 3. Auflage (Cornell University Press, 1960).
- [21] A. D. Walsh, The electronic orbitals, shapes, and spectra of polyatomic molecules. Part VI. H₂AB molecules, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, (1953), 2306–2317.

- [22] R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, Combined SCF and CI Method for the Calculation of Electronically Excited States of Molecules: Potential Curves for the Low-Lying States of Formaldehyde, *The Journal of Chemical Physics*, **53**(4), (1970), 1368–1384.
- [23] R. W. Wetmore, H. F. Schaefer, Triplet electronic states of acetylene: cis and trans structures and energetics, *The Journal of Chemical Physics*, **69**(4), (1978), 1648–1654.
- [24] P. W. Atkins, J. d. Paula, *Physikalische Chemie*, Kapitel 11.1 (Wiley-VCH, 2006), S. 409ff.
- [25] H. Haken, H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, Kapitel 11 (Springer, 2006), S. 209ff.
- [26] P. T. Von den Hoff, *Gekoppelte Kern- und Elektronendynamik: Molekulare Systeme und deren Kontrolle durch die Bewegung der Elektronen*, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München 2011.
- [27] F. Engelke, *Aufbau der Moleküle*, Kapitel 5.5.3 (Teubner Studienbücher, 1985), S. 179ff.
- [28] H. Haken, H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, Kapitel 14 (Springer, 2006), S. 273ff.
- [29] J. M. Hollas, *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, Kapitel 7.3 (Vieweg, 1995), S. 242ff.
- [30] F. Engelke, *Aufbau der Moleküle*, Kapitel 5.5 (Teubner Studienbücher, 1985), S. 175ff.
- [31] M. Zierhut, *Wasserstoffatomdynamik in Radikalen, Clustern und Biomolekülen*, Dissertation, Universität Würzburg 2004.
- [32] R. Helm, *Hochauflösende UV-Laserspektroskopie: Struktur und Dynamik nach eelektronische Anregung von wasserstoffbrückengebundenen Aromaten Wasser Komplexen*, Dissertation, Technische Universität München 1998.
- [33] H. Haken, H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, Kapitel 18 (Springer, 2006), S. 367ff.

- [34] P. W. Atkins, J. d. Paula, *Physikalische Chemie*, Kapitel 10.2 (Wiley-VCH, 2006), S. 381ff.
- [35] J. M. Hollas, *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, Kapitel 7 (Vieweg, 1995), S. 182ff.
- [36] U. Lommatzsch, *Laserspektroskopische und quantenchemische Untersuchungen zur Photophysik der Anilinderivate in Überschallmolekularstrahlen*, Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main 1998.
- [37] P. W. Atkins, J. d. Paula, *Physikalische Chemie* (Wiley-VCH, 2006).
- [38] R. Neuhauser, *Hochauflösende kohärente und inkohärente Laserspektroskopie an Molekülen und van der Waals Komplexen: Schwingungszustände im elektrischen Grundzustand und hohen Rydbergzustände nahe der Ionisationsschwelle ($n \approx 100$)*, Kapitel 8.4 (Herbert UTz Verlag, Physikalische Chemie, 1998), S. 112.
- [39] A. B. F. Duncan, *Rydberg Series in Atomic Spectra, Physical Chemistry: A Series of Monographs*, Band 23 (Academic Press, 1971), S. 9–33.
- [40] G. Wentzel, Eine Verallgemeinerung der Quantenbedingungen für die Zwecke der Wellenmechanik, *Zeitschrift für Physik*, **38**(6-7), (1926), 518–529.
- [41] H. A. Kramers, Wellenmechanik und halbzahlige Quantisierung, *Zeitschrift für Physik*, **39**(10-11), (1926), 828–840.
- [42] L. Brillouin, Remarques sur la mécanique ondulatoire, *Journal de Physique et Le Radium*, **7**(12), (1926), 353–368.
- [43] A. Sommerfeld, Zur Quantentheorie der Spektrallinien, *Annalen der Physik*, **356**(17), (1916), 1–94.
- [44] H. Friedrich, *Theoretische Atomphysik* (Springer Berlin Heidelberg, 1994).
- [45] T. F. Gallagher, *Rydberg Atoms* (Cambridge University Press, 1994).
- [46] M. B. Robin, *Higher Excited States of Polyatomic Molecules* (Academic Press, 1974).
- [47] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces: revised third edition*, Kapitel 3 (Academic press, 1991), S. 31–47.

- [48] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces: revised third edition*, Kapitel 6 (Academic press, 1991), S. 83–108.
- [49] G. A. Jeffrey, *An introduction to hydrogen bonding*, Band 12 (Oxford university press New York, 1997).
- [50] M. D. Joesten, L. J. Schaad, *Hydrogen bonding* (M. Dekker New York, 1974).
- [51] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces: revised third edition*, Kapitel 8 (Academic press, 1991), S. 122–136.
- [52] P. Mignon, S. Loverix, J. Steyaert, P. Geerlings, Influence of the π - π interaction on the hydrogen bonding capacity of stacked DNA/RNA bases, *Nucleic acids research*, **33**(6), (2005), 1779–1789.
- [53] D. Görl, X. Zhang, F. Würthner, Molekülverbände von Perylenbisimid-Farbstoffen in Wasser, *Angewandte Chemie*, **124**(26), (2012), 6434–6455.
- [54] C. A. Hunter, K. R. Lawson, J. Perkins, C. J. Urch, Aromatic interactions, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (5), (2001), 651–669.
- [55] S. Grimme, Do Special Noncovalent π - π Stacking Interactions Really Exist?, *Angewandte Chemie International Edition*, **47**(18), (2008), 3430–3434.
- [56] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces: revised third edition*, Kapitel 7 (Academic press, 1991), S. 109–121.
- [57] J. E. Lennard-Jones, Cohesion, *Proceedings of the Physical Society*, **43**(5), (1931), 461–482.
- [58] P. W. Atkins, J. d. Paula, *Physikalische Chemie*, Kapitel 18.2.1 (Wiley-VCH, 2006), S. 696ff.
- [59] B. M. Axilrod, E. Teller, Interaction of the van der Waals Type Between Three Atoms, *The Journal of Chemical Physics*, **11**(6), (1943), 299–300.
- [60] P. W. Atkins, J. d. Paula, *Physikalische Chemie*, Kapitel 18.2.2 (Wiley-VCH, 2006), S. 704f.
- [61] F. H. Ree, Simple mixing rule for mixtures with exp-6 interactions, *The Journal of Chemical Physics*, **78**(1), (1983), 409–415.

- [62] W. Demtröder, *Laserspektroskopie, Grundlagen und Techniken*, Kapitel 11 (Springer, 2007), S. 433ff.
- [63] W. Heisenberg, Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik, *Zeitschrift für Physik*, **43**(3-4), (1927), 172–198.
- [64] I. S. Marshak, *Pulsed light sources* (Consultants Bureau, New York, 1984).
- [65] J. M. Hollas, *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, Kapitel 5 (Vieweg, 1995), S. 148ff.
- [66] V. Dovgal, *Entwicklung und Aufbau eines optischen Verstärkers für ps-Laserpulse*, Masterarbeit, Technische Universität Darmstadt 2009.
- [67] U. Keller, Recent developments in compact ultrafast lasers, *Nature*, **424**(6950), (2003), 831–838.
- [68] J. M. Hollas, *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, Kapitel 9 (Vieweg, 1995), S. 317ff.
- [69] C. Schon, W. Roth, I. Fischer, Paracyclophanes as model compounds for strongly interacting π -systems. Part 1. Pseudo-ortho-dihydroxy[2.2]paracyclophane, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **12**, (2010), 9339–9346.
- [70] C. Schon, *Spektroskopie an substituierten [2.2]Paracyclophanen*, Dissertation, Universität Würzburg 2011.
- [71] J. M. Köhler, *Dynamik der angeregten Zustände Bor-haltiger π -Systeme und Donor-substituierten Truxenone*, Dissertation, Universität Würzburg 2011.
- [72] F. N. B. Sauer, *Wellenpaketdynamik in Alkali-Dimeren: Untersuchung und Steuerung durch kohärente Anregung mit fs-Pulsen*, Dissertation, Freie Universität Berlin 2007.
- [73] C. Rullière, *Femtosecond Laser Pulses - Principle and Experiments* (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1998).
- [74] J. F. Reintjes, Nonlinear Optical Processes, in *Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)*, (Herausgegeben von R. A. Meyers), third edition Auflage (Academic Press, New York, 2003), S. 537–581.

- [75] J. E. Rink, *Grundlegende Untersuchungen der Laserionisation und Laserdesorption für die Spurenanalytik organischer Stoffe in Festkörpern*, Kapitel 5 (Herbert Utz Verlag, 2006).
- [76] B. Barbieri, N. Beverini, A. Sasso, Optogalvanic spectroscopy, *Reviews of Modern Physics*, **62**, (1990), 603–644.
- [77] M. Hippler, J. Pfab, Optogalvanic spectroscopy of argon and wavelength calibration in the near-ultraviolet, *Optics Communications*, **97**, (1993), 347–352.
- [78] J. E. Chilton, J. B. Boffard, R. S. Schappe, C. C. Lin, Measurement of electron-impact excitation into the $3p^54p$ levels of argon using Fourier-transform spectroscopy, *Phys. Rev. A*, **57**, (1998), 267–277.
- [79] A. Rosenfeld, S. Mory, R. König, Observation of the opto-galvanic effect in neon and argon using a nanosecond dye laser, *Optics Communications*, **30**(3), (1979), 394–396.
- [80] W. Demtröder, *Laserspektroskopie, Grundlagen und Techniken*, Kapitel 9 (Springer, 2007), S. 367ff.
- [81] J. Giegerich, *Photofragment-Imaging des Ethylradikals*, Masterarbeit, Universität Würzburg 2012.
- [82] I. Fischer, *Höchstauflösende ZEKE-Photoelektronenspektroskopie aus dem elektronischen Grundzustand von NO, (NO)₂, H₂S und CS₂*, Dissertation, Technische Universität München 1992.
- [83] A. Edwards, Vacuum research and the mass spectrometer, *Vacuum*, **5**(0), (1955), 93–108.
- [84] W. C. Wiley, I. H. McLaren, Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution, *Review of Scientific Instruments*, **26**(12), (1955), 1150–1157.
- [85] M. Kaltschmitt, H. Hartmann, *Energie aus Biomasse*, Band 2008 (Springer, 2007).
- [86] D. W. Kohn, H. Clauberg, P. Chen, Flash pyrolysis nozzle for generation of radicals in a supersonic jet expansion, *Review of Scientific Instruments*, **63**(8), (1992), 4003–4005.

- [87] P. Chen, S. D. Colson, W. A. Chupka, J. A. Berson, Flash pyrolytic production of rotationally cold free radicals in a supersonic jet. Resonant multiphoton spectrum of the $3p^2A_2'' \leftarrow X^2A_2''$ origin band of methyl, *The Journal of Physical Chemistry*, **90**(11), (1986), 2319–2321.
- [88] A. L. Brown, D. C. Dayton, M. R. Nimlos, J. W. Daily, Design and Characterization of an Entrained Flow Reactor for the Study of Biomass Pyrolysis Chemistry at High Heating Rates, *Energy & Fuels*, **15**(5), (2001), 1276–1285.
- [89] A. Vasiliou, M. R. Nimlos, J. W. Daily, G. B. Ellison, Thermal Decomposition of Furan Generates Propargyl Radicals, *The Journal of Physical Chemistry A*, **113**(30), (2009), 8540–8547.
- [90] A. M. Scheer, C. Mukarakate, D. J. Robichaud, G. B. Ellison, M. R. Nimlos, Radical Chemistry in the Thermal Decomposition of Anisole and Deuterated Anisoles: An Investigation of Aromatic Growth, *The Journal of Physical Chemistry A*, **114**(34), (2010), 9043–9056.
- [91] T. Schultz, I. Fischer, Time-resolved photoelectron spectroscopy of the allyl radical: The lifetimes of the ultraviolet bands, *The Journal of Chemical Physics*, **109**(14), (1998), 5812–5822.
- [92] I. Yamazaki, H. Baba, Observation of fluorescence of pyridine in the vapor phase, *The Journal of Chemical Physics*, **66**(12), (1977), 5826–5827.
- [93] I. Yamazaki, M. Fujita, H. Baba, Excitation-energy dependence of quantum yields of fluorescence and intersystem crossing in pyrazine and pyrimidine vapors at moderately high pressure, *Chemical Physics*, **57**(3), (1981), 431–440.
- [94] I. Yamazaki, T. Murao, K. Yoshihara, M. Fujita, K. Sushida, H. Baba, Picosecond fluorescence decays from vibrational levels in the $S_1(n,\pi^*)$ state of pyridine vapor, *Chemical Physics Letters*, **92**(4), (1982), 421–424.
- [95] K. Innes, I. Ross, W. R. Moomaw, Electronic states of azabenzenes and azanaphthalenes: A revised and extended critical review, *Journal of Molecular Spectroscopy*, **132**(2), (1988), 492–544.
- [96] H. M. Rosenstock, R. Stockbauer, A. C. Parr, Unimolecular kinetics of pyridine ion fragmentation, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, **38**(2-3), (1981), 323–331.

- [97] G. H. King, J. N. Murrell, R. J. Suffolk, The vacuum-ultraviolet photoelectron spectra of fluoropyridines, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1972), 564–566.
- [98] Y. Mochizuki, K. Kaya, M. Ito, SVL fluorescence and duschinskii effect in the S_1 state of pyridine, *Chemical Physics*, **54**(3), (1981), 375–382.
- [99] F. O. Rice, K. F. Herzfeld, The Thermal Decomposition of Organic Compounds from the Standpoint of Free Radicals. VI. The Mechanism of Some Chain Reactions, *Journal of the American Chemical Society*, **56**(2), (1934), 284–289.
- [100] W. J. Moore, *Physikalische Chemie* (Walter de Gruyter, 1986).
- [101] I. Fischer, Photochemistry of Hydrocarbon Radicals, *Chimia*, **54**, (2000), 96.
- [102] T. Bear, W. L. Hase, *Unimolecular reaction dynamics* (Oxford Univ. Press, 1996).
- [103] I. Fischer, P. Chen, Allyl-A Model System for the Chemical Dynamics of Radicals, *The Journal of Physical Chemistry A*, **106**(17), (2002), 4291–4300.
- [104] M. Gasser, J. A. Frey, J. M. Hostettler, A. Bach, Vibronic structure of the 3s Rydberg state of the 2-methylallyl radical, *Journal of Molecular Spectroscopy*, **263**(1), (2010), 93–100.
- [105] V. D. Knyazev, I. R. Slagle, Thermochemistry and Kinetics of the Reaction of 1-Methylallyl Radicals with Molecular Oxygen, *The Journal of Physical Chemistry A*, **102**(45), (1998), 8932–8940.
- [106] J. A. Miller, S. J. Klippenstein, The Recombination of Propargyl Radicals and Other Reactions on a C₆H₆ Potential, *The Journal of Physical Chemistry A*, **107**(39), (2003), 7783–7799.
- [107] Y. Sha, *Theoretical kinetics studies of two model reactions in biodiesel and diesel combustion*, Masterarbeit 2013.
- [108] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, Kapitel 14 (Wiley-VCH, 2005), S. 682f.
- [109] P. W. Atkins, J. d. Paula, *Physikalische Chemie*, Kapitel 8.2.2 (Wiley-VCH, 2006), S. 296f.

- [110] J. Clayden, *Organic chemistry*, Kapitel 7 (Oxford Univ. Press, 2007), S. 161.
- [111] P. Masclet, D. Grosjean, G. Mouvier, J. Dubois, Alkene ionization potentials: Part I: Quantitative determination of alkyl group structural effects, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **2**(3), (1973), 225–237.
- [112] F. A. Houle, J. L. Beauchamp, Detection and investigation of allyl and benzyl radicals by photoelectron spectroscopy, *Journal of the American Chemical Society*, **100**(11), (1978), 3290–3294.
- [113] J. C. Schultz, F. A. Houle, J. L. Beauchamp, Photoelectron spectroscopy of isomeric C₄H₇ radicals. Implications for the thermochemistry and structures of the radicals and their corresponding carbonium ions, *Journal of the American Chemical Society*, **106**(24), (1984), 7336–7347.
- [114] F. Engelke, *Aufbau der Moleküle*, Kapitel 3.6 (Teubner Studienbücher, 1985), S. 83ff.
- [115] C.-C. Chen, H.-C. Wu, C.-M. Tseng, Y.-H. Yang, Y.-T. Chen, One- and two-photon excitation vibronic spectra of 2-methylallyl radical at 4.6–5.6 eV, *Journal of Chemical Physics*, **119**(1), (2003), 241–250.
- [116] M. Gasser, A. Bach, P. Chen, Photodissociation dynamics of the 2-methylallyl radical, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **10**, (2008), 1133–1138.
- [117] T. Schultz, J. S. Clarke, T. Gilbert, H.-J. Deyerl, I. Fischer, Time- and frequency-resolved photoionisation of the allyl radical, *Faraday Discussions*, **115**, (2000), 17–31.
- [118] M. Kasha, Characterization of electronic Transitions in complex Molecules, *Discussions of the Faraday Society*, **9**, (1950), 14.
- [119] M. Bixon, J. Jortner, Intramolecular Radiationless Transitions, *The Journal of Chemical Physics*, **48**(2), (1968), 715–726.
- [120] J. M. Mestdagh, J. P. Visticot, M. Elhanine, B. Soep, Prereactive evolution of monoalkenes excited in the 6 eV region, *The Journal of Chemical Physics*, **113**(1), (2000), 237–248.
- [121] T. Bally, C. Carra, M. P. Fülcher, Z. Zhu, Electronic structure of the naphthalene radical cation and some simple alkylated derivatives, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, **8**, (1998), 1759–1766.

- [122] S. Mebs, M. Weber, P. Luger, B. M. Schmidt, H. Sakurai, S. Higashibayashi, S. Onogi, D. Lentz, Experimental electron density of sumanene, a bowl-shaped fullerene fragment; comparison with the related corannulene hydrocarbon, *Organic and Biomolecular Chemistry*, **10**, (2012), 2218–2222.
- [123] W. D. Neudorff, D. Lentz, M. Anibarro, A. D. Schlüter, The Carbon Skeleton of the Belt Region of Fullerene C₈₄ (D₂), *Chemistry A European Journal*, **9**(12), (2003), 2745–2757.
- [124] J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer, R. Spitzer, The thermodynamics and molecular structure of cyclopentane 1, *Journal of the American Chemical Society*, **69**(10), (1947), 2483–2488.
- [125] A. M. Orendt, N. K. Sethi, J. C. Facelli, W. J. Horton, R. J. Pugmire, D. M. Grant, Carbon-13 chemical shift tensors in aromatic compounds. 4. Substituted naphthalenes, *Journal of the American Chemical Society*, **114**(8), (1992), 2832–2836.
- [126] J. Oddershede, S. Larsen, Charge Density Study of Naphthalene Based on X-ray Diffraction Data at Four Different Temperatures and Theoretical Calculations, *The Journal of Physical Chemistry A*, **108**(6), (2004), 1057–1063.
- [127] P. W. Atkins, J. d. Paula, *Physikalische Chemie*, Kapitel 13.2.3 (Wiley-VCH, 2006), S. 501ff.
- [128] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, A. F. Hratchian, H. P. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.

- [129] S. M. Bachrach, DFT Study of [2.2]-, [3.3]-, and [4.4]Paracyclophanes: Strain Energy, Conformations, and Rotational Barriers, *The Journal of Physical Chemistry A*, **115**(11), (2011), 2396–2401.
- [130] D. Michalska, R. Wysokinski, The prediction of Raman spectra of platinum(II) anticancer drugs by density functional theory, *Chemical Physics Letters*, **403**, (2005), 211–217.
- [131] N. M. O'boyle, A. L. Tenderholt, K. M. Langner, cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms, *Journal of Computational Chemistry*, **29**(5), (2008), 839–845.
- [132] J. P. Merrick, D. Moran, L. Radom, An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors, *The Journal of Physical Chemistry A*, **111**, (2007), 11683–11700.
- [133] J. Pfister, C. Schon, W. Roth, C. Kaiser, C. Lambert, K. Gruss, H. Braunschweig, I. Fischer, R. F. Fink, B. Engels, Paracyclophanes as Model Compounds for Strongly Interacting π -Systems, Part 3: Influence of the Substitution Pattern on Photoabsorption Properties, *The Journal of Physical Chemistry A*, **115**(15), (2011), 3583–3591.
- [134] J. Herterich, S. Zeißner, I. Fischer, Gas-phase-IR and Solid-State Raman Investigation of Paracyclophanes, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **227**, (2013), 23–34.
- [135] R. Linder, M. Nispel, T. Haber, K. Kleinermanns, Gas-phase FT-IR-spectra of natural amino acids, *Chemical Physics Letters*, **409**, (2005), 260–264.
- [136] R. Linder, K. Seefeld, A. Vavra, K. Kleinermanns, Gas phase infrared spectra of nonaromatic amino acids, *Chemical Physics Letters*, **453**, (2008), 1–6.
- [137] J. Auerswald, B. Engels, I. Fischer, T. Gerbich, J. Herterich, A. Krueger, M. Lang, H.-C. Schmitt, C. Schon, C. Walter, The electronic structure of pyracene: a spectroscopic and computational study, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15**, (2013), 8151–8161.
- [138] H.-C. Schmitt, *Schwingungsspektroskopie isolierter N-Heterocyclischer Carbenne*, Zulassungsarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg 2012.

- [139] M. Rubio, M. Merchán, E. Ortí, A theoretical study of the electronic spectrum of naphthalene, *Chemical Physics*, **179**(3), (1994), 395–409.
- [140] M. C. R. Cockett, H. Ozeki, K. Okuyama, K. Kimura, Vibronic coupling in the ground cationic state of naphthalene: A laser threshold photoelectron [zero kinetic energy (ZEKE)-photoelectron] spectroscopic study, *The Journal of Chemical Physics*, **98**(10), (1993), 7763–7772.
- [141] J. Zhang, L. Pei, W. Kong, Zero kinetic energy photoelectron spectroscopy of tetracene using laser desorption for vaporization, *The Journal of Chemical Physics*, **128**(10), 104301.
- [142] J. Zhang, F. Han, W. Kong, Zero Kinetic Energy Photoelectron Spectroscopy of Pyrene, *The Journal of Physical Chemistry A*, **114**(42), (2010), 11117–11124.
- [143] J. Zhang, C. Harthcock, W. Kong, Resonantly Enhanced Multiphoton Ionization and Zero Kinetic Energy Photoelectron Spectroscopy of Benzo[g,h,i]perylene, *The Journal of Physical Chemistry A*, **116**(6), (2012), 1551–1557.
- [144] J. Zhang, C. Harthcock, W. Kong, Resonantly Enhanced Multiphoton Ionization and Zero Kinetic Energy Photoelectron Spectroscopy of Chrysene: A Comparison with Tetracene, *The Journal of Physical Chemistry A*, **116**(26), (2012), 7016–7022.
- [145] T. C. Koopmans, Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms, *Physica*, **1**, (1934), 104–113.
- [146] T. Hirata, H. Ikeda, H. Saigusa, Dynamics of Excimer Formation and Relaxation in the T-Shaped Benzene Dimer, *The Journal of Physical Chemistry A*, **103**(8), (1999), 1014–1024.
- [147] H. Saigusa, E. C. Lim, Excimer Formation in van der Waals Dimers and Clusters of Aromatic Molecules, *Accounts of Chemical Research*, **29**(4), (1996), 171–178.
- [148] H. Saigusa, E. Lim, Photoionization of naphthalene clusters via excimer formation, *Chemical Physics Letters*, **211**, (1993), 410–415.

- [149] F. PiuZZi, I. Dimicoli, M. M. Mons, V. Brenner, Q. Zhao, B. Soep, A. Tramer, Spectroscopy, dynamics and structures of jet formed anthracene clusters, *Chemical Physics*, **275**, (2002), 123–147.
- [150] T. Förster, K. Kasper, Ein Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz des Pyrens, *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, **59**(10), (1955), 976–980.
- [151] W. Klöpffer, EXCIMERS AS LOCALIZED AND DELOCALIZED STATES IN ORGANIC SOLIDS, *Organic Scintillators and Scintillation Counting*, (1971), 545–553.
- [152] E. C. Lim, Aromatic excimers as electron donors in photoinduced charge transfer processes, *Research on Chemical Intermediates*, **28**(7-9), (2002), 779–794.
- [153] L. Bergmann, L. Schaefer, *Festkörper* (Walter de Gruyter, 2005).
- [154] D. Schweitzer, M. W. Haenel, Transannuläre Wechselwirkung bei [m.n]Phanen, 28. Modelle für Excimere und Exciplexe: Absorptions- und Emissionsspektren von [2.2]Phanen des Fluorens und 9-Fluorenons, *Chemische Berichte*, **118**(1), (1985), 163–175.
- [155] W. L. Jorgensen, D. L. Severance, Aromatic-aromatic interactions: free energy profiles for the benzene dimer in water, chloroform, and liquid benzene, *Journal of the American Chemical Society*, **112**(12), (1990), 4768–4774.
- [156] C. Gonzalez, E. C. Lim, A Quantum Chemistry Study of the van der Waals Dimers of Benzene, Naphthalene, and Anthracene: Crossed (D_{2d}) and Parallel-Displaced (C_{2h}) Dimers of Very Similar Energies in the Linear Polyacenes, *The Journal of Physical Chemistry A*, **104**(13), (2000), 2953–2957.
- [157] T. Walsh, An ab initio study of the low energy structures of the naphthalene dimer, *Chemical Physics Letters*, **363**, (2002), 45–51.
- [158] C. J. Brown, A. C. Farthing, Preparation and Structure of Di-*p*-Xylylene, *Nature*, **164**, (1949), 915–916.
- [159] D. J. Cram, H. Steinberg, Preparation and Spectra of Paracyclophanes, *Journal of the Chemical Society*, **73**, (1951), 5691–5704.

- [160] R. Gleiter, H. Hopf, *Modern Cyclophane Chemistry* (Wiley-VCH, 2004).
- [161] L. Valentini, A. Marrocchi, M. Seri, F. Mengoni, A. Taticchi, J. M. Kenny, [2.2]Paracyclophane-based molecular systems for the development of organic solar cells, *Thin Solid Films*, **516**, (2008), 7193–7198.
- [162] H. Hopf, [2.2]Paracyclophanes in Polymer Chemistry and Materials Science, *Angewandte Chemie International Edition*, **47**, (2008), 9808–9812.
- [163] H. Klauk, Organic thin-film transistors, *Chemical Society Reviews*, **39**, (2010), 2643–2666.
- [164] W. Hu, B. Gompf, J. Pflaum, D. Schweitzer, M. Dressel, Transport properties of [2.2]-paracyclophane thin films, *Applied Physics Letters*, **84**, (2004), 4720–4722.
- [165] S. Amthor, C. Lambert, S. Dümmler, I. Fischer, J. Schelter, Excited Mixed-Valence States of Symmetrical Donor–Acceptor–Donor π Systems, *The Journal of Physical Chemistry A*, **110**, (2006), 5204–5214.
- [166] D. J. Cram, J. M. Cram, Cyclophane chemistry: bent and battered benzene rings, *Accounts of Chemical Research*, **4**, (1971), 204–213.
- [167] T. L. Shen, J. E. Jackson, J. H. Yeh, D. G. Nocera, G. E. Leroi, Fluorescence excitation spectroscopy of [2.2]paracyclophane in supersonic jets, *Chemical Physics Letters*, **191**, (1992), 149–156.
- [168] Y. Morisaki, Y. Chujo, Through-Space Conjugated Polymers Based on Cyclophanes, *Angewandte Chemie International Edition*, **45**(39), (2006), 6430–6437.
- [169] <http://www.gk-1221.uni-wuerzburg.de/startseite/forschung> 2014.
- [170] R. G. Snyder, H. L. Strauss, C. A. Elliger, Carbon-hydrogen stretching modes and the structure of n-alkyl chains. 1. Long, disordered chains, *The Journal of Physical Chemistry*, **86**(26), (1982), 5145–5150.
- [171] C. Schon, W. Roth, I. Fischer, J. Pfister, R. F. Fink, B. Engels, Paracyclophanes as model compounds for strongly interacting π -systems. Part 2: mono-hydroxy[2.2]paracyclophane, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13**, (2011), 11076–11082.

- [172] W. Wang, J. Xu, Y.-H. Lai, F. Wang, Alternating Aromatic and Transannular Chromophores with and without Linker: Effect of Transannular π - π Interaction on the Optical Property of Dithiaparacyclophane-based Copolymers, *Macromolecules*, **37**(10), (2004), 3546–3553.
- [173] H. J. Reich, D. J. Cram, Macro rings. XXXVI. Ring expansion, racemization, and isomer interconversions in the [2.2]paracyclophane system through a diradical intermediate, *Journal of the American Chemical Society*, **91**(13), (1969), 3517–3526.
- [174] T.-L. Chan, C.-D. Poon, T. C. W. Mak, Structures of 2,11-dithia[3.3]parabenzenophane (V) and 2,3,12,13-tetrathia[4.4]parabenzenophane (VI), *Acta Crystallographica Section C*, **42**(7), (1986), 897–900.
- [175] P. K. Gantzel, K. N. Trueblood, The crystal and molecular structure of [3.3]paracyclophane, *Acta Crystallographica*, **18**(5), (1965), 958–968.
- [176] H. Dodziuk, S. Szymanski, et. al, Structure and Dynamics of [3.3]Paracyclophane As Studied by Nuclear Magnetic Resonance and Density Functional Theory Calculations, *The Journal of Physical Chemistry A*, **114**(38), (2010), 10467–10473.
- [177] K. H. Fischer, J. Herterich, I. Fischer, S. Jaecx, A. M. Rijs, Phenylpropargyl Radicals and Their Dimerization Products: An IR/UV Double Resonance Study, *The Journal of Physical Chemistry A*, **116**(33), (2012), 8515–8522.
- [178] P. Hemberger, M. Lang, B. Noller, I. Fischer, C. Alcaraz, B. K. Cunha de Miranda, G. A. Garcia, H. Soldi-Lose, Photoionization of Propargyl and Bromopropargyl Radicals: A Threshold Photoelectron Spectroscopic Study, *The Journal of Physical Chemistry A*, **115**(11), (2011), 2225–2230.
- [179] P. Hemberger, M. Steinbauer, M. Schneider, I. Fischer, M. Johnson, A. Bodi, T. Gerber, Photoionization of Three Isomers of the C₉H₇ Radical, *The Journal of Physical Chemistry A*, **114**(14), (2010), 4698–4703.
- [180] <http://www.umweltbundesamt.de/themen/luft/luftschadstoffe/feinstaub> 2014.
- [181] M. Frenklach, Reaction mechanism of soot formation in flames, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **4**, (2002), 2028–2037.

- [182] C. A. Taatjes, N. Hansen, D. L. Osborn, K. Kohse-Hoinghaus, T. A. Cool, P. R. Westmoreland, "Imaging" combustion chemistry via multiplexed synchrotron-photoionization mass spectrometry, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **10**, (2008), 20–34.
- [183] M. Frenklach, D. W. Clary, W. C. G. Jr., S. E. Stein, Effect of fuel structure on pathways to soot, *Symposium (International) on Combustion*, **21**(1), (1988), 1067–1076.
- [184] E. Uggerud, Translational energy release: Experiment and theory. H₂ elimination reactions of small gas phase ions, and correspondence to H-H bond activation, *Mass Spectrometry Reviews*, **18**(5), (1999), 285–308.
- [185] K. Okuyama, T. Hasegawa, M. Ito, N. Mikami, Electronic spectra of tolan in a supersonic free jet: large-amplitude torsional motion, *The Journal of Physical Chemistry*, **88**(9), (1984), 1711–1716.
- [186] K. Okuyama, M. C. R. Cockett, K. Kimura, Observation of torsional motion in the ground state cation of jet cooled tolane by two color threshold photoelectron spectroscopy, *The Journal of Chemical Physics*, **97**(3), (1992), 1649–1654.
- [187] S. J. Greaves, E. L. Flynn, E. L. Fatcher, E. Wrede, D. P. Lydon, P. J. Low, S. R. Rutter, A. Beeby, Cavity Ring-Down Spectroscopy of the Torsional Motions of 1,4-Bis(phenylethynyl)benzene, *The Journal of Physical Chemistry A*, **110**(6), (2006), 2114–2121.
- [188] P. Constantinidis, M. Lang, J. Herterich, I. Fischer, J. Auerswald, A. Krueger, Electronic Spectroscopy of 1-(Phenylethynyl)naphthalene, *The Journal of Physical Chemistry A*, **118**(16), (2014), 2915–2921.
- [189] M. D. Ward, Chemistry and Molecular Electronics: New Molecules as Wires, Switches, and Logic Gates, *Journal of Chemical Education*, **78**(3), (2001), 321.
- [190] D. K. James, J. M. Tour, *Molecular Wires*, Kapitel 257 (Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2005, 2005), S. 33–62.
- [191] F. M. Behlen, N. Mikami, S. A. Rice, Dynamics of radiationless processes studied in pulsed supersonic free jets: Some naphthalene lifetimes, *Chemical Physics Letters*, **60**(3), (1979), 364–367.

- [192] F. M. Behlen, S. A. Rice, Intersystem crossing in cold isolated molecules of naphthalene, *The Journal of Chemical Physics*, **75**(12), (1981), 5672–5684.
- [193] S. M. Ohline, J. Romascan, P. M. Felker, Rotational Coherence Spectroscopy and Excited-State Dynamics of Tolane and its Van Der Waals Complexes with Argon and Nitrogen, *Laser Chemistry*, **14**(1), (1994), 45–60.
- [194] J. Bösiger, S. Leutwyler, Van der waals vibrations and binding energies of carbazole·Kr, *Chemical Physics Letters*, **126**, (1986), 238–244.
- [195] H. Shinohara, N. Nishi, Excited state lifetimes and appearance potentials of benzene dimer and trimer, *The Journal of Chemical Physics*, **91**(11), (1989), 6743–6751.
- [196] W. R. Lambert, P. M. Felker, A. H. Zewail, Picosecond excitation and selective intramolecular rates in supersonic molecular beams. I. SVL fluorescence spectra and lifetimes of anthracene and deuterated anthracenes, *The Journal of Chemical Physics*, **81**(5), (1984), 2209–2216.
- [197] B. L. Lucht, S. S. H. Mao, T. D. Tilley, A Zirconocene-Coupling Route to Substituted Poly(p-phenylenedienylene)s: Band Gap Tuning via Conformational Control, *Journal of the American Chemical Society*, **120**(18), (1998), 4354–4365.
- [198] J. Clayden, *Organic chemistry*, Kapitel 48 (Oxford Univ. Press, 2007), S. 1332.
- [199] R. Chinchilla, C. Nájera, The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry, *Chemical Reviews*, **107**(3), (2007), 874–922.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung der elektronischen Anregung und die daraus entstehende Feinstruktur durch Schwingungs- und Rotationsniveaus.	6
2.2	Jablonski-Diagramm um elektronische Prozesse in vielatomigen Molekülen schematisch darzustellen. A= Absorption, F= Fluoreszenz, P= Phosphoreszenz, S ₀ = Grundzustand, S ₁ = erster angeregter Singulett-Zustand, T ₁ = niedrigster Triplett-Zustand.	11
2.3	REMPI-Spektroskopie: Der erste, in der Frequenz durchstimmbare Laserpuls ($h\nu_1, h\nu_{1'}, h\nu_{1''}$) regt in den elektronisch angeregten Zustand (S ₁) an. Der zweite Laserpuls ($h\nu_2$) ionisiert aus dem elektronisch angeregten Zustand (<i>IE</i> : Ionisierungsenergie/ Ionisationsschwelle des Moleküls).	26
3.1	Schematischer Aufbau des ps-Lasersystem PG401-SH-YLF (EKSPLA).	30
3.2	Testmessungen nach Inbetriebnahme im September 2011. OPG PG401-SH-YLF Seriennummer: PG162, Input OPG: 7.3-7.4 mJ @351 nm, FD-HM: 3.3 ps (OPG-Output), Pulsform: Gaußförmig. (a) : Pulsenergie, (b) : Pulsbreite.	31
3.3	Aufbau des HGs H400-H/SH/TH. SHG: Second Harmonic Generator, THG: Third Harmonic Genreator, M3: 0° Dichr. Spiegel, M4: 45° Spiegel, M5: 45° Dichr. Spiegel, M6: 45° Dichr. Spiegel, BS1: 45° Strahlenteiler Rp= 5%@ 1064/ ARp@1064 nm, BS2: 45° Strahlenteiler R=10%p@532 + HTs@1064/ ARp@532 + ARsp@1064 nm, BS3: 45° Strahlenteiler HRs@355 + HTp@532 + HTsp@1064/ ARp@532 + ARsp@1064, BS4: 45° Strahlenteiler Rs= 85%@355/ ARs@355 nm.	32

3.4	Aufbau des OPGs PG401-SH-YLF. OPO, OPA, FSH, SSH, C: BBO-Kristall, F1: Optischer Filter, L1, L4 Konvex-Linsen, L2,L3,L7: Konkav-Linsen, M1, M2, M7, M8: 45° Spiegel, M4: 0° Spiegel, M3, M5, M6, M9, M12: Spiegel, M10: 45° Spiegel, PR1, PR2: Prisma, PBP: Pellin-Broca-Prisma, GP: Glan-Prisma, PH: Pinhole, P1: Polarisator, PL: Reflexionsplatte AR/0@355 nm, HWP1, HWP2: Verzögerungsplatten, HWP3, HWP4, HWP5: Achromatische Verzögerungsplatten, H= horizontal, V= vertikal.	33
3.5	Aufbau der Versuchsanordnung für Pikosekunden-zeitaufgelöste Spektroskopie in der Gasphase.	34
3.6	Synchronisation des Pulsventils mit dem Laserstrahl.	35
3.7	Schematische Darstellung der Frequenzverdopplung mit einem nicht-linearen Kristall (BBO).	38
3.8	Schaltplan einer optogalvanischen Zelle. ^[75]	40
3.9	Zustandsdiagramm von Argon. Der blaue Pfeil zeigt mögliche Anregungen im Bereich von 405-420 nm an, die einem elektronischen Übergang vom 4s-Orbital in das 5p-Orbital entspricht. ^[77]	41
3.10	Darstellung der gemessenen Argon-Übergänge im Wellenlängenbereich von 414-428 nm (bereits korrigiert). Das rote Balkendiagramm zeigt die Literaturwerte für die einzelnen Übergänge. ^[77-79]	44
3.11	Darstellung der gemessenen Neon-Übergänge im Wellenlängenbereich von 613-635 nm (bereits korrigiert). In Rot sind die Literaturwerte für die einzelnen Übergänge als Balken gezeichnet. ^[77-79]	45
3.12	Reservoir für flüssige Proben, die in die Gasphase überführt werden. .	46
3.13	Skizze der Molekülquelle für feste und gasförmige Proben für den gepulsten Betrieb.	47
3.14	Schematischer Aufbau der Pyrolysequelle, die auf dem Modell von <i>Chen et al.</i> basiert. ^[87]	49
4.1	(a) : [1+2]REMPI-Spektrum von Pyridin. Messspezifische Kenndaten: E(Laser): ~50 µJ/Puls (ps-Laser), Bem.: +500 Linse vor Messapparatur, (b) : Literaturspektrum mit Lebensdauern einiger Schwingungsbanden. ^[94]	53

4.2	Pump-Probe-Experiment von Pyridin mit [1+2']REMPI. oben: $6a_0^2$ Übergang bei 279.05 nm, mitte: $6a_0^1$ Übergang bei 283.3 nm, unten: 0-0-Übergang bei 287.7 nm. Messspezifische Kenndaten: E(Pump): $\sim 50 \mu\text{J}/\text{Puls}$, E(Probe): $\sim 200 \mu\text{J}/\text{Puls}$	54
5.1	Eine der sechs möglichen (bevorzugten) Wasserstoffabstraktionen (in Methylstellung) am Beispiel des Methylsäureesters (Linolsäuremethyl-ester), der mitunter im Biodiesel vorkommt.	58
5.2	Pyrolytische Spaltung von 3-Brom-2-Methyl-1-Propen (Sigma Alldrich) zu 2MA und einem Bromatom.	59
5.3	oben: Mesomeriebeziehung im Methylallyl-System, unten: allg. übliche Schreibweise des 2MA.	60
5.4	π Molekülorbitale des Allyl-Systems. Irrelevante σ - und π -Orbitalen sind nicht dargestellt.	60
5.5	Energielevel des 2MA. links: Anregung in das Grundniveau des 3s-Zustands mit zwei Photonen, mitte: Anregung des Schwingungszustands 25^1 mit einem Photon. Nach Anregung in das 3s-Niveau erfolgt die Ionisation mit 351 nm (THG), rechts: 2MA im kartesischen Koordinatensystem.	61
5.6	C_{2v} : Die H-Atome an der zentralen Methylgruppe sind nicht unterscheidbar, C_s : Starre H-Atome an der Methylgruppe - keine Rotation um C-CH ₃ Verbindungsachse.	62
5.7	Symmetrie und elektronische Anregung des 2MAs. links: Symmetrie der Orbitale nach elektronischer Anregung in das <i>Rydberg</i> -ähnliche 3s-Orbital, rechts: Irreduzible Darstellungen (mit Spinmultiziplität) beider Zustände mit Punktgruppe C_{2v}	66
5.8	[2+1']REMPI-Spektrum von 2MA. Messspezifische Kenndaten: E(Pump): $\sim 400 \mu\text{J}/\text{Puls}$, E(Probe): $\sim 400 \mu\text{J}/\text{Puls}$	67
5.9	REMPI-Spektren des 2-Methylallyl-Radikals und verschiedenen Isotopomeren. (a): C ₄ H ₇ , (b): C ₄ H ₄ D ₃ , (c): C ₄ D ₇ . ^[104]	69
5.10	Pump-Probe-Experiment von 2MA mit Anregungswellenlängen von 521.9, 515.7 und 509.9 nm und Abfragewellenlänge von 351 nm (THG). Messspezifische Kenndaten: E(Pump): $\sim 400 \mu\text{J}/\text{Puls}$, E(Probe): $\sim 400 \mu\text{J}/\text{Puls}$	70

5.1.1	Massenspektrum nach Pyrolyse von 3-Brom-2-Methyl-Propen ([1+1]REM-PI @257.9 nm). Peak $m/z = 55$: 2MA, Peak $m/z = 93$: Methylbromid, Peak $m/z = 135$: 3-Brom-2-Methyl-Propen. Messspezifische Kenn- daten: E(Laser): $\sim 80 \mu\text{J}/\text{Puls}$	71
5.1.2	REMPI-Spektrum von 2MA. Messspezifische Kenn- daten: E(Laser): $\sim 80 \mu\text{J}/\text{Puls}$	72
5.1.3	Pump-Probe-Experiment von 2MA mit Anregungswellenlängen von 260.0, 257.9, 256.6, 255.2, 245.8 und 252.1 nm. Messspezifische Kenn- daten: E(Pump): $\sim 15 \mu\text{J}/\text{Puls}$, E(Probe): $\sim 150 \mu\text{J}/\text{Puls}$	73
6.1	Strukturformel des Pyracens $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ und zugehöriges Koordinatensystem.	78
6.2	oben : Experimentell ermitteltes Gasphasen-IR Spektrum von Pyracen bei 493 K, unten : DFT Berechnung (Methode: ωB97xD , Basissatz: 6-311G**, Skalierfaktor: 0.96).	83
6.3	Schematische Darstellung einiger IR-aktiven Schwingungen aus Tabelle 6.3.	85
6.4	oben : Experimentell ermitteltes Raman-Spektrum bei 298 K, unten : DFT-Rechnung (Methode: ωB97xD , Basissatz: 6-311G**, Skalierfaktor: 0.96).	86
6.5	Schematische Darstellung von relevanten Raman-aktiven Schwingungen aus Tabelle 6.4.	88
6.6	oben : IR-Spektrum von Pyracen, unten : Raman-Spektrum von Pyracen.	89
6.7	Überblick des Synthesewegs zum Pyracen, der von <i>Johannes Auerswald</i> durchgeführt wurde. ^[137]	90
6.8	[1+1]REMPI von Pyracen. Messspezifische Kenn- daten: E(Laser): $\sim 3.0 \text{ mJ}/\text{Puls}$ (ns-Laser).	91
6.9	a,b : Deformationsschwingungen des planaren Kohlenstoffgerüsts aus der Ebene (o.p.) im elektronisch angeregten Zustand (S_1).	92
6.10	Schematische Darstellung der elektronischen Anregung im Pyracen. Die <i>kursiv</i> geschriebenen Werte resultieren aus quantenchemischen Rechnungen (SCS-CC2). ^[137]	93
6.11	Verschiedene Orbitale des Pyracens basierend auf quantenchemischen Rechnungen (SCS-CC2).	94

6.12 oben : [1+1]REMPI von Pyracen am Pikosekunden-Laser. Messspezifische Kenndaten: E(Laser): ~50-100 $\mu\text{J}/\text{Puls}$ (ps-Laser), unten : [1+1]REMPI von Pyracen aus Abbildung 6.8.	95
6.13 [1+1]REMPI von Pyracen am Pikosekunden-Laser (Abbildung 6.12). Bande 1, 2 und 3 geben die Energien der Pump-Probe-Experimente an.	96
6.14 Pump-Probe-Experiment von Pyracen mit Anregungswellenlängen von 288.0, 294.8, 309.95, 313.4 und 324.7 nm. Messspezifische Kenndaten: E(Pump): ~50-100 $\mu\text{J}/\text{Puls}$ (ps-Laser), E(Probe): ~4-6 mJ/Puls (ns-Laser).	97
6.15 Schematische Darstellung des Absorptions- und Emissionsverhalten von Molekülen, die Dimere (links) bzw. Excimere (rechts) ausbilden. .	99
6.16 Schematische Darstellung des Überlapps von Dimer und Excimer im angeregten S_1 -Zustand, M: beliebiges Molekül (z. B. Pyracen).	101
6.17 Massenspektrum von Pyracen ([1+1]REMPI bei einer Anregungswellenlänge von 328.2 nm). Peak $m/z = 180$: Pyracen, Peak $m/z = 360$: Pyracen-Dimer, $m/z = 540$: Pyracen-Trimer, usw.. Messspezifische Kenndaten: E(Laser): ~50 $\mu\text{J}/\text{Puls}$ (ps-Laser).	102
6.18 [1+1]REMPI vom Pyracen-Dimer am Pikosekunden-Laser. Messspezifische Kenndaten: E(Laser): ~50-100 $\mu\text{J}/\text{Puls}$	103
6.19 Sechs mögliche Geometrien, wie sich zwei Pyracenmoleküle anordnen können. ^[137]	104
6.20 Pump-Probe-Experiment vom Pyracen-Dimer mit Anregungswellenlängen von 306.0, 312.5 und 328.2 nm. Messspezifische Kenndaten: E(Pump): ~50-100 $\mu\text{J}/\text{Puls}$ (ps-Laser), E(Probe): ~4-6 mJ/Puls (ns-Laser).	105
7.1 Strukturformel des [2.2]Paracyclophans $C_{16}H_{16}$	107
7.2 (a) : MHPC in <i>E</i> -Konfiguration: Das H-Atom der Hydroxygruppe zeigt weg von der Ethylbrücke, die beide Benzolringe miteinander verbindet, (b) : MHPC in <i>Z</i> -Konfiguration: Das H-Atom der Hydroxygruppe zeigt hin zu der Ethylbrücke.	109
7.3 oben : Experimentell ermitteltes Gasphasen-IR-Spektrum von MHPC bei 493 K, mitte : DFT Berechnung des <i>Z</i> -Isomers (Methode: ωB97xD , Basissatz: 6-311G**, Skalierfaktor: 0.95), unten : DFT Berechnung des <i>E</i> -Isomers (Methode: ωB97xD , Basissatz: 6-311G**, Skalierfaktor: 0.95).	111

7.4	oben: Experimentell ermitteltes Raman-Spektrum von MHPC, mitte: DFT Berechnung des <i>Z</i> -Isomers (Methode: ω B97xD, Basissatz: 6-311G**, Skalierfaktor: 0.95), unten: DFT Berechnung des <i>E</i> -Isomers (Methode: ω B97xD, Basissatz: 6-311G**, Skalierfaktor: 0.95).	112
7.5	[1+1]REMPI von MHPC am Pikosekunden-Laser. Bande 1 und 2 geben die Energien der Pump-Probe-Experimente an. Messspezifische Kenndaten: E(Laser): ~25-40 μ J/Puls (ps-Laser).	114
7.6	Massenspektrum von MHPC. Peak 1 : $m/z = 207$ (MHPC - OH), Peak 2 : $m/z = 224$ (MHPC), Peak 3 : $m/z = 242$ (MHPC + H ₂ O), Peak 4 : $m/z = 260$ (MHPC + 2 H ₂ O).	115
7.7	Pump-Probe-Experiment von MHPC mit [1+2']REMPI: 0-0 Übergang bei 324.2 nm, Messspezifische Kenndaten: E(Pump): ~30 μ J/Puls (ps-Laser), E(Probe): ~150 μ J/Puls (ps-Laser).	117
7.8	Pump-Probe-Experiment von MHPC und MHPC·H ₂ O-Cluster: Anregungswellenlänge 309.2 nm, Messspezifische Kenndaten: E(Pump): ~30 μ J/Puls (ps-Laser), E(Probe): ~150 μ J/Puls (ps-Laser).	118
7.9	links: <i>trans</i> -2SPC, rechts: <i>cis</i> -2SPC	119
7.10	oben: Experimentell ermitteltes Feststofframan von 2SPC bei 298 K, mitte: DFT-Berechnung des <i>trans</i> -Isomers (Methode: ω B97xD, Basissatz: 6-311G**, Skalierfaktor: 0.95), unten: DFT-Berechnung des <i>cis</i> -Isomers (Methode: ω B97xD, Basissatz: 6-311G**, Skalierfaktor: 0.95).	120
8.1	links: Strukturformel des 3-Phenylpropargylbromids, rechts: Strukturformel des 1-Phenylpropargylbromids.	124
8.2	Massenspektrum nach Pyrolyse von 1-Phenylpropargylbromid ([1+1]REM-PI bei 255 nm) und 3-Phenylpropargylbromid ([1+1]REMPI bei 279 nm und 297 nm). Der experimentelle Aufbau und eine genaue Beschreibung der Messparameter kann der Literatur entnommen werden. ^[177]	125
8.3	Hypothese der 3-PPR Dimerisierung zum 1,6-Diphenyl-1,5-Hexadiin (DPHD).	125
8.4	Zusammenfassung der Synthese von 1,6-Diphenyl-1,5-Hexadiin (DPHD).	126
8.5	Darstellung der strukturoptimierten Konformere des DPHDs. links: antiperiplanare Anordnung (180°, ω B97xD), mitte: synclinale Anordnung (~65°, ω B97xD), rechts: synperiplanare Anordnung (0°, B3LYP).	127

8.6	(a): Experimentell ermitteltes Gasphasen-IR Spektrum von DPHD bei 473 K, (b): IR-Spektrum der Masse 230 (IR/UV-Messung, FELIX), (c): DFT-Rechnung des antiperiplanaren Konformers (Methode: ω B97xD, Basissatz: 6-311G**, Skalierfaktor: 0.96).	128
8.7	(a): Reaktionsprodukte der pyrolytischen Spaltung von 1-Bromphenylpropargyl, (b): Reaktionsprodukte der pyrolytischen Spaltung von 3-Bromphenylpropargyl.	129
8.8	(a): Experimentell ermitteltes Gasphasen-IR Spektrum von 1-PEN bei 473 K, (b): IR-Spektrum der Masse 228, (c): DFT Berechnung des 1-PEN (Methode: ω B97xD, Basissatz: 6-311G**, Skalierfaktor: 0.96). . .	129
8.9	Massenspektrum von 1-PEN ([1+1]REMPI @321.5 nm). Peak m/z = 228 : 1-PEN, Peak m/z = 268 : 1-PEN-Ar-Cluster, Peak m/z = 456 : 1-PEN Dimer. Messspezifische Kenndaten: siehe Abb. 8.10.	131
8.10	[1+1]REMPI von 1-PEN. Messspezifische Kenndaten: E(Laser): ~40 μ J/Puls (ps-Laser).	132
8.11	Pump-Probe-Experiment von 1-PEN mit einer Anregungswellenlänge von 307.7 nm. Messspezifische Kenndaten: E(Pump): ~10 μ J/Puls (ps-Laser), E(Probe): ~150 μ J/Puls (ps-Laser).	134
8.12	Pump-Probe-Experiment von 1-PEN mit einer Anregungswellenlänge von 324.4 nm. Messspezifische Kenndaten: E(Pump): ~20 μ J/Puls (ps-Laser), E(Probe): ~1500 μ J/Puls (ns-Laser).	135
8.13	[1+1]REMPI von 1-PEN am ns-Laser. ^[188]	136
11.1	Zusammenfassung der Synthese von 1,6-Diphenyl-1,5-Hexadiin (DPHD).	145
11.2	Foto der isolierten Probenrückstände und Fraktionen: (a): Probenrückstand 1, (b): Probenrückstand 4, (c): Fraktion 3 + 4 der zweiten Säulenchromatographie, (d): Sublimationsprodukt (Endprodukt). . . .	149
11.3	Allgemeiner Mechanismus der <i>Sonogashira</i> -Kupplung. Die eingesetzten Edukte sowie das Produkt sind rot dargestellt.	150

Tabellenverzeichnis

3.1	OPG-Output mit zugehöriger Bezeichnung, Wellenlängenintervall und Polarisation.	30
3.2	Experimentell ermittelte Ar-Übergänge $\Delta\lambda = \lambda_{\text{Exp.}} - \lambda_{\text{Lit.}}$ [77-79]	43
3.3	Errechneter Korrekturfaktor für drei verschiedene Wellenlängenbereiche auf Grundlage der Argon-Übergänge.	43
3.4	Errechneter Korrekturfaktor für drei verschiedene Wellenlängenbereiche auf Grundlage der Neon-Übergänge.	43
4.1	Pyridin $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$: $m/z = 79.1$, IE: 9.25 eV [96,97], Gegenüberstellung der experimentell ermittelten Werte mit früher publizierten Messergebnissen.	55
5.1	Dissoziationsenergien (<i>BDE</i>) verschiedener C-H-Bindungen. [108]	59
5.2	Adiabatische Ionisierungsenergien verschiedener Verbindungen.	62
5.3	Unterschiedliche Punktgruppen für das 2MA. (a) : C_s , (b) : C_{2v}	63
5.4	Ergebnisse aus MR-CISD Rechnungen und zweier unabhängiger Experimente.	65
5.5	Messparameter für die die Steuerung der Verzögerungsstrecke bei Pump-Probe-Experimenten.	68
5.6	Experimentell ermittelte Lebensdauern für Schwingungsbanden im angeregtem B^2A_1 Zustand. ^a Relative Verschiebung zum Bandenursprung. ^b Alternative Banden, die aufgrund der Pulsbreite des Lasers nicht eindeutig zugeordnet werden können ($17^1 \blacktriangleright 18^1$, $17^2 \blacktriangleright 17^1 18^1 / 16^1$, $25^1 17^2 \blacktriangleright 25^1 16^1$). ^c Alle Lebensdauern haben eine Genauigkeit von $\pm 1 \text{ ps}$	74
6.1	(a) : Strukturformel von Pyracen in Draufsicht und Seitenansicht (links) und Naphthalin in Draufsicht (rechts), (b) : Bindungslängen und -winkel der beiden Verbindungen: ^a Pyracen ($\omega\text{B97xD/6-311G}^{**}$), ^b Naphthalin ($\omega\text{B97xD/6-311G}^{**}$) ^c Naphthalin (X-ray bei 205 K) [126]	79

6.2	Charaktertafel für die Punktgruppe D_{2h}	80
6.3	IR-aktive Schwingungen im Pyracen. Die Werte in Klammern (Rechnung) geben die Intensitäten der Banden wieder. oop: out-of-plane, o.p.: out-of-phase, ip: in-plane, i.p.: in-phase.	84
6.4	Raman-aktive Schwingungen im Pyracen. Die Werte in Klammern (Rechnung) geben die Intensitäten der Banden wieder. oop: out-of-plane, o.p.: out-of-phase, ip: in-plane, i.p.: in-phase.	87
6.5	Reihenfolge der relevanten Orbitale, die dazu passenden irred. Darstellungen, Energien und Charaktere der Orbitale. ^a Orbitalenergien in Hartree.	94
6.6	Lebensdauern des Pyracens bei verschiedenen Anregungsenergien. ^a Nummerierung ist aus Abbildung 6.13 zu entnehmen. ^b Relative Verschiebung zum Bandenursprung (30798 cm^{-1}) ^[137] . ^c Alle Lebensdauern haben eine Fehlertoleranz von $\pm 1 \text{ ns}$	98
7.1	Experimentell ermittelte Werte für verschiedene Schwingungsbanden des S_1 -Zustands von MHPC (IE_{ad} : Ionisierungsenergie; gemessen an der <i>Swiss Light Source</i>). ^[70]	113
7.2	Messparameter für die mechanische Verzögerungsstrecke bei Pump-Probe-Experimenten am MHPC.	116
7.3	Röntgenstrukturanalyse ^[174] von 2SPC und DFT-Rechnungen (ω B97xD/6-311G**) für <i>trans</i> - und <i>cis</i> -2SPC. C_r : Kohlenstoffatom in der aromatischen Einheit, C_b : Kohlenstoffatom in der aliphatischen Brücke, S: Schwefelatom.	119
11.1	¹ H-NMR Daten der DPHD-Synthese und bekannte Literaturwerte. ^[197]	148

Publikationen

Während meiner Promotion am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie entstanden folgende Publikationen, die zum größten Teil in dieser Arbeit diskutiert werden.

- Kathrin H. Fischer, Jörg Herterich, Ingo Fischer, Sander Jaelqx, Anouk M. Rijs. **Phenylpropargyl radicals and their dimerization products: An ir/uv double resonance study.** *J. Phys. Chem. A*, **2012**, 116(33), 8515–8522.
- Johannes Auerswald, Bernd Engels, Ingo Fischer, Thiemo Gerbich, Jörg Herterich, Anke Krueger, Melanie Lang, Hans-Christian Schmitt, Christof Schon, Christof Walter. **The electronic structure of pyracene: a spectroscopic and computational study.** *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15, 8151–8161.
- Jörg Herterich, Thiemo Gerbich, Ingo Fischer. **Excited-state dynamics of the 2-methylallyl radical.** *Chem. Phys. Chem.*, **2013**, 14(17), 3906–3908.
- Jörg Herterich, Susanne Zeißner, Ingo Fischer. Gas-phase-ir and solidstate raman investigation of paracyclophanes. *Z. Phys. Chem.*, **2013**, 227, 23–34.
- Thiemo Gerbich, Jörg Herterich, Juliane Köhler, Ingo Fischer. **Timedomain study of the s3 state of 9-fluorenone.** *J. Phys. Chem. A*, **2014**, 118(8), 1397–1402.
- Philipp Constantinidis, Melanie Lang, Jörg Herterich, Ingo Fischer, Johannes Auerswald, Anke Krueger. **Electronic spectroscopy of 1-(phenylethynyl)naphthalene.** *J. Phys. Chem. A*, **2014**, 118(16), 2915–2921.

Danksagung

Zuerst möchte ich meinem Doktorvater *Ingo Fischer* danken, der es mir ermöglicht hat, meine Forschungsarbeit in seinem Arbeitskreis anzufertigen. Er ist ein Chef, der die Nähe zu seinen Mitarbeitern sucht und sich nicht scheut, mehrere Stunden tatkräftig im Labor mitzuarbeiten. Den ein oder anderen nützlichen Hinweis - wie man zum Beispiel einen Laserstrahl blockiert - werde ich wohl nie vergessen. Nicht nur durch seine Expertise als experimenteller Wissenschaftler, sondern auch aufgrund seines enormen Hintergrundwissens konnten viele interessante Projekte bearbeitet und Schwierigkeiten gelöst werden. Vor allem sei sein Engagement im Beschaffen finanzieller Mittel zu nennen, das es vielen Doktoranden ermöglicht, während ihrer Promotion in ausländischen Forschungseinrichtungen arbeiten zu können. Obligatorisch war der Besuch von renommierten Tagungen, bei denen die wissenschaftlichen Ergebnisse präsentiert wurden und in gemütliche Runden neue Kontakte geknüpft werden konnten.

Mit durchweg positiven Erinnerungen an meinen „Sprössling“ *Hans-Christian Schmitt* möchte ich mich bei ihm für die Zusammenarbeit bei diversen wissenschaftlichen Projekten bedanken. Beim Betreuen seiner Zulassungsarbeit konnten so elementare thermodynamische Grundkenntnisse am Beispiel der exothermen Reaktion aufgefrischt werden.

Dem Physiker *Thiemo Gerbich* möchte ich für die jahrelange Zusammenarbeit am Pikosekunden-Experiment danken. Meiner Meinung nach war es das Zusammenspiel unserer individuellen Stärken, die dieses Projekt erst ermöglicht haben. Lange Kickerpartien nach Feierabend gaben nur optisch den Anschein, als spielten wir nicht auf gleicher Augenhöhe.

Die bezaubernde Bürokollegin *Melanie Lang* frischte meine Grundkenntnisse in deutscher Grammatik (Jahrgangsstufe 4) auf, was zum Gelingen dieser Dissertation maßgeblich beigetragen hat. Als Sportskanone hast du mich bei gemeinsamen Fahrradtouren wiederholt in den Unterzucker getrieben.

Unserem brasilianischen Netzwerkadministrator *Jens Giegerich* danke ich für seine lustige und ruhige Art, die für längere Arbeitstage im Labor entschädigt hat.

Seine Expertise in Labview-Programmierung ersparte mir zudem die ein oder andere Endlosschleife.

Bei *Fabian Holzmeier* möchte ich mich für die Organisation meines neuen Rennrads bedanken, mit dem ich in weniger als 10 Minuten zum Institut fahren konnte und so im Endeffekt 19 Stunden zusätzlich Spitzenforschung pro Jahr betreiben konnte.

Dem Perfektionisten der Arbeitsgruppe *Philipp Constantinidis* möchte ich in erster Linie für seinen wissenschaftlichen Ehrgeiz danken. Auch nach meiner aktiven Zeit im Labor habe ich mit ihm wissenschaftliches Neuland betreten und mich so von teils lästiger Büroarbeit ablenken lassen.

Dr. Kathrin Fischer danke ich für die gemeinsamen Stunden am Freien-Elektronen-Laser in Holland und den damit verbundenen Ausflügen nach Amsterdam. Der Besuch diverser Museen und touristischer Attraktionen wurden von dir vorbildlich durchorganisiert.

Auch den ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises, *Dr. Michael Steinbauer*, *Dr. Patrick Hemberger*, *Dr. Christof Schon*, *Dr. Juliane Köhler*, *Dr. Markus Margraf* und *Dr. Michael Schneider* möchte ich meinen Dank aussprechen. Der jährlich stattfindende Schwanberglauf hat sich mittlerweile als gemeinschaftliches Nachtreffen etabliert.

Neben den aktiven und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises *Fischer* möchte ich mich bei *Christoph Mann* bedanken, den ich bereits im ersten Semester unseres Chemiestudiums kennengelernt habe. Viele Nächte haben wir uns mit Protokollen und Übungen um die Ohren geschlagen, um dann nach einer bestandenen Klausur ausgiebig zu feiern. Dem Theoretiker *Christoph Walter* möchte ich für seine Hilfe bei quantenchemischen Rechnungen danken. Was ihr da drüben mit euren großen Rechnern und Bildschirmen macht, wird mir in gewisser Weise immer ein Rätsel bleiben. Der „Synthesemaschine“ *Johannes Auerswald* möchte ich danken, dass er uns stets mit neuen Substanzen versorgt hat. Auch ist die Kooperation mit den Theoretikern um *Prof. Bernd Engels* und den Synthetikern um *Prof. Anke Krüger* zu loben.

Dem akademischem Rat *Dr. Roland Colditz* möchte ich für die gemeinsamen Mensabesuche danken. *Klaus Kleber* und *Gundula Gause* hätten Mühe, die Fülle an Nachrichten aus aller Welt, vermittelt zwischen Vor- und Nachspeise, in 30 Minuten Heute-Journal aufzuarbeiten. Der Werkstatt-Crew rund um *Wolfgang Liebler* möchte ich für die einzeln angefertigten Werkstücke danken. Ohne *Reiner Eck* aus der Elektronik stände wohl das gesamte Institut still.

Zu guter Letzt möchte ich meinen Eltern *Roland* und *Sabine* danken, die mitunter verantwortlich dafür waren, dass ich ein Studium der Chemie angefangen habe und mich bei diesem stets unterstützt haben.

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation „*Pikosekunden-zeitaufgelöste Photoionisation: 2-Methylallyl-Radikal und Pyracen*“ selbständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass ich diese Dissertation weder in gleicher oder anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegt habe.

Außer die mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden habe ich keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, 08. August 2014

Dipl.-Chem. Jörg Herterich