

Polarisations-sensitive Resonanz-CARS- und Resonanz-Raman-Spektroskopie an metallfreien Porphyrinen

Dissertation

zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Joachim Koster

aus Dahn

Würzburg 2006

Eingereicht am:

bei 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:

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theorie	4
2.1	Kohärente anti-Stokesche Raman-Streuung	4
2.1.1	Einführung	4
2.1.2	Die CARS-Suszeptibilität	5
2.1.3	Die CARS-Intensität	11
2.1.4	Polarisations-sensitive CARS-Spektroskopie	14
2.1.5	Linienprofilanalyse	20
2.2	Resonante Raman-Spektroskopie an Porphyrinen	27
2.3	Dichtefunktionaltheorie	31
2.3.1	Quantenchemische Grundlagen	31
2.3.2	Berechnung von Schwingungsspektren	34
3	Experimentelles	37
3.1	Aufbau der Raman-Apparatur	37
3.2	Aufbau der CARS-Apparatur	38
4	Vorbereitende CARS-Experimente	43
4.1	Einführung	43
4.2	Kontrolle der Phasenanpassung	43
4.3	Kontrolle der Laser- und Signalstabilität	48
4.4	Kontrolle der Polarisationsbedingungen	52
4.5	Überprüfung auf elektronisch resonante Suszeptibilität	65
4.6	Datenbearbeitung	66
5	Dichtefunktionalrechnungen	69
5.1	Einführung	69

5.2	Rechnungen zu Uroporphyrin-I-octamethylester	71
5.2.1	Grundsätzliche Annahmen	71
5.2.2	Geometrieoptimierung	71
5.2.3	Wellenzahlberechnung	73
5.3	Rechnungen zu Mesoporphyrin-IX-dimethylester	77
5.3.1	Grundsätzliche Annahmen	77
5.3.2	Geometrieoptimierung	77
5.3.3	Wellenzahlberechnung	78
6	Resonanz-Raman- und Resonanz-CARS-Spektren	82
6.1	Einführung	82
6.2	Absorptionsverhalten der Porphyrine und Resonanzbedingungen	85
6.3	Untersuchungen an Octaethylporphin	86
6.3.1	Spontane Raman-Spektren mit B-Banden-Anregung	86
6.3.2	Kohärente Raman-Spektren mit Q-Banden-Anregung	89
6.3.3	Vergleich zwischen B- und Q-Banden-Anregung	93
6.4	Untersuchungen an Uroporphyrin-I-octamethylester	96
6.4.1	Spontane Raman-Spektren mit B-Banden-Anregung	96
6.4.2	Kohärente Raman-Spektren mit Q-Banden-Anregung	98
6.4.3	Vergleich zwischen B- und Q-Banden-Anregung	102
6.5	Untersuchungen an Coproporphyrin-I-tetramethylester	103
6.5.1	Spontane Raman-Spektren mit B-Banden-Anregung	103
6.5.2	Kohärente Raman-Spektren mit Q-Banden-Anregung	104
6.5.3	Vergleich zwischen B- und Q-Banden-Anregung	107
6.6	Untersuchungen an Mesoporphyrin-IX-dimethylester	108
6.6.1	Spontane Raman-Spektren mit B-Banden-Anregung	108
6.6.2	Kohärente Raman-Spektren mit Q-Banden-Anregung	110
6.6.3	Vergleich zwischen B- und Q-Banden-Anregung	111
6.7	Vergleichende Betrachtung der untersuchten Porphyrine	113
6.7.1	Linienpositionen	113
6.7.2	Amplituden	115
6.7.3	Kohärente Phasen und Depolarisationsgrade	116
6.7.4	Korrelation zu den berechneten Normalkoordinaten	120
7	Zusammenfassung	124
	Summary	129

Literaturverzeichnis	134
Danksagung	144
Lebenslauf	146

1 Einleitung

Die Substanzklasse der Porphyrine ist allgemein von Interesse, da Porphyrin-Systeme eine zentrale Rolle in zahlreichen biochemischen Prozessen einnehmen. Als eine ertragreiche Methode zur Untersuchung der Eigenschaften von Porphyrinen in Lösung hat sich dabei die Resonanz-Raman-Spektroskopie bewährt.¹ Die Nutzung von elektronischen Resonanzverstärkungseffekten ermöglicht es zum einen, daß auch Probensignale bei millimolarer Verdünnung der Substanz nachgewiesen werden können. Zum anderen lassen sich aufgrund spektroskopischer Auswahlregeln charakteristische Verstärkungsmuster feststellen, die Rückschlüsse auf die molekulare und elektronische Struktur der Moleküle erlauben. Neben dem klassischen linearen Raman-Effekt, der 1928 von C. V. Raman nachgewiesen wurde, können dabei auch nichtlineare Techniken der Lichtstreuung zum Einsatz kommen. Nach theoretischen Vorarbeiten² wurden nichtlineare optische Effekte, die aus der Einwirkung mehrerer Laserfelder auf eine Probe resultieren, erstmals 1965 experimentell nachgewiesen.³ Unter der Vielzahl der möglichen nichtlinearen Effekte hat insbesondere die kohärente anti-Stokesche Raman-Streuung (*coherent anti-Stokes Raman scattering*, CARS) Bedeutung erlangt, deren Potential sich durch Verwendung eines Polarisations-sensitiven (PS) Meßschemas⁴ noch erweitern läßt. Die CARS-Spektroskopie hat v. a. in den 1980er Jahren eine große Blütezeit erlebt. Zur Gewinnung rein frequenz aufgelöster Informationen wurde sie in den letzten Jahren allerdings nur noch spärlich eingesetzt, obgleich es in der Literatur vereinzelt immer wieder Beispiele gibt, die die Vorteile dieser Methode sowie auch die Anwendbarkeit zur Charakterisierung von Biomolekülen aufzeigen; auf entsprechende Referenzen wird im Verlauf des Textes hingewiesen werden. Die CARS-Spektroskopie ist aber weiterhin ein aktuelles Forschungsgebiet, wobei erweiterte Anwendungen in Form von zeitaufgelösten Experimenten im Piko- und Femtosekundenbereich sowie in Form der CARS-Mikroskopie eine große Rolle spielen.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Raman-spektroskopischen Untersuchung metallfreier (*free base*) Porphyrine. Für letztere sind, verglichen mit Metalloporphyrinen, bisher nur wenige Daten aus Raman-Spektren bekannt. Dafür dürfte der Umstand verantwortlich sein, daß metallfreie Porphyrine, v. a. bei Laseranregungen im Bereich niederenergetischer elektronischer Resonanzen, ein hohes Maß an Fluoreszenz zeigen,

die die Raman-Signale überlagert. Dieses Problem kann z. B. durch den Einsatz von CARS-Spektroskopie umgangen werden. Für die hier beschriebenen Untersuchungen wurde eine Serie von vier metallfreien Porphyrinen ausgewählt, die sich durch die Substituenten an den β -Kohlenstoffatomen des Porphyrin-Makrozyklus unterscheiden. Es war dabei das Ziel, zunächst Raman-spektroskopische Daten dieser hochfluoreszenten Moleküle unter verschiedenen Resonanzbedingungen überhaupt zu erhalten und weiterhin mögliche Einflüsse des β -Substitutionsmusters auf die Molekülschwingungen zu erkennen. Es wurde für die Messungen sowohl polarisierte lineare Raman-Spektroskopie als auch PS-CARS-Spektroskopie eingesetzt. Zusätzlich wurden Rechnungen, die auf der Dichtefunktionaltheorie (*density functional theory*, DFT) basieren, an den interessierenden Molekülen durchgeführt. Der Schwerpunkt der Arbeit liegt allerdings auf den experimentellen spektroskopischen Daten, wobei die Rechnungen soweit als möglich zur unterstützenden Interpretation dieser Daten herangezogen werden. Der Inhalt der einzelnen Kapitel dieser Arbeit wird im folgenden kurz zusammengefaßt.

Kapitel 2. In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen erläutert, die zum Verständnis der Raman-Spektren und der quantenchemischen Rechnungen notwendig sind. Der erste und umfangreichste Teilabschnitt (Kap. 2.1) behandelt die Theorie zur kohärenten anti-Stokeschen Raman-Streuung. Besonderer Wert wird dabei auf die Ausführungen zur Linienprofilanalyse in PS-CARS-Spektren (Kap. 2.1.5) gelegt, da hier die zentralen Zusammenhänge enthalten sind, die für die letztlich durchgeführte quantitative Auswertung der experimentellen Daten benötigt werden. Der zweite Teilabschnitt (Kap. 2.2) befaßt sich mit resonanter Raman-Spektroskopie an Porphyrinen. Der dritte Teilabschnitt (Kap. 2.3) enthält die wichtigsten Grundlagen zu den durchgeführten Dichtefunktionalrechnungen.

Kapitel 3. Es werden die Apparaturen zur Messung polarisierter spontaner Raman-Spektren (Kap. 3.1) und zur Messung von Multiplex-PS-CARS-Spektren (Kap. 3.2) beschrieben.

Kapitel 4. Zur Durchführung einer verlässlichen quantitativen Analyse der PS-CARS-Spektren an Porphyrinen waren zahlreiche Testmessungen notwendig, die hier in einer Übersicht zusammengestellt sind. Die experimentellen Bedingungen mußten in mehrerer Hinsicht kontrolliert und nach Möglichkeit optimiert werden. Besonders wichtig ist hier der Abschnitt zur Kontrolle der Polarisationsbedingungen (Kap. 4.4), in dem ein theoretisches Korrekturschema hergeleitet wird, mit dem sich experimentell bedingte

Abweichungen von idealem Polarisationsverhalten, wie sie in den Testmessungen beobachtet wurden, beschreiben lassen.

Kapitel 5. Dieses Kapitel beinhaltet die Ergebnisse von DFT-Rechnungen zu zwei der vier spektroskopisch untersuchten Porphyrine. Für beide Substanzen werden die berechneten Geometriedaten angegeben sowie die Normalkoordinaten für jeweils vier ausgewählte, in den CARS-Spektren detektierte Schwingungsmoden. Analoge Ergebnisse zu den zwei hier nicht explizit diskutierten Substanzen waren bereits Gegenstand einer vorangehenden Arbeit.

Kapitel 6. Es werden die aus polarisierten spontanen Raman-Messungen und aus PS-CARS-Messungen erhaltenen Spektren vorgestellt und ausführlich diskutiert. Die einzelnen Moleküle werden dabei in der Reihenfolge abnehmender Symmetrie des β -Substitutionsmusters besprochen: als erstes das symmetrisch substituierte Octaethylporphin (Kap. 6.3), anschließend Uroporphyrin-I-octamethylester (Kap. 6.4), Coproporphyrin-I-tetramethylester (Kap. 6.5) und Mesoporphyrin-IX-dimethylester (Kap. 6.6). Die spektroskopischen Ergebnisse aller vier untersuchten Substanzen werden schließlich einander gegenübergestellt, um mögliche Gemeinsamkeiten bzw. Unterschiede in den Daten festzustellen (Kap. 6.7.1–6.7.3); außerdem wird versucht, eine Korrelation zu den berechneten Normalkoordinaten herzustellen (Kap. 6.7.4).

Kapitel 7. Es wird eine kurze Übersicht zur Gesamtarbeit gegeben. Die wichtigsten Ergebnisse und Interpretationen sind hier nochmals zusammengefaßt.

2 Theorie

2.1 Kohärente anti-Stokesche Raman-Streuung

2.1.1 Einführung

Bei der kohärenten Raman-Spektroskopie wird zur Signalerzeugung die nichtlineare optische Polarisation eines Probenmediums genutzt. Allgemein läßt sich die makroskopische, in einem Medium induzierte Polarisation als Summe aus Termen unterschiedlicher Ordnung beschreiben:

$$\vec{P} = \chi^{(1)}\vec{E} + \chi^{(2)}\vec{E}\vec{E} + \chi^{(3)}\vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots \quad (2.1)$$

Dabei ist $\chi^{(1)}$ die lineare optische Suszeptibilität, und $\chi^{(2)}, \chi^{(3)}, \dots$ sind die nichtlinearen Suszeptibilitäten zweiter, dritter usw. Ordnung. Bei den Größen $\chi^{(n)}$ handelt es sich um Tensoren der Stufe $n + 1$; $\vec{E}\vec{E}$ steht hier für das dyadische Produkt zweier elektrischer Feldvektoren. Um kohärente Signalwellen in einem Medium zu erzeugen, müssen mindestens zwei elektrische Felder für die Anregung zur Verfügung stehen. Im Gegensatz zum spontanen Raman-Effekt, wo die Anregung der einzelnen Moleküle unabhängig voneinander betrachtet werden kann, ist dann die Anregung eines Molekülensembles mit festen Frequenz- und Phasenbeziehungen möglich. Nachdem bereits kohärente Streueffekte bekannt waren, bei der die zur stimulierten Anregung von Molekülschwingungen benötigten Felder von den Probenmolekülen selbst ausgehen (stimulierter Raman-Effekt), wurden kohärente Effekte, die auf der Einwirkung mehrerer Laserfelder auf die Probe beruhen, nach theoretischen Vorarbeiten² erstmals 1965 von Maker/Terhune³ unter Einsatz eines gepulsten Rubinlasers experimentell verwirklicht. In der Folgezeit wurden zahlreiche nichtlineare Spektroskopiearten etabliert.^a Davon wird in dieser Arbeit eine auf der kohärenten anti-Stokeschen Raman-Streuung (*coherent anti-Stokes Raman scattering*, CARS) beruhende Technik angewendet. Hierbei wird durch Einwirkung zweier Laser, eines sogenannten „Pumplasers“ mit der Frequenz ω_1 und eines „Stokes-Lasers“ mit der Frequenz ω_2 , über einen bestimmten Wechselwirkungsbereich eine kohärente Polarisation der Moleküle in einer Probe erzeugt, wobei

^aFür eine Übersicht zu nichtlinearen Techniken s. z. B. Referenzen 5 und 6.

die Differenz $\omega_1 - \omega_2$ zweckmäßigerweise so gewählt wird, daß sie der Frequenz eines interessierenden Schwingungsübergangs entspricht. An diesen kohärent angeregten Molekülen können weitere Laserphotonen der Frequenz ω_0 inelastisch gestreut werden, wobei kohärente Signalwellen der Frequenz ω entstehen. Die Signale sind dann im Vergleich zum Pumplaser zu höherer Energie, also in anti-Stokes-Richtung, verschoben. Wenn $\omega_0 = \omega_1$ gilt, spricht man von einem frequenzentarteten CARS-Prozeß. Ein Energieniveauschema, welches einen solchen Prozeß beschreibt, kann Abb. 2.1 (Kap. 2.1.2) entnommen werden. Insgesamt handelt es sich bei der CARS-Wechselwirkung um einen parametrischen (oder elastischen) Prozeß, da Ausgangs- und Endzustand identisch sind. Die Probe verändert also nur die Zustände der wechselwirkenden Felder, während der Zustand der Probe selbst in der Summe gleich bleibt. Es muß für parametrische Prozesse daher eine Energieerhaltung wie auch eine Impulserhaltung gewährleistet sein, was sich im Falle des CARS-Prozesses durch folgende Gleichungen ausdrücken läßt:

$$\hbar\omega_1 - \hbar\omega_2 + \hbar\omega_0 - \hbar\omega = 0 \quad (2.2)$$

$$\hbar\vec{k}_1 - \hbar\vec{k}_2 + \hbar\vec{k}_0 - \hbar\vec{k} = 0. \quad (2.3)$$

Das generierte CARS-Signal ist wegen Gl. 2.2 monochromatisch und wegen Gl. 2.3 räumlich gerichtet; vorausgesetzt, daß die Anregung durch Laserstrahlen erfolgt, weist das Signal somit ebenfalls laserähnliche Eigenschaften auf, was z. B. die Divergenz des Signalstrahls betrifft. Die Streuung entlang einer definierten Raumrichtung ermöglicht u. a. eine effektive Signaldetektion und ist als wesentlicher Unterschied zur spontanen Raman-Spektroskopie hervorzuheben, bei der die Streuung über den gesamten Raumwinkel erfolgt. Auf die Energieerhaltung gemäß Gl. 2.2 wird in Kap. 2.1.2 und auf die Impulserhaltung gemäß Gl. 2.3 in Kap. 2.1.3 noch näher eingegangen.

2.1.2 Die CARS-Suszeptibilität

Es wird im folgenden eine Vorgehensweise beschrieben, die die klassische Dispersionstheorie nach Kramers-Heisenberg-Dirac in Verbindung mit einem Dichtematrixformalismus beinhaltet und durch die explizite Ausdrücke für die in Gl. 2.1 auftretenden Suszeptibilitäten abgeleitet werden können.^b Dabei werden die zunächst allgemeinen Erläuterungen schließlich im besonderen auf den in dieser Arbeit angewendeten, frequenzentarteten CARS-Prozeß bezogen.

Die makroskopische Polarisation \vec{P} eines Mediums hängt allgemein von den atomaren

^bDie Herleitungen sind dabei z. T. recht kurz gefaßt. Für ausführlichere Beschreibungen sei auf Ref. 7 oder die hervorragende Übersicht in Ref. 8 verwiesen.

Dipolmomenten $\vec{\mu}$ und der Anzahl N der Dipole pro Volumeneinheit ab:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = N \langle \vec{\mu}(\vec{r}, t) \rangle \quad (2.4)$$

mit

$$\langle \vec{\mu}(\vec{r}, t) \rangle \equiv \sum_i p_i \langle \Psi_i(\vec{r}, t) | \vec{\mu}(\vec{r}, t) | \Psi_i(\vec{r}, t) \rangle , \quad (2.5)$$

wobei p_i die Wahrscheinlichkeit angibt, das betrachtete System in den jeweiligen Zuständen $|\Psi_i\rangle$ vorzufinden. Der Erwartungswert von Observablen, wie hier der Dipolmomente, läßt sich mit Hilfe eines formal eingeführten Dichtematrixoperators ρ berechnen:

$$\langle \vec{\mu}(\vec{r}, t) \rangle = \text{Tr}\{\rho(t)\vec{\mu}(\vec{r}, t)\} \quad (2.6)$$

mit

$$\rho(t) \equiv \sum_i p_i |\Psi_i(\vec{r}, t)\rangle \langle \Psi_i(\vec{r}, t)| . \quad (2.7)$$

Dieser wiederum läßt sich in eine Reihe von Gliedern unterschiedlicher Ordnung n entwickeln, so daß für die gesamte Polarisation eines Mediums gilt:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = N \sum_n \text{Tr}\{\rho^{(n)}(t)\vec{\mu}(\vec{r}, t)\} = \sum_n \vec{P}^{(n)}(\vec{r}, t) , \quad (2.8)$$

wobei die einzelnen Glieder in Komponentenschreibweise angegeben werden können als:

$$P_\nu^{(n)}(\vec{r}, t) = N \sum_{kl} \rho_{kl}^{(n)}(t) \mu_{lk}^\nu(\vec{r}, t) \quad , \quad \nu = x, y, z . \quad (2.9)$$

Da die in Gl. 2.6 enthaltene Spur (*trace*, Tr) invariant ist bezüglich der Wahl des Basissatzes, kann der Ensemble-Mittelwert $\langle \vec{\mu} \rangle$, und somit auch die Polarisation $P_\nu^{(n)}$, allein über die Dichtematrixelemente berechnet werden, ohne daß die Wellenfunktionen Ψ_i explizit bekannt sein müssen.

Geeignete Ausdrücke für die Dichtematrixelemente können über eine zeitabhängige Störungsrechnung, ausgehend von der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(\vec{r}, t)\rangle = \hat{H}(t) |\Psi(\vec{r}, t)\rangle , \quad (2.10)$$

gefunden werden. Vernachlässigt man die Ortsabhängigkeit der Wellenfunktionen, läßt sich die Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = \hat{H}(t)\rho(t) - \rho(t)\hat{H}(t) \quad \text{bzw.} \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = [\hat{H}(t), \rho(t)] \quad (2.11)$$

ableiten, welche als quantenmechanische Liouville-Gleichung bezeichnet wird. Teilt man den Hamilton-Operator in einen zeitunabhängigen und einen zeitabhängigen, die Störung beschreibenden Anteil gemäß

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t) \quad (2.12)$$

auf, kann gezeigt werden, daß zur Berechnung der Polarisationen aus Gl. 2.9 die Elemente der Dichtematrix nur zu einem einzigen definierten Zeitpunkt bekannt sein müssen. Hier wird i. allg. der Zeitpunkt t_0 gewählt, an dem die äußere Störung einsetzt. Außerdem müssen für Systeme im thermischen Gleichgewicht nur die Diagonalelemente der Dichtematrix berücksichtigt werden. Sie sind ein Maß dafür, mit welcher Wahrscheinlichkeit sich das Ensemble in einem Zustand $|\Psi_i\rangle$ befindet. Weiterhin geht man davon aus, daß die Störung durch Einwirken eines äußeren Wechselfeldes gemäß der sogenannten Dipolnäherung

$$\hat{V}(t) = -\vec{\mu}\vec{E}(t) \quad (2.13)$$

verursacht wird, wobei für das Wechselfeld gemäß

$$\vec{E}(t) = \vec{E}(\omega)e^{-i\omega t} + c.c. \quad (2.14)$$

eine ebene Welle angesetzt wird. Schließlich ist noch zu berücksichtigen, daß die Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Polarisation $P_\nu^{(n)}(\omega)$ durch die Fourier-Transformierte von $P_\nu^{(n)}(t)$ beschrieben wird:

$$P_\nu^{(n)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} P_\nu^{(n)}(t) e^{i\omega t} dt . \quad (2.15)$$

Mit den Annahmen aus Gl. 2.12–2.14 können die einzelnen Terme für die zeitabhängige Polarisation $P_\nu^{(n)}(t)$ in Gl. 2.9 berechnet werden und mit Hilfe von Gl. 2.15 in Abhängigkeit von den beteiligten Frequenzen angegeben werden. So resultiert z. B. für die Polarisation erster Ordnung:

$$P_\nu^{(1)}(\omega) = \frac{N}{\hbar} \sum_{\alpha} \sum_{k,l} (\rho_{ll}(t_0) - \rho_{kk}(t_0)) \frac{\mu_{kl}^{\alpha} \mu_{lk}^{\nu}}{\omega_{kl} - \omega} E_{\alpha}(\omega) \quad , \quad \alpha = x, y, z . \quad (2.16)$$

Dabei sind Dämpfungsprozesse noch nicht berücksichtigt. Sie lassen sich allerdings empirisch gemäß

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = [\hat{H}(t), \rho(t)] + \left(\frac{\partial}{\partial t} \rho(t) \right)_{damp} \quad (2.17)$$

in die Liouville-Gleichung integrieren. Dies führt dazu, daß Frequenzen ω_{ab} , die in den Nennern der berechneten Terme auftauchen, durch $\omega_{ab} - i\Gamma_{ab}$ zu ersetzen sind, wobei mit Γ_{ab} die entsprechenden Dämpfungskonstanten bezeichnet werden. In Gl. 2.16 ist anstelle von $\omega_{kl} - \omega$ also $\omega_{kl} - \omega - i\Gamma_{kl}$ zu schreiben. Allgemein beschreiben dabei die Diagonalelemente Γ_{aa} eine Linienverbreiterung aufgrund endlicher Lebensdauern der angeregten Zustände und die Nebendiagonalelemente Γ_{ab} eine Verbreiterung aufgrund

von Phasenrelaxationsprozessen. Eine abgekürzte Schreibweise von Gl. 2.16 ergibt sich, wenn man zusätzlich die dielektrische Suszeptibilität $\chi^{(n)}(\omega)$ definiert:

$$P_\nu^{(1)}(\omega) \equiv \sum_\alpha \chi_{\nu\alpha}^{(1)}(\omega) E_\alpha(\omega) . \quad (2.18)$$

Eine Polarisation erster Ordnung wird beispielsweise beim spontanen Raman-Effekt induziert. Da hier nur die Wechselwirkung mit einem einzigen äußeren Feld eingeht, spricht man auch von einem linearen Prozeß. Das eingehende Photon erzeugt allerdings wiederum ein Signalphoton, weswegen es sich insgesamt um einen Zweiwellenmischprozeß handelt; bei einer induzierten Polarisation zweiter Ordnung findet demnach ein Dreiwellenmischprozeß, bei dritter Ordnung ein Vierwellenmischprozeß usw. statt. Der Ausdruck für $P_\nu^{(1)}(\omega)$ besteht, wie Gl. 2.16 entnommen werden kann, aus zwei Grundtermen. Allgemein ergeben sich bei der Berechnung für eine Polarisation n -ter Ordnung 2^n Grundterme. Die Zahl der Terme erweitert sich für nichtlineare Prozesse noch dadurch, daß unterschiedliche zeitliche Abfolgen für die Wechselwirkungen mit den äußeren Feldern berücksichtigt werden müssen. Der CARS-Prozeß beruht nun auf einer induzierten Polarisation dritter Ordnung. Für drei äußere Felder mit den Frequenzen ω_0 , ω_1 und ω_2 ergeben sich hier sechs Permutationsmöglichkeiten bezüglich der zeitlichen Vertauschung, was zu insgesamt $2^3 \cdot 6 = 48$ Termen führt. Im Gegensatz zu einem solchen Dreifarben-CARS-Prozeß wird in dieser Arbeit ein frequenzentarteter CARS-Prozeß angewendet, für den $\omega_0 = \omega_1$ gilt und das Signalphoton gemäß $\omega = 2\omega_1 - \omega_2$ erzeugt wird; dieser Prozeß läßt sich durch 24 Terme beschreiben. Da die explizite Berechnung einer Vielzahl von Termen für höhere Ordnungen sehr aufwendig wird, wurden geeignete Diagrammtechniken entwickelt,⁹ mit denen sich diese Terme relativ einfach ableiten lassen, wobei zumeist Doppel-Feynman-Diagramme¹⁰ zum Einsatz kommen.^c

Um einen Ausdruck für die Suszeptibilität $\chi_{\nu\alpha\alpha\beta}^{(3)}$, die für den frequenzentarteten CARS-Prozeß relevant ist, zu erhalten, geht man zum einen davon aus, daß zur Zeit t_0 nur der Schwingungsgrundzustand $|g\rangle$ populiert ist (*zero temperature limit*). Zum anderen sei zunächst angenommen, daß nur Terme, die eine Resonanz mit einem schwingungsangeregten Zustand $|g'\rangle$ (Raman-Resonanz) beinhalten, einen signifikanten Beitrag zur Suszeptibilität liefern. Berücksichtigt man von den 24 für den Prozeß möglichen Termen also nur diejenigen, die einen Nenner der Form $\omega_{g'g} - \omega_1 + \omega_2$ aufweisen, so verbleiben vier Terme.^d Die Suszeptibilität kann dann geschrieben werden als:

$$\chi_{\nu\alpha\alpha\beta}^{(3)}(\omega) = \frac{N}{\hbar^3} \sum_{ee'} (U_1 + U_2 + U_3 + U_4) \quad (2.19)$$

^cFür nähere Erläuterungen zu dieser Diagrammtechnik s. Referenzen 7 und 8.

^dFür eine Übersicht über alle 48 Terme für $\chi^{(3)}$ s. z. B. Referenzen 11 und 12 oder, speziell über die 24 Terme für den entarteten CARS-Prozeß, den Anhang in Ref. 13.

mit

$$U_1 = \frac{\mu_{g'e'}^\nu \mu_{e'g'}^\alpha \mu_{g'e}^\beta \mu_{eg}^\alpha}{(\omega_{eg} - \omega_1 - i\Gamma_{eg})(\omega_{g'g} - \omega_1 + \omega_2 - i\Gamma_{g'g})(\omega_{e'g} - 2\omega_1 + \omega_2 - i\Gamma_{e'g})} \rho_{gg}(t_0) \quad (2.20)$$

$$U_2 = \frac{\mu_{g'e'}^\nu \mu_{e'g'}^\alpha \mu_{g'e}^\alpha \mu_{eg}^\beta}{(\omega_{eg} + \omega_2 - i\Gamma_{eg})(\omega_{g'g} - \omega_1 + \omega_2 - i\Gamma_{g'g})(\omega_{e'g} - 2\omega_1 + \omega_2 - i\Gamma_{e'g})} \rho_{gg}(t_0) \quad (2.21)$$

$$U_3 = \frac{\mu_{g'e'}^\alpha \mu_{e'g'}^\nu \mu_{g'e}^\beta \mu_{eg}^\alpha}{(\omega_{eg} - \omega_1 - i\Gamma_{eg})(\omega_{g'g} - \omega_1 + \omega_2 - i\Gamma_{g'g})(\omega_{e'g'} + 2\omega_1 - \omega_2 + i\Gamma_{e'g'})} \rho_{gg}(t_0) \quad (2.22)$$

$$U_4 = \frac{\mu_{g'e'}^\alpha \mu_{e'g'}^\nu \mu_{g'e}^\alpha \mu_{eg}^\beta}{(\omega_{eg} + \omega_2 - i\Gamma_{eg})(\omega_{g'g} - \omega_1 + \omega_2 - i\Gamma_{g'g})(\omega_{e'g'} + 2\omega_1 - \omega_2 + i\Gamma_{e'g'})} \rho_{gg}(t_0) . \quad (2.23)$$

Die Nenner von Gl. 2.20–2.23 werden gewöhnlich auch als „Resonanznenner“ bezeichnet. In Gl. 2.19 wird der Summation über alle möglichen Zwischenzustände $|e\rangle$ und $|e'\rangle$ Rechnung getragen. Ist der Ausgangszustand $|g\rangle$ der elektronische Grundzustand, was für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente angenommen werden kann, so liefert von den in Gl. 2.20–2.23 angegebenen Termen nur noch U_1 einen bedeutenden Beitrag zur Gesamtsuszeptibilität; der zu diesem Term korrespondierende Streuprozess ist in Abb. 2.1A schematisch dargestellt. Neben der vorausgesetzten Raman-Resonanz, die im Fall $\omega_{g'g} = \omega_1 - \omega_2$ auftritt, können auch die beiden anderen Nenner in Gl. 2.20 resonant werden, sofern es sich bei $|e\rangle$ und $|e'\rangle$ um reale Zustände handelt. Dann sind auch Resonanzen für die Fälle $\omega_{eg} = \omega_1$ und $\omega_{e'g} = 2\omega_1 - \omega_2$ möglich. In den später beschriebenen Experimenten an Porphyrinen treten sowohl Resonanzen der Pumplaserfrequenz ω_1 sowie der anti-Stokes-Frequenz $\omega = 2\omega_1 - \omega_2$ mit elektronisch angeregten Zuständen der Moleküle auf. Unter diesen Bedingungen werden sämtliche Nenner in Gl. 2.20 resonant, was im Vergleich zur Situation einer reinen Raman-Resonanz zu einer maßgeblichen Verstärkung der Suszeptibilität führt.

Zusätzlich zu den Raman-resonanten Beiträgen sind für die Gesamtsuszeptibilität auch nicht-Raman-resonante Prozesse zu berücksichtigen. Diese werden durch weitere, hier nicht explizit angegebene Terme beschrieben oder gehen aus den genannten Termen für den Fall hervor, daß $\omega_1 - \omega_2$ weit von $\omega_{gg'}$ entfernt ist. Einen maßgeblichen Beitrag zu einem nicht-Raman-resonanten Signal liefern beispielsweise Prozesse mit Zweiphotonenabsorption in der Form, wie dies in Abb. 2.1B dargestellt ist. Bei absorbierenden Medien können die nicht-Raman-resonanten Prozesse nochmals in nichtresonante und rein elektronisch resonante Prozesse eingeteilt werden, wobei die erwähnte Zweipho-

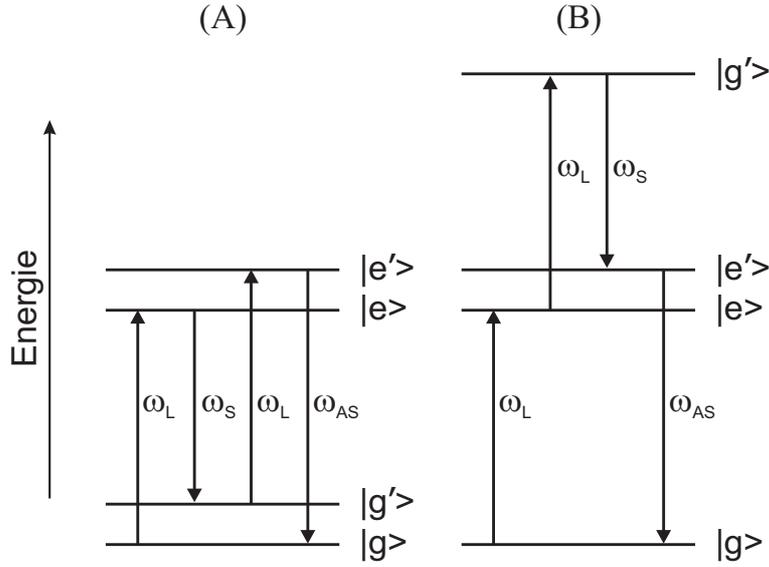


Abb. 2.1: Energieanpassung für den frequenzentarteten CARS-Prozeß. ω_L : Frequenz des Pumpasers; ω_S : Frequenz des Stokes-Lasers; ω_{AS} : Frequenz des anti-Stokes-Signals. **(A)**: CARS-Prozeß mit Einphotonenabsorption, welcher maßgeblich zur Raman-resonanten Suszeptibilität beiträgt. **(B)**: Prozeß mit Zweiphotonenabsorption, welcher maßgeblich zur nicht-Raman-resonanten Suszeptibilität beiträgt.

tonenabsorption bei elektronischer Resonanz zunehmend wahrscheinlicher wird.^e Für sämtliche nicht-Raman-resonanten Beiträge gilt, daß die Dämpfungskonstanten in den Resonanznennern der entsprechenden Terme vernachlässigbar werden; beispielsweise ist die Raman-Linienbreite ($\Gamma_{gg'}$) i. d. R. um mindestens zwei Größenordnungen kleiner als die Linienbreiten für elektronische Übergänge (Γ_{eg} , $\Gamma_{e'g}$).¹⁴ Nicht-Raman-resonante Beiträge führen somit zu einem Untergrund, der als reelle, über einen schmalen spektralen Bereich konstante Größe betrachtet werden kann. Die Gesamtsuszeptibilität läßt sich dann in folgender Form angeben:

$$\chi^{(3)} = \chi^{(3)NR} + \chi^{(3)E} + \sum_t \chi_t^{(3)R}, \quad (2.24)$$

wobei in $\chi^{(3)NR}$ die nichtresonanten, in $\chi^{(3)E}$ die rein elektronisch resonanten und in $\chi_t^{(3)R}$ die Raman-resonanten Anteile der jeweiligen Moden t zusammengefaßt werden. Im Experiment werden nennenswerte Beiträge zu $\chi^{(3)NR}$ meist durch das verwendete Lösungsmittel oder die Küvettenwände verursacht.

Analog zu Gl. 2.18 läßt sich für die Polarisation dritter Ordnung allgemein schrei-

^eDiese Einteilung begründet sich auf der Möglichkeit des Auftretens von Phasenverschiebungen der beteiligten Wellen im elektronisch resonanten Fall. Näheres s. Kap. 2.1.5.

ben.¹⁵

$$P_\nu^{(3)}(\omega) = D \chi^{(3)}(-\omega; \omega_0, \omega_1, -\omega_2) E_\delta(\omega_0) E_\alpha(\omega_1) E_\beta^*(\omega_2), \quad (2.25)$$

wobei E_α , E_β und E_δ die elektrischen Felder für einen Pump-, einen Stokes- und einen Abfrage (*Probe*)-Laser bezeichnen. Gemäß gebräuchlicher Konvention werden zu $\chi^{(3)}$ in Klammern die Frequenzen der erzeugten (ω) und eingestrahnten Photonen (ω_0 , ω_1 , ω_2) angegeben; Absorptionsprozesse erhalten dabei ein positives, Emissionsprozesse ein negatives Vorzeichen. Der Entartungsfaktor D berücksichtigt die möglichen Permutationen der eingestrahnten Frequenzen, die zu Termen der Form

$$\begin{aligned} & \chi_{\nu\delta\alpha\beta}^{(3)}(-\omega; \omega_0, \omega_1, -\omega_2) E_\delta(\omega_0) E_\alpha(\omega_1) E_\beta^*(\omega_2) \\ & = \chi_{\nu\delta\alpha\beta}^{(3)}(-\omega; \omega_0, -\omega_2, \omega_1) E_\delta(\omega_0) E_\alpha^*(\omega_2) E_\beta(\omega_1) \quad \text{usw.} \end{aligned} \quad (2.26)$$

führen. Speziell für den hier zu betrachtenden frequenzentarteten CARS-Prozeß, für den $\omega_0 = \omega_1$ gilt, ist $D = 3$. Übernimmt man die bereits in Abb. 2.1 verwendete Notation, bei der die Frequenz des Pumplasers mit ω_L , die des Stokes-Lasers mit ω_S und die des anti-Stokes-Signals mit ω_{AS} bezeichnet wird, ist die Polarisation für diesen Prozeß gegeben durch:

$$P_\nu^{(3)}(\omega) = 3 \chi_{\nu\alpha\alpha\beta}^{(3)}(-\omega_{AS}; \omega_L, \omega_L, -\omega_S) E_\alpha(\omega_L) E_\alpha(\omega_L) E_\beta^*(\omega_S). \quad (2.27)$$

2.1.3 Die CARS-Intensität

Die Intensitäten der Signalwellen bei kohärenten optischen Prozessen lassen sich ausgehend von den klassischen Maxwell-Gleichungen der Elektrodynamik ableiten.^{5,8,16–19} Da die induzierte Polarisation $\vec{P}(\vec{r}, t)$ wiederum Quelle eines elektromagnetischen Feldes $\vec{E}(\vec{r}, t)$ ist, läßt sich die Wellengleichung

$$\left(\nabla^2 - \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \vec{E}(\vec{r}, t) = \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{P}(\vec{r}, t) \quad (2.28)$$

aufstellen, die nach Einsetzen der Fourier-Transformierten von $\vec{P}(\vec{r}, t)$ und $\vec{E}(\vec{r}, t)$ in Abhängigkeit von der Frequenz ω des erzeugten Feldes angegeben werden kann:

$$\nabla^2 \vec{E}(\vec{r}, \omega) + \mu_0 \epsilon_0 \omega^2 \vec{E}(\vec{r}, \omega) = -\mu_0 \omega^2 \vec{P}(\vec{r}, \omega). \quad (2.29)$$

Diese Differentialgleichung läßt sich lösen, wenn vier wesentliche Annahmen berücksichtigt werden: (1) die wechselwirkenden Felder werden als monochromatische Wellen betrachtet, die sich in einer Richtung z ausbreiten (*plane wave approximation*), womit der in dispersierenden Medien notwendige Phasenwinkel (s. u.) vernachlässigt wird;

(2) die Amplitude der elektrischen Feldstärke des Signals ändert sich im Bereich einer Wellenlänge nur langsam, d. h. $\left| \frac{\partial^2}{\partial z^2} \vec{E}_{AS}(z) \right| \ll \left| k \frac{\partial}{\partial z} \vec{E}_{AS}(z) \right|$ (*slowly varying amplitude approximation*); (3) die Amplituden der eingestrahlten Felder sind nicht gekoppelt, d. h. es kommt nicht zu Abschwächungen infolge von Wechselwirkungseffekten; (4) die Amplituden der eingestrahlten Felder (E_L, E_S) können über den Wechselwirkungsbereich als konstant angesehen und ihre entsprechenden Wellenvektoren \vec{k}_i als reale Werte behandelt werden, was für transparente Medien oder Proben mit hinreichend kleiner Schichtdicke näherungsweise erfüllt ist. Das Ergebnis ist dann:

$$\frac{\partial}{\partial z} \vec{E}(\omega_{AS}, \vec{k}_{AS}) = -\frac{\mu_0 \omega_{AS}^2}{2ik_{AS}} \chi^{(3)}(\omega_{AS}; \omega_L, \omega_L, -\omega_S) \vec{E}(\omega_L, \vec{k}_L) \vec{E}(\omega_L, \vec{k}_L) \vec{E}^*(\omega_S, \vec{k}_S) \cdot \exp[i \Delta k z], \quad (2.30)$$

wobei $k_i = \omega_i n(\omega_i)/c$ und $c = 1/\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}$. Ein Zusammenhang von elektrischer Feldstärke und Intensität ist über die allgemeingültige Beziehung

$$I(\omega_i, z) = \frac{1}{2} c \epsilon_0 n(\omega_i) \left| \vec{E}(\omega_i, \vec{k}_i) \right|^2 \quad (2.31)$$

gegeben. Integriert man Gl. 2.30 über einen Wechselwirkungsbereich der Länge L , läßt sich mit Hilfe von Gl. 2.31 die Intensität I_{AS} des CARS-Signals angeben als:^f

$$I_{AS} = \frac{\omega_{AS}^2}{n_L^2 n_S n_{AS} \epsilon_0^4 c^4} \left| \chi_{CARS}^{(3)} \right|^2 I_L^2 I_S L^2 \text{sinc}^2 \left(\frac{\Delta k L}{2} \right). \quad (2.32)$$

Hierbei sind I_L und I_S die Intensitäten des Pump- bzw. Stokes-Lasers; n_{AS} , n_L und n_S bezeichnen die Brechungsindizes des Probenmediums bei den Frequenzen ω_{AS} , ω_L bzw. ω_S . Mit

$$\Delta k = \left| 2\vec{k}_L - \vec{k}_S - \vec{k}_{AS} \right| \quad (2.33)$$

wird die Phasenanpassung der Wellenvektoren wiedergegeben. Es ist an dieser Stelle wichtig festzustellen, daß die Intensität des CARS-Signals in besonderem Maße ansteigt, wenn das Argument des sinc^2 -Terms in Gl. 2.32 gegen null geht. Eine maximale Intensität wird bei einer optimalen Phasenanpassung, also $\Delta k = 0$, erreicht. Weitere Maxima, wenn auch mit deutlich geringerer Intensität, treten für

$$\frac{1}{2} \Delta k L = \left(n - \frac{1}{2} \right) \pi \quad , \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.34)$$

auf. In Medien, bei denen eine Dispersion des Brechungsindex vernachlässigt werden kann, also in Gasen, ist die optimale Phasenanpassung durch eine lineare Anordnung

^f $\text{sinc } x = \sin x/x$.

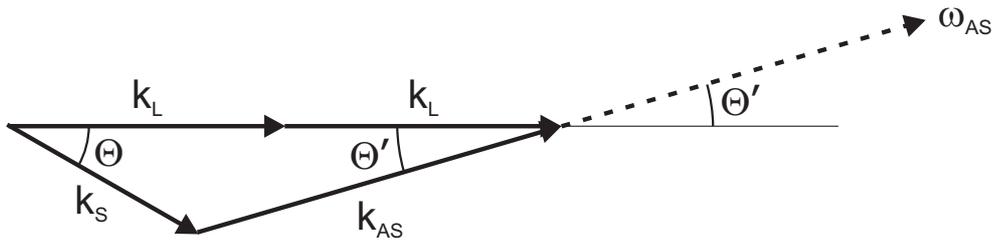


Abb. 2.2: Phasenanpassung für die frequenzentartete CARS-Spektroskopie in einem dispergierenden Medium. Θ : Phasenwinkel zwischen Pump- und Stokes-Laserstrahl; Θ' : Sammelwinkel, unter dem das anti-Stokes-Signal ω_{AS} generiert wird; $\vec{k}_L, \vec{k}_S, \vec{k}_{AS}$: Wellenvektoren des Pumplasers, Stokes-Lasers bzw. anti-Stokes-Signals.

der Wellenvektoren erreichbar. In dispergierenden Medien muß zur Anpassung ein geeigneter Phasenwinkel Θ eingestellt werden, unter dem Pump- und Stokes-Laserstrahl zusammentreffen; das anti-Stokes-Signal verläßt den Fokus dann unter einem Sammelwinkel Θ' . Dieses Prinzip ist in Abb. 2.2 dargestellt. Für Messungen an Flüssigkeiten wird gewöhnlich ein Phasenwinkel von ca. $1\text{--}4^\circ$ benötigt.^{13,19,20}

Es ist bezüglich der Phasenanpassung festzustellen, daß sie bei einem gegebenen Winkel Θ nur für eine definierte Wellenlängenkombination aus ω_L , ω_S und ω_{AS} optimal erfüllt sein kann. Bei sogenannten *Scanning-CARS*-Experimenten, bei denen für ein festes ω_L die Frequenz ω_S durchgestimmt wird, werden zum Erhalt der Phasenpassung häufig auch die Winkel Θ und Θ' simultan durchgestimmt. In dieser Arbeit soll allerdings ein Breitband (oder Multiplex)-CARS-Schema eingesetzt werden, bei dem der Stokes-Laserstrahl als spektral breitbandiges Kontinuum ($\Delta\omega_S$) auf die Probe trifft. Da hierbei ω_S nicht durchgestimmt werden muß, liegt der große Vorteil der Multiplex-Methode in einer deutlich verkürzten Meßzeit. Der Vorteil der *Scanning-CARS*-Technik ist hingegen darin zu sehen, daß sehr hohe spektrale Auflösungen erreicht werden können, da sich die Wellenlängenselektion aus $\omega_{AS} = 2\omega_L - \omega_S$ ergibt und der Einsatz eines Spektrometers, wodurch Linienverbreiterungseffekte verursacht würden, nicht zwingend erforderlich ist; das ermöglicht beispielsweise die Auflösung von Rotationsbanden bei gasförmigen Proben.^{21,22} Bedingung zur Ausnutzung des Vorteils der Multiplex-Methode ist allerdings, daß auch der Phasenwinkel konstant gehalten werden kann. Dies ist möglich, indem man den Intensitätsverlust aufgrund von Phasenfehlpassung (*phase mismatch*) durch eine kleinere Länge des Wechselwirkungsbeereichs ausgleicht (vgl. Gl. 2.32 und 2.34). Das Ergebnis einer expliziten Berechnung der Signaleffizienz für unterschiedliche Wechselwirkungslängen ist in Abb. 2.3 gezeigt. In diesem von Toleutaev *et al.*²³ übernommenen Beispiel wird die Brechungsindexdispersion für CCl_4 zugrunde gelegt. Die Dispersion der Intensität wird dabei für eine

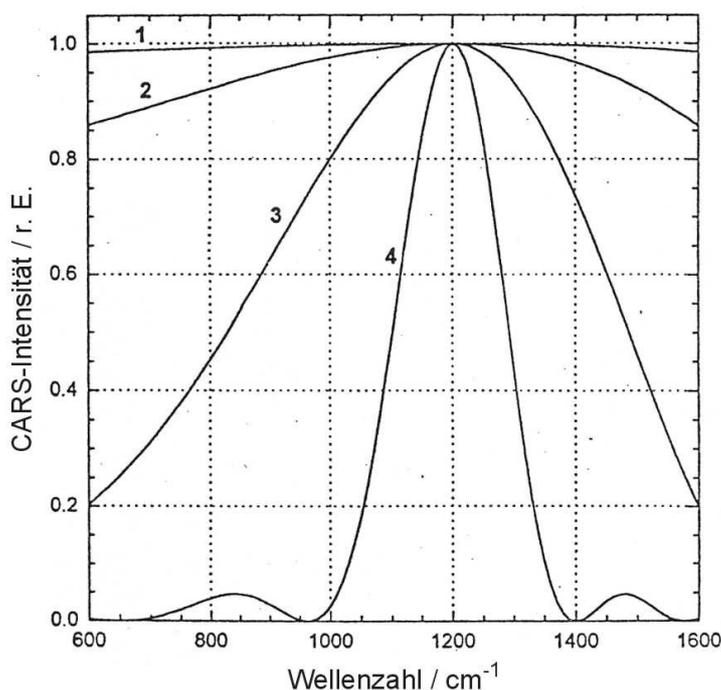


Abb. 2.3: Dispersion der CARS-Effizienz aufgrund der Wellenlängenabhängigkeit der Phasenanpassung; berechnet für CCl_4 bei $\lambda_L = 523.6 \text{ nm}$ und $\Theta = 2.2^\circ$. Die einzelnen Kurven entsprechen den Wechselwirkungslängen $L = 300 \mu\text{m}$ (1), 1 mm (2), 5 mm (3) und 10 mm (4). Abbildung entnommen aus Ref. 23.

Pumplaserwellenlänge von $\lambda_L = 523.6 \text{ nm}$ berechnet sowie für einen festen Winkel von $\Theta = 2.2^\circ$, der eine optimale Phasenanpassung für $\omega_{AS} = \omega_L + 1200 \text{ cm}^{-1}$ ergibt. Wie man erkennen kann, ergeben sich bereits für Änderungen der Wechselwirkungslänge um nur wenige Millimeter signifikante Unterschiede des Intensitätsverlaufs. In den später beschriebenen CARS-Experimenten (Kap. 4 und 6) werden die Probenlösungen in einer Küvette der Länge $L = 300 \mu\text{m}$ vorgelegt, womit auch die Wechselwirkungslänge auf diesen Wert begrenzt ist. Nimmt man für die hier eingesetzten experimentellen Bedingungen ein ähnliches Verhalten wie das in Abb. 2.3 dargestellte an, sollte dadurch eine Signaleffizienz gewährleistet sein, die über einen akzeptablen Wellenlängenbereich nahezu konstant verläuft. Da der Phasenwinkel nicht variiert werden muß, ist zusätzlich bei der Durchführung mehrerer Meßzyklen eine hohe Reproduzierbarkeit der experimentellen Bedingungen gegeben.

2.1.4 Polarisations-sensitive CARS-Spektroskopie

Durch geeignete Meßverfahren lassen sich in CARS-Experimenten einzelne Beiträge der Suszeptibilität getrennt voneinander bestimmen. Verschiedene Methoden wurden

u. a. mit dem Hauptziel entwickelt, die Suszeptibilität des nichtresonanten Untergrundes von der resonanten Suszeptibilität zu trennen. Dies kann z. B. geschehen, indem bei Messungen an Lösungen die Substanzkonzentration variiert wird;²⁴ andere Ansätze nutzen die Variation des Phasenanpassungswinkels (*phase mismatch CARS*)²⁵ oder das unterschiedliche zeitabhängige Verhalten der Suszeptibilitätsbeiträge.^{26,27} Eine sehr effektive und damit auch bevorzugt angewandte Methode stellt die Polarisations-sensitive (PS) CARS-Technik dar, deren Bedeutung als erstes von Akhmanov/Koroteev^{4,28} sowie Oudar *et al.*²⁹ erkannt wurde. Hier lassen sich bei einer Analyse der Spektren nicht nur einzelne Suszeptibilitätsbeiträge, sondern auch unterschiedliche Tensorkomponenten voneinander trennen, was die Bestimmung von Depolarisationsgraden erlaubt. Um die unabhängigen Tensorkomponenten abzuleiten, ist es dabei notwendig, die Symmetrie des Streutensors zu berücksichtigen. Im folgenden wird diese Ableitung zunächst allgemein für einen nichtfrequenzentarteten CARS-Prozeß erläutert und anschließend auf die experimentelle Anwendung für den frequenzentarteten Prozeß eingegangen.

Um die Symmetrie des Streutensors in einem homogenen Medium zu beschreiben, ist es zweckmäßig, von dem molekülfesten Koordinatensystem^g mit $\nu, \delta, \alpha, \beta = x', y', z'$ (für den frequenzentarteten Fall gilt $\delta = \alpha$) zu einem raumfesten Koordinatensystem $i, j, k, l = x, y, z$ überzugehen.³⁰ Die Suszeptibilität dritter Ordnung läßt sich dann schreiben als:

$$\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega; \omega_0, \omega_1, -\omega_2) = N L(\omega)L(\omega_0)L(\omega_1)L(\omega_2) \langle \gamma_{ijkl}^{(3)}(\omega; \omega_0, \omega_1, -\omega_2) \rangle, \quad (2.35)$$

wobei $\gamma^{(3)}$ die sogenannte mikroskopische Hyperpolarisierbarkeit dritter Ordnung bezeichnet und mit L die Lorentz-Faktoren

$$L(\omega_i) = \frac{n^2(\omega_i) + 2}{3} \quad (2.36)$$

angegeben werden, welche die Korrektur zwischen dem makroskopischen und dem mikroskopischen, am Punkt \vec{r} herrschenden Feld berücksichtigen. Für den Erwartungswert der Polarisation gilt dann:

$$\langle P_i^{(3)}(\omega) \rangle = D \langle \gamma_{ijkl}^{(3)}(\omega; \omega_0, \omega_1, -\omega_2) \rangle L^4 E_j(\omega_0) E_k(\omega_1) E_l^*(\omega_2), \quad (2.37)$$

wobei das Produkt der Korrekturen als L^4 zusammengefaßt wurde. Die in Gl. 2.35 eingeführte Größe der mikroskopischen Hyperpolarisierbarkeit läßt sich, wenn man sie bezüglich eines molekülfesten Koordinatensystems angibt, ähnlich wie die Raman-Polarisierbarkeit $\alpha^{\sigma\rho}$ (vgl. Gl. 2.68, Kap. 2.2) behandeln; beispielsweise können die

^gZwecks Unterscheidbarkeit zu den raumfesten kartesischen Koordinaten werden hier die Indizes x', y', z' verwendet. An anderen Stellen des Textes, wo diese Unterscheidbarkeit nicht erforderlich ist, wird auch für das molekülfeste Koordinatensystem x, y, z verwendet.

Tensorinvarianten für $\gamma_{\nu\delta\alpha\beta}^{(3)}$ abgeleitet werden (vgl. Gl. 2.47–2.49). Der Übergang zum raumfesten Koordinatensystem ($\gamma_{\nu\delta\alpha\beta} \rightarrow \gamma_{ijkl}$) erfolgt durch eine Euler-Transformation, auf die hier nicht im Detail eingegangen werden soll. Es zeigt sich aber bei der Transformation, daß 60 von den 81 durch Permutation der Indizes möglichen Elementen von $\gamma_{\nu\delta\alpha\beta}$ keinen Beitrag zu γ_{ijkl} leisten,³¹ es entfallen diejenigen Elemente, bei denen eine bestimmte Koordinate nur einmal in der Kombination der Indizes vorkommt, also Elemente der Form:

$$\gamma_{x'y'y'y'} , \gamma_{x'y'y'z'} , \gamma_{y'x'y'z'} , \text{ usw.} \quad (2.38)$$

Für die verbleibenden 21 Elemente führt die Mittelung über eine isotropisch verteilte Molekülanordnung in Gl. 2.35 zu 21 Suszeptibilitätskomponenten, für die die folgenden Beziehungen gelten:^h

$$\chi_{xxxx}^{(3)} = \chi_{yyyy}^{(3)} = \chi_{zzzz}^{(3)} \quad (2.39)$$

$$\chi_{xxyy}^{(3)} = \chi_{xxzz}^{(3)} = \chi_{yyxx}^{(3)} = \chi_{yyzz}^{(3)} = \chi_{zzxx}^{(3)} = \chi_{zzyy}^{(3)} \quad (2.40)$$

$$\chi_{xyxy}^{(3)} = \chi_{xzxz}^{(3)} = \chi_{yxyx}^{(3)} = \chi_{yzyz}^{(3)} = \chi_{zxzx}^{(3)} = \chi_{zyzy}^{(3)} \quad (2.41)$$

$$\chi_{xyyx}^{(3)} = \chi_{xzzx}^{(3)} = \chi_{yxxy}^{(3)} = \chi_{yzzy}^{(3)} = \chi_{zxzx}^{(3)} = \chi_{zyyz}^{(3)} . \quad (2.42)$$

Für unterschiedliche kartesische Koordinaten in den Indizes von $\chi^{(3)}$ können nach gängiger Schreibweise unterschiedliche Zahlen geschrieben werden, womit sich die Komponenten aus Gl. 2.39–2.42 als $\chi_{1111}^{(3)}$, $\chi_{1122}^{(3)}$, $\chi_{1212}^{(3)}$ bzw. $\chi_{1221}^{(3)}$ zusammenfassen lassen. Formuliert man diese vier Grundkomponenten in Abhängigkeit von $\gamma_{\alpha\alpha\alpha\alpha}$, $\gamma_{\alpha\alpha\beta\beta}$ und $\gamma_{\alpha\beta\alpha\beta}$, was hier nicht explizit geschehen soll, läßt sich eine weitere lineare Abhängigkeit feststellen:

$$\chi_{1122}^{(3)} + \chi_{1212}^{(3)} + \chi_{1221}^{(3)} = \chi_{1111}^{(3)} . \quad (2.43)$$

Somit verbleiben für den Fall eines isotropen Mediums für die Suszeptibilität dritter Ordnung drei unabhängige Komponenten. Wenn eine frequenzabhängige Dispersion von $\chi^{(3)}$ vernachlässigt werden kann, was für die nichtresonante Suszeptibilität $\chi^{(3)NR}$ (vgl. Gl. 2.24) der Fall ist, dann sind nach der sogenannten Kleinman-Symmetrie³² die Indizes von χ_{ijkl} frei permutierbar, woraus folgt:

$$\chi_{1122}^{(3)NR} = \chi_{1212}^{(3)NR} = \chi_{1221}^{(3)NR} = \frac{\chi_{1111}^{(3)NR}}{3} . \quad (2.44)$$

Aufgrund von Gl. 2.43 können in Polarisations-sensitiven Dreifarben-CARS-Experimenten die Tensorkomponenten $\chi_{1122}^{(3)}$, $\chi_{1212}^{(3)}$ und $\chi_{1221}^{(3)}$ getrennt voneinander aufgelöst werden und es können drei kohärente Depolarisationsgrade ρ_{1122} , ρ_{1212} und

^hFür nichtisotrope Medien gibt es Unterschiede in der Anzahl zu berücksichtigender Tensorkomponenten und deren linearen Beziehungen; für eine Übersicht der relevanten Tensorkomponenten bei den verschiedenen Kristallklassen s. z. B. Ref. 5.

ρ_{1221} definiert werden. Für ein frequenzartetes Experiment ergibt sich wegen $\chi_{1122}^{(3)}(-\omega; \omega_1, \omega_1, -\omega_2) = \chi_{1212}^{(3)}(-\omega; \omega_1, \omega_1, -\omega_2)$ eine weitere Einschränkung. Hier sind nur noch zwei Komponenten, $\chi_{1221}^{(3)}$ und $\chi_{1111}^{(3)}$, separat bestimmbar. Daraus resultiert ein einziger kohärenter Depolarisationsgrad, der auch in Abhängigkeit der Invarianten des Streutensors angegeben werden kann:^{4, 33, 34}

$$\rho^{NR,E} \equiv \rho_{1221}^{NR,E} = \frac{\chi_{1221}^{(3)NR,E}}{\chi_{1111}^{(3)NR,E}} \quad (2.45)$$

$$\rho^R \equiv \rho_{1221}^R = \frac{\chi_{1221}^{(3)R}}{\chi_{1111}^{(3)R}} = \frac{3\bar{\gamma}^2 - 5\bar{\gamma}_A^2}{45\bar{\alpha}^2 + 4\bar{\gamma}^2}. \quad (2.46)$$

Dabei sind $\bar{\alpha}^2$, $\bar{\gamma}^2$ und $\bar{\gamma}_A^2$ die isotrope, anisotrope bzw. antisymmetrische Invariante des kohärenten Streutensors, welche in Analogie zu den spontanen Invarianten definiert sind als:^{33, 35}

$$\bar{\alpha}^2 = \frac{1}{9} (\alpha''_{xx} + \alpha''_{yy} + \alpha''_{zz})(\alpha'_{xx} + \alpha'_{yy} + \alpha'_{zz}) \quad (2.47)$$

$$\begin{aligned} \bar{\gamma}^2 = & \frac{1}{2} [(\alpha''_{xx} - \alpha''_{yy})(\alpha'_{xx} - \alpha'_{yy}) + (\alpha''_{yy} - \alpha''_{zz})(\alpha'_{yy} - \alpha'_{zz}) \\ & + (\alpha''_{zz} - \alpha''_{xx})(\alpha'_{zz} - \alpha'_{xx})] + \frac{3}{4} [(\alpha''_{xy} - \alpha''_{yx})(\alpha'_{xy} - \alpha'_{yx}) \\ & + (\alpha''_{yz} - \alpha''_{zy})(\alpha'_{yz} - \alpha'_{zy}) + (\alpha''_{zx} - \alpha''_{xz})(\alpha'_{zx} - \alpha'_{xz})] \end{aligned} \quad (2.48)$$

$$\begin{aligned} \bar{\gamma}_A^2 = & \frac{3}{4} [(\alpha''_{xy} - \alpha''_{yx})(\alpha'_{xy} - \alpha'_{yx}) + (\alpha''_{yz} - \alpha''_{zy})(\alpha'_{yz} - \alpha'_{zy}) \\ & + (\alpha''_{zx} - \alpha''_{xz})(\alpha'_{zx} - \alpha'_{xz})]. \end{aligned} \quad (2.49)$$

Für diese Definition sind die folgenden beiden Polarisierbarkeiten zugrunde gelegt, aus denen sich zunächst der auf ein Molekül bezogene Tensor $\gamma^{(3)}$ und folglich auch der makroskopische CARS-Streutensor $\chi^{(3)}$ aufbauen läßt.³⁶

$$\alpha''_{\nu\delta} = \frac{1}{\hbar} \sum_{e'} \left(\frac{\mu_{ge'}^\nu \mu_{e'g'}^\delta}{\omega_{e'g} - \omega - i\Gamma_{e'g}} + \frac{\mu_{ge'}^\delta \mu_{e'g'}^\nu}{\omega_{e'g'} + \omega_0 + i\Gamma_{e'g'}} \right) \quad (2.50)$$

$$\alpha'_{\beta\alpha} = \frac{1}{\hbar} \sum_e \left(\frac{\mu_{g'e}^\beta \mu_{eg}^\alpha}{\omega_{eg} - \omega_1 - i\Gamma_{eg}} + \frac{\mu_{g'e}^\alpha \mu_{eg}^\beta}{\omega_{eg} + \omega_2 - i\Gamma_{eg}} \right); \quad (2.51)$$

für den frequenzarteten Fall ist wiederum $\delta = \alpha$ zu setzen. Der Depolarisationsgrad des nichtresonanten Untergrundes ρ^{NR} nimmt in isotropen Medien aufgrund der Kleinman-Symmetrie (Gl. 2.44) den Wert 1/3 an. Während es für ρ^{NR} und ρ^E in der spontanen Raman-Spektroskopie keine Entsprechung gibt, kann der Raman-resonante kohärente Depolarisationsgrad ρ^R mit dem spontanen Depolarisationsgrad ρ^{SR} in Beziehung gesetzt werden, welcher gegeben ist durch:

$$\rho^{SR} = \frac{I_{\perp}^{SR}}{I_{\parallel}^{SR}} = \frac{3\bar{g}^2 + 5\bar{g}_A^2}{45\bar{a}^2 + 4\bar{g}^2}, \quad (2.52)$$

2 Theorie

mit den entsprechenden Invarianten $(\bar{\alpha}^2, \bar{g}^2, \bar{g}_A^2)$ des spontanen Raman-Streutensors α . Die antisymmetrischen Invarianten in Gl. 2.46 und 2.52 ($\bar{\gamma}_A^2, \bar{g}_A^2$) entfallen dabei, wenn der Streuprozess von einem nichtentarteten Grundzustand ausgeht und keine elektronische Resonanz involviert ist; es gilt dann $\rho^R = \rho^{SR}$.³⁷ Bei elektronisch resonanten Prozessen müssen $\bar{\gamma}_A^2$ und \bar{g}_A^2 berücksichtigt werden, und die Korrelation zwischen ρ^R und ρ^{SR} hängt dann von der entsprechenden Symmetrie der betrachteten Mode ab, wobei für totalsymmetrische Moden allgemein $\bar{\gamma}_A^2 = \bar{g}_A^2 = 0$ gilt. Bei der in dieser Arbeit wichtigen Substanzklasse der Porphyrine spielen v. a. die Symmetrien der Punktgruppen D_{4h} (Metalloporphyrine) und D_{2h} (metallfreie Porphyrine) eine Rolle. Anhand der Invarianten für die Streutensoren $\chi^{(3)}$ und α läßt sich zeigen, daß unter D_{4h} -Symmetrie für a_{1g} -Moden ($\bar{\gamma}_A^2 = 0$) und b_{1g}/b_{2g} -Moden ($\bar{\alpha}^2, \bar{\gamma}_A^2 = 0$) $\rho^R = \rho^{SR}$ gilt, während für a_{2g} -Moden ($\bar{\alpha}^2, \bar{\gamma}^2 = 0$) $\rho^R = -\rho^{SR}$ gilt.^{37,38} Für die in Kap. 6 untersuchten metallfreien Porphyrine sind insbesondere die Verhältnisse unter D_{2h} -Symmetrie relevant. Hier gilt für b_{1g} -symmetrische Moden $\bar{\alpha}^2 = 0$;³⁵ daraus folgen die Zusammenhänge:

$$a_g(D_{2h}) : \quad \rho^R = \frac{3\bar{\gamma}^2}{45\bar{\alpha}^2 + 4\bar{\gamma}^2} \quad \text{und} \quad \rho^{SR} = \frac{3\bar{g}^2}{45\bar{\alpha}^2 + 4\bar{g}^2} \quad (2.53)$$

$$b_{1g}(D_{2h}) : \quad \rho^R = \frac{3\bar{\gamma}^2 - 5\bar{\gamma}_A^2}{4\bar{\gamma}^2} \quad \text{und} \quad \rho^{SR} = \frac{3\bar{g}^2 + 5\bar{g}_A^2}{4\bar{g}^2}. \quad (2.54)$$

Die in Gl. 2.53 und 2.54 gegebenen Beziehungen werden beim Vergleich von spontanen mit kohärenten Raman-Spektren in Kap. 6.3.3 wieder aufgegriffen. Die theoretisch möglichen Absolutwerte³⁹ für ρ^{SR} unter D_{4h} - und D_{2h} -Symmetrie sind in Tab. 2.1 angegeben.

In einem frequenzentarteten CARS-Experiment lassen sich die Tensorkomponenten $\chi_{1111}^{(3)}$ und $\chi_{1221}^{(3)}$ auflösen, wenn man eine geeignete Polarisationsgeometrie bezüglich Pumplaser, Stokes-Laser und anti-Stokes-Signal wählt; die zu berücksichtigenden Polarisationsvektoren sind in Abb. 2.4 dargestellt. Wird zwischen Pump- und Stokes-Laserpolarisation ein Winkel von α eingestellt und eine Ausbreitung der Felder in z -

Tab. 2.1: Symmetriekorrelation zwischen D_{4h} - und D_{2h} -Punktgruppe sowie zu erwartende Depolarisationsgrade ρ^{SR} für ausgewählte Modensymmetrien.^{39,40}

Sym. / D_{4h}	$\rho^{SR}(D_{4h})$	Sym. / D_{2h}	$\rho^{SR}(D_{2h})$
a_{1g}	1/8	a_g	$1/8 < \rho^{SR} < 3/4$
b_{1g}	3/4	ebenso wie a_g	
a_{2g}	∞	b_{1g}	$3/4 < \rho^{SR} < \infty$
b_{2g}	3/4	ebenso wie b_{1g}	

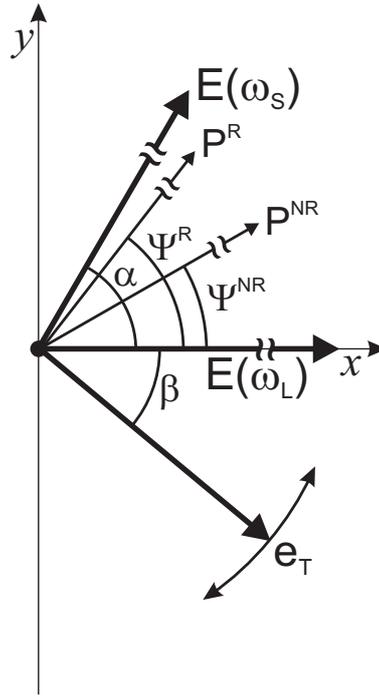


Abb. 2.4: Allgemeine Polarisationsgeometrie für ein frequenzartetes ($\omega_0 = \omega_1 \equiv \omega_L$) CARS-Experiment. Eingezeichnet sind die Feldvektoren für den Pumplaser ($\vec{E}(\omega_L)$), den Stokes-Laser ($\vec{E}(\omega_S)$), ein nichtresonantes anti-Stokes-Signal (\vec{P}^{NR}) und ein Raman-resonantes anti-Stokes-Signal (\vec{P}^R) sowie der Einheitsvektor für die variable Transmissions-ebene eines Analysators (\vec{e}_T). Die Ausbreitungsrichtung z der Felder verläuft senkrecht zur Zeichenebene.

Richtung vorausgesetzt, so gilt für den Polarisationsvektor des anti-Stokes-Signals:

$$\vec{P}^{(3)} = 3 (\chi_{1111}^{(3)} \vec{e}_x \cos \alpha + \chi_{1221}^{(3)} \vec{e}_y^* \sin \alpha) E_L^2 E_S^*, \quad (2.55)$$

und unter Verwendung von Gl. 2.45, 2.46 und 2.24 für die x - bzw. y -Komponente:

$$P_x^{(3)} = 3 (\chi_{1111}^{(3)NR} + \chi_{1111}^{(3)E} + \sum_t \chi_{1111,t}^{(3)R}) \cos \alpha E_L^2 E_S^* \quad (2.56)$$

$$P_y^{(3)} = 3 (\rho^{NR} \chi_{1111}^{(3)NR} + \rho^E \chi_{1111}^{(3)E} + \sum_t \rho_t^R \chi_{1111,t}^{(3)R}) \sin \alpha E_L^2 E_S^*. \quad (2.57)$$

Für die Winkel Ψ^{NR} , Ψ^E und Ψ^R , unter denen die Feldvektoren eines nichtresonanten, rein elektronisch resonanten bzw. Raman-resonanten Signals relativ zur Polarisationsrichtung des Pumplasers auftreten, gilt dann:

$$\tan \Psi^{NR,E,R} = \frac{P_y^{(3)NR,E,R}}{P_x^{(3)NR,E,R}} = \rho^{NR,E,R} \tan \alpha. \quad (2.58)$$

Aus Gl. 2.58 läßt sich ablesen, daß für $\alpha = 0^\circ$ oder $\alpha = 90^\circ$ die Polarisationsrichtungen sämtlicher Signalbeiträge gleich sind, ungeachtet der Werte für die Depolarisationsgra-

de. Wählt man aber den Winkel zwischen Pump- und Stokes-Laserpolarisation innerhalb des Bereichs $0^\circ < \alpha < 90^\circ$, so lassen sich die relativen Beiträge von Untergrund und einzelnen Raman-Resonanzen zum Gesamtsignal durch Verwendung eines Analysators variieren, sofern $\rho^R \neq \rho^{NR,E}$ bzw. $\rho_s^R \neq \rho_t^R$ gilt. Einzelne Beiträge können dann auch selektiv unterdrückt werden, indem der Polarisationsvektor des Analysators \vec{e}_T senkrecht zu $\vec{P}^{(3)}$ eingestellt wird. So lassen sich, wenn \vec{e}_T senkrecht zu $\vec{P}^{(3)NR}$ steht, auch „untergrundfreie“ Spektren messen. Es muß allerdings erwähnt werden, daß der Winkel α die Intensität der Signale maßgeblich beeinflusst. Im Vergleich zu einer parallelen ($\alpha = 0^\circ$) oder senkrechten ($\alpha = 90^\circ$) Anordnung wird die Intensität für andere α -Werte abgeschwächt. Desweiteren läßt sich aufgrund von Ungenauigkeiten der verwendeten Optiken gewöhnlich keine perfekte Unterdrückung von Signalbeiträgen erreichen, wodurch auch keine gänzlich untergrundfreien Spektren meßbar sind.³⁴ Nimmt man gemäß Gl. 2.45 und 2.44 an, daß $\rho^{NR} = 1/3$ gilt, dann läßt sich zeigen, daß die größtmögliche absolute Intensität von Raman-resonanten Beiträgen in einem nominell untergrundfreien Spektrum erhalten wird, wenn $\alpha = 60^\circ$ ist; die größtmögliche relative Intensität, d. h. ein Maximalwert für $\chi^{(3)R}/\chi^{(3)NR}$, ist durch $\alpha = 71.6^\circ$ zu verwirklichen.^{4,34} Meist ist in CARS-Experimenten eine hohe Absolutintensität erwünscht, und eine Anordnung mit $\alpha = 60^\circ$ wird bevorzugt gewählt. Für diese Anordnung ist $\Psi^{NR} = 30^\circ$, und die bestmögliche Unterdrückung nichtresonanter Beiträge findet bei $\beta = 60^\circ$ statt.

2.1.5 Linienprofilanalyse

Die Tatsache, daß die Signalwellen in einem CARS-Experiment kohärent sind, führt dazu, daß Interferenzeffekte zwischen einzelnen Signalbeiträgen auftreten. Die unterschiedlichen Beiträge lassen sich daher nicht wie bei spontaner Raman-Spektroskopie additiv zu einem Gesamtspektrum kombinieren. Es muß stattdessen die kohärente Überlagerung berücksichtigt werden, die z. T. zu komplizierten Linienprofilen führt. Diese lassen sich quantitativ mit Bezug auf die wellenzahlabhängige Dispersion der Suszeptibilität dritter Ordnung analysieren. In Kombination mit einem Polarisations-sensitiven Meßschema (s. Kap. 2.1.4) lassen sich die einzelnen Beiträge zur Gesamtsuszeptibilität getrennt voneinander beschreiben. Für Raman-resonante Beiträge lassen sich dabei die Linienpositionen, Amplituden, Linienbreiten und Depolarisationsgrade ermitteln sowie zusätzlich die kohärenten Phasen der Signalwellen. Letzteres ist ein Parameter, der in spontanen Raman-Spektren nicht zugänglich ist. Die notwendige Theorie für die Linienprofilanalyse wird im folgenden erläutert. Dabei wird auch auf die Vorzüge der Polarisations-sensitiven kohärenten Technik eingegangen, die sich aufgrund der charakteristischen Linienprofile ergeben.

In einem PS-CARS-Experiment gilt für die Intensität, die durch die Analysatorebene entlang \vec{e}_T transmittiert wird, allgemein:

$$I(\omega, z) \propto \left| \vec{e}_T^* \vec{P}^{(3)}(\omega) \right|^2 . \quad (2.59)$$

Die Polarisation $\vec{P}^{(3)}$ für ein frequenzentartetes CARS-Experiment ist durch Gl. 2.55 gegeben. Schreibt man Gl. 2.55 nicht in Abhängigkeit von den kartesischen Einheitsvektoren, sondern in Abhängigkeit von den Einheitsvektoren, die die Pump- bzw. Stokes-Laserpolarisation anzeigen, so ergibt sich:

$$\vec{P}^{(3)} = 3 [\chi_{1111}^{(3)} \vec{e}_L (\vec{e}_L \vec{e}_S^*) - \chi_{1221}^{(3)} \vec{e}_L (\vec{e}_L \vec{e}_S^*) + \chi_{1221}^{(3)} \vec{e}_S^*] E_L^2 E_S^* , \quad (2.60)$$

wobei $\vec{e}_L \parallel \vec{E}(\omega_L)$ und $\vec{e}_S \parallel \vec{E}(\omega_S)$; die Skalarprodukte $(\vec{e} \vec{e})$ drücken die Projektion der entsprechenden Vektoren aufeinander aus. Sieht man die Felder E_L und E_S als konstant an, folgt dann aus Gl. 2.59 und 2.60 mit Berücksichtigung von Gl. 2.45 und 2.46:

$$I_{CARS}(\omega_{AS}) \propto \left| [(1 - \rho) (\vec{e}_T^* \vec{e}_L) (\vec{e}_L \vec{e}_S^*) + \rho (\vec{e}_T^* \vec{e}_S^*)] \chi_{1111}^{(3)} \right|^2 \quad (2.61)$$

oder unter Verwendung der in Abb. 2.4 definierten Winkel damit gleichbedeutend:

$$I_{CARS}(\omega_{AS}) \propto \left| [(1 - \rho) \cos \alpha \cos \beta + \rho \cos(\alpha + \beta)] \chi_{1111}^{(3)} \right|^2 . \quad (2.62)$$

Analog zu Gl. 2.24 läßt sich $\chi_{1111}^{(3)}$ in einen nichtresonanten, einen rein elektronisch resonanten und einen Raman-resonanten Beitrag aufteilen. Sind elektronisch angeregte Zustände in den CARS-Prozeß involviert, ist für $\chi^{(3)E}$ und $\chi^{(3)R}$ zusätzlich zu beachten, daß eine Phasenverschiebung Θ^E bzw. Θ^R auftreten kann. Beim Durchstimmen über eine einfache elektronische Resonanz liegt die Phasenverschiebung im Bereich $0^\circ < \Theta < 180^\circ$ und wird $\Theta = 90^\circ$ am Punkt der exakten Resonanz.⁴¹ Da, wie in Kap. 2.1.2 bereits erwähnt, in einem Vierphotonenprozeß auch Doppelresonanzen möglich sind, kann die Phasenverschiebung hier im Bereich $0^\circ < \Theta < 360^\circ$ liegen. Unter Berücksichtigung der Phasenverschiebung ist Gl. 2.24 in folgender Weise zu modifizieren:

$$\chi^{(3)} = \chi^{(3)NR} + \chi^{(3)E} \exp(i\Theta^E) + \sum_t \chi_t^{(3)R} \exp(i\Theta_t^R) , \quad (2.63)$$

wobei hier $\chi^{(3)NR,E,R}$ für $\chi_{1111}^{(3)NR,E,R}$ steht. Geht man davon aus, daß die Dämpfungskonstanten Γ für nichtresonante und rein elektronisch resonante Beiträge über einen begrenzten Meßbereich vernachlässigt werden können (vgl. Kap. 2.1.2), und nimmt man für die Dispersion der Raman-resonanten Terme ein Lorentz-Profil an, so läßt sich mit Hilfe von Gl. 2.62 und 2.63 die frequenz- bzw. wellenzahlabhängige Dispersion der

CARS-Intensität beschreiben durch:

$$I_{CARS}(\omega_{AS}) \propto \left| p^{NR} \chi^{(3)NR} + p^E \chi^{(3)E} \exp(i\Theta^E) + \sum_t p_t^R \frac{A_t^R \exp(i\Theta_t^R)}{\Omega_t - (\omega_L - \omega_S) - i\Gamma_t/2} \right|^2 \quad (2.64)$$

mit den Konfigurationsfaktoren:

$$p^{NR,E,R} = [(1 - \rho^{NR,E,R}) \cos \alpha \cos \beta + \rho^{NR,E,R} \cos(\alpha + \beta)]. \quad (2.65)$$

Hierbei sind Ω_t , Γ_t , A_t^R und Θ_t^R die Frequenz, Linienbreite, Amplitude bzw. Phase der jeweiligen Raman-Mode t . Gl. 2.64 und 2.65 bilden die Grundlage für die quantitative Auswertung der später beschriebenen PS-CARS-Spektren (Kap. 4 und 6).

Der Einfluß der Parameter in Gl. 2.64 soll an dieser Stelle anhand einer graphischen Darstellung, zunächst unter Vernachlässigung von Gl. 2.65 ($\rightarrow p^{NR,E,R} = 1$), verdeutlicht werden. Dabei wird eine Kreisdiagrammtechnik (*circle diagrammatic method*) verwendet, die auf Druet/Attal/Gustafson/Taran⁴¹ zurückgeht und in Abb. 2.5 in einer Form gezeigt ist, wie sie von Voroshilov/Otto/Greve⁴² präsentiert wurde. Hierbei wird Gl. 2.64 in der komplexen Zahlenebene dargestellt, indem der Imaginärteil von $\chi^{(3)}$ gegen den Realteil von $\chi^{(3)}$ aufgetragen wird. Die Größen $\chi^{(3)NR}$, $\chi^{(3)E}$ und $\chi^{(3)R}$ lassen sich jeweils als Vektoren getrennt betrachten und ihre Summe ergibt die Gesamtsuszeptibilität $\chi^{(3)}$, deren Betragsquadrat wiederum proportional zur Gesamtintensität I_{CARS} ist. Mit Hilfe der graphischen Darstellung läßt sich die Dispersion des Betrags von $\chi^{(3)}$ visuell verfolgen, und man kann somit den Verlauf der in einem Spektrum resultierenden Intensität abschätzen. Als erstes soll hier ein Fall betrachtet werden, bei dem keine elektronische Resonanz auftritt und nur eine einzige Raman-Resonanz t im interessierenden Frequenzbereich vorhanden ist (gestrichelte Linien in Abb. 2.5). Wegen der Abwesenheit elektronischer Resonanz gilt dann $\chi^{(3)E} = 0$, und es kann außerdem eine Phasenverschiebung der Raman-Mode ausgeschlossen werden, d. h. $\Theta_t^R = 0$. Die Gesamtsuszeptibilität setzt sich also aus $\chi^{(3)NR}$ und $\chi^{(3)R}$ zusammen. Da $\chi^{(3)NR}$ grundsätzlich nur reale Werte annehmen kann, resultiert daraus ein Vektor entlang der Realteilachse (x -Achse in Abb. 2.5). Während der Betrag von $\chi^{(3)NR}$ über einen begrenzten Bereich als konstant angesehen werden kann, ändert sich der Betrag von $\chi^{(3)R}$ in Abhängigkeit der „Entstimmung“ (*detuning*) von der Raman-Resonanz, die durch $\delta = \Omega_t - (\omega_L - \omega_S)$ angegeben wird. Der $\chi^{(3)R}$ -Vektor beschreibt bei der Durchstimmung von δ dabei einen Kreis in der komplexen Zahlenebene und wird unter der Voraussetzung $\Theta_t^R = 0$ rein imaginär an der Stelle der exakten Raman-Resonanz, an der $\delta = 0$ gilt. Der Betrag von $\chi^{(3)}$ erreicht ein Maximum im Bereich $\delta > 0$ und ein Minimum im Bereich $\delta < 0$. Da die CARS-Intensität i. d. R. in Abhängigkeit des Betrags der relativen Verschiebung des anti-Stokes-Signals zur Pumplaserfrequenz ($|\omega_L - \omega_{AS}|$) angegeben wird, ist zu erwähnen,

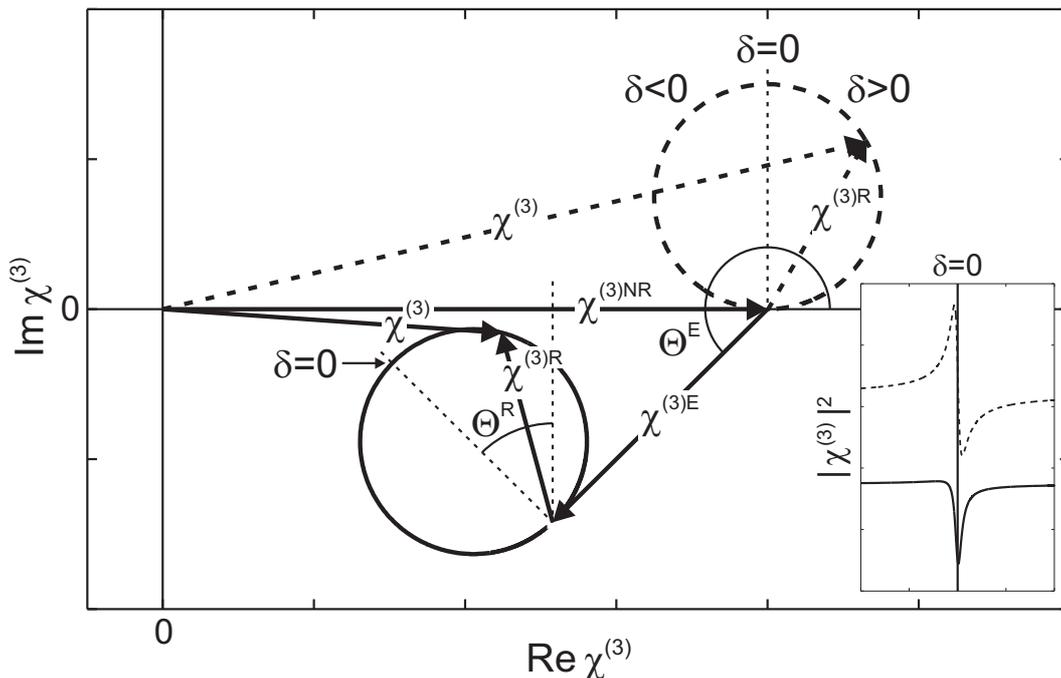


Abb. 2.5: Darstellung der Beiträge zur CARS-Suszeptibilität $\chi^{(3)}$ in der komplexen Zahlenebene für einen Fall, bei dem keine elektronische Resonanz auftritt (gestrichelte Linien), sowie bei Anwesenheit elektronischer Resonanz (durchgezogene Linien). Das Inset zeigt die jeweils resultierenden Bandenformen in Abhängigkeit von $\delta = \Omega_t - (\omega_L - \omega_S)$.

daß für $\delta > 0$ dieser Betrag kleiner ist als an der Stelle der exakten Raman-Resonanz, an der $|\omega_L - \omega_{AS}| = \Omega_t^R$ gilt. Trägt man die CARS-Intensität also ausgehend von kleiner hin zu großer relativer Verschiebung auf, resultiert für die geschilderten Bedingungen ein positiv-dispersives Linienprofil (gestrichelte Linie im Inset von Abb. 2.5). Berücksichtigt man nun als nächstes die Anwesenheit einer elektronischen Resonanz (durchgezogene Linien in Abb. 2.5), dann kann $\chi^{(3)E} \neq 0$ gelten, und desweiteren können Phasenverschiebungen Θ^E und Θ_t^R auftreten. Besitzt die Raman-Resonanz eine Phase, bewirkt dies in der Diagrammdarstellung eine Neigung des durch $\chi^{(3)R}$ beschriebenen Kreises um den Winkel Θ_t^R entgegen des Uhrzeigersinns. Ist eine rein elektronische Resonanz vorhanden, so wird der Kreis versetzt, da ein $\chi^{(3)E}$ -Vektor addiert werden muß, der mit dem $\chi^{(3)NR}$ -Vektor einen Winkel Θ^E einschließt, welcher ebenfalls entgegen des Uhrzeigersinns definiert ist. Bei der Simulation in Abb. 2.5 für eine elektronisch resonante Situation wurde $\chi^{(3)R}/\chi^{(3)NR} = 3$, $\chi^{(3)E}/\chi^{(3)NR} = 0.5$, $\Theta_t^R = 45^\circ$ und $\Theta^E = 225^\circ$ angenommen. Daraus resultiert für I_{CARS} ein nahezu negatives Linienprofil (durchgezogene Linie im Inset von Abb. 2.5).

Neben den zwei geschilderten Spezialfällen lassen sich aus Abb. 2.5 weitere Besonderheiten von CARS-Spektren ableiten. Wenn beispielsweise gar kein nicht-Raman-

resonanter Untergrund vorhanden ist, beschreibt $\chi^{(3)R}$ einen Kreis ausgehend vom Koordinatenursprung. Das Spektrum weist für eine isolierte Raman-Bande dann ein symmetrisches, Lorentz-förmiges Profil auf. Bei Hinzunahme eines nichtresonanten Untergrundes wird dieses Profil umso mehr „verzerrt“ als das Verhältnis $\chi^{(3)R}/\chi^{(3)NR}$ abnimmt. Im Gegenzug kann bei einem gegebenen Betrag von $\chi^{(3)NR}$ durch Erhöhung der Probenkonzentration der Durchmesser des von $\chi^{(3)R}$ beschriebenen Kreises vergrößert werden und somit das dispersive Profil wieder einem Lorentz-Profil angenähert werden. Es ist schließlich noch erwähnenswert, daß untergrundfreie CARS-Spektren ($\chi^{(3)NR} = 0$) nur dann ein mit spontanen Raman-Spektren vergleichbares Profil liefern, wenn die Signale einzelner Raman-resonanter Moden spektral getrennt voneinander auftreten. Ansonsten sind in den kohärenten Spektren Interferenzeffekte zwischen den Raman-resonanten Beiträgen zu berücksichtigen, die das Linienprofil beeinflussen.³⁶

Bei den Erläuterungen der Interferenzeffekte wurde bis jetzt der Einfluß von Gl. 2.65 vernachlässigt, in welche die spezifischen Projektionen der Signalvektoren auf die Analysatorebene eingehen. In einem Polarisations-sensitiven CARS-Experiment lassen sich die durch Gl. 2.65 beschriebenen Konfigurationsfaktoren variieren. Dies erlaubt nicht nur die Bestimmung von Depolarisationsgraden, worauf bereits in Kap. 2.1.4 eingegangen wurde, sondern auch die Auflösung einzelner Raman-resonanter Beiträge. Unter geeigneten Bedingungen können dabei benachbarte Raman-Moden anhand charakteristischer CARS-Linienprofile auch dann separat identifiziert werden, wenn dies allein durch die spektrale Auflösung des Detektionssystems nicht möglich wäre. Dieser spezielle Vorzug der PS-CARS-Technik wurde theoretisch z. B. von Koroteev *et al.*⁴³ beschrieben, wobei auch die experimentelle Anwendung eindrucksvoll demonstriert wurde, indem die spektral breite H₂O-Streckschwingung bei $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ in Einzelbeiträge aufgelöst wurde. Allgemein können spektral überlappende Banden dann anhand spezifischer Linienprofile aufgelöst werden, wenn sich die Banden in Depolarisationsgrad (ρ_t^R) und/oder Phase (Θ_t^R) unterscheiden. Bei transparenten Medien ($\Theta^R = 0$) kommt als unterscheidender Parameter nur der Depolarisationsgrad in Frage. Die Auflösung zweier benachbarter Banden, ν_1 und ν_2 , mit leicht unterschiedlichem Depolarisationsgrad ist in Abb. 2.6 vergleichend für verschiedene Meßmethoden verdeutlicht. Dabei wurden folgende Annahmen eingesetzt: $\Omega_1/2\pi c = 996 \text{ cm}^{-1}$, $\Omega_2/2\pi c = 1004 \text{ cm}^{-1}$, $\chi^{(3)NR} = A_1^R = A_2^R$, $\Gamma_1/2\pi c = \Gamma_2/2\pi c = 16 \text{ cm}^{-1}$, $\rho^{NR} = 1/3$, $\rho_1^R = 0.42$, $\rho_2^R = 0.58$, $\chi^{(3)E} = 0$, $\Theta^{E,R} = 0$; der Analysatorwinkel für die PS-CARS-Simulation (Abb. 2.6C) beträgt $\beta = 49.11^\circ$. In einem polarisierten spontanen Raman-Experiment (Abb. 2.6A) sowie in einem unpolarisierten CARS-Experiment (Abb. 2.6B) sind die Profile für die Einzelbeiträge der Banden qualitativ identisch, und auch die Linienform der aus der Überlagerung beider Banden entstehenden Spektren ähnelt der Form der Einzelbei-

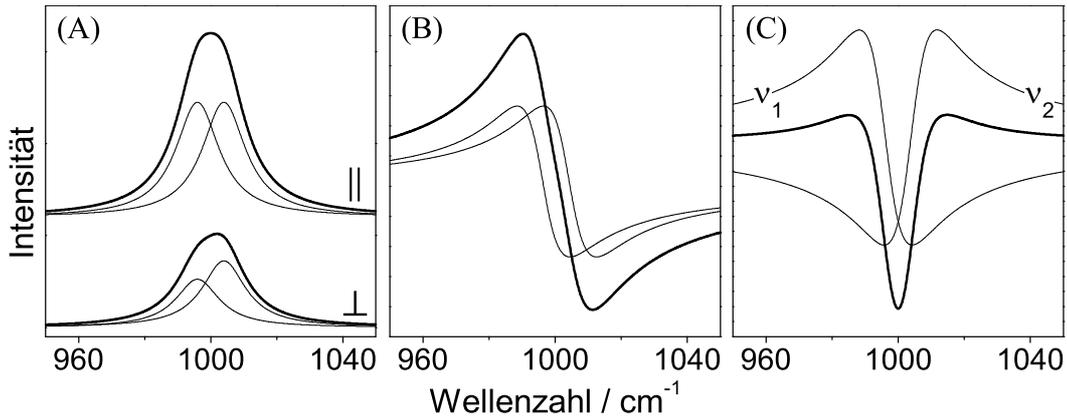


Abb. 2.6: Auflösung spektral benachbarter Banden durch unterschiedliche Techniken; Einzelbandenbeiträge (dünne Linien) und resultierende Spektren (dicke Linien). Für die zur Simulation eingesetzten Parameter s. Text. Die Ordinatenkalierung der Teilabbildungen ist unterschiedlich. **(A):** Polarisierte spontane Raman-Spektroskopie. **(B):** Unpolarisierte CARS-Spektroskopie. **(C):** Polarisierte CARS-Spektroskopie.

träge. Lediglich bei der senkrechten Komponente der polarisierten spontanen Raman-Spektren deutet sich eine leichte Asymmetrie des Linienprofils im Gesamtspektrum an. Wesentlich auffälligere Unterschiede zwischen den Linienformen der Einzelbandenbeiträge sowie der Linienform des Spektrums können in einem PS-CARS-Experiment (Abb. 2.6C) erreicht werden, wenn eine geeignete Analysatoreinstellung gewählt wird. Dabei wird von dem Effekt Gebrauch gemacht, daß bei der schrittweisen Variation der Transmissionsebene des Analysators an einer bestimmten Position für eine Einzelbande t ein Wechsel vom positiv-dispersiven zum negativ-dispersiven Profil oder umgekehrt stattfindet. Dies kann mit Hilfe von Abb. 2.4 (Kap. 2.1.4) erklärt werden. Der Wechsel des Profils erfolgt an der Position $\beta = 90^\circ - \Psi_t^R$, da sich hier die Richtung des von \vec{P}_t^R auf \vec{e}_T projizierten Vektors umkehrt, was formal einem Phasensprung von Θ_t^R um 180° gleichkommt. Beim exakten Erreichen dieser Position wird die betreffende Raman-Mode ausgelöscht. Ob die Profiländerung vom positiven zum negativen Profil oder umgekehrt verläuft, hängt davon ab, wie sich ρ_t^R relativ zu ρ^{NR} und somit Ψ_t^R relativ zu Ψ^{NR} verhält. Für das in Abb. 2.6C gezeigte Beispiel wurde ein Analysatorwinkel von $\beta = 49.11^\circ$ angenommen; an dieser Position würde eine Mode mit $\rho_t^R = 0.5$ unterdrückt. Die Mode ν_1 mit $\rho_1^R = 0.42$ zeigt hier ein positiv-dispersives Profil und die Mode ν_2 mit $\rho_2 = 0.58$ ein negativ-dispersives Profil. Die kohärente Überlagerung von ν_1 und ν_2 führt im Spektrum zu einem charakteristischen negativen Profil, welches sich klar von den Linienformen der Einzelbandenbeiträge abhebt.

Wie die vorangehenden Ausführungen gezeigt haben, entstehen in kohärenten Spek-

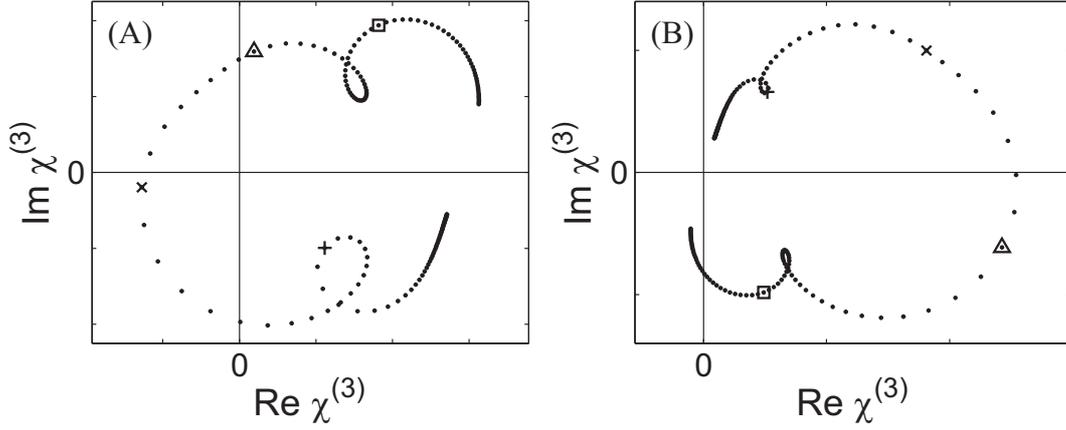


Abb. 2.7: Darstellung von Porphyrin-Spektren in der komplexen Zahlenebene. Die Datenpunktabstände entsprechen der spektralen Differenz von 1 cm^{-1} ; markiert sind die Positionen, an denen jeweils $\delta = 0$ gilt für die Banden ν_{11} (\square), ν_{19} (\triangle), ν_2 (\times) und ν_{10} ($+$). **(A)**: Verlauf des $\chi^{(3)}$ -Vektors für das angepaßte Spektrum (a) ($\beta = -30^\circ$) aus Abb. 6.14. **(B)**: Verlauf des $\chi^{(3)}$ -Vektors für das angepaßte Spektrum (d) ($\beta = 60^\circ$) aus Abb. 6.14.

tren durch Interferenzeffekte spezielle Linienprofile, die sich von den Profilen in nichtkohärenten Spektren unterscheiden. Bei einer Überlagerung mehrerer Raman-resonanter Beiträge wird die qualitative Interpretation der Spektren zunehmend schwieriger, und es empfiehlt sich dann, eine quantitative Bandenanpassung durchzuführen. Die Auswirkung mehrerer Raman-Resonanzen auf die besprochene Kreisdiagrammtechnik ist exemplarisch in Abb. 2.7 gezeigt; es wurden dafür die Daten aus experimentellen Porphyrin-Spektren an Mesoporphyrin-IX-dimethylester (s. Kap. 6.6.2) zugrunde gelegt. Nach einer quantitativen Analyse ist auch ein direkter Vergleich zwischen kohärenten und nichtkohärenten Spektren möglich. Beispielsweise lassen sich mit den aus einer Linienprofilanalyse von PS-CARS-Spektren hervorgehenden Daten hypothetische, polarisierte spontane Raman-Spektren rekonstruieren.^{37,44} Man setzt dazu die aus Gl. 2.64 und 2.65 erhaltenen Parameter, unter Vernachlässigung der kohärenten Phasen, in einen entsprechenden Ausdruck ein, der die Intensität in spontanen Raman-Spektren beschreibt. Die Intensitäten für polarisierte spontane Raman-Spektren können dabei wie folgt wiedergegeben werden:^{19,37}

$$I_{\parallel}^{SR}(\omega) \propto \sum_t A_t L(\Omega_t - \omega, \Gamma_t) \quad (2.66)$$

$$I_{\perp}^{SR}(\omega) \propto \sum_t \rho_t^{SR} A_t L(\Omega_t - \omega, \Gamma_t) . \quad (2.67)$$

Zur Rekonstruktion der Spektren ist die Annahme einer normierten Linienprofilfunktion L notwendig. Es ist hier zweckmäßig, ebenso wie bei der Dispersionsformel für die CARS-Intensität (Gl. 2.64) eine Lorentz-Funktion zu verwenden. Die Linienpositio-

nen (Ω_t), Amplituden (A_t^R) und Linienbreiten (Γ_t) können direkt aus der Analyse der CARS-Spektren übernommen werden. Bei den Depolarisationsgraden ist hingegen deren unterschiedliche Definition für den kohärenten (Gl. 2.46) und spontanen (Gl. 2.52) Fall zu beachten. Während für transparente Medien $\rho_t^R = \rho_t^{SR}$ gilt, hängt für absorbierende Medien die Korrelation zwischen ρ_t^R und ρ_t^{SR} von der Symmetrie der betrachteten Mode ab; näheres hierzu wurde bereits in Kap. 2.1.4 diskutiert.

2.2 Resonante Raman-Spektroskopie an Porphyrinen

Aufgrund des Vorhandenseins mehrerer intensiver Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich bilden Porphyrine allgemein eine geeignete Substanzklasse für elektronisch resonante spektroskopische Techniken. Der erreichbare Grad der Resonanzverstärkung von Raman-Banden hängt dabei u. a. von den Symmetrieeigenschaften der in den Streuprozess involvierten angeregten Zustände ab. Aus den spezifischen Verstärkungsmustern, die für verschiedene Anregungswellenlängen beobachtet werden, lassen sich daher Rückschlüsse auf die Symmetrie der Schwingungsmoden und folglich auch auf die Symmetrie des Gesamtmoleküls ziehen. Das Messen und Berechnen expliziter Raman-Anregungsprofile ist allerdings nicht Gegenstand dieser Arbeit. Im folgenden sollen deshalb nur in kompakter Form einige Grundlagen dargelegt werden, mit denen die Resonanzeffekte in Porphyrinen verstanden werden können.

Das Absorptionsverhalten von Porphyrinen läßt sich mit dem 1959 von Gouterman⁴⁵ aufgestellten Vierorbitalmodell beschreiben. Dieses sei hier zunächst für den Fall D_{4h} -symmetrischer Porphyrine (z. B. Metalloporphyrine) erläutert. Wie in Abb. 2.8 gezeigt ist, haben dort die höchsten besetzten π -Orbitale a_{2u} - bzw. a_{1u} -Symmetrie; sie liegen außerdem energetisch nahe beieinander. Die niedrigsten unbesetzten π^* -Orbitale sind exakt entartet und e_g -symmetrisch. Die Übergänge $a_{1u}e_g$ und $a_{2u}e_g$ können dabei nicht getrennt voneinander betrachtet werden, da sie eine ähnliche Energie und die gleiche

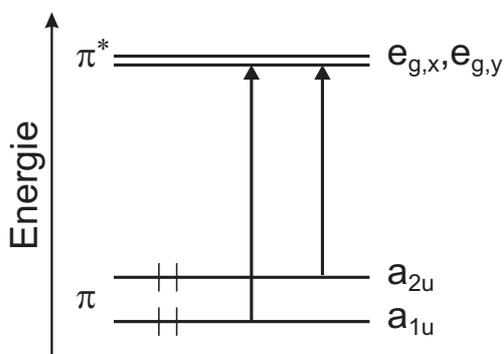


Abb. 2.8: Grenzorbitale für D_{4h} -symmetrische Porphyrine und mögliche Einelektronenübergänge.

Symmetrie aufweisen. Es muß vielmehr eine Konfigurationswechselwirkung berücksichtigt werden. Dazu wird eine Linearkombination aus den Eielektronenübergängen angesetzt, woraus zwei elektronische Übergänge mit E_u -Symmetrie resultieren.^{45,46} Diese Übergänge ergeben im Absorptionsspektrum eine sogenannte B (oder Soret)-Bande sowie eine Q -Bande. Die B -Bande erscheint mit einer höheren Intensität, da sich hier die beteiligten Dipolmomente addieren, während sie sich im Falle der Q -Bande nahezu aufheben. Ein Teil der Intensität (etwa 10%) kann durch vibronische Kopplung wieder von der B - auf die Q -Bande übertragen werden.¹ Dadurch entsteht zur Q -Bande, die im folgenden als $Q(00)$ -Bande bezeichnet wird, eine schwingungsgekoppelte Seitenbande $Q(01)$. Die spektrale Separation von $Q(00)$ - und $Q(01)$ -Bande wird durch die Wellenzahlen der zur Kopplung beitragenden Schwingungsmoden bestimmt; sie bilden die „Einhüllende“ des $Q(01)$ -Bandenprofils. Bei tiefen Temperaturen läßt sich die Schwingungsstruktur der $Q(01)$ -Bande auch experimentell auflösen.⁴⁷

Bei metallfreien Porphyrinen ist, da zwei Pyrrol-Ringe protoniert sind, die Symmetrie von D_{4h} auf D_{2h} erniedrigt (vgl. Abb. 5.1, Kap. 5.1). Die Entartung der π^* -Orbitale ist bei diesen Molekülen aufgehoben.⁴⁸ Die Symmetriekorrelationen für die Grenzorbitale sind beim Wechsel $D_{4h} \rightarrow D_{2h}$ gegeben durch: $a_{1u} \rightarrow a_u$, $a_{2u} \rightarrow b_{1u}$ und $e_g \rightarrow b_{2g}, b_{3g}$. Es entstehen dadurch für elektronische Übergänge unter D_{2h} -Symmetrie zwei Konfigurationspaare, die jeweils nahezu entartet sind: $a_u b_{3g}$ und $b_{1u} b_{2g}$ mit B_{3u} -Symmetrie sowie $a_u b_{2g}$ und $b_{1u} b_{3g}$ mit B_{2u} -Symmetrie. Daraus resultieren vier elektronisch angeregte Singulettzustände: $Q_x(1B_{3u})$, $B_x(2B_{3u})$, $Q_y(1B_{2u})$ und $B_y(2B_{2u})$.⁴⁹ Die Indizes x und y bezeichnen dabei die Richtung der Polarisation in der Tetrapyrrol-Makrozyklusebene. Während unter strikter D_{4h} -Symmetrie die Permutation von x und y zu identischen Ergebnissen führt, wird im Falle erniedrigter Symmetrie eine Unterscheidung notwendig. Die Aufspaltung in x - und y -Komponente ist dabei, energetisch gesehen, für die Q -Banden größer als für die B -Banden.⁴⁶ Zusätzlich sind zu den elektronischen Übergängen auch hier wieder schwingungsgekoppelte Übergänge möglich. Typische Absorptionsspektren für metallfreie Porphyrine können der Abb. 6.2 (Kap. 6.2) entnommen werden. In der Region 450–650 nm treten vier dominante Q -Banden auf; die wesentlich intensivere B -Absorptionsbande liegt bei ~ 400 nm. Angefangen bei der niederenergetischsten Bande entsprechen die Absorptionen in der Q -Banden-Region den Übergängen: $Q_x(00)$, $Q_x(01)$, $Q_y(00)$ und $Q_y(01)$. Aufgrund von Resonanz-Raman-Daten, die mit Anregungswellenlängen im Q_y -Banden-Bereich erhalten wurden, kann auf eine weitergehende Substruktur dieser Banden geschlossen werden.^{50,51} Hierfür können v. a. Q -Banden verantwortlich sein, die aus Schwingungskopplungen höherer Ordnung hervorgehen. Bei Metalloporphyrinen ist z. B. häufig eine $Q(02)$ -Bande im Absorptionsspektrum nachweisbar.^{45,52} Die Zuordnung für die vier Hauptabsorptionen im

Q -Banden-Bereich der metallfreien Porphyrine wurde bereits durch Gouterman selbst getroffen⁴⁵ und gilt mittlerweile als abgesichert. Der B -Banden-Bereich und die sich bei höherer Energie anschließenden Bereiche, in denen schwächere, sogenannte N -, L - und M -Banden auftreten, sind in neuerer Zeit in zahlreichen quantenchemischen Untersuchungen behandelt worden.⁵³⁻⁵⁵ Aufgrund der geringen energetischen Aufspaltung der x - und y -Bandenkomponenten in diesen Bereichen sind die theoretischen Ergebnisse allerdings nicht eindeutig; die exakte Bandenzuordnung ist hier bis heute kontrovers.

Die beschriebenen elektronischen Zustände der Porphyrine führen bei Raman-Spektroskopie mit den entsprechenden Anregungswellenlängen zu Resonanzverstärkungseffekten. Allgemein können diese quantitativ beschrieben werden, indem die Polarisierbarkeit α im Rahmen einer quantenmechanischen Störungsrechnung behandelt wird, analog wie dies für die makroskopische Größe der Suszeptibilität $\chi^{(n)}$ in Grundzügen in Kap. 2.1.2 erläutert wurde. Dabei läßt sich das Modell noch erweitern, indem die Wellenfunktionen unter Einbeziehung von bestimmten Näherungen in einer Taylor-Reihe bezüglich der Auslenkung der Normalmodenkoordinaten Q entwickelt werden (Herzberg-Teller-Erweiterung). Führt man diese Entwicklung bis zur ersten Ordnung, kann die Polarisierbarkeit geschrieben werden als:

$$\alpha_{gf,gi}^{\rho\sigma} = A + B + C, \quad (2.68)$$

wobei A das Ergebnis für die nullte und $B+C$ dasjenige für die erste Ordnung beinhaltet. Dieser Formalismus geht auf A. C. Albrecht⁵⁶ zurück, und die Terme in Gl. 2.68 werden daher auch Albrecht-Terme genannt. Für Prozesse, die vom elektronischen Grundzustand ausgehen, ist der C -Term gewöhnlich vernachlässigbar, während die Terme A und B maßgeblich zu Resonanzverstärkungseffekten beitragen können.^{57,58} Die Ausdrücke für A - und B -Term sind:^{56,57}

$$A = \sum_{ev} \left(\frac{M_{ge}^{\rho} M_{eg}^{\sigma}}{E_{ev} - E_{gi} - \hbar\omega_L} + \frac{M_{ge}^{\sigma} M_{eg}^{\rho}}{E_{ev} - E_{gf} + \hbar\omega_L} \right) \langle f|v\rangle \langle v|i\rangle \quad (2.69)$$

$$B = \sum_{ev} \sum_s \left[\left(\frac{M_{ge}^{\rho} h_{es} M_{sg}^{\sigma}}{E_{ev} - E_{gi} - \hbar\omega_L} + \frac{M_{ge}^{\sigma} h_{es} M_{sg}^{\rho}}{E_{ev} - E_{gf} + \hbar\omega_L} \right) \frac{\langle f|v\rangle \langle v|Q|i\rangle}{E_e^0 - E_s^0} + \left(\frac{M_{gs}^{\rho} h_{se} M_{eg}^{\sigma}}{E_{ev} - E_{gi} + \hbar\omega_L} + \frac{M_{gs}^{\sigma} h_{se} M_{eg}^{\rho}}{E_{ev} - E_{gf} + \hbar\omega_L} \right) \frac{\langle f|Q|v\rangle \langle v|i\rangle}{E_e^0 - E_s^0} \right], \quad (2.70)$$

wobei $M_{ge}^{\rho} \equiv \langle \phi_g^0 | \mu^{\rho} | \phi_e^0 \rangle$, $h_{es} \equiv \langle \phi_e^0 | (\partial \hat{H}_E / \partial Q)_0 | \phi_s^0 \rangle$, $\langle f|v\rangle \equiv \langle \chi_{gf} | \chi_{ev} \rangle$, $\langle f|Q|v\rangle \equiv \langle \chi_{gf} | Q | \chi_{ev} \rangle$ und $\sigma, \rho = x, y, z$; ϕ sind hierbei elektronische Wellenfunktionen und χ Schwingungswellenfunktionen; die Indizes g, e und s bezeichnen den Grundzustand, einen elektronisch angeregten Zustand bzw. einen zweiten angeregten Zustand, mit dem der Zustand $|e\rangle$ koppeln kann; i, f und v stehen für die Wellenfunktionen des

vibronischen Ausgangszustands, Endzustands bzw. der Übergangszustände; die Werte für h und Q sind abhängig von den zur vibronischen Kopplung beitragenden Moden t ($\rightarrow h \equiv h_t$ und $Q \equiv Q_t$), und bei einer exakten Behandlung des B -Terms muß in Gl. 2.70 noch über diese Moden summiert werden;⁵⁹ zur Beschreibung von Bandenprofilen sind desweiteren in den Resonanznennern von A - und B -Term noch die entsprechenden Dämpfungskonstanten hinzuzufügen. Die Albrechtschen Terme wurden ursprünglich für resonante Zweiphotonenspektroskopie abgeleitet. Es existieren allerdings Modelle, mit denen sich diese Terme auch auf Vierphotonenprozesse übertragen lassen, indem letztere als aus zwei Zweiphotonenprozessen zusammengesetzt aufgefaßt werden.^{42,60–62}

Für Übergänge mit großen M -Werten, wie z. B. die B -Banden-Übergänge in Porphyrinen, wird der Streumechanismus durch den A -Term dominiert. Dabei werden ausschließlich totalsymmetrische Moden effektiv verstärkt, da nur sie von null verschiedene Franck-Condon-Integrale im A -Term liefern. Der B -Term wird hingegen bedeutend, wenn ein schwacher elektronischer Übergang, z. B. ein Q -Banden-Übergang in Porphyrinen, Intensität durch vibronische Kopplung mit einem nahe benachbarten, stärkeren Übergang, z. B. dem B -Banden-Übergang, gewinnt. Die Überlappintegrale können, wegen der Abhängigkeit von den Normalkoordinaten, hier auch für nichttotalsymmetrische Moden von null verschieden sein. Effektive Resonanzverstärkungseffekte durch den B -Term treten für diejenigen Moden auf, die aufgrund ihrer Symmetrie zur Kopplung der elektronischen Zustände beitragen können. Die erlaubten Modensymmetrien können aus dem direkten Produkt der Symmetrien der koppelnden Zustände ermittelt werden, welches für die B - und Q -Zustände in D_{4h} -symmetrischen Porphyrinen durch

$$E_u \times E_u = a_{1g} + a_{2g} + b_{1g} + b_{2g} \quad (2.71)$$

gegeben ist. Wegen der hohen Symmetrie des Moleküls sind aber hier a_{1g} -Moden wiederum ineffektiv bezüglich vibronischer Kopplung.⁶³ Allgemein zeigt sich für Resonanz-Raman-Spektren an Metalloporphyrinen, daß bei B -Banden-Anregung bevorzugt a_{1g} -Moden und bei Q -Banden-Anregung bevorzugt a_{2g} -, b_{1g} - und b_{2g} -Moden verstärkt werden. Die Dominanz totalsymmetrischer Moden in B -Banden-Spektren gilt ebenso für metallfreie Porphyrine. Bei Q -Banden-Anregung ist zusätzlich eine Verstärkung von b_{1g} -Moden zu erwarten. Aufgrund der Tatsache, daß Spektren metallfreier Porphyrine unter diesen Bedingungen meist durch starke Fluoreszenz überlagert werden, gibt es allerdings diesbezüglich nur vergleichsweise wenig experimentelle Daten; hier können die CARS-Spektren, die in Kap. 6 vorgestellt werden, einen Beitrag leisten. Abschließend sei noch erwähnt, daß selektive Verstärkungsmuster in einigen Fällen nicht nur auf die beschriebene vibronische Kopplung (*interstate mixing*), sondern auch auf den

Jahn-Teller-Effekt (*intrastate mixing*), der in Porphyrinen durch Kopplung der x - und y -Zustände Bedeutung gewinnen kann, zurückgeführt werden.^{1,58}

2.3 Dichtefunktionaltheorie

2.3.1 Quantenchemische Grundlagen

Zur Berechnung von Molekülkonstanten kommen heutzutage i. d. R. Verfahren zum Einsatz, die auf der Dichtefunktionaltheorie (*density functional theory*, DFT) beruhen. In dieser Arbeit werden DFT-Rechnungen zur möglichst exakten Ermittlung von Normalmodenkoordinaten der untersuchten Moleküle verwendet (Kap. 5). Die Rechnungen werden dabei mit kommerziell erhältlichen Programmpaketen durchgeführt. Einige quantenmechanische Grundlagen, die in die Rechnungen eingehen, sollen im folgenden kurz zusammengefaßt werden. Auf die Anwendung der Grundlagen zur Bestimmung schwingungsspektroskopischer Daten wird in Kap. 2.3.2 eingegangen.

Ziel der quantenchemischen Rechnungen ist es, die elektronische Struktur von Atomen und Molekülen zu bestimmen. Dazu müssen Energieeigenwerte gefunden werden, die die Schrödinger-Gleichung erfüllen. Sie kann in ihrer zeitunabhängigen Form und in Abhängigkeit von den Kernkoordinaten \vec{R} sowie den Elektronenkoordinaten \vec{r} gemäß

$$\hat{H}(\vec{R}, \vec{r})\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E(\vec{R})\Psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (2.72)$$

angegeben werden. Für zufällig gewählte Wellenfunktionen Ψ_{trial} läßt sich die Energie des Grundzustands E_0 iterativ nach dem Ritzschen Variationsprinzip, für welches

$$\langle \Psi_{trial} | \hat{H} | \Psi_{trial} \rangle = E_{trial} \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (2.73)$$

gilt, annähern. Aufgrund der Born-Oppenheimer-Näherung, die davon ausgeht, daß die Elektronen durch ihre viel geringere Masse der Kernbewegung unmittelbar folgen können, läßt sich die Gesamtwellenfunktion in eine elektronische und eine Kernwellenfunktion gemäß

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Psi_e(\vec{R}, \vec{r})\Psi_n(\vec{R}) \quad (2.74)$$

separieren, und die Wellenfunktion der Elektronen kann getrennt berechnet werden. Die gesamte elektronische Wellenfunktion läßt sich wiederum in Einelektronenwellenfunktionen χ aufteilen, wobei eine Näherung für die elektronische Grundzustandswel-

lenfunktion Ψ_e^0 durch die Slater-Determinante Φ_{SD} gegeben ist:

$$\Psi_e^0 \approx \Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{r}_1) & \chi_2(\vec{r}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{r}_1) \\ \chi_1(\vec{r}_2) & \chi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \chi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{r}_N) & \chi_2(\vec{r}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (2.75)$$

Sie enthält die Wellenfunktionen für alle N Elektronen des Systems und erfüllt die zur Einhaltung des Pauli-Prinzips erforderliche Antisymmetriebedingung, nach der die Gesamtelektronenwellenfunktion antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung zweier Elektronen sein muß. Die Slater-Determinante läßt sich nun für klassische Berechnungen nach Hartree-Fock (HF)-Verfahren einsetzen, wobei auch der Zusammenhang zwischen Ladungsdichte und Wellenfunktion eines Elektrons gemäß

$$\rho_i(\vec{r}_i) = |\chi_i(\vec{r}_i)|^2 \quad (2.76)$$

eine Rolle spielt.ⁱ Bei diesem Zusammenhang setzt die Dichtefunktionaltheorie an. Anstelle der Bildung des Betragsquadrats für die Einelektronenwellenfunktionen (Gl. 2.76) kann zur Bestimmung der Ladungsdichte ρ_1 eines bestimmten Elektrons auch eine Integration über die Gesamtelektronenwellenfunktion bezüglich der sämtlichen Spinkoordinaten sowie der Ortskoordinaten der restlichen Elektronen durchgeführt werden:

$$\rho_1(\vec{r}_1) = \int \cdots \int \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N ds_1 \dots ds_N. \quad (2.77)$$

Diese Gleichung gibt die Wahrscheinlichkeit an, das Elektron 1 am Ort r_1 vorzufinden. Da das Produkt $\Psi\Psi^*$ gegenüber der Vertauschung der Teilchen invariant ist, liefert Gl. 2.77 für alle Elektronen ein identisches Ergebnis. Die Wahrscheinlichkeit, irgendein Elektron am Punkt r_1 vorzufinden, ist folglich:

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int \cdots \int \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N ds_1 \dots ds_N. \quad (2.78)$$

Für die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron an der Stelle r_1 und gleichzeitig ein anderes an der Stelle r_2 zu finden, ergibt sich analog:

$$\pi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = N(N-1) \int \cdots \int \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N ds_1 \dots ds_N. \quad (2.79)$$

Die in Gl. 2.78 und 2.79 definierten Größen ρ und π werden Elektronendichte bzw. Elektronenpaardichte genannt und bilden die Grundlage der Dichtefunktionaltheorie.

ⁱFür nähere Erläuterungen zu Hartree-Fock-Verfahren s. z. B. Referenzen 64 und 65.

Über Gl. 2.78 ist es nunmehr möglich, alle wichtigen Eigenschaften eines molekularen Systems in Abhängigkeit von nur noch drei Ortskoordinaten darzustellen, egal wie groß die Anzahl N der Elektronen ist. Desweiteren stellt die Elektronendichte, im Gegensatz zu Wellenfunktionen, eine anschauliche und durch Röntgenbeugung experimentell zugängliche Größe dar.

Um die Elektronendichte zur Lösung der Schrödinger-Gleichung verwenden zu können, sind allerdings drei wesentliche Aussagen unerlässlich, die auf Hohenberg, Kohn und Sham zurückgehen:^{66,67}

- Erstes Hohenberg-Kohn-Theorem: Die elektronische Energie E_0 des Grundzustands ist eindeutig mit der Dichte ρ des Systems verknüpft; sie ist ein Funktional von ρ :^j

$$E_0 = E_0[\rho] . \quad (2.80)$$

- Zweites Hohenberg-Kohn-Theorem: Das Funktional, mit dem die Grundzustandsenergie berechnet wird, liefert nur für die Grundzustandselektronendichte ein Minimum der Energie. Das heißt, es kann das Variationsprinzip angewendet werden.
- Kohn-Sham-Ansatz: Die rein elektronische Grundzustandsenergie E_0 eines N -Elektronensystems ist in Abhängigkeit von ρ exakt zu berechnen durch:^k

$$E[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \chi_i | \nabla^2 | \chi_i \rangle - \sum_A^M \int \frac{Z_A \rho(\vec{r}_1)}{r_{1A}} dr_1 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho] . \quad (2.81)$$

Die in Gl. 2.81 noch auftauchende unbekannte Größe $E_{XC}[\rho]$ heißt Austausch-Korrelations-Funktional. Es ist üblich, dieses Funktional additiv aus einem Austausch-Funktional und einem Korrelations-Funktional zusammensetzen, obwohl es dafür in der *ab-initio*-Theorie keine Entsprechung gibt:

$$E_{XC} = E_X + E_C . \quad (2.82)$$

Eine Möglichkeit, das gesuchte Potential zu beschreiben, ist die Modellvorstellung des homogenen Elektronengases. Dabei wird vereinfacht angenommen, daß sich die Elektronen frei vor einem homogenen positiven Hintergrund bewegen, der gewährleistet, daß

^jIm Gegensatz zu einer Funktion $f(x)$, nach der einer Variablen x eine Zahl zugeordnet wird, ist ein Funktional $F[f]$ eine Vorschrift, nach der einer Funktion f eine Zahl zugeordnet wird.

^k Z_A : Kernladungszahlen.

das komplette System elektrisch neutral ist. Die Herleitung erfolgt über die sogenannte lokale Dichteanäherung (LDA) oder unter der Einbeziehung von Spindichten über die lokale Spindichteanäherung (LSD). Die aus LDA und LSD resultierenden Funktionale tauchen häufig als Summanden in modernen gradientenkorrigierten Funktionalen und Hybridfunktionalen auf. Letztere kombinieren Funktionale, die dem DFT-Ansatz entstammen, mit solchen, die nach einem HF-Schema berechnet sind.

Zur Durchführung einer DFT-Rechnung ist es notwendig, zum einen einen Basissatz für die Orbitale zu wählen, nach dem die Slater-Determinante (Gl. 2.75) aufgestellt werden kann, und zum anderen ein Funktional anzugeben, das in Gl. 2.81 eingesetzt werden kann. Für die in Kap. 5 beschriebenen Rechnungen wurden ein 6-31G(d)-Basissatz nach Pople *et al.* sowie das mittlerweile sehr verbreitete Hybridfunktional B3LYP verwendet. Beim 6-31G(d)-Basissatz⁶⁸ werden die Orbitalfunktionen als Gauß-Funktionen genähert, wobei zur Beschreibung der inneren Atomorbitale jeweils 6 Gauß-Funktionen zu einer sogenannten *contracted Gaussian function* (CGF) kombiniert werden und für die Valenzorbitale zwei CGFs angesetzt werden, die sich jeweils aus 3 bzw. einer Gauß-Funktion zusammensetzen. Außerdem werden bei diesem Basissatz für Atome, die schwerer als Wasserstoff sind, neben *s*- und *p*-Orbitalen zusätzlich *d*-Orbitale berücksichtigt. Beim B3LYP-Funktional handelt es sich um eine 1994 von Stevens⁶⁹ vorgeschlagene Verbesserung des 1993 von Becke⁷⁰ entwickelten B3-Funktional, wobei u. a. das gradientenkorrigierte Funktional LYP nach Lee-Yang-Parr⁷¹ eingeht. Das B3LYP-Funktional setzt sich dabei folgendermaßen zusammen:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LSD} + aE_X^{\lambda=0} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1 - c)E_C^{LSD}, \quad (2.83)$$

wobei $E_{X,C}^{LSD}$: Austausch- bzw. Korrelationsfunktional nach LSD; $E_X^{\lambda=0}$: Austausch-Korrelations-Funktional nach HF-Methode für den Idealfall nicht miteinander wechselwirkender Elektronen ($\lambda = 0$ -Limit); E_X^{B88} : gradientenkorrigiertes Austauschfunktional nach Becke;⁷² E_C^{LYP} : gradientenkorrigiertes Korrelationsfunktional nach Lee-Yang-Parr. Bei a , b und c handelt es sich um empirisch bestimmte Parameter, die sich an experimentellen thermodynamischen Daten orientieren; weitere empirische Parameter sind z. T. innerhalb der einzelnen, in Gl. 2.83 eingehenden Funktionale enthalten.

2.3.2 Berechnung von Schwingungsspektren

Mit dem in Kap. 2.3.1 angesprochenen quantenchemischen Ansatz ist es möglich, für molekulare Systeme eine Hyperfläche der Energie in Abhängigkeit von den Kernkoordinaten zu berechnen. Durch das Bestimmen geeigneter Punkte dieser Hyperfläche lassen sich weitere Moleküleigenschaften wie z. B. optimierte Molekülgeometrien, Schwin-

gungsfrequenzen bzw. -wellenzahlen, relative Energien, Polarisierbarkeiten, Dipolmomente und magnetische Eigenschaften ermitteln. Darunter ist in dieser Arbeit die Berechnung von Molekülgeometrien und Schwingungswellenzahlen von Interesse.

Für die Geometrie- und Wellenzahlberechnung kann, wenn man die einzelnen Atome als Massenpunkte betrachtet, das aus der klassischen Mechanik bekannte Modell des harmonischen Oszillators eingesetzt werden. Hierbei gilt für die auf einen Massenpunkt wirkende Kraft F und die zugehörige Kraftkonstante k :

$$F_i = -\frac{\partial E}{\partial \Delta x_i} \quad (2.84)$$

$$k_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial \Delta x_i \partial \Delta x_j}, \quad (2.85)$$

wobei Δx_i und Δx_j für die Auslenkung der Ortskoordinaten zweier beliebig ausgewählter Massenpunkte aus ihrer relativen Nullposition stehen. Setzt man anstelle von k massengewichtete Kraftkonstanten k' ein und gibt die Auslenkung der Atome zueinander in Abhängigkeit der Normalkoordinaten q an:

$$k'_{ij} = \frac{k_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}} \quad (2.86)$$

$$q_i = \sqrt{m_i} \Delta x_i, \quad (2.87)$$

dann lassen sich der Gradient g sowie die Hesse-Matrix H , in der sämtliche Kraftkonstanten des Moleküls zusammengefaßt werden, formulieren als:

$$g_i(q) = \frac{\partial E(q)}{\partial q_i} \quad (2.88)$$

$$H_{ij}(q) = \frac{\partial^2 E(q)}{\partial q_i \partial q_j}. \quad (2.89)$$

Durch geeignete Ansätze sind Gl. 2.88 und 2.89 analytisch lösbar^{73,74} und die Kraftkonstanten können wiederum in die Säkulargleichung¹

$$\sum_{i=1}^{3N} (k'_{ij} - \delta_{ij} \lambda) A_i = 0 \quad , \quad j = 1, 2, \dots, 3N \quad (2.90)$$

eingesetzt werden, welche eine Lösung für das Modell des harmonischen Oszillators, angewandt auf ein mehratomiges Molekül, darstellt;⁷⁵ A_i sind dabei die relativen Amplituden der einzelnen harmonischen Schwingungen. Die Frequenzen ν der Normalmoden des Moleküls sind schließlich mit den Eigenwerten λ verknüpft durch:

$$\lambda = 4\pi^2 \nu^2. \quad (2.91)$$

¹ δ : Kronecker-Delta-Symbol; $\delta_{ij} = 1$ für $i = j$, $\delta_{ij} = 0$ für $i \neq j$.

Positive Eigenwerte und damit reale Frequenz- bzw. Wellenzahlwerte für alle Normalkoordinaten eines Moleküls sind nur dann gewährleistet, wenn die Ableitungen in Gl. 2.88 und 2.89 an einem Minimum der Energiehyperfläche stattfinden. Für Sattelpunkte n -ter Ordnung ergeben sich n imaginäre Frequenzen bzw. Wellenzahlen. Zur Berechnung von Schwingungsspektren des elektronischen Grundzustands muß also zunächst eine Geometrieoptimierung zur Auffindung eines Energieminimums vorausgehen.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß es möglich ist, in die Berechnung von Gradient und Hesse-Matrix auch Symmetrieelemente mit einzubeziehen. Dadurch läßt sich zum einen der Zeitaufwand für die Rechnungen reduzieren, und zum anderen gibt es auch Anhaltspunkte dafür, daß unter Berücksichtigung der Molekülsymmetrie die erste theoretische Abschätzung der Hesse-Matrix näher an der angestrebten diagonalisierten Matrix liegt, als dies ohne Symmetrie der Fall wäre.⁷⁶ Die Rechenzeitverkürzung ergibt sich, da für zwei durch ein Symmetrieelement R verknüpfte Atome A und B die Beziehung

$$R A = B \quad (2.92)$$

aufgestellt werden kann. Für die Bearbeitung der Hesse-Matrix bedeutet dies, daß aus den Kraftkonstanten, an denen das Atom A beteiligt ist, direkt die Kraftkonstanten, an denen das Atom B beteiligt ist, nach folgender Gleichung angegeben werden können:⁷⁷

$$\sum_C R k'_{AC} R^T = k'_{BC} . \quad (2.93)$$

3 Experimentelles

3.1 Aufbau der Raman-Apparatur

Zum Erhalt der für die spontanen Raman-Spektren erwünschten Anregungswellenlänge mußte in die vorhandene Raman-Apparatur, bei der ein Ar^+ -Laser als Anregungsquelle zur Verfügung stand, ein Farbstofflaser integriert werden; der daraus resultierende Aufbau ist in Abb. 3.1 dargestellt. Die für die Experimente benötigte Anregungswellenlänge wurde durch den Farbstofflaser (Coherent Model 590) erzeugt. Dieser arbeitet nach dem *Jet-stream*-Prinzip, d.h. der gelöste Farbstoff wird aus einer schmalen Düse als freier Strahl durch den Resonator gepumpt. Der Resonator des Lasers ist über einen konkaven Umlenkspiegel gefaltet und astigmatisch kompensiert.⁷⁸ Als Farbstoff wurde Stilben 3 (ca. 625 mg/l in Ethylenglykol) benutzt, welches über einen Bereich von ca. 420–470 nm durchstimmbare ist. Als Pumpquelle für den Farbstofflaser wurde der Argon-Ionenlaser (Spectra Physics BeamLok 2085) verwendet, der im ultravioletten *Multiline*-Modus (333–364 nm) und mit einer Ausgangsleistung von ~ 3.8 W betrieben wurde. Die exakte Ausgangswellenlänge des Farbstofflasers kann durch Drehung eines in die Kavität integrierten dreistufigen Lyot-Filters (*birefringent filter*) selektiert werden. Sie wurde für die Messungen an den metallfreien Porphyrinen auf 424.0 nm eingestellt, wobei eine Ausgangsleistung von ~ 50 mW erreicht wurde. Der Laserstrahl wurde mit einer sphärischen Linse ($f = 50$ mm) auf die Proben fokussiert, die in eine rotierbare Quarzküvette⁷⁹ eingefüllt waren. Durch die Verwendung einer rotierenden Küvette kann die benötigte Menge an Probenflüssigkeit minimiert werden, und desweiteren wird die Belastung der Probe durch intensive Laserbestrahlung verringert. Beides war im Zusammenhang mit den Messungen an Porphyrinen von Bedeutung, da die untersuchten Substanzen nur im Milligramm-Maßstab zur Verfügung standen und sich außerdem als empfindlich gegenüber Zersetzung zeigten. Das Streulicht der Proben wurde in einer 90° -Geometrie mittels eines Photoobjektivs (Fuji Photo Optical lens CF50L, 1:0.7/50) gesammelt und auf den Eingangsspalt (Spaltbreite: 200 μm) eines Doppelmonochromators (Spex 1404, 2400 gr/mm) fokussiert. Die Breitbanddetektion erfolgte durch eine CCD-Kamera (Photometrics SDS9000). Da der Halbleiter-Chip der

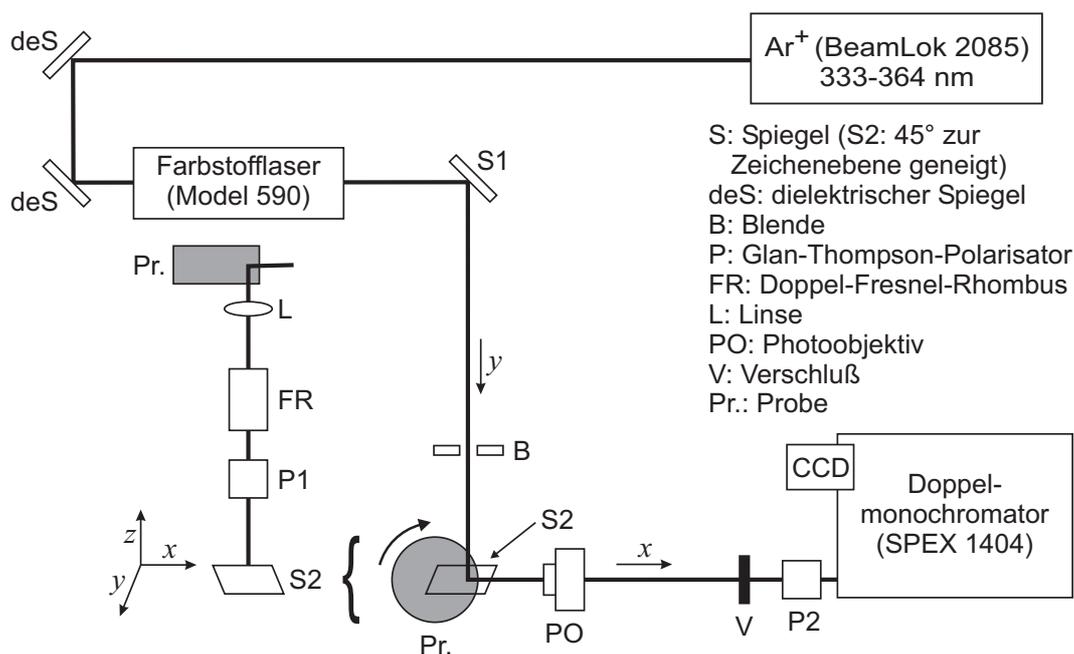


Abb. 3.1: Aufbau der Raman-Apparatur.

CCD-Kamera nur einen begrenzten spektralen Bereich erfassen kann und außerdem eine Intensitätscharakteristik zeigt, bei der der mittlere Bereich des Chips effektiver ausgelesen wird, wurde zur Aufnahme von Spektren über größere spektrale Bereiche die *Scanning-multichannel*-Technik (SMT)⁸⁰ angewendet; alle in dieser Arbeit präsentierten SMT-Spektren wurden dabei mit einem dreifachen spektralen Überlapp für die einzelnen Teilspektren gemessen.

Für polarisationsabhängige Messungen wurden im Strahlengang vor der Probe ein Glan-Thompson-Polarisator zur exakten Vorpolarisation des Laserstrahls sowie ein Doppel-Fresnel-Rhombus zur Polarisationsrotation installiert; im Strahlengang nach der Probe wurde ein weiterer Glan-Thompson-Polarisator, der als Analysator dient, eingebaut. Auf diese Weise können die gewünschten Polarisationsbedingungen durch Justage am Doppel-Fresnel-Rhombus erfolgen, während die Position des Analysators konstant gehalten wird. Nachträgliche Korrekturen bezüglich der Polarisations sensitivität des Detektionssystems sind somit nicht notwendig.

3.2 Aufbau der CARS-Apparatur

Der Aufbau der CARS-Apparatur am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Universität Würzburg wurde bereits in zahlreichen früheren Arbeiten genutzt und an verschie-

denen Stellen ausführlich beschrieben.^{13,17,81,82} Die für die vorliegende Arbeit wichtigen Komponenten der Apparatur sind in Abb. 3.2 dargestellt und werden im folgenden noch einmal explizit erläutert.

Als primäre Pumpquelle wurde ein Nd:YAG-Laser (Spectra Physics Quanta Ray GCR-4, 10 Hz, 7–8 ns) eingesetzt, der mit einem Generator zur Erzeugung höherer harmonischer Frequenzen ausgestattet ist (Spectra Physics Harmonic Generator HG-4). Dieser Generator enthält zwei KDP-Kristalle, mit denen durch Frequenzvervielfachung und -mischung zusätzlich zur Primärstrahlung des Nd:YAG-Lasers (1064 nm) die zweite (512 nm) und entweder die dritte (355 nm) oder die vierte (266 nm) Harmonische erzeugt werden können. Durch eine nachfolgende Prismenanordnung (Spectra Physics Prism Harmonic Separator PHS-1) können die Harmonischen selektiv ausgekoppelt werden. Mit der dritten Harmonischen wurde ein Farbstofflaser (Molelectron DL200) gepumpt, der die schmalbandige Pumpstrahlung (ω_L) für die CARS-Experimente lieferte, während simultan mit der zweiten Harmonischen ein weiterer Farbstofflaser (Spectra Physics PDL3) gepumpt wurde, der ein breitbandiges Stokes-Kontinuum ($\Delta\omega_S$) bereitstellte; mit Bezug auf die durchgeführten CARS-Experimente wird ersterer Laser im weiteren als „Pumplaser“ bezeichnet, zweiterer als „Stokes-Laser“. Beim Pumplaser handelt es sich um ein System vom sogenannten Hänsch-Typ,⁸³ d.h. der Resonator wird transversal (seitlich) gepumpt, und ein den Resonator begrenzendes holographisches Gitter dient zur Wellenlängenselektion. Um das Gitter möglichst effektiv auszunutzen, ist in die Kavität ein Teleskop integriert, das den Resonatorstrahl in Richtung Gitter aufweitet. Die Farbstofflösung wurde in eine Küvette mit einem Fassungsvermögen von ca. 2.5 ml eingefüllt und durch einen Magnetrührer in Bewegung gehalten. Durch die geringe Menge an Lösung verbraucht sich der Farbstoff relativ schnell, andererseits ist ein Farbstoffwechsel unkompliziert durchzuführen. Für alle in dieser Arbeit präsentierten CARS-Spektren konnte eine geeignete Anregungswellenlänge mit dem Farbstoff Rhodamin 101 (R101; ca. 310 mg/100 ml in Methanol), dessen Emissionsmaximum unter den gegebenen Bedingungen bei ca. 625 nm lag, verwirklicht werden. Da der ausgekoppelte Laserstrahl stark divergent war, wurde er durch eine Linse (L1, $f = 150$ mm) gebündelt. Beim verwendeten Stokes-Laser wird der Resonator (Oszillator) ebenfalls transversal gepumpt, wobei nach dem Resonator noch zwei Verstärkereinheiten genutzt werden können, von denen die erste transversal und die zweite entweder transversal oder longitudinal gepumpt werden kann. Für den hier verwendeten Farbstoff Pyridin 1 war es ausreichend, nur die zweite eingebaute Verstärkereinheit zu nutzen. Diese wurde durch einen Teil des Nd:YAG-Laserstrahls longitudinal gepumpt. Zudem wurde von einer optional nutzbaren Verzögerungsstrecke innerhalb des Lasers Gebrauch gemacht, durch die der Nd:YAG-Puls um ca. 2 ns zeitverzögert auf die Verstärkerküvet-

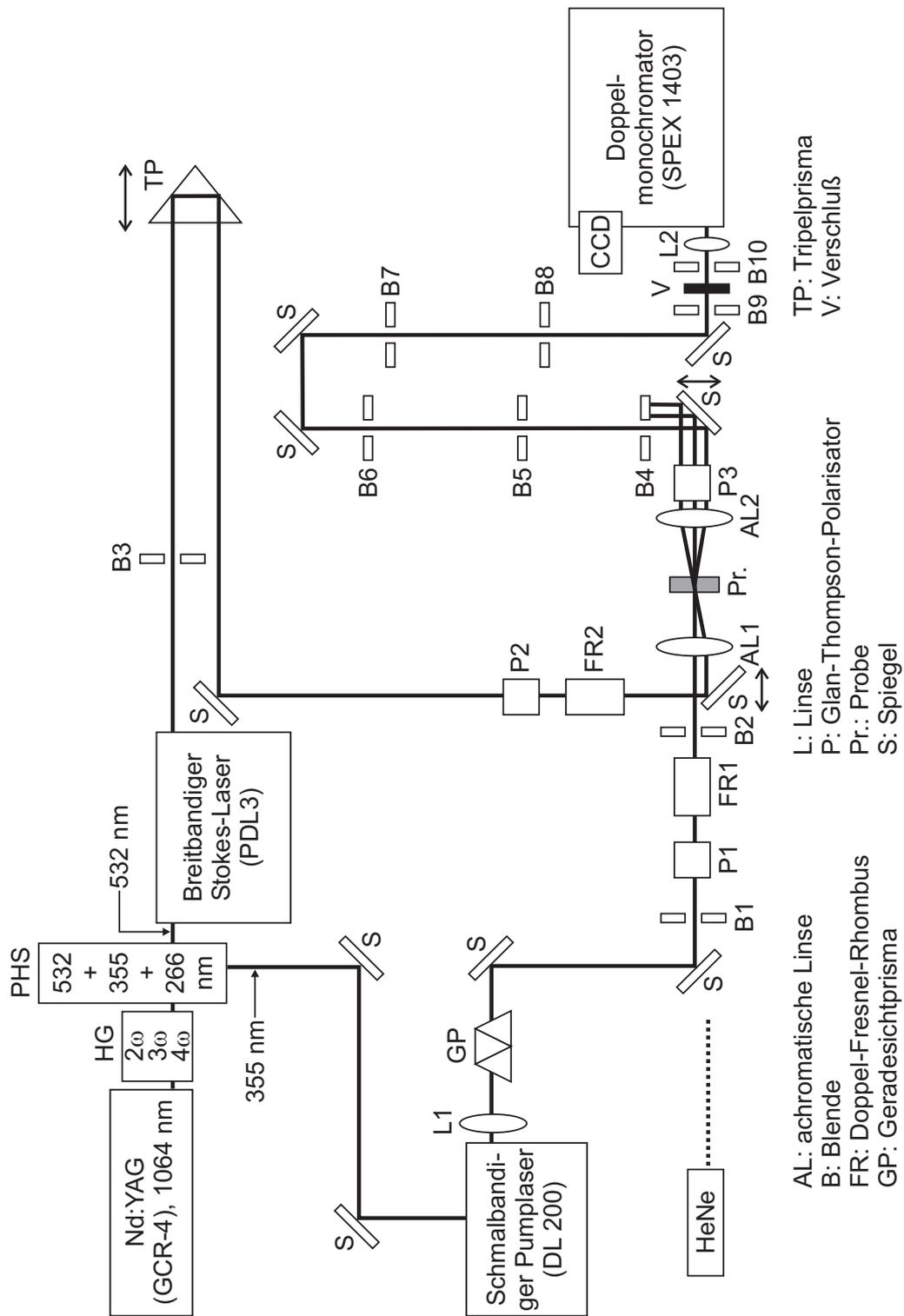


Abb. 3.2: Aufbau der CARS-Apparatur.

te trifft; dadurch konnte eine leichte Steigerung der Ausgangsleistung (ca. 5–10%) im Vergleich zum zeitgleichen Pumpen erreicht werden. Es wurden Farbstofflösungen von unterschiedlicher Konzentration für den Oszillator (ca. 300 mg/l in Methanol) und den Verstärker (ca. 125 mg/l in Methanol) benutzt. Die Farbstofflösungen werden jeweils durch eine unter dem Brewster-Winkel eingebaute Durchflußküvette gepumpt. Wegen des Durchflußsystems ist die Benutzung des Farbstoffs über einen längeren Zeitraum möglich, ein Farbstoffwechsel gestaltet sich jedoch aufwendig, da dabei das komplette Pumpsystem gereinigt werden muß. Durch eine bereits im Stokes-Laser integrierte Teleskopoptik konnte die Divergenz des austretenden Strahls kontrolliert werden; die Verwendung weiterer Optiken zur Strahlbündelung war nicht notwendig. Da für die Emission des Stokes-Lasers ein spektral möglichst breites Kontinuum erwünscht war, war vor dem eigentlich zur Wellenlängenselektion eingebauten Resonatorgitter ein breitbandiger Hochleistungslaserspiegel installiert. In Verbindung mit dem Farbstoff Pyridin 1 konnte dadurch die Emission eines Laserkontinuums im Bereich zwischen ~ 685 nm und ~ 708 nm mit einer Halbwertsbreite von ca. 20 nm bzw. 220 cm^{-1} erreicht werden. Wie bereits in der Arbeit von J.-M. Funk,¹³ in der die gleiche Laseranordnung zum Einsatz kam, erwähnt wurde, ist die erreichbare spektrale Breite des Kontinuums grundsätzlich geringer als der Abstimmbereich des im schmalbandigen Modus betriebenen Farbstofflasers, und extrem breitbandige Emissionen mit bis zu 400 cm^{-1} Halbwertsbreite, wie sie z. T. in der Literatur beschrieben werden,^{23,84,85} erfordern einen besonders hohen apparativen Aufwand.

Der Strahl des schmalbandigen Pumplasers wird zunächst durch ein Geradesichtprisma (GP) geleitet, um eventuell auftretende Nebenmaxima von der erwünschten Laserlinie zu separieren. Zur Abtrennung von unerwünschtem Streulicht werden zwei Blenden (B1 und B2) eingesetzt. Aufgrund der Geometrie des Resonatorgitters weist der Pumplaser bei der gegebenen Wellenlänge bereits eine vertikale Vorzugspolarisation auf. Die exakte Einstellung der Vorpolarisation erfolgt dann durch einen Glan-Thompson-Polarisator (P1), und die Variation der Polarisationsebene wird durch einen Doppel-Fresnel-Rhombus (FR1) ermöglicht. Der Strahl des breitbandigen Stokes-Lasers durchläuft zur Abtrennung von Streulicht zunächst eine Blende (B3) und wird dann über ein Tripelprisma umgelenkt. Durch paralleles Verschieben des Tripelprismas läßt sich die Zeitverzögerung des Stokes-Pulses relativ zum Pumpimpuls einstellen; mit Hilfe einer schnellen Photodiode und eines Oszilloskops wurden beide Pulse auf eine zeitliche Überlappung am Ort der Probe eingestellt. Die Vorzugspolarisation des Stokes-Lasers erwies sich ebenfalls als nahezu vertikal, wobei die Qualität der Vorpolarisation stark wellenlängenabhängig ist und in den Randbereichen des Breitbandkontinuums abnimmt. Um eine einheitliche, möglichst perfekte Polarisation des gesamten Konti-

3 Experimentelles

nuums zu erreichen wird der Stokes-Strahl durch einen Glan-Thompson-Polarisator (P2) geleitet. Ein Doppel-Fresnel-Rhombus (FR2) dient anschließend als Breitband-Polarisationsrotator. Über einen nachfolgenden Spiegel kann der Stokes-Strahl parallel zum Pumpstrahl ausgerichtet werden, und ein Verschieben dieses Spiegels ermöglicht die Einstellung eines geeigneten Phasenwinkels für das Zusammentreffen beider Strahlen auf der Probe. Mittels einer achromatischen Linse (AL1, $f = 85$ mm) werden Pump- und Stokes-Strahl dann auf die Probe (Pr.) fokussiert. Eine weitere achromatische Linse (AL2, $f = 100$ mm) sammelt und parallelisiert Pumpstrahl, Stokes-Strahl sowie den Strahl des in der Probe generierten anti-Stokes-Signals. Ein weiterer Glan-Thompson-Polarisator (P3) dient als Analysator. Durch eine Blende (B4) kann das anti-Stokes-Signal bereits weitgehend von den beiden Laserstrahlen getrennt werden; auf einer darauffolgenden Umlenkstrecke mit vier Irisblenden (B5–B8) kann zusätzlich unerwünschtes Streulicht herausgefiltert werden. Das Signal wird schließlich mit einer sphärischen Linse (L2, $f = 50$ mm) auf den Eingangsspalt eines Doppelmonochromators (SPEX 1403)^a fokussiert, der mit einer CCD-Kamera (Photometrics SDS 9000) ausgestattet ist. Die Strahlen der anti-Stokes-Signale der gemessenen Proben waren aufgrund ihrer geringen Intensität nicht mit bloßem Auge sichtbar. Sie wurden über Messungen mit dem CCD-Detektor entlang einer optischen Achse ausgerichtet, die durch die Blenden B9 und B10 vorgegeben wird. Diese Achse wurde zuvor mit Hilfe eines HeNe-Lasers definiert. Für die Messung der eigentlichen Spektren wurden die Blenden B9 und B10 entfernt. Wie bei den oben beschriebenen Raman-Messungen (Kap. 3.1) wurden die Spektren mit der SMT-Technik⁸⁰ gemessen, wobei ein dreifacher spektraler Überlapp gewählt wurde.

^aDas eigentlich als „Doppelmonochromator“ ausgelegte Gerät wird hier, ebenso wie bei dem in Kap. 3.1 beschriebenen Aufbau, genau genommen als „Doppelpolychromator“ genutzt, da die integrierten Mittelspalte nicht zum Einsatz kommen und die Detektion über die CCD-Kamera spektral breitbandig erfolgt.

4 Vorbereitende CARS-Experimente

4.1 Einführung

Da der in Kap. 3.2 beschriebene experimentelle Aufbau in dieser Arbeit für quantitativ auswertbare Polarisations-sensitive (PS) CARS-Messungen eingesetzt werden sollte, waren im Vorfeld zahlreiche Testmessungen notwendig, um die Zuverlässigkeit der ermittelten Daten sicherzustellen bzw. mögliche Fehler abzuschätzen. Im folgenden werden diese Testmessungen insoweit beschrieben, wie sie die wichtigsten experimentellen Schwierigkeiten verdeutlichen bzw. zur Verbesserung der Meßbedingungen oder der theoretischen Auswertung geführt haben. Speziell in Kap. 4.4 wird auch näher auf die zur Auswertung der Daten erstellte Fit-Routine eingegangen, in die aufgrund experimentell beobachteter Abweichungen von einer idealen Polarisationsgeometrie geeignete Korrekturparameter eingefügt werden mußten. Insgesamt war es das Ziel, ein möglichst einheitliches Schema für Messung und Auswertung zu entwickeln, mit dem die Bandenparameter der zu untersuchenden Substanzen quantitativ bestimmt werden können. Die Optimierung und Vereinheitlichung der Meßbedingungen ist in den Kapiteln 4.2, 4.3 und 4.4 beinhaltet, wo aber z. T. auch schon auf die Datenauswertung eingegangen wird. Das abschließende Kapitel 4.6 gibt schließlich noch einmal einen Überblick über alle Datenbearbeitungsschritte, die zur Auswertung der PS-CARS-Spektren notwendig waren.

4.2 Kontrolle der Phasen Anpassung

Wie bereits im Theorieteil erläutert wurde, liegt ein kritischer Punkt bei der Durchführung von Multiplex-CARS-Messungen in der Phasen Anpassung, die nicht für alle im Stokes-Laserprofil enthaltenen Frequenzen gleich gut erfüllt sein kann. Es wurde auch erwähnt, daß die Verringerung der Wechselwirkungslänge, also praktisch die Verwendung einer Probenküvette mit geringem Durchmesser, diesen Effekt minimieren kann. Es muß allerdings im Gegenzug beachtet werden, daß ein geringerer Überlappbereich der eingehenden Laser in der Probe auch zu einer Abschwächung der gesamten

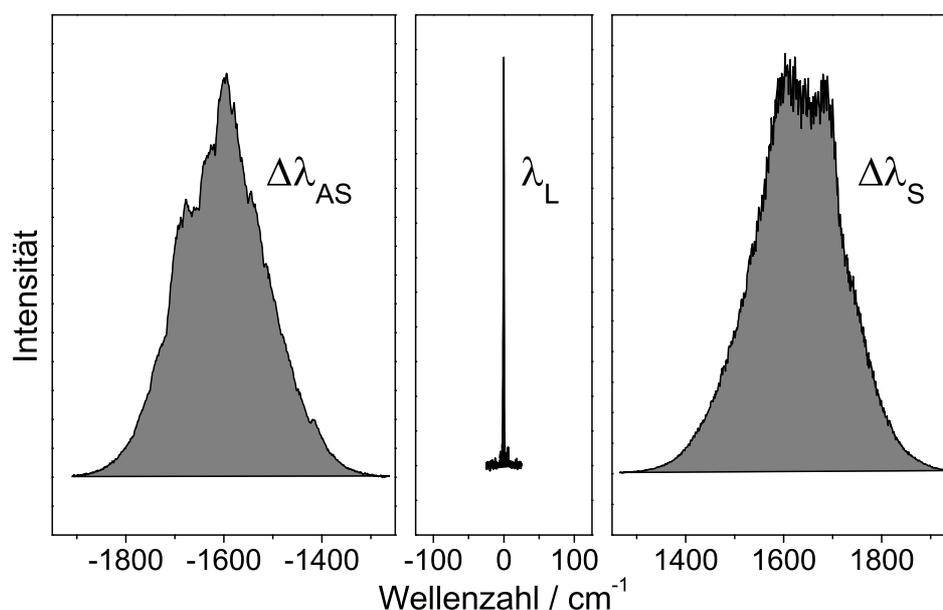


Abb. 4.1: Profile des Pumplasers ($\lambda_L = 625.7$ nm), des Stokes-Lasers ($\Delta\lambda_S$) und des an CH_2Cl_2 gemessenen CARS-Signals ($\Delta\lambda_{AS}$). Die Ordinatenkalierung der Teilabbildungen ist unterschiedlich.

Signalintensität (für alle Frequenzen) führt. Dies ist von Bedeutung, da die hier zu untersuchenden Porphyrine in verdünnter Lösung gemessen werden sollen und da, u. a. zur Schonung der Proben und aus Gründen der Langzeitstabilität der Meßbedingungen (s. Kap. 4.3), nicht mit zu großen Laserintensitäten gearbeitet werden soll. Es wurde festgestellt, daß bei einer Konzentration der Porphyrin-Proben von ~ 5 mM und bei Verwendung einer Meßküvette mit einem Innendurchmesser von $L = 300$ μm eine ausreichend hohe Intensität der Raman-resonanten Signale erhalten werden kann. Wie aus Abb. 2.3 (Kap. 2.1.3) ersichtlich ist, kann für eine Küvettenlänge von 300 μm angenommen werden, daß die Signaleffizienz über einen großen Wellenzahlbereich nahezu konstant bleibt. Ein Vergleich des CARS-Signals der mit Dichlormethan (CH_2Cl_2) gefüllten Küvette mit dem Anregungsprofil des Stokes-Lasers, wie er in Abb. 4.1 dargestellt ist,^a zeigt, daß tatsächlich nahezu die gesamte spektrale Breite des Stokes-Profiles zur Signalerzeugung ausgenutzt werden kann. Sowohl das Signal- als auch das Stokes-Profil weisen eine Halbwertsbreite von ~ 220 cm^{-1} auf; insgesamt kann ein Signalprofil über einen Bereich von ~ 400 cm^{-1} erfaßt werden. Das ebenfalls in Abb. 4.1 gezeigte Profil des Pumplasers hat eine Halbwertsbreite von ~ 1.7 cm^{-1} ; dieser Wert kann als

^aDas anti-Stokes-Signal ist hierbei auf der negativen Seite der Wellenzahlachse aufgetragen; in allen folgenden Abbildungen wird das Signal zwecks Vergleichbarkeit zu spontanen Raman-Spektren auf der positiven Seite aufgetragen.

die unter den gegebenen Bedingungen maximal mögliche spektrale Auflösung des Meßsystems betrachtet werden. Obwohl die Halbwertsbreiten von Signal- und Stokes-Profil nahezu gleich sind und für CH_2Cl_2 im gezeigten Meßbereich außer einer schwachen Bande bei $\sim 1423 \text{ cm}^{-1}$ keine Raman-resonanten Beiträge zu erwarten sind, reflektiert das Signalprofil das Stokes-Profil nicht exakt. Dies hängt damit zusammen, daß die Dispersion des gemessenen Multiplex-CARS-Profiles von mehreren Faktoren abhängt:⁸⁶ (1) von der spektralen Intensitätsverteilung $I(\omega_S)$ des Stokes-Lasers; (2) vom Ausmaß der nicht perfekten Phasen Anpassung (*phase-mismatch*); (3) von der wellenlängenabhängigen Sensitivität des Detektionssystems; (4) von der individuellen Pixel-Sensitivität des Vielkanaldetektors. Weiterhin kann auch die polarisationsabhängige Sensitivität des Detektionssystems eine Rolle spielen. Diese vielschichtige Abhängigkeit erfordert, daß ein nicht-Raman-resonantes Untergrundsignal, welches zur Intensitätsnormierung von Probenspektren benutzt werden soll, unter möglichst identischen experimentellen Bedingungen gemessen werden muß oder daß zumindest sichergestellt werden muß, daß das Untergrundprofil die experimentellen Bedingungen ausreichend gut reflektiert. Im Gegensatz zur *Scanning*-CARS-Technik, wo beim Durchstimmen der Stokes-Wellenlänge häufig auch die Phasen Anpassung nachreguliert werden muß, ist die Reproduzierbarkeit dieser Bedingungen bei der Multiplex-CARS-Technik in höherem Maße gewährleistet, da außer dem Austausch der Küvette beim Übergang vom Referenz- zum Probenspektrum keine Änderungen an der Justage der Apparatur notwendig sind.

Um möglichst hohe Signalintensitäten im interessierenden Wellenzahlbereich zu erreichen, ist bei der Justage eine geeignete Strahlgeometrie einzustellen. Das Signalprofil wird dabei wesentlich durch zwei Effekte beeinflusst: einerseits durch die Qualität der Wellenvektoranpassung (Phasen Anpassung), andererseits durch das Volumen des Überlappbereichs der Strahlen. Da sich bei dem hier gewählten Phasen Anpassungsschema (s. Abb. 2.2, Kap. 2.1.3) eine Änderung des Phasenwinkels Θ immer sowohl auf die Phasen Anpassung als auch auf den Überlappbereich auswirkt, können beide Effekte experimentell nicht getrennt behandelt werden. Es kann allerdings ein Phasenwinkel gefunden werden, bei dem die Intensität maximal ist. Da sich die zu untersuchenden Schwingungsbanden der Porphyrine im Wellenzahlbereich $1510\text{--}1670 \text{ cm}^{-1}$ befinden, wurde der Phasenwinkel für eine Wellenzahlposition innerhalb dieses Bereichs mittels Messungen an CH_2Cl_2 optimiert und dann nicht mehr verändert. Um identische Bedingungen für die Experimente zu gewährleisten, muß weiterhin die Küvette nach einem Probenaustausch immer wieder an die gleiche Position gebracht werden, da sich bei Abweichungen Phasen Anpassung und Überlappbereich ändern können, was wiederum das Signalprofil beeinträchtigt.¹⁹ Für die hier durchgeführten Messungen wurde die Küvettenposition durch Parallelverschiebung in z -Richtung (= Ausbreitungsrichtung des Pumplasers) so

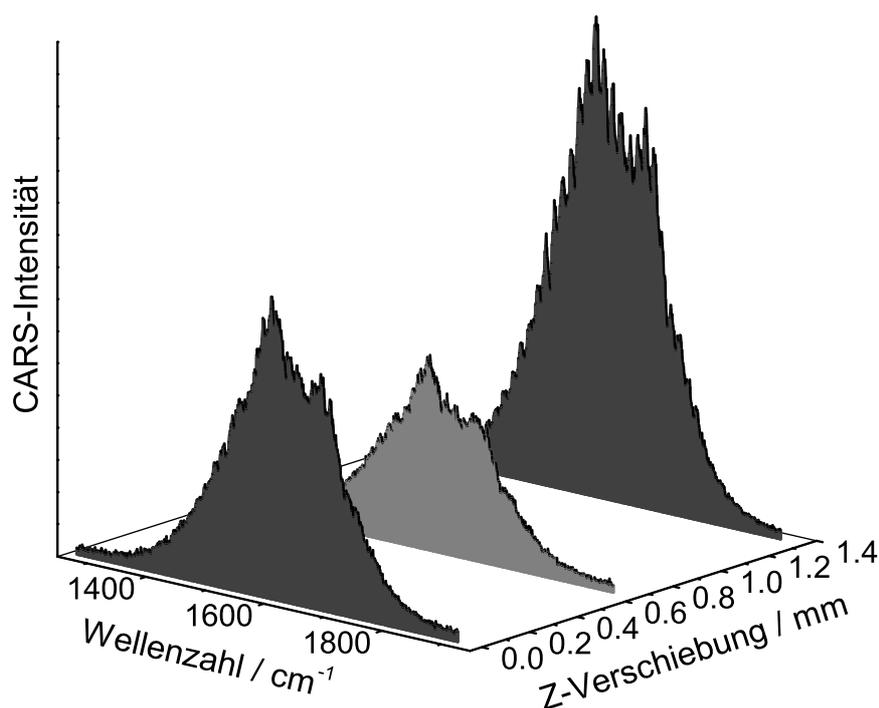


Abb. 4.2: Untergrundsignal der leeren Meßküvette für unterschiedliche Positionen (0.00, 0.65, 1.35 mm) der Küvette.

optimiert, daß das durch das Küvettenglas verursachte Untergrundsignal eine minimale Intensität aufweist. Bei dieser Optimierung aufgenommene Signalprofile für die leere Probenküvette sind in Abb. 4.2 gezeigt. Bei dem für die z -Verschiebung von 1.35 mm gemessenen Spektrum befindet sich der optimale Überlappbereich der Laser in etwa auf Höhe der vorderen Küvettenbegrenzung, während er für eine z -Verschiebung von 0 mm bereits außerhalb der hinteren Küvettenbegrenzung liegt. Ein relativ geringes Untergrundsignal wurde für eine Küvettenposition bei 0.65 mm beobachtet. Man kann davon ausgehen, daß hier im Gegenzug ein Probensignal besonders stark wäre. Die mit CH_2Cl_2 gefüllte Küvette liefert dann auch an dieser Position ein Untergrundsignal, dessen Intensität etwa um den Faktor 3.5 größer ist als das der leeren Küvette. Das heißt, der Hauptanteil des nicht-Raman-resonanten Untergrundes rührt von der Probensubstanz her. Die Signalprofile der Messungen an CH_2Cl_2 und an der leeren Küvette wurden eingehend miteinander verglichen. Es wurde festgestellt, daß im Wellenzahlbereich 1510–1670 cm^{-1} keine signifikanten Unterschiede der Profile zu erkennen sind. Dies muß hier ausdrücklich hervorgehoben werden, denn falls die Beiträge von Küvettenglas und Probensubstanz zum Untergrundsignal merklich verschieden wären, dann wäre das durch die Überlagerung beider Beiträge zustande kommende Signal zur Normierung der Probenspektren, wozu es letztlich eingesetzt wird, nicht geeignet. Je nach

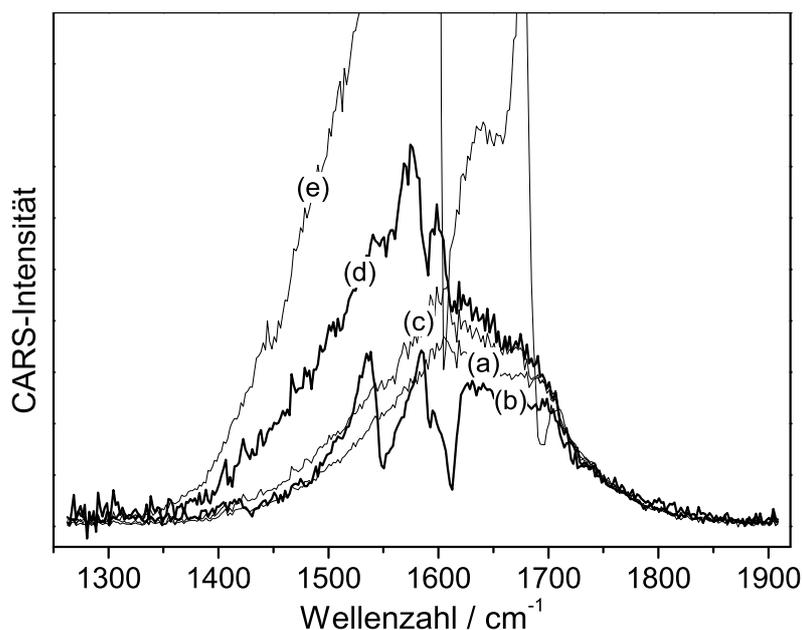


Abb. 4.3: Polarisierete CARS-Spektren mit starkem Einfluß von nicht-Raman-resonantem Untergrund zur Abschätzung einer Auswirkung des Brechungsindex auf das Signalprofil. Die Kurven sind auf gleiche Intensität bei 1750 cm^{-1} normiert. Gemessene Substanzen: Dichlormethan ($n_D^{20} = 1.424$) (a), 5 mM Octaethylporphin in Dichlormethan (b), Tetrachlorkohlenstoff ($n_D^{20} = 1.460$) (c), Benzol ($n_D^{20} = 1.501$) (d), Acetophenon ($n_D^{20} = 1.534$) (e).

experimentellen Bedingungen kann aber auch das Untergrundsignal der leeren Küvette allein zur Normierung sinnvoll sein.¹⁹

Ein deutlicher Einfluß auf das Signalprofil wurde bei der Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel festgestellt. In Abb. 4.3 sind CARS-Messungen an den reinen Lösungsmitteln Dichlormethan (CH_2Cl_2), Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4), Benzol (C_6H_6) und Acetophenon ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$) sowie an Octaethylporphin in Dichlormethan gezeigt.^b Die jeweiligen Signalprofile sind dabei auf eine gleiche Intensität bei 1750 cm^{-1} normiert, so daß die hochenergetischen Flanken der Profile nahezu übereinstimmen. Auf der niederenergetischen Seite lassen sich bei dieser Darstellung dann leicht die Unterschiede der Profile erkennen. Ungeachtet der deutlich zu beobachtenden Raman-Resonanzen in Benzol und Acetophenon, die sich hauptsächlich auf den Bereich $>1500\text{ cm}^{-1}$ auswirken, kann man sehen, daß sich das Gesamtprofil in der Reihe $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CCl}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschiebt. Dies korreliert qualitativ mit den Brechungsindizes dieser Lösungsmittel, die in der genannten Reihe zunehmen. Für die Lösung von Octaethylporphin in CH_2Cl_2 läßt sich

^bDie bei Abb. 4.3 angegebenen Brechungsindizes sind entnommen aus: www.sigmaaldrich.com

im Vergleich zum reinen Lösungsmittel hingegen keine Abweichung erkennen; die Phasen Anpassung innerhalb der Küvette wird also durch Zusatz des Porphyrins nicht wesentlich verändert. Das CARS-Profil des reinen Lösungsmittels CH_2Cl_2 kann somit ohne weiteres zur Normierung der Probenspektren herangezogen werden. Im folgenden werden allerdings auch Messungen an Benzol im Bereich $1510\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$ (Kap. 4.2) und an Dichlormethanlösungen im Bereich $1390\text{--}1455\text{ cm}^{-1}$ (Kap. 4.5) beschrieben; die Benzol-spektren werden dabei mittels des Untergrundsignals von Dichlormethan normiert, die Dichlormethanspektren mittels desjenigen von Tetrachlorkohlenstoff. Daher muß eine Korrelation zwischen den Spektren von Benzol und Dichlormethan bzw. Dichlormethan und Tetrachlorkohlenstoff hergestellt werden, die die durch den Brechungsindex unterschiedlich beeinflusste Phasen Anpassung ausgleicht. Dazu wurden zunächst Bereiche aus den gezeigten CARS-Spektren von C_6H_6 , CCl_4 und CH_2Cl_2 ausgewählt, für die angenommen werden kann, daß sie nicht durch Raman-resonante Beiträge beeinflusst werden. Die C_6H_6 - und CCl_4 -Spektren wurden dann jeweils durch das CH_2Cl_2 -Profil dividiert, und es wurde an die resultierenden Kurven jeweils eine Exponentialfunktion angepaßt, wobei bei der Anpassung nur die von Raman-resonanten Beiträgen freien Kurvenbereiche berücksichtigt wurden. Die so bestimmten Exponentialfunktionen wurden zur Vornormierung der C_6H_6 - und CCl_4 -Spektren benutzt, um schließlich die eigentliche Intensitätsnormierung mittels Division durch ein geeignetes CH_2Cl_2 -Spektrum durchzuführen. Die Vornormierung stellt hierbei nur eine Näherung dar, welche auch nur dann zulässig ist, wenn der durch die Substanz verursachte Untergrund im Vergleich zu dem durch die Küvette verursachten Untergrund als deutlich stärker angenommen werden kann. Es zeigt sich allerdings bei den Testmessungen an C_6H_6 (s. Kap. 4.4), daß diese Vorgehensweise hier zu sinnvollen Ergebnissen führt. Die Spektren von in CH_2Cl_2 gelösten Porphyrinen konnten mittels eines Untergrundspektrums von reinem CH_2Cl_2 normiert werden, ohne die genannte Vornormierung. Ein an CH_2Cl_2 gemessener Untergrund wurde auch deshalb als Referenzspektrum gewählt, da hier im für die Porphyrine relevanten Meßbereich von $1510\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$ keine Raman-Resonanzen zu erwarten sind, während beispielsweise das ansonsten häufig zur Normierung von CARS-Spektren verwendete CCl_4 in diesem Bereich eine schwache Fermi-Resonanzbande aufweist.⁸⁷

4.3 Kontrolle der Laser- und Signalstabilität

Für die hier durchgeführte quantitative Auswertung von PS-CARS-Spektren wird von jeder Probensubstanz jeweils ein Satz von mehreren Spektren benötigt, die unter unterschiedlichen Polarisationsbedingungen gemessen sind. Es ist dabei sicherzustellen,

daß die Intensität der beiden anregenden Laser über den Zeitraum der Messungen eines Spektrensatzes konstant bleibt oder daß Intensitätsschwankungen entsprechend kalibriert werden können. Als erste mögliche Fehlerquelle bei der Verwendung von gepulsten Lasern sind hier Fluktuationen der Intensität zwischen den einzelnen Laserpulsen zu nennen. Durch Messungen der Intensität des mit 10 Hz gepulsten Nd:YAG-Lasers, der die beiden verwendeten Farbstofflaser pumpt, mittels eines geeigneten Meßkopfes wurde festgestellt, daß die Puls-zu-Puls-Fluktuationen hier in etwa $\pm 20\%$ um einen Mittelwert betragen. Für die Messungen an den verdünnten Porphyrin-Lösungen hat sich gezeigt, daß für eine Meßzeit von 30 s pro Einzelspektrum brauchbare Signalintensitäten erhalten werden können. Da die Gesamtspektren mit der SMT-Technik⁸⁰ gemessen wurden, wobei ein dreifacher spektraler Überlapp der Einzelspektren gewählt wurde, ergibt sich eine Meßzeit von 90 s pro Datenpunkt, was einer Akkumulation von 900 Signalpulsen entspricht. Dies reicht aus, um die Puls-zu-Puls-Fluktuationen weitgehend zu kompensieren. Als wichtigere Fehlerquelle stellte sich die Langzeitstabilität des Meßsystems heraus. Zur Messung von Gesamtspektren über den kompletten erfaßbaren anti-Stokes-Bereich, wie z. B. der in Abb. 4.3 gezeigten Spektren, waren bei einer Ausnutzung von 240 Pixelspalten (von verfügbaren 1024) der CCD-Kamera und einem dreifachen spektralen Überlapp insgesamt 22 Einzelspektren erforderlich. Für die Polarisations-sensitiven Messungen sollten Gesamtspektren unter mindestens sechs unterschiedlichen Polarisationsbedingungen sowie mindestens ein Kontrollspektrum gemessen werden. Daher wurde überprüft, ob die Intensität der anregenden Laser und somit auch die Signalintensität während eines Meßzyklus über $7 \cdot 22 = 154$ Einzelspektren mit je 30 s Meßdauer konstant gehalten werden kann.

Eine Übersicht dazu durchgeführter Testmessungen findet sich in Abb. 4.4. Es sind hier die Intensitäten der beiden eingesetzten Farbstofflaser sowie des CARS-Signals von CH_2Cl_2 für jeweils direkt nacheinander gemessene Einzelspektren von je 30 s Meßdauer wiedergegeben. Dabei wird der Intensitätsverlauf bei einer bestimmten spektralen Position verfolgt. Für den schmalbandigen Pumplaser ist dies die zentrale Peak-Position bei 625.7 nm; für Stokes-Laser und CARS-Signal wurde jeweils ein Meßpunkt mit einer hohen relativen Intensität aus dem Breitbandprofil herausgegriffen. Auffällig für alle in Abb. 4.4 gezeigten Intensitätsverläufe ist ein deutlicher Anstieg der Intensität im Bereich der Spektren Nr. 0–25. Dieser dürfte auf die Intensitätscharakteristik des Nd:YAG-Lasers zurückzuführen sein. Offensichtlich läuft der Nd:YAG-Laser erst nach einer gewissen Betriebszeit mit stabiler Leistung. In der Folge, also etwa ab Spektrum Nr. 25, zeigt sich für die Stokes-Laserintensität (Abb. 4.4B) ein näherungsweise konstanter Verlauf; es treten lediglich zufällige Schwankungen um einen Mittelwert auf, welche auf Puls-zu-Puls-Fluktuationen zurückgeführt werden können. Im Falle des Pumpla-

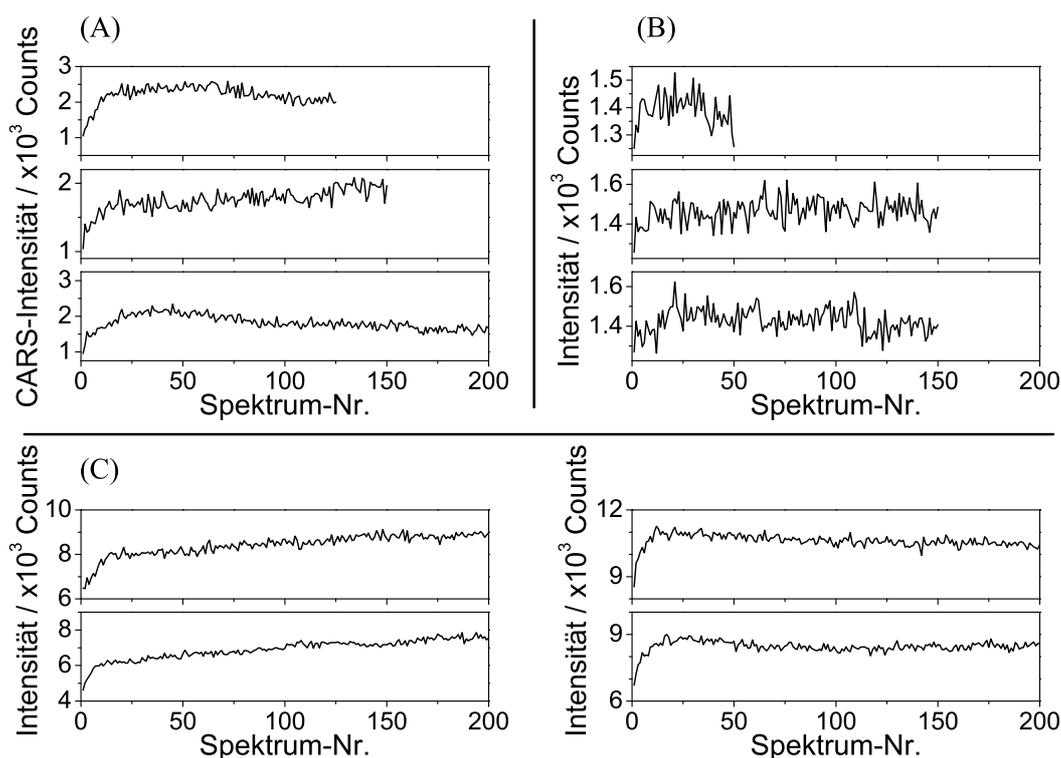


Abb. 4.4: Messungen zur Überprüfung der Stabilität von Laser- und Signalintensität über einen längeren Meßzeitraum. Aufgetragen sind jeweils die Intensitätswerte an einer bestimmten Wellenlängenposition gegen die Anzahl nacheinander gemessener Einzelspektren von je 30 s Meßdauer. **(A):** Intensitätsverlauf des an CH_2Cl_2 gemessenen anti-Stokes-Signals an der Position 569.2 nm. **(B):** Intensitätsverlauf des abgeschwächten Stokes-Laserstrahls an der Position 694.7 nm. **(C):** Intensitätsverlauf des abgeschwächten Pumplaserstrahls an der Position 625.7 nm.

sers (Abb. 4.4C) wurde ab Spektrum Nr. 25 entweder ebenfalls ein konstanter Verlauf oder aber ein leichter Anstieg oder Abfall der Intensität beobachtet, wobei Anstieg oder Abfall näherungsweise linear erfolgen. Ein ähnliches Verhalten findet sich auch im Intensitätsverlauf des anti-Stokes-Signals (Abb. 4.4A) wieder. Obwohl sich Abweichungen der Pumplaserintensität theoretisch mit quadratischer Abhängigkeit auf das Signal übertragen müßten, ist, wohl wegen des relativ geringen Ausmaßes der Abweichungen, auch beim Signal ein genähert linearer Verlauf vorhanden. Die höhere Stabilität des Stokes-Lasers im Vergleich zum Pumplaser hängt damit zusammen, daß ersterer mit einem Farbstoffpumpsystem betrieben wurde, während letzterer nur eine Farbstoffküvette ohne Durchflußsystem enthält. Der Farbstoff des Pumplasers wird dadurch stärker belastet und ist nach einer gewissen Zeit verbraucht; im Dauerbetrieb konnte die eingesetzte Farbstofflösung (mit dem Farbstoff R101) etwa 12 h benutzt werden, bevor

es zu einem deutlichen Abfall der Intensität kam. Der teilweise beobachtete Anstieg der Pumplaserintensität läßt sich weniger leicht erklären; möglicherweise kann es unter bestimmten Bedingungen im relativ kleinen Volumen der Farbstoffküvette (ca. 2.5 ml) durch die Nd:YAG-Strahlung zu einer Aufheizung der Lösung kommen, die den Anstieg bewirkt. Es wurden mit mehreren Farbstoffkonzentrationen und unterschiedlicher Nutzungsdauer (im Bereich von 0–12 h) der Farbstofflösung Kontrollexperimente durchgeführt. Bedingungen für ein einheitliches Verhalten der Austrittsintensität konnten allerdings nicht gefunden werden. Die besten Ergebnisse konnten für Farbstofflösungen mit einer Konzentration von ca. 77 mg (R101)/25 ml (MeOH), die nicht länger als 6 h im Gebrauch waren, erzielt werden.

Als Konsequenz der beschriebenen Stabilitätstests ergeben sich im wesentlichen drei Dinge, die für die quantitativ auszuwertenden Spektren zu beachten sind. Es wird erstens bei den Messungen immer mit einer möglichst frischen Farbstofflösung für den Pumplaser gearbeitet; zweitens wird der eigentliche Meßzyklus erst ab Spektrum Nr. 25 begonnen, ab dem ein linearer Verlauf der Intensität zu erwarten ist. Schließlich wird am Ende jedes Meßzyklus zur Kontrolle ein Gesamtspektrum gemessen, wobei die Bedingungen identisch zu denen des ersten Gesamtspektrums des Zyklus sind. Weist das Kontrollspektrum eine andere Intensität als das erste gemessene Spektrum auf, werden alle Gesamtspektren mit einem entsprechenden Faktor im Sinne eines linearen Intensitätsverlaufs multipliziert. Der Intensitätsverlauf innerhalb eines Gesamtspektrums, welches sich aus 22 Einzelspektren zusammensetzt, wird als konstant angenommen. Da die Intensitätsabweichungen relativ zur Gesamtintensität des CARS-Signals gering sind und auch nicht bei allen Meßzyklen beobachtet wurden, wurde auf eine aufwendige Korrektur durch apparative Maßnahmen verzichtet. Der Einbau eines Durchflußsystems für die Farbstofflösung im Pumplaser oder die Messung der Pump- und Stokes-Laserintensitäten per Photodioden mit anschließender Kalibrierung der Signalintensität könnte man beispielsweise zur Verbesserung der Meßgenauigkeit in Betracht ziehen. Allerdings konnten auch in früheren Arbeiten mit dieser Apparatur, in denen Photodioden eingesetzt wurden, die Schwankungen der Farbstofflaserintensität nicht vollständig ausgeglichen werden. Es wurde dort ebenfalls versucht, die Auswirkungen der Schwankungen durch Akkumulation ausreichend vieler Pulse zu minimieren, oder es wurden die Messungen mehrfach wiederholt (vgl. Ref. 17). Mehrfachmessungen und anschließendes Aufaddieren eignen sich für die Untersuchungen an den Porphyrinen jedoch nicht, da die Substanzen meist nur begrenzt haltbar sind und sich bei einem Nachfüllen der Probenlösung deren exakte Konzentration, die im millimolaren Bereich liegt, kaum reproduzieren läßt, was bei mehreren Messungen zu unterschiedlichen Banden-zu-Untergrund-Verhältnissen führt und somit ein Aufaddieren der Messungen verbietet.

4.4 Kontrolle der Polarisationsbedingungen

Die zur Messung der PS-CARS-Spektren verwendete Polarisationsgeometrie ist in Abb. 4.5 wiedergegeben. Es wurde ein Winkel von $\alpha = 60^\circ$ zwischen der Polarisation des Pumpasers, $\vec{E}(\omega_L)$, und der Polarisation des Stokes-Lasers, $\vec{E}(\omega_S)$, eingestellt. Die Polarisation des beobachteten Signals wird mittels eines Analysators, der für die Polarisations Ebene \vec{e}_T durchlässig ist, selektiert. Diese Ebene ist in Abb. 4.5 als variabel dargestellt. Tatsächlich wurde bei den Experimenten allerdings die Analysatoreinstellung konstant gehalten, und es wurden stattdessen simultan die Polarisations Ebenen von Pump- und Stokes-Laser verändert. Eine konstante Polarisations Ebene für das Signal hat den Vorteil, daß die resultierenden Spektren nicht auf polarisationsabhängige Charakteristiken des Detektionssystems korrigiert werden müssen. Außerdem müßten für Analysatoreinstellungen, bei denen die Polarisations Ebene des Signals in ungünstiger Weise zur Ausrichtung der Dispersionsgitter des verwendeten Doppelmonochromators steht, erhebliche Abschwächungen der Signalintensität in Kauf genommen werden. Auch dieses Problem wird durch Einstellung des Analysators auf eine feste Position, bei der im interessierenden Wellenlängenbereich eine möglichst hohe Intensität detektiert werden kann, vermieden. Durch Variation von $\vec{E}(\omega_L)$ und $\vec{E}(\omega_S)$ werden in den Experimenten dann sozusagen virtuell die Analysatorebenen (a)–(f) (gestrichelte Linien in Abb. 4.5) für \vec{e}_T eingestellt. Die Polarisationsvektoren für Raman-resonante Signale mit bestimmten Depolarisationsgraden ρ sind ebenfalls in Abb. 4.5 angegeben, um zu verdeutlichen, inwieweit die Beiträge entsprechender Moden in die einzelnen polarisierten Spektren (a)–(f) eingehen. Bei den hier gewählten Analysatorwinkeln $\beta = -30^\circ, -60^\circ, 90^\circ, 60^\circ, 30^\circ$ und 0° können die folgenden Komponenten des $\chi^{(3)}$ -Tensors aufgelöst werden: $(\chi_{1111}^{(3)} + \chi_{1221}^{(3)})$, $(\chi_{1111}^{(3)} + 3\chi_{1221}^{(3)})$, $\chi_{1221}^{(3)}$, $(\chi_{1111}^{(3)} - 3\chi_{1221}^{(3)})$, $(\chi_{1111}^{(3)} - \chi_{1221}^{(3)})$ und $\chi_{1111}^{(3)}$. Zur gewünschten Bestimmung eines vollständigen Parametersatzes gemäß Gl. 4.1 und 4.2 (s. u.) müssen mindestens vier Komponenten aufgelöst werden. Die Messung weiterer Komponenten kann zur Absicherung der Ergebnisse und zur Stabilisierung einer simultanen Kurvenanpassung beitragen.

Als Vorteil für eine feste Einstellung des Analysators wurde der Wegfall von polarisationsabhängigen Korrekturen bezüglich der nach dem Analysator befindlichen Optiken genannt. Es bleiben allerdings Unsicherheitsfaktoren bezüglich der Optiken zwischen den Polarisatoren für Pump- und Stokes-Laser und dem Analysator. Während Ungenauigkeiten der nach dem Analysator folgenden Optiken nur Auswirkungen auf die Gesamtintensität eines Spektrums haben, können die Optiken zwischen Polarisatoren und Analysator entscheidenden Einfluß auf das im Spektrum beobachtete Interferenzmuster haben. Letztere Optiken sind im vorliegenden Fall die Doppel-Fresnel-Rhomben,

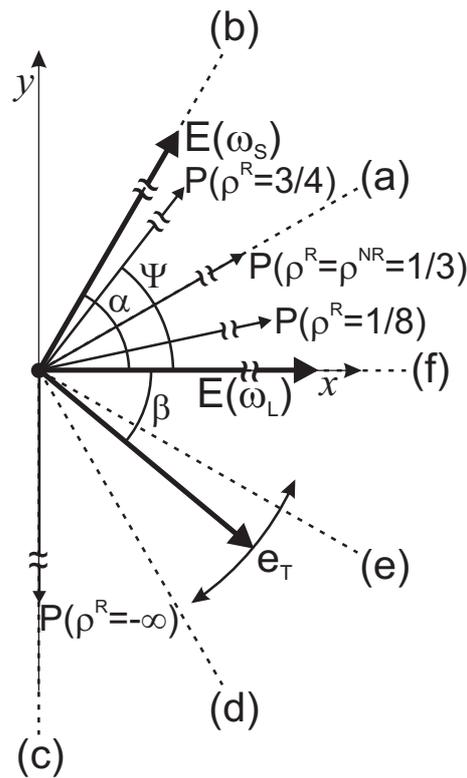


Abb. 4.5: In den Experimenten eingesetzte Polarisationsgeometrie; $\alpha = 60^\circ$. Die verwendeten Einstellungen für \vec{e}_T sind als gestrichelte Linien eingezeichnet: $\beta = -30^\circ$ (a), -60° (b), 90° (c), 60° (d), 30° (e) und 0° (f). Exemplarisch eingezeichnet sind die Polarisationsvektoren \vec{P} für Raman-resonante Moden mit den Depolarisationsgraden $\rho = 1/8, 1/3, 3/4$ und $-\infty$.

zwei Achromaten, die Küvettenfenster und die Probenlösung selbst, zusätzlich für den Stokes-Strahl ein zur Phasenanpassung benötigter Umlenkspiegel (vgl. Abb. 3.2, Kap. 3.2), der im weiteren als „Phasenspiegel“ bezeichnet wird. Für die verwendeten Polarisatoren und Rhomben konnte eine hohe Präzision festgestellt werden, da ein durch Glan-Thompson-Polarisator und Doppel-Fresnel-Rhombus geführter Laserstrahl durch den gekreuzt eingestellten Analysator praktisch perfekt unterdrückt wird, sofern die restlichen Optiken nicht vorhanden sind. Nach Einbau der achromatischen Linsen und der Küvette ist dies nicht mehr möglich. Es kommt also zu einer teilweisen Depolarisation^c des vorpolarisierten Laserstrahls. Eine unperfekte Polarisation von Pump- und Stokes-Laser überträgt sich dann bei den Messungen auf die Polarisations-eigenschaften des anti-Stokes-Signals. Da die Doppel-Fresnel-Rhomben während eines Meßzyklus gedreht werden, ist zudem zu erwarten, daß das Ausmaß der Depolarisation

^cDie Begriffe „Polarisation/Depolarisation“ sowie „polarisiert/depolarisiert“ werden hier mit Bezug auf die Qualität der Laser- und Signalpolarisation verwendet; im Gegensatz zur Verwendung in Kap. 6, wo damit Depolarisationsgrade von Raman-Banden charakterisiert werden.

nicht für alle Einstellungen gleich ist. Die Genauigkeit der Bestimmung der Signalpolarisation wird dadurch eingeschränkt. Die Auswirkungen einer unperfekten Polarisation stellen dabei ein generelles Problem bei der Messung von PS-CARS-Spektren dar.³⁴ Abhängig von den spezifischen experimentellen Bedingungen und der zu bearbeitenden Fragestellung können dazu in der Literatur verschiedene Lösungsansätze gefunden werden.^{86,88,89} Diesen Ansätzen ist meist gemeinsam, daß die Polarisations Ebenen von Pump- und Stokes-Laser fest eingestellt werden in einer Weise, daß die beobachteten Depolarisationseffekte minimiert werden. Dies bietet sich dann an, wenn unter den eingesetzten Meßbedingungen die Abschwächung der Signalintensität durch die polarisationsabhängige Charakteristik des Detektionssystems nicht von Nachteil ist. In dieser Arbeit wurde jedoch eine feste Analysatorposition gewählt, weil die zu detektierenden Signale der Porphyrin-Proben relativ schwach sind und weil der Analysatorwinkel zur Auflösung mehrerer überlagernder Bandenbeiträge über einen größeren Bereich durchgestimmt werden sollte. Abweichungen von einer idealen Polarisationsgeometrie werden dann bei der theoretischen Auswertung der Daten berücksichtigt. Die experimentell festgestellten Abweichungen sowie die theoretisch durchgeführten Korrekturen werden im folgenden anhand von Testmessungen an den transparenten Lösungsmitteln Dichlormethan (CH_2Cl_2) und Benzol (C_6H_6) geschildert.

Der interessierende Meßbereich, in dem die Spektren an Porphyrinen ausgewertet werden sollen, ist $1510\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$. Die Abb. 4.6 zeigt einen Meßzyklus für CH_2Cl_2 in diesem Bereich. Die CARS-Spektren sind dabei auf ein aus mehreren CH_2Cl_2 -Spektren gemitteltes Profil normiert. Da für CH_2Cl_2 im Bereich $1510\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$ keine Ramanresonanten Signale zu erwarten sind, sollten die normierten, für verschiedene Analysatorwinkel gemessenen Spektren über diesen Bereich eine konstante Intensität aufweisen, was, wie man Abb. 4.6 entnehmen kann, auch in guter Näherung der Fall ist. Man sieht aber an der Intensität der verschiedenen Spektren, daß bei den Experimenten kein ideales Polarisationsverhalten vorliegt. Die realen CH_2Cl_2 -Spektren sind in Abb. 4.6A mit einer Simulation verglichen, in der ein solches, ideales Verhalten angenommen wird. Unter idealen Bedingungen müßte das Spektrum bei $\beta = 60^\circ$ eine Intensität von null haben; die Intensitäten der Spektren bei $\beta = 90^\circ$ und 30° sowie bei -60° und 0° müßten jeweils gleich sein. Hier sind experimentelle Abweichungen zu verzeichnen, die in ähnlichem Ausmaß auch für andere Testmessungen sowie für die Porphyrin-Messungen festgestellt wurden. Im Falle von CH_2Cl_2 läßt sich für diese Abweichungen noch relativ leicht ein theoretischer Korrekturansatz aufstellen, indem man beispielsweise annimmt, daß für jeden Analysatorwinkel β ein bestimmter Teil des Signals in nicht idealer Richtung, aber weiterhin linear polarisiert ist. Ist das Ausmaß der Depolarisation gering, dann kann im theoretischen Modell ein solcher Anteil etwa dadurch simuliert werden, daß man für

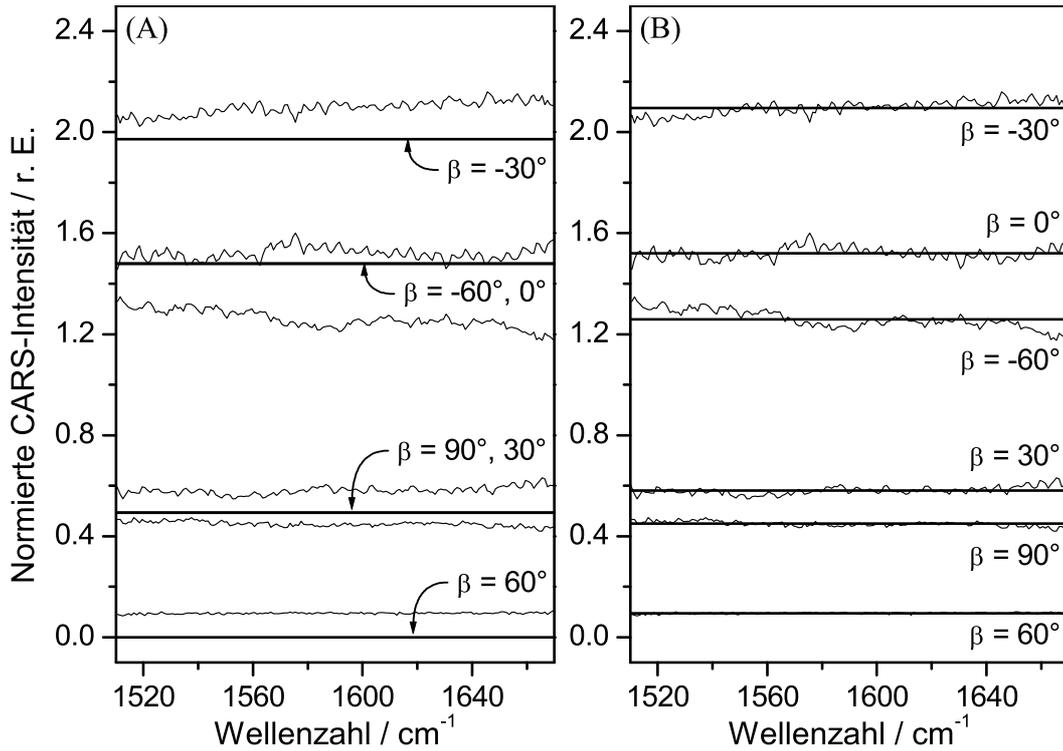


Abb. 4.6: Nicht-Raman-resonanter Untergrund, gemessen an Dichlormethan für verschiedene Analysatorwinkel β . **(A):** Tatsächliche Spektren (dünne Linien) und Simulation unter Annahme eines ideal linear polarisierten Signals (dicke Linien). **(B):** Tatsächliche Spektren (dünne Linien) und Simulation unter Annahme eines teilweise depolarisierten Signals (dicke Linien).

jedes Spektrum eine gewisse Abweichung vom idealen Winkel α zwischen Pump- und Stokes-Laserpolarisation annimmt. Anstelle der Konstanten $\alpha = 60^\circ$ werden bei der Berechnung der Spektren dann sechs variable Korrekturparameter $C_{\alpha 1} \dots C_{\alpha 6}$ eingeführt. Zur Simulation der Spektren werden folgende, bereits im Theorieteil erläuterte Formeln (dort Gl. 2.64, 2.65) herangezogen:^d

$$I_{CARS}(\omega_{AS}) \propto \left| p^{NR} \chi^{(3)NR} + p^E \chi^{(3)E} \exp(i\Theta^E) + \sum_t p_t^R \frac{A_t^R \exp(i\Theta_t^R)}{\Omega_t - (\omega_L - \omega_S) - i\Gamma_t/2} \right|^2 \quad (4.1)$$

$$p^{NR,E,R} = [(1 - \rho^{NR,E,R}) \cos \alpha \cos \beta + \rho^{NR,E,R} \cos(\alpha + \beta)] . \quad (4.2)$$

Aufgrund der experimentell gewählten Bedingungen ist

$$\beta = -\frac{\pi}{6}, -\frac{\pi}{3}, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{3}, \frac{\pi}{6}, 0 \quad (4.3)$$

^dEin elektronisch resonanter Untergrund χ^E braucht für die hier beschriebenen Messungen an transparenten Lösungsmitteln nicht berücksichtigt zu werden; der entsprechende Term in den Gleichungen wird aber der Vollständigkeit halber beibehalten.

4 Vorbereitende CARS-Experimente

zu setzen, und die theoretische Korrektur erfolgt gemäß:

$$\alpha = C_{\alpha 1}, C_{\alpha 2}, C_{\alpha 3}, C_{\alpha 4}, C_{\alpha 5}, C_{\alpha 6}. \quad (4.4)$$

Auf diese Weise lassen sich die CH_2Cl_2 -Spektren wie in Abb. 4.6B gezeigt berechnen. Im Falle von CH_2Cl_2 ist die Summe der Raman-resonanten Beiträge in Gl. 4.1 gleich null. Damit wird bei der simultanen Anpassung der sechs Spektren einer der eingeführten Korrekturparameter redundant. Das Ausmaß der angenommenen Abweichung kann also hier für ein Spektrum frei gewählt werden, woraufhin das Ausmaß für die restlichen Spektren festgelegt ist. Da sich eine Variation von α sowohl auf p^{NR} als auch auf p^R auswirkt, wäre beim Hinzutreten einer Raman-Resonanz, für die $\rho^R \neq \rho^{NR}$ gilt, kein Korrekturparameter mehr frei wählbar. Allgemein werden durch die Interferenz von mindestens zwei kohärenten Signalen mit unterschiedlichem Depolarisationsgrad die Parameter $C_{\alpha 1} \dots C_{\alpha 6}$ festgelegt; ihre Bestimmung wird umso genauer, je mehr Signale interferieren und je größer die Unterschiede der Depolarisationsgrade sind. Theoretisch sollte also eine Abschätzung der Parameter möglich sein, indem mit Hilfe des Modells ein Spektrensatz angepaßt wird, in dem Raman-resonante Beiträge auftreten. Dies wird im folgenden für an Benzol gemessene Spektren überprüft.

Benzol (C_6H_6) besitzt im untersuchten Wellenzahlbereich zwei Raman-resonante Schwingungen. Aus polarisierten spontanen Raman-Spektren wurden die in Tab. 4.1 angegebenen Parameter bestimmt. Ausgehend von diesen Parametern und unter Einbeziehung der oben genannten Korrekturparameter $C_{\alpha 1} \dots C_{\alpha 6}$ wurde eine Anpassung der PS-CARS-Spektren von C_6H_6 vorgenommen. Das Ergebnis ist in Abb. 4.7 dargestellt. Durch das bisher eingesetzte theoretische Modell werden die experimentellen Bandenprofile für die Spektren (a), (b), (c), (e) und (f) bereits recht gut reproduziert. Das Modell scheitert aber bei der Reproduktion von Spektrum (d) ($\beta = 60^\circ$). Unter idealen Polarisationsbedingungen und für ideale Isotropie des Mediums ($\rho^{NR} = 1/3$) wäre dieses Spektrum das untergrundfreie Spektrum. Da aber, wie schon bei CH_2Cl_2 beobachtet, ein Restuntergrund auftritt und die C_6H_6 -Banden nur mit geringer Intensität in das Spektrum eingehen, sind die Banden hier stark durch Interferenzeffekte beeinflusst. Zudem erscheinen die Banden in Spektrum (d) mit nahezu negativen Profilen, während in den restlichen Spektren positiv-dispersive Profile vorliegen. Mit dem

Tab. 4.1: Aus polarisierten spontanen Raman-Spektren bestimmte Parameter für die Banden von Benzol im Bereich 1510–1670 cm^{-1} .

$\frac{\Omega}{2\pi c} / \text{cm}^{-1}$	$A / \text{r. E.}$	$\frac{\Gamma}{2\pi c} / \text{cm}^{-1}$	ρ
1586.4	5.1	13.6	0.75
1607.4	3.1	11.9	0.74

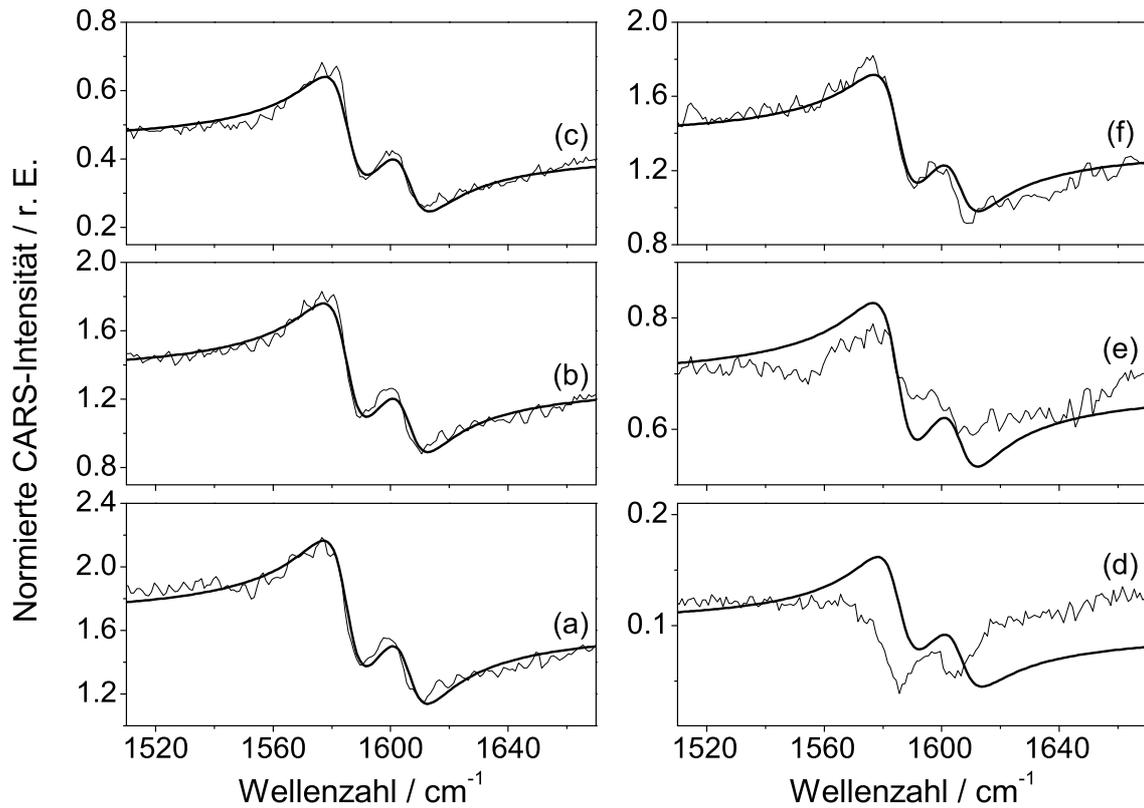


Abb. 4.7: PS-CARS-Spektren von Benzol für die Analysatorwinkel $\beta = -30^\circ$ (a), -60° (b), 90° (c), 60° (d), 30° (e) und 0° (f). Gezeigt sind die normierten Originalspektren (dünne Linien) und das Ergebnis einer Kurvenanpassung (dicke Linien) unter Annahme eines teilweise depolarisierten Signals mit linearer Polarisation.

eingesetzten Modell ließe sich zwar auch ein Profilwechsel beschreiben, aber für die gegebenen Spektren führt die simultane Anpassung dadurch nicht zu einem besseren Ergebnis. Das vereinfachte korrigierte theoretische Modell erweist sich damit zur Reproduktion der negativen Profile in Spektrum (d) als nicht geeignet. Daher wurde nach einem besseren Modell gesucht, welches die realen Verhältnisse exakter beschreibt.

Ein Übergang in Richtung negative Bandenprofile, wie er hier für C_6H_6 in Spektrum (d) beobachtet wird, findet beispielsweise auch statt, wenn zusätzlich zum Auftreten des Restuntergrundes noch eine Phasenverschiebung zwischen diesem und den resonanten Signalen vorhanden ist. Da für ein nichtabsorbierendes Medium wie C_6H_6 die kohärente Phase als $\Theta^R = 0$ angenommen werden kann, sind dann wiederum Depolarisationseffekte als Ursache wahrscheinlich. Eine Phasenverschiebung ist z. B. möglich, wenn die die Probe verlassenden Signalwellen nicht mehr vollständig linear polarisiert sind, was wiederum durch nicht ideal linear polarisierte Anregungswellen verursacht werden kann. Die Annahme einer teilweisen Aufhebung der linearen Polarisation der

Anregungslaser durch die experimentell verwendeten Optiken deckt sich mit Beschreibungen aus der Literatur, wo auf entsprechende Probleme hingewiesen wird.^{88,89} Dabei werden die unerwünschten Effekte hauptsächlich auf eine am Phasenspiegel induzierte Elliptizität zurückgeführt. Da aber, wie oben erwähnt, bereits durch das Vorhandensein der achromatischen Linsen und der Probenküvette Abweichungen zu beobachten waren, läßt sich vermuten, daß der Phasenspiegel nicht die alleinige Ursache des Problems ist; zusätzlich dürften auch Linsen, Küvette und das Probenmedium selbst in Betracht zu ziehen sein. Der Phasenspiegel könnte aber trotzdem die maßgebliche Fehlerquelle darstellen. Durch am Phasenspiegel auftretende Effekte läßt sich u. a. erklären, daß das Ausmaß der Abweichungen nicht für alle verwendeten Polarisationsstellungen, die hier durch Drehen der Doppel-Fresnel-Rhomben erreicht werden, gleich ist. Während die Ausbreitungsrichtung beider Anregungslaser nahezu senkrecht zu den Ebenen der Linsen und der Probe steht, ist dies für die Situation am Phasenspiegel nicht erfüllt, wo der Stokes-Laserstrahl in etwa im 45° -Winkel auftrifft. In diesem Fall kann der Grad der Depolarisation entscheidend von der jeweiligen Polarisationsebene des Laserstrahls abhängen.^{19,88} Um das Auftreten einer elliptischen Polarisation im theoretischen Modell zu berücksichtigen, müßte jedes Spektrum durch zwei zusätzliche Parameter korrigiert werden, von denen einer den Grad der Depolarisation und ein anderer den Grad der Elliptizität angibt. Für die vorgesehenen sechs Polarisationsstellungen wären also zwölf Korrekturparameter notwendig. Bei einer Überlagerung von mindestens zwei Signalwellen mit unterschiedlicher Polarisation wären auch diese Korrekturparameter theoretisch festgelegt und nicht beliebig. Praktisch gesehen aber wird das Modell durch die Erhöhung der Zahl variabler Parameter immer schwerer handhabbar, und zur Absicherung der zusätzlichen Korrekturparameter müssen die zu korrigierenden Abweichungen auch deutlich in den Spektren hervortreten. Für das Beispiel C_6H_6 hat sich gezeigt, daß die Linienformen in fünf von sechs Spektren bereits durch Einführung eines einzigen Korrekturparameters pro Spektrum gut reproduzierbar sind. Eine Absicherung weiterer Parameter durch diese fünf Spektren scheint nicht sinnvoll. Die Tatsache, daß Spektrum (d) die auffälligste Abweichung vom Idealverhalten zeigt, ist erklärbar, weil hier der vorhandene Untergrund erstens stark ist im Vergleich zu den Signalen und er zweitens bei dem Analysatorwinkel $\beta = 60^\circ$, der senkrecht zum Polarisationsvektor des Untergrunds, \vec{P}^{NR} , steht, keinen ideal polarisierten Anteil mehr enthält. Für die Messungen an Porphyrinen stellte sich heraus, daß die bei $\beta = 60^\circ$ erhaltenen Spektren i. d. R. von mindestens einer Raman-resonanten Bande dominiert werden; der Einfluß eines phasenverschobenen Untergrunds auf diese Spektren ist wesentlich weniger ausgeprägt als im Fall von C_6H_6 . An einem im folgenden vorgestellten, verfeinerten theoretischen Modell soll nun geprüft werden, ob es möglicherweise ausreicht, statt der

elliptischen eine zirkulare Polarisation anzunehmen und damit die Parameter der C_6H_6 - wie auch der Porphyrin-Spektren verlässlich zu bestimmen.

Eine teilweise zirkulare Polarisation der Anregungslaser, die sich auf alle Signalwellen übertragen muß, läßt sich in das theoretische Modell einbinden, indem man die Konfigurationsfaktoren aus Gl. 4.2 in eine Summe aufteilt, die Terme für einen ideal linear polarisierten Signalanteil und für einen depolarisierten Anteil mit zirkularer Polarisation enthält:

$$p^{NR,E,R} = a p_p^{NR,E,R} + b p_{dp1}^{NR,E,R} + b p_{dp2}^{NR,E,R} . \quad (4.5)$$

Die Indizes p und dp stehen hierbei für „polarisiert“ bzw. „depolarisiert“; $dp1$ bezeichnet die parallele und $dp2$ die senkrechte Komponente des zirkular polarisierten Anteils; a und b sind zunächst willkürliche Gewichtungsfaktoren. Für die in Gl. 4.5 gegebenen Anteile ist nun einzusetzen:

$$p_p^{NR,E,R} = p_{dp1}^{NR,E,R} = [(1 - \rho^{NR,E,R}) \cos \alpha \cos \beta + \rho^{NR,E,R} \cos(\alpha + \beta)] \quad (4.6)$$

$$p_{dp2}^{NR,E,R} = [(1 - \rho^{NR,E,R}) \cos \alpha \cos \beta_{\perp} + \rho^{NR,E,R} \cos(\alpha + \beta_{\perp})] \cdot \exp[i(\pi/2)] . \quad (4.7)$$

Die Gl. 4.6 entspricht Gl. 4.2; die experimentellen β -Winkel sind wiederum Gl. 4.3 zu entnehmen. In Gl. 4.7 ist mit $\exp[i(\pi/2)]$ die Phasenverschiebung des senkrechten, zirkular polarisierten Anteils berücksichtigt; β_{\perp} ist gleich $\beta + \pi/2$ bzw. $\beta - \pi/2$, je nachdem ob rechts- oder linkszirkulare Polarisation vorliegt. Bei der Auswertung der experimentellen Daten hat sich die Annahme eines linkszirkularen Drehsinns für alle Polarisationseinstellungen als geeignet erwiesen; es konnte einheitlich $\beta_{\perp} = \beta - \pi/2$ gesetzt werden. Um die Größe der Gewichtungsfaktoren a und b mit einer realen Größe im Experiment in Bezug zu setzen, wird desweiteren angenommen, daß nicht nur der Stokes-Laserstrahl, bei dem die Abweichungen wahrscheinlich am größten sind, sondern auch der Pumplaserstrahl depolarisiert sein kann und daß beide Laser eine mittlere prozentuale Abweichung, die durch einen Korrekturparameter C ausgedrückt wird, aufweisen. Berücksichtigt man, daß die CARS-Intensität quadratisch von der Intensität des Pumplasers (I_L) und linear von der des Stokes-Lasers (I_S) abhängt, dann läßt sich formulieren:

$$I_{CARS} \propto |\vec{e}_T^* \vec{P}^{(3)}|^2 \left[\left(1 - \frac{C}{100}\right)_p^3 + \left(\frac{C}{100}\right)_{dp}^3 \right] I_L^2 I_S . \quad (4.8)$$

Die Korrekturterme in Gl. 4.8 können nun in das Betragsquadrat der Polarisation $\vec{P}^{(3)}$ mit einbezogen werden, welches nach Gl. 4.1 die Konfigurationsfaktoren $p^{NR,E,R}$ enthält. Diese wurden nach Gl. 4.5 in einen polarisierten und einen depolarisierten Anteil zerlegt.

4 Vorbereitende CARS-Experimente

Die Gewichtungsfaktoren a und b in Gl. 4.5 lassen sich dann unter Berücksichtigung von Gl. 4.8 und 4.1 sowie unter der Annahme, daß nur Kombinationen aus Korrekturtermen und Konfigurationsfaktoren mit gleichen Indizes (p bzw. dp) einen Beitrag liefern, folgendermaßen ersetzen:

$$p^{NR,E,R} = \left[\left(1 - \frac{C}{100}\right)^3 p_p^{NR,E,R} + \left(\frac{C}{100}\right)^3 p_{dp1}^{NR,E,R} + \left(\frac{C}{100}\right)^3 p_{dp2}^{NR,E,R} \right] / \left[\left(1 - \frac{C}{100}\right)^3 + \left(\frac{C}{100}\right)^3 \right]^{1/2}, \quad (4.9)$$

wobei die Indizes für die Korrekturterme wieder entfallen können. Da für die sechs experimentell gewählten Polarisationseinstellungen unterschiedliche Korrekturen notwendig sein können, beinhaltet C hier sechs separate Korrekturparameter:

$$C = C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6. \quad (4.10)$$

Aus den Gleichungen 4.1, 4.9, 4.6, 4.7, 4.3 und 4.10 läßt sich schließlich das komplette theoretische Modell zur Anpassung der CARS-Spektren konstruieren. In diesem Modell wird also angenommen, daß die ideal lineare Polarisation der Anregungslaser zu bestimmten Anteilen aufgehoben sein kann und daß dieser Anteil in eine zirkulare Polarisation übergeht; die Parameter $C_1 \dots C_6$ geben die mittlere Abweichung der Polarisation pro Anregungswellenlänge in Prozent wieder. Linear und zirkular polarisierter Anteil erzeugen dann jeweils eigene CARS-Signale, die im Gesamtspektrum wieder interferieren. Durch die Trennung in zwei unterschiedliche Signalteile kann das Modell in gewissem Maße auch Intensitätsschwankungen in den Spektren ausgleichen, die nicht von Depolarisationseffekten herrühren. Es sei daher nochmals betont, daß die Auswirkung der Korrekturterme auf voneinander unabhängige Konfigurationsfaktoren die Beliebigkeit ersterer einschränkt, wobei das Modell umso mehr im Sinne der Polarisationskorrektur stabilisiert wird als die Anzahl der Signalbeiträge mit jeweils unterschiedlichen ρ -Werten zunimmt. Bei den C_6H_6 -Spektren wurden die Parameter $C_1 \dots C_6$ in einem Bereich von 21–42% bestimmt. Dabei nimmt der Parameter C_4 , welcher Spektrum (d) korrigiert, den maximalen Wert an. Da das entsprechende Spektrum bei den Porphyrin-Messungen (s. Kap. 6), ausgenommen bei Uroporphyrin-I-octamethylester (Kap. 6.4), weniger von Interferenzeffekten beeinflusst ist, nimmt der benötigte Korrekturparameter dort geringere Werte an. Zur Reproduktion dieser Spektren ist die Annahme von mittleren Abweichungen im Bereich 13–32% notwendig, wobei die größten Abweichungen jeweils für die Spektren (d) und (e) auftreten. Letztere leisten bei den meisten Messungen aufgrund insgesamt geringer Signalintensitäten aber den geringsten Beitrag zur Stabilisierung einer simultanen Kurvenanpassung auf alle sechs Spektren. Die Einstellung der

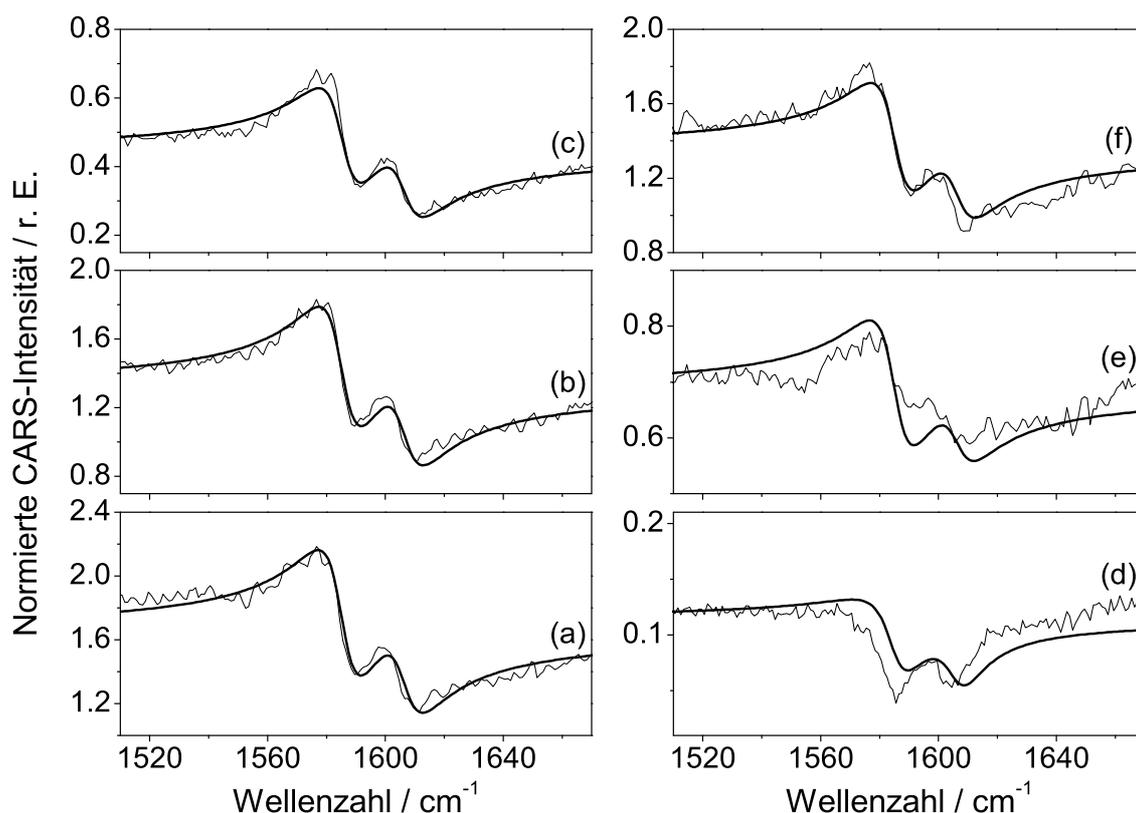


Abb. 4.8: PS-CARS-Spektren von Benzol für die Analysatorwinkel $\beta = -30^\circ$ (a), -60° (b), 90° (c), 60° (d), 30° (e) und 0° (f). Gezeigt sind die normierten Originalspektren (dünne Linien) und das Ergebnis einer Kurvenanpassung (dicke Linien) unter Annahme eines teilweise depolarisierten Signals mit zirkularer Polarisation.

Fresnel-Rhomben wurde experimentell so gewählt, daß die Abweichungen vor allem für die virtuellen Analysatorpositionen $\beta = -30^\circ$ und -60° , also die Spektren (a) und (b), minimiert werden, für die i. d. R. die signifikantesten Signalbeiträge erwartet werden.

Die Anwendung des erweiterten Modells auf die Spektren von C_6H_6 ergibt die in Abb. 4.8 dargestellten Ergebnisse. Die Qualität der Spektrenreproduktion entspricht für die Spektren (a), (b), (c), (f) ungefähr derjenigen, die bereits mit dem vereinfachten Modell erreicht wurde. Leichte Verbesserungen sind für die Reproduktion von Spektrum (e) festzustellen und starke Verbesserungen im Fall von Spektrum (d). Hier werden jetzt auch die näherungsweise negativen Bandenprofile durch das Modell reflektiert. Die aus der in Abb. 4.8 dargestellten Kurvenanpassung resultierenden Parameter sind in Tab. 4.2 wiedergegeben. Mit diesen Parametern simulierte polarisierte Raman-Spektren sind in Abb. 4.9 im Vergleich mit tatsächlich gemessenen Raman-Spektren dargestellt; dadurch läßt sich die Meß- und Auswertungsgenauigkeit der CARS-Spektren abschätzen. Wie aus Abb. 4.9 ersichtlich ist, geben die aus den CARS-Daten simulierten

4 Vorbereitende CARS-Experimente

Tab. 4.2: Durch Kurvenanpassung bestimmte Parameter für die PS-CARS-Spektren von Benzol in der Region 1510–1670 cm^{-1} . Die Suszeptibilität des nichtresonanten Untergrundes beträgt $\chi^{NR} = 3.9$.

$\frac{\Omega}{2\pi c} / \text{cm}^{-1}$	$A / \text{r. E.}$	$\frac{\Gamma}{2\pi c} / \text{cm}^{-1}$	$\Theta / ^\circ$	ρ
1585.4	7.2 ^a	15.8	14	0.50
1606.4	4.3 ^a	15.8	7	0.61

^aBandenverhältnis fixiert gemäß $A_1/A_2 = 1.6559$.

Spektren die spontanen Raman-Spektren tendenziell richtig wieder, eine exakte Übereinstimmung wird jedoch nicht erreicht. Neben Fehlern, die bei der Messung sowie der Normierung der CARS-Spektren entstehen können, spielt hier auch die Genauigkeit der theoretischen Kurvenanpassung eine Rolle. Bei der Anpassung der C_6H_6 -CARS-Spektren mußte beispielsweise das Intensitätsverhältnis der Banden gemäß dem aus den spontanen Raman-Spektren erhaltenen Verhältnis konstant gesetzt werden; die Varianz der Linienpositionen wurde auf $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ eingeschränkt. Ein bei der Auswertung der Porphyrin-Spektren wichtiger Parameter ist der Depolarisationsgrad ρ . Ein Vergleich der Werte aus Tab. 4.1 und 4.2 zeigt, daß die Verhältnisse der Depolarisationsgrade für die beiden C_6H_6 -Banden durch die CARS-Auswertung falsch wiedergegeben werden. Das richtige Verhältnis kann aber erhalten werden, wenn bei der Spektrenanpassung zusätzlich die Linienbreiten (Γ) und Phasen (Θ) konstant gehalten werden; dann können die Depolarisationsgrade als $\rho_1 = 0.63$ und $\rho_2 = 0.52$ bestimmt werden. Ein Problem bei den Messungen von Porphyrinen ist die Tatsache, daß hier elektronische Resonanzen auftreten und daß unter den eingesetzten Resonanzbedingungen keine

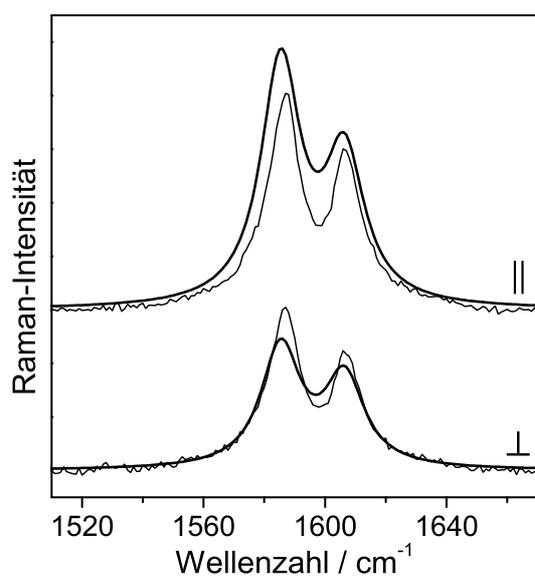


Abb. 4.9: Tatsächliche Raman-Spektren von Benzol (dünne Linien) und aus CARS-Daten simulierte Spektren (dicke Linien); parallele (||) und senkrechte (\perp) Komponenten.

spontanen Raman-Spektren, die Vergleichswerte liefern könnten, meßbar sind. Da die elektronischen Resonanzbedingungen Einflüsse auf die Parameter A , Γ , Θ und ρ haben können, ist es bei der Anpassung der Porphyrin-CARS-Spektren lediglich möglich, die Varianz der Linienpositionen (Ω) in gewissen Grenzen einzuschränken, die aus spontanen Raman-Spektren unter anderen Resonanzbedingungen entnommen werden können. Trotzdem kann man davon ausgehen, daß bei der Anpassung der Porphyrin-Spektren eine akzeptable Genauigkeit erreicht wird, da die Zuverlässigkeit der Anpassung neben der sinnvollen Wahl bzw. Einschränkung der Startparameter noch von anderen Bedingungen abhängt, welche in den Porphyrin-Spektren weitgehend günstiger sind als bei C_6H_6 . Eine ausführliche Untersuchung zur Genauigkeit der Parameterbestimmung aus PS-CARS-Spektren findet sich bei Lucassen,¹⁸ wo auch erwähnt wird, daß dieses Problem ansonsten in der Literatur wenig Beachtung findet. Für Simulationen von PS-CARS-Spektren unter elektronisch nichtresonanten Bedingungen wurde dort u. a. festgestellt, daß die Exaktheit der Linienanpassung entscheidend von dem Quotienten σ/y abhängt, wobei σ ein Maß für das Rauschen ist und y ein Maß für das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis. Je kleiner dieser Quotient ist, desto größer ist die Genauigkeit der Anpassung. Die Signal-zu-Rausch-Verhältnisse der in Kap. 6 beschriebenen Porphyrin-Spektren sind in den meisten Fällen mit denen der C_6H_6 -Spektren vergleichbar. Das durchschnittliche Signal-zu-Untergrund-Verhältnis ist bei den Porphyrin-Spektren allerdings durchweg höher. Vor allem Spektrum (d) ($\beta = 60^\circ$), welches sich bei der Auswertung der C_6H_6 -Testspektren als besonders kritisch erwiesen hat, wird bei den Porphyrinen von Raman-resonanten Beiträgen dominiert. Es sei noch erwähnt, daß durch experimentelle Maßnahmen auch eine Reduzierung des nichtresonanten Untergrundes für alle polarisierten Spektren, unabhängig vom Analysatorwinkel β , möglich ist. Ein gewisser Untergrundeinfluß ist im Falle der Porphyrine allerdings erwünscht, da hier auch die kohärenten Phasen der Signalwellen bestimmt werden sollen. Dazu ist die Überlagerung mit einer Referenzwelle, wie sie beispielsweise der nicht-Raman-resonante Untergrund liefert, zwingend erforderlich. Ein geeignetes Signal-zu-Untergrund-Verhältnis, welches die zuverlässige Bestimmung aller Parameter erlaubt, läßt sich im Falle der Porphyrine durch die Wahl der Konzentration der Probenlösung einstellen. Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen konnten für Porphyrin-Konzentrationen von ~ 5 mM diesbezüglich gute Ergebnisse erreicht werden.

Das beschriebene erweiterte theoretische Modell mit Korrekturparametern gemäß Gl. 4.10 wurde für die in Kap. 6 präsentierten Kurvenanpassungen an die Spektren von UP-I-OME, CP-I-TME und MP-IX-DME verwendet. Die Spektren von OEP wurden noch nach einem vereinfachten Korrekturmodell angepaßt, welches ähnlich dem eingangs vorgestellten ist und keinen zirkular polarisierten Anteil berücksichtigt. Eine

abschließende Kurvenanpassung nach dem erweiterten Modell konnte für OEP nicht mehr fertiggestellt werden. Da in Kap. 6.7 eine vergleichende Betrachtung der Substanzen erfolgt, welche v. a. Unterschiede in den Parametern zwischen OEP und den anderen Porphyrinen aufzeigt, soll hier nochmals kurz auf die Bedeutung der Korrekturparameter sowie deren Einfluß auf die restlichen Parameter eingegangen werden. Wie das Beispiel C_6H_6 gezeigt hat, ist eine geeignete Kurvenanpassung für diejenigen Spektren, die von einem ideal polarisierten Signalanteil dominiert sind, bereits mit einem vereinfachten Korrekturmodell möglich. Während bei C_6H_6 jedoch Spektrum (d) hohe depolarisierte Anteile enthält (vgl. Abb. 4.7 und 4.8), überwiegt bei den Porphyrinen in allen Spektren ein ideal polarisierter Anteil. Mehrere Vorversuche zur Anpassung der Porphyrin-Spektren haben angedeutet, daß hier z. T. eine Kurvenanpassung auch gänzlich ohne Berücksichtigung von Depolarisationseffekten erfolgreich wäre; eine einfache Intensitätskorrektur, die die in Abb. 4.6 skizzierten Abweichungen ausgleicht, könnte bereits ausreichend sein. Weiterhin hat sich gezeigt, daß ungeachtet des verwendeten Korrekturmodells und ungeachtet der Absolutwerte der eingesetzten Korrekturparameter vergleichbare Ergebnisse für die CARS-Parameter erhalten werden, solange eine gute Reproduktion der Linienformen gewährleistet ist. Unterschiedliche Werte der Korrekturparameter beeinflussen dann im wesentlichen die Absolutwerte der ermittelten Banden- und Untergrundintensitäten, während Auswirkungen auf die Amplitudenverhältnisse sowie auf die restlichen Parameter gering sind. Da die Absolutintensitäten der Signale für die Interpretationen in dieser Arbeit keine Rolle spielen, kann daraus erstens geschlossen werden, daß ein Vergleich der Ergebnisse von OEP mit den Ergebnissen der anderen Porphyrine zulässig ist, und es kann zweitens die Bestimmung der wesentlichen Parameter für alle Porphyrine als zuverlässig erachtet werden, auch wenn das Ausmaß der experimentellen Abweichungen, welches gemäß dem hier vorgestellten Modell mit bis zu 42% Depolarisation bei $\beta = 60^\circ$ abgeschätzt wurde (s. o.), für einige Spektren relativ groß erscheint. Obwohl für die Anpassung der Porphyrin-Spektren möglicherweise auch ein einfaches Korrekturmodell mit betragsmäßig kleinen Korrekturparametern zu sinnvollen Ergebnissen geführt hätte, wurde letztlich dennoch das erweiterte Modell bevorzugt, da davon ausgegangen wird, daß dieses den realen Verhältnissen besser entspricht.

4.5 Überprüfung auf elektronisch resonante Suszeptibilität

Neben der gewöhnlichen nichtresonanten Suszeptibilität χ^{NR} kann in absorbierenden Medien zusätzlich eine rein elektronisch resonante Suszeptibilität χ^E Bedeutung gewinnen. Letztere kann im theoretischen Modell durch den zweiten Term in Gl. 4.1 berücksichtigt werden. Bei der Anpassung der Porphyrin-Spektren wurde dieser Term aus zwei Gründen vernachlässigt. Zum einen konnte die Qualität der Anpassung durch Einbeziehung des χ^E -Terms nicht erkennbar verbessert werden. Zweitens wurde eine Lösungsmittelbande von CH_2Cl_2 , die bei $\sim 1423 \text{ cm}^{-1}$ liegt, untersucht. Diese wurde für Messungen an reinem Lösungsmittel gegenüber Messungen an Porphyrin-Lösungen verglichen. Ist ein zu berücksichtigender Einfluß von χ^E vorhanden, muß bei dem Vergleich eine Phasenverschiebung der Bande feststellbar sein. Da das Lösungsmittel so ausgewählt wurde, daß der für die Porphyrin-Messungen relevante Bereich nahe des Ma-

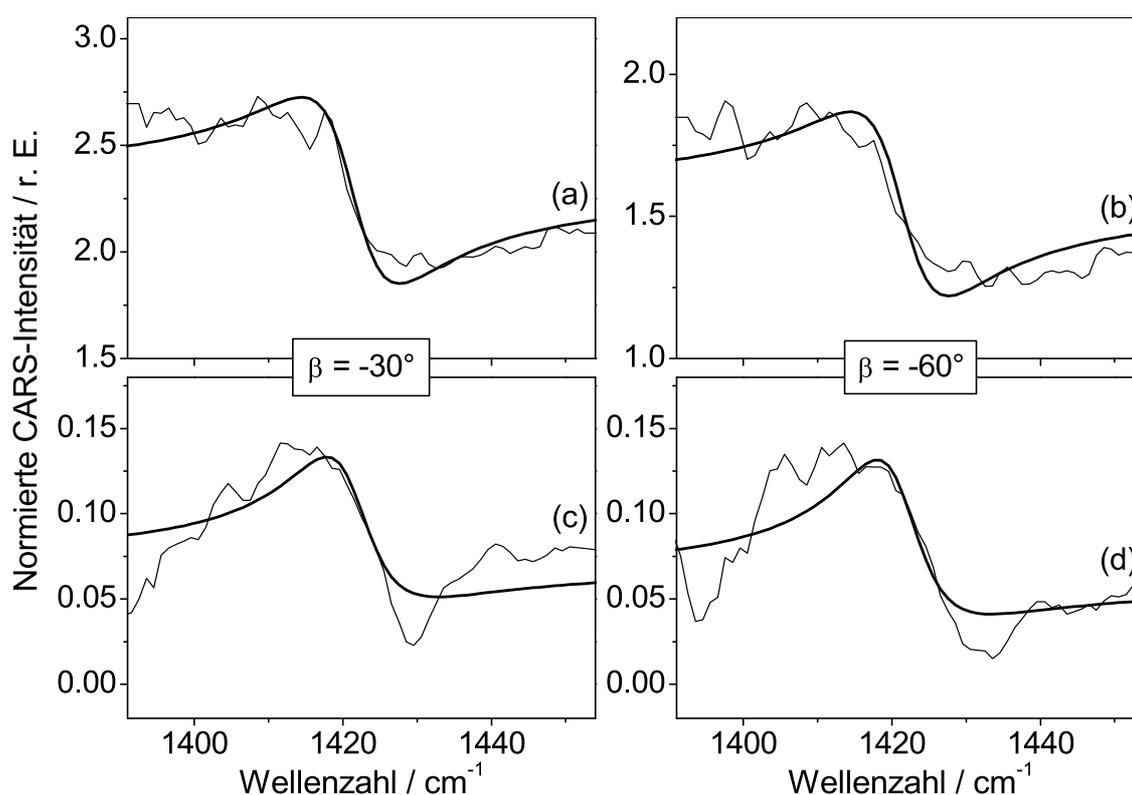


Abb. 4.10: Dichlormethan-Bande ($\sim 1423 \text{ cm}^{-1}$), gemessen an reinem Dichlormethan (a, b) und an OEP in Dichlormethan (c, d) für die Analysatorwinkel $\beta = -30^\circ$ und -60° . Gezeigt sind die geglätteten Originalspektren (dünne Linien) und simulierte Spektren (dicke Linien).

ximums des anti-Stokes-Kontinuums (s. Abb. 4.1) frei von Lösungsmittelbanden ist, ist die Bande bei 1423 cm^{-1} nur noch mit geringer Intensität detektierbar. Dies erschwert eine exakte Phasenbestimmung, aber eine gute Abschätzung ist für reines CH_2Cl_2 , Octaethylporphin (OEP) in CH_2Cl_2 und Mesoporphyrin-IX-dimethylester (MP-IX-DME) in CH_2Cl_2 möglich. Exemplarisch sind in Abb. 4.10 die bei Analysatorwinkeln von $\beta = -30^\circ$ und -60° gemessenen Spektren von CH_2Cl_2 sowie OEP in CH_2Cl_2 gezeigt. Hier kann schon qualitativ abgeschätzt werden, daß die Phasenunterschiede zwischen Probenspektren und Lösungsmittelspektren gering sind. Bei der Anpassung der kompletten Spektrensätze, also für sechs Analysatorwinkel, ergeben sich für die kohärente Phase Werte von $\Theta^R = 9^\circ$ (CH_2Cl_2), -18° (OEP in CH_2Cl_2) bzw. 3° (MP-IX-DME in CH_2Cl_2). Für $\chi^E = 0$ wäre jeweils $\Theta^R = 0^\circ$ als Idealwert zu erwarten. Aufgrund der geringen Signalintensität und des infolgedessen geringen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses (*signal-to-noise ratio*, SNR) dürften die Abweichungen jedoch in den Bereich der Fehlergrenzen der Bandenanpassung fallen; wegen des geringen SNR wurden die Spektren für die Anpassung hier ausnahmsweise zusätzlich geglättet (5-Punkte gleitender Durchschnitt).

Da keine klaren Anzeichen für den Einfluß eines rein elektronisch resonanten Untergrundes gefunden wurden, kann man vermuten, daß nach Anregung der Porphyrine durch die Pumplaserfrequenz ω_L in einen S_1 -Zustand entweder von dort aus keine weiteren elektronischen Zustände durch Einwirkung von ω_L oder ω_S erreicht werden oder die Effekte wegen einer zu geringen Population des S_1 -Zustandes nicht nachweisbar sind.

4.6 Datenbearbeitung

Wie die vorangehenden Ausführungen gezeigt haben, ist bei den kohärenten Raman-Spektren von der Datenaufnahme bis zur Interpretation eine große Anzahl von Meß- und Auswertungscharakteristika zu berücksichtigen. Dies ist vor allem dann wichtig, wenn die Spektren quantitativ beschrieben werden sollen. Aufgrund der im Vergleich zu spontanen Raman-Spektren komplizierten Linienprofile ist eine qualitative Auswertung aber meist wenig aussagekräftig; eine exakte Bestimmung der Bandenparameter ist oft nur durch eine quantitative Auswertung möglich. Die Bearbeitungsschritte, denen die Meßdaten bis zur Präsentation der endgültigen Ergebnisse unterzogen wurden, sind im folgenden stichpunktartig zusammengefaßt. Soweit die Schritte bereits ausführlich erläutert wurden, wird auf das entsprechende Unterkapitel verwiesen.

- Erzeugung der Gesamtspektren aus den SMT-Einzelspektren.⁸⁰ Die Spektren werden jeweils mit einer Datenpunktdichte von $1/\text{cm}^{-1}$ erzeugt.

- Subtraktion eines Lumineszenzuntergrundes von den Gesamtspektren. Der Lumineszenzuntergrund wird jeweils unter identischen experimentellen Bedingungen gemessen, allerdings mit vor der Probe abgeblocktem Stokes-Laserstrahl. Dieser Untergrund berücksichtigt bei den Messungen auftretendes, unerwünschtes Streulicht, was v. a. vom Pumplaser herrühren kann. Da die hier untersuchten CARS-Signale aber spektral relativ weit von der Pumplaserwellenlänge entfernt liegen, erwies sich der Einfluß eines Lumineszenzuntergrundes als nahezu vernachlässigbar.
- Durchführung einer Korrektur zum Ausgleich unterschiedlicher Phasenanpassungsbedingungen in der Probenküvette (s. Kap. 4.2). Dies betrifft nur einige in Kap. 4.4 und 4.5 beschriebene Testmessungen und nicht die Messungen an Porphyrinen.
- Falls nötig Durchführung einer Intensitätskorrektur zum Ausgleich von Instabilitäten des Meßsystems (s. Kap. 4.3).
- Normierung der Probenspektren durch ein geeignetes Referenzspektrum ohne Raman-resonante Beiträge (s. Kap. 4.2).
- Überprüfung der Notwendigkeit einer zusätzlichen Glättung der Spektren. → Dies war nur für die in Kap. 4.5 beschriebenen Testmessungen nötig.
- Durchführung einer simultanen Kurvenanpassung für einen Satz von sechs Gesamtspektren gemäß dem in Kap. 4.4 vorgestellten theoretischen Modell.^e

Der Zeitaufwand, der für eine einzelne Spektrenanpassung benötigt wurde, ist dabei in dieser Arbeit deutlich geringer als noch 1992 von A. Materny¹⁷ beschrieben. Während damals die Anpassung eines einzelnen CARS-Spektrums z. T. noch mehrere Stunden in Anspruch nahm, läßt sich, die hier gegebene Datenpunkt- und Parameteranzahl vorausgesetzt, mittlerweile auch auf einem Standard-PC ein simultaner Fit-Zyklus für sechs Spektren meist innerhalb weniger Minuten oder gar Sekunden durchführen. Es bleibt allerdings das Problem der richtigen Parameterwahl, die sich aufgrund der vielfältigen Abhängigkeiten im theoretischen Modell nur schwer automatisieren läßt. Wie bereits in Kap. 4.4 erwähnt wurde, konnten im Fall der Porphyrine bei der Fit-Prozedur nur die Parameter für die Linienpositionen eingeschränkt werden; für die restlichen Parameter sind keine gesicherten Vergleichswerte verfügbar. Wie ebenfalls auch schon bei

^eZur Ausführung der Fit-Routine wurde das Programm MATLAB (The MathWorks, Inc., Natick, MA (USA)) benutzt, welches zur Optimierung der Parameter einen Levenberg-Marquardt-Algorithmus einsetzt.

Materny¹⁷ festgestellt wurde, ergeben sich durch die relativ große Parameterzahl auch relativ viele Nebenminima, die bei einer Anpassung erreicht werden können und die der Optimierungsalgorithmus nicht mehr „selbständig“ verläßt. Die Durchführung einer Kurvenanpassung, deren Ergebnis die komplizierten Linienprofile adäquat beschreibt, erfordert daher einige Übung. Eine geeignete Wahl der Startparameter ist hier schon von großer Bedeutung. In der vorliegenden Arbeit wurden die Endergebnisse der Anpassung spontaner Resonanz-Raman-Spektren, die unter anderen Anregungsbedingungen gemessen wurden, als Startwerte für die Anpassung der Resonanz-CARS-Spektren herangezogen. Diese Parameter wurden dann in iterativen Fit-Zyklen sukzessive freigegeben und wenn nötig „per Hand“ nachkorrigiert, bis eine erkennbar gute Übereinstimmung der theoretischen mit den experimentellen Linienprofilen erreicht war. Alle Anpassungen wurden mehrfach durchgeführt und durch Variation kritischer Parameter im Endergebnis nochmals kontrolliert. Bei der Beschreibung der Porphyrin-Spektren in Kap. 6 wird darauf geachtet, daß nur möglichst abgesicherte Parameter bzw. Tendenzen im Endergebnis interpretiert werden.

5 Dichtefunktionalrechnungen

5.1 Einführung

Die hier vorgestellten Dichtefunktional (DFT)-Rechnungen sollen als Unterstützung zur Interpretation der spektroskopischen Daten dienen. Dabei geht es v. a. um den Einfluß der Molekül- oder Modensymmetrie auf die experimentell bestimmten Parameter. Es wird daher für die einzelnen Moleküle zunächst eine Optimierung der Grundzustandsgeometrie durchgeführt. Von den aus einer anschließenden Wellenzahlberechnung erhaltenen Daten werden lediglich die Normalkoordinaten und Wellenzahlen für einige relevante Schwingungsmoden zur Auswertung herausgegriffen. Anhand der graphischen Darstellung der Normalkoordinaten läßt sich besonders gut die spezifische Modensymmetrie erkennen. Die berechneten Wellenzahlen dienen hier nur als Orientierungswerte zur spektralen Einordnung der Moden. Wie ein Vergleich mit den experimentell bestimmten Wellenzahlen zeigt (s. Kap. 6.7.1), sind die theoretischen Werte deutlich zu groß. Diese Überschätzung von Schwingungswellenzahlen kommt in DFT-Rechnungen dadurch zustande, daß die Potentiale der Normalmoden als harmonisch angenommen werden. Um dennoch Wellenzahlen zu erhalten, die das reale Verhalten angemessen beschreiben, wäre es notwendig, bei der Rechnung geeignete Skalierungsparameter zu berücksichtigen. Der physikalisch sinnvolle Einsatz solcher Parameter ist allerdings sehr aufwendig und im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgesehen. Als effektives Modell wäre z. B. der *Scaled-quantum-mechanical* (SQM)-Ansatz^{90,91} zu nennen, welcher mit übertragbaren Skalierungsfaktoren (*transferable scaling factors*) arbeitet. Mittels SQM-DFT-Rechnungen wurden unter Einsatz speziell für Porphyrin-Systeme optimierter Skalierungsfaktoren⁹² quantitativ sehr gute Ergebnisse bereits für das metallfreie Porphin^{93,94} und kürzlich auch für Mesoporphyrin IX⁹⁵ erhalten.

Im folgenden werden unskalierte DFT-Rechnungen an Uroporphyrin-I-octamethylester (UP-I-OME) und Mesoporphyrin-IX-dimethylester (MP-IX-DME) beschrieben. Zusammen mit den bereits in der Arbeit von S. Schlücker⁹⁶ enthaltenen Rechnungen zu Octaethylporphin (OEP) und Coproporphyrin-I-tetramethylester (CP-I-TME) liegen somit DFT-Ergebnisse für alle vier Porphyrin-Systeme vor, deren

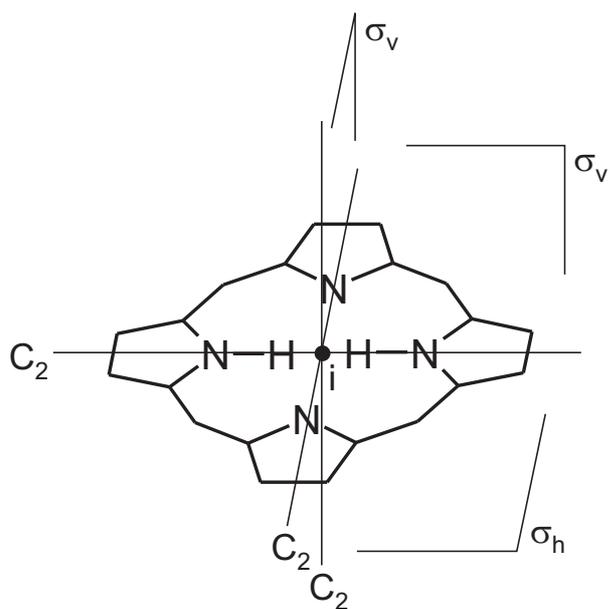


Abb. 5.1: Symmetrieelemente für den Tetrapyrrol-Makrozyklus unter D_{2h} -Symmetrie. C_2 : 2-fache Drehachse. i : Inversionszentrum. σ_v : vertikale Spiegelebene. σ_h : horizontale Spiegelebene.

spektroskopische Untersuchung in Kap. 6 beschrieben wird. Korrelationen zu den theoretischen Daten erfolgen in Kap. 6 jeweils an geeigneten Stellen und explizit nochmals in Kapitel 6.7.4. Bei der Auswertung der DFT-Rechnungen sowie bei den Bezügen zu den experimentellen Werten wird besonders die Symmetrie des Tetrapyrrol-Makrozyklus der Porphyrine berücksichtigt. Näherungsweise können dabei die Makrozyklen aller untersuchten Porphyrine als D_{2h} -symmetrisch angenommen werden. Zur Verdeutlichung der folgenden Interpretationen sind in Abb. 5.1 die Symmetrieelemente der D_{2h} -Punktgruppe in Verbindung mit dem Makrozyklus dargestellt. Zur Bezeichnung der Kohlenstoffatome des Makrozyklus wird im weiteren u. a. die gängige Einteilung in *meso*-, α - und β -Kohlenstoffatome verwendet; C_α und C_β sind dabei die inneren bzw. äußeren Kohlenstoffatome der Pyrrol-Ringe und C_m diejenigen der Methin-Brücken (vgl. dazu Abb. 5.3 oder 5.5, jeweils oben rechts).

5.2 Rechnungen zu Uroporphyrin-I-octamethylester

5.2.1 Grundsätzliche Annahmen

Die DFT-Rechnungen an UP-I-OME wurden mit dem Programmpaket Gaussian 98 (Rev. A.7)⁹⁷ durchgeführt; es wurde das B3LYP-Funktional und der 6-31G(d)-Basissatz verwendet. Bei der Berechnung wurde für die Gesamtstruktur des Moleküls eine C_i -Symmetrie angenommen. Der Vorteil von Symmetrierestriktionen liegt zum einen in einer Verkürzung der benötigten Rechenzeit, was bei einem Molekül dieser Größe nicht unerheblich ist. Zum anderen ist die Festlegung einer Symmetrie besonders dann sinnvoll, wenn diese auch experimentell nachgewiesen werden kann. Für die Interpretation von Resonanz-Raman-Spektren an Porphyrinen, wie sie auch in Kap. 6 beschrieben werden, spielen symmetrieabhängige Auswahlregeln eine entscheidende Rolle. Die spezielle räumliche Anordnung der β -Substituenten gemäß einer C_i -Symmetrie wurde gewählt, weil eine solche Anordnung im Festkörper für OEP mittels Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen wurde⁹⁸ und eine ähnliche Anordnung auch für UP-I-OME realistisch erscheint. Als weitere Restriktion wurde der Tetrapyrrol-Makrozyklus während der Rechnung auf eine planare Konformation festgelegt; die lokale Symmetrie des Makrozyklus ist somit C_{2h} . Die Fixierung der Planarität erscheint legitim, da letztere bekanntermaßen eine mögliche stabile Konformation des Makrozyklus darstellt; zum Erreichen anderer stabiler Konformationen, wie z.B. *Propeller*-, *Dome*-, *Ruffle*-, *Saddle*- oder *Wave*-Konformation,⁹⁹ müßte von vornherein eine deutlich andere Startgeometrie gewählt werden. Die planare Konformation hatte sich auch bereits in Vorarbeiten zur Geometrieoptimierung von OEP^{96,100} als geeignet erwiesen.

5.2.2 Geometrieoptimierung

Die mit den genannten Einschränkungen optimierte Geometrie von UP-I-OME ist in Abb. 5.2A gezeigt. Die berechneten Bindungsabstände und Bindungswinkel sind in Tab. 5.1 angegeben, wobei das in Abb. 5.2B dargestellte Nummerierungsschema für die Atome verwendet wurde. Aus diesen Geometriedaten lassen sich zunächst leichte Unterschiede zwischen der Konformation der protonierten und der deprotonierten Pyrrol-Ringe feststellen. Bei den deprotonierten Ringen ist der C–N–C-Winkel um 5.3° kleiner als bei den protonierten Ringen, und die beiden N–C–C-Winkel sind leicht aufgeweitet. Ein Grund für dieses Verhalten dürfte die elektrostatische Abstoßung der H-Atome innerhalb des Makrozyklus sein, die sich besonders auf die Konformation der protonierten Ringe auswirkt; eine Deformation des gesamten Makrozyklus durch diesen Effekt läßt sich nicht feststellen, da sich die Winkel $N_1-C_1-C'_{10}$ und $N_2-C_6-C_5$ bzw.

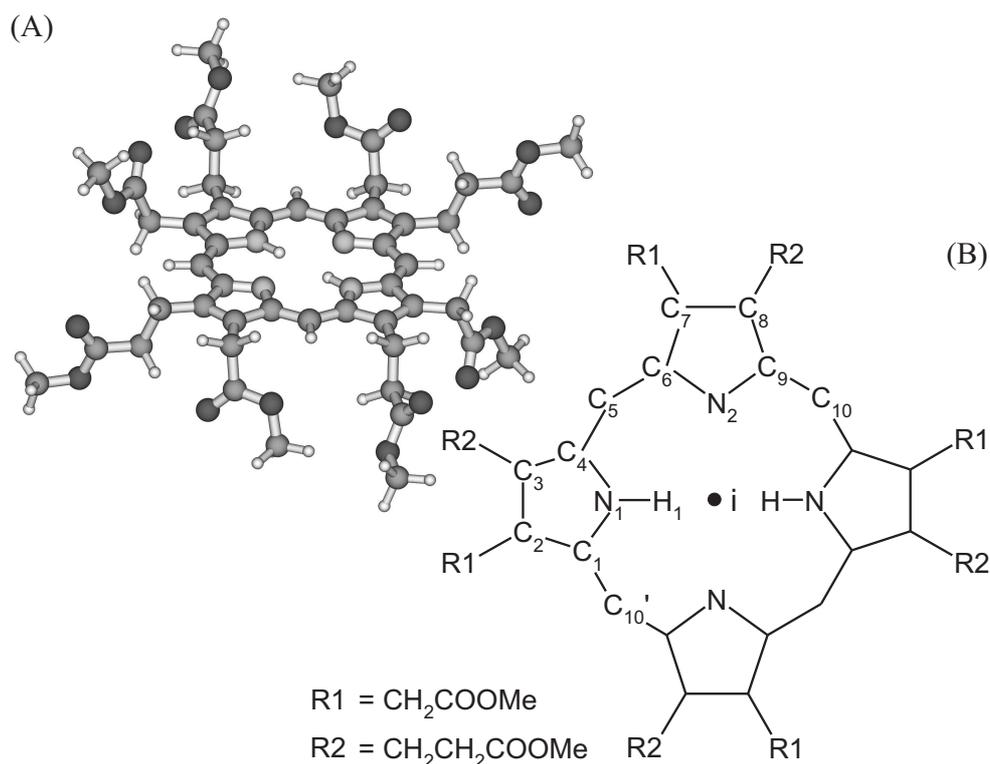


Abb. 5.2: (A): Unter Annahme einer globalen C_i -Symmetrie optimierte Geometrie von UP-I-OME. (B): Nummerierungsschema für den Makrozyklus. i : Inversionszentrum.

$N_1-C_4-C_5$ und $N_2-C_9-C_{10}$ kaum unterscheiden. Ein deutlicher Einfluß auf die Bindungsabstände läßt sich ebenfalls nicht erkennen; die maximal auftretende Abweichung zwischen entsprechenden Bindungen in protonierten und deprotonierten Ringen liegt hier bei 0.027 \AA (für C_4-C_3 vs. C_9-C_8). Ein wichtiger Punkt der hier durchgeführten Untersuchungen soll aber neben dem Einfluß der zentralen H-Atome vor allem der Einfluß der β -Substituenten auf den Makrozyklus sein. Eine signifikante Deformation des gesamten Makrozyklus tritt, wie bereits festgestellt, nicht auf. Betrachtet man desweiteren die Bindungsparameter innerhalb eines Pyrrol-Rings, so zeigt sich, daß die Werte für gegenüberliegende Bindungsabstände und -winkel (z. B. N_1-C_1 vs. N_1-C_4 und $N_1-C_1-C_2$ vs. $N_1-C_4-C_3$) praktisch gleich sind, was sowohl für die protonierten als auch für die deprotonierten Ringe gilt. Das bedeutet, daß trotz der β -Substitution mit zwei unterschiedlichen Resten jeweils eine vertikale Spiegelebene durch die protonierten bzw. die deprotonierten Pyrrol-Ringe näherungsweise angenommen werden kann. Der Tetrapyrrol-Makrozyklus, für den eine C_{2h} -symmetrische Startgeometrie gewählt wurde, erweist sich also als nahezu D_{2h} -symmetrisch.

5.2 Rechnungen zu Uroporphyrin-I-octamethylester

Tab. 5.1: Unter Annahme einer C_i -Symmetrie berechnete Bindungsabstände (in Å) und Bindungswinkel (in °) für den Makrozyklus von UP-I-OME.

Atome	Abst.	Atome	Winkel	Atome	Abst.	Atome	Winkel
Protonierte Pyrrol-Ringe:				Deprotonierte Pyrrol-Ringe:			
N ₁ -C ₁	1.370	C ₁ -N ₁ -C ₄	110.8	N ₂ -C ₆	1.361	C ₆ -N ₂ -C ₉	105.5
N ₁ -C ₄	1.371	N ₁ -C ₁ -C ₂	106.7	N ₂ -C ₉	1.362	N ₂ -C ₆ -C ₇	111.2
C ₁ -C ₂	1.442	N ₁ -C ₄ -C ₃	107.1	C ₆ -C ₇	1.467	N ₂ -C ₉ -C ₈	111.6
C ₄ -C ₃	1.443	C ₁ -C ₂ -C ₃	108.1	C ₉ -C ₈	1.470	C ₆ -C ₇ -C ₈	106.3
C ₂ -C ₃	1.381	C ₄ -C ₃ -C ₂	107.3	C ₇ -C ₈	1.365	C ₉ -C ₈ -C ₇	105.4
C ₁ -C' ₁₀	1.393	N ₁ -C ₁ -C' ₁₀	125.6	C ₆ -C ₅	1.400	N ₂ -C ₆ -C ₅	125.3
C ₄ -C ₅	1.393	N ₁ -C ₄ -C ₅	125.5	C ₉ -C ₁₀	1.400	N ₂ -C ₉ -C ₁₀	125.1
C ₂ -C _{R1α}	1.505	C ₁ -C ₂ -C _{R1α}	124.6	C ₇ -C _{R1α}	1.507	C ₆ -C ₇ -C _{R1α}	126.0
C ₃ -C _{R2α}	1.501	C ₄ -C ₃ -C _{R2α}	124.8	C ₈ -C _{R2α}	1.502	C ₉ -C ₈ -C _{R2α}	126.4
N ₁ -H ₁	1.015						
Methin-Brücken:							
C' ₁₀ -H _m	1.085	C ₁ -C' ₁₀ -H _m	115.6	C ₅ -H _m	1.084	C ₄ -C ₅ -H _m	115.7
		C ₁ -C' ₁₀ -C' ₉	127.4			C ₄ -C ₅ -C ₄	127.5

5.2.3 Wellenzahlberechnung

Zusätzlich zur Geometrieoptimierung wurde auch eine Berechnung der Schwingungswellenzahlen durchgeführt. Die Ergebnisse der Wellenzahlberechnung sollen hier nur soweit diskutiert werden, wie sie für die in Kap. 6.4.2 beschriebenen CARS-Messungen von Bedeutung sind. In dem Wellenzahlbereich, der in den CARS-Messungen erfaßt wird, können die Makrozyklusmoden ν_{11} , ν_{19} , ν_2 und ν_{10} identifiziert werden. Auf diese Moden soll bezüglich ihrer Symmetrieeigenschaften hier etwas näher eingegangen werden. Die Zuordnung der Eigenvektoren zu den spezifischen Makrozyklusmoden konnte aus den berechneten Daten eindeutig erfolgen. Mit $N = 122$ Atomen besitzt UP-I-OME insgesamt $3N - 6 = 360$ Normalschwingungen. Von den 360 berechneten Schwingungswellenzahlen fallen nur sieben in den für die Auswertung in Frage kommenden spektralen Bereich. Da eine globale C_i -Symmetrie angenommen wurde, erfolgt bei der Berechnung automatisch eine Einteilung der Normalschwingungen in *gerade* (*g*)- und *ungerade* (*u*)-Moden. Letztere sind unsymmetrisch bezüglich des Inversionszentrums *i* und damit Raman-inaktiv. Von den sieben für die Zuordnung möglichen Moden werden drei als *u*-symmetrisch klassifiziert. Damit verbleiben von den berechneten Normalschwingungen nur vier Moden, die im interessierenden Wellenzahlbereich für die Auswertung von Raman-Spektren relevant sind. Durch einen Vergleich der Eigenvektoren

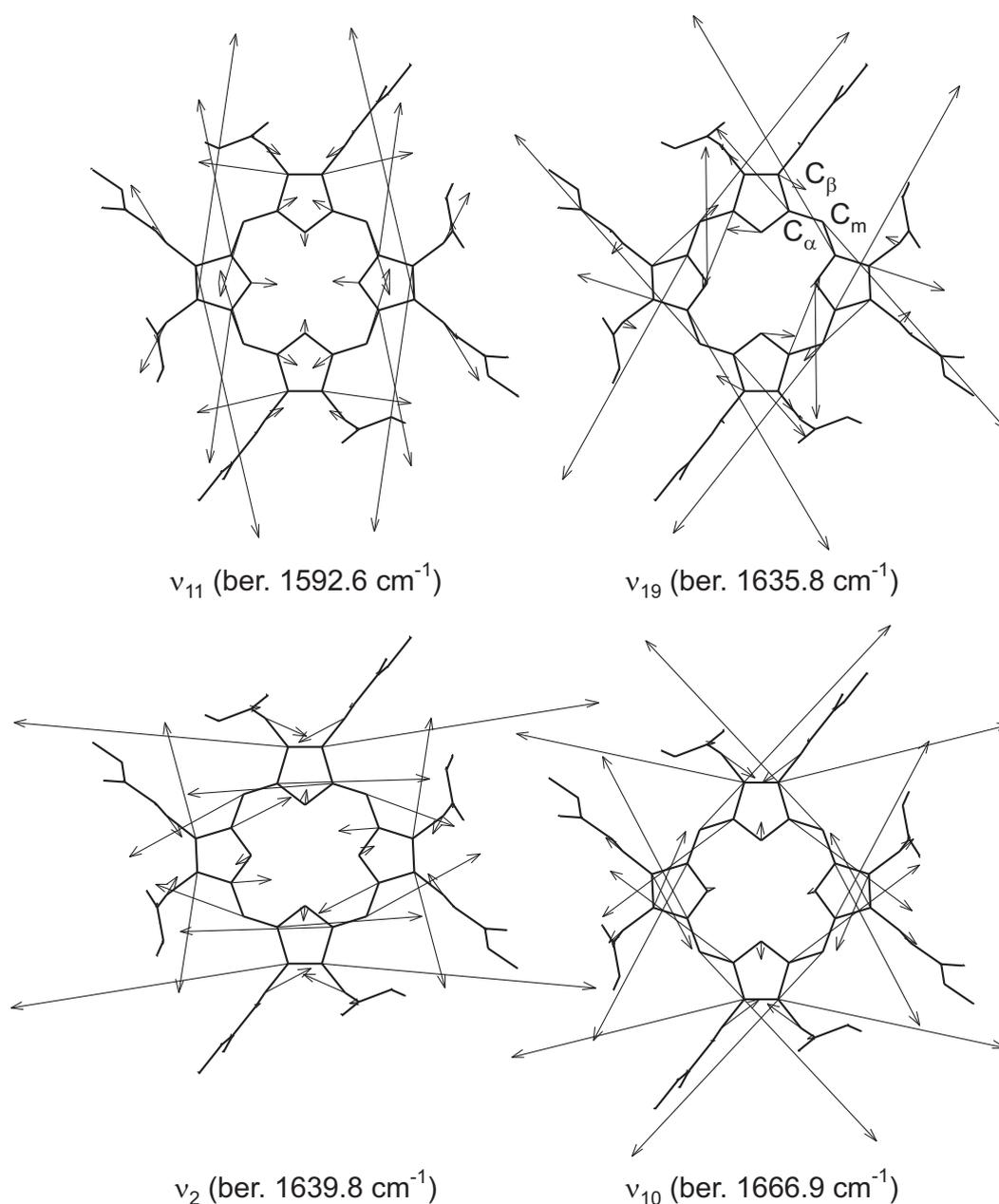


Abb. 5.3: Eigenvektoren und berechnete Wellenzahlen ausgewählter Makrozyklusmoden von UP-I-OME. Protonen sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt; die zentralen H-Atome befinden sich jeweils an den horizontal ausgerichteten Pyrrol-Ringen.

ren dieser Moden mit den entsprechenden Vektoren, die in früheren DFT-Rechnungen für das unsubstituierte Porphin⁴⁰ und das mit acht identischen Resten substituierte OEP^{96,101} bestimmt wurden, läßt sich schließlich deren Zuordnung als ν_{11} , ν_{19} , ν_2 und ν_{10} absichern. Die berechneten Eigenvektoren der genannten Schwingungen sowie die berechneten Wellenzahlwerte sind in Abb. 5.3 dargestellt. Eine Behandlung der Wellen-

zahlwerte erfolgt erst in Kap. 6.7.1; an dieser Stelle sollen zunächst die Eigenvektoren der Moden betrachtet werden.

Unter der Annahme einer strikten D_{2h} -Symmetrie verhalten sich die Eigenvektoren für ν_{11} , ν_2 und ν_{10} totalsymmetrisch, während sie für ν_{19} nach b_{1g} transformieren; im Vergleich zur totalsymmetrischen (a_g) Darstellung entfallen bei der b_{1g} -Darstellung die vertikalen Spiegelebenen und die vertikalen C_2 -Achsen (vgl. Abb. 5.1). Betrachtet man die in Abb. 5.3 gezeigten Eigenvektoren, so ist der Unterschied zwischen ν_{11} , ν_2 und ν_{10} auf der einen Seite und ν_{19} auf der anderen Seite deutlich zu erkennen. Während für ν_{11} , ν_2 und ν_{10} näherungsweise alle Symmetrieelemente erhalten bleiben, bleibt für ν_{19} näherungsweise nur die zentrale C_2 -Achse erhalten. Da es sich bei den vier gezeigten Normalmoden um *in-plane*-Makrozyklusmoden handelt, was aus der Darstellung in Abb. 5.3 nicht ersichtlich ist, bleibt in allen Fällen auch noch die horizontale Spiegelebene erhalten. Bei genauerer Betrachtung der Eigenvektoren lassen sich allerdings einige Abweichungen von diesem idealisierten Symmetrieverhalten feststellen. Beispielsweise kann man bei ν_{11} erkennen, daß die Auslenkungsvektoren an den C_β -Atomen der nichtprotonierten Pyrrol-Ringe nicht exakt gleich lang sind und daß sie sich außerdem durch vertikale Spiegelebenen nicht exakt aufeinander abbilden lassen. Für die ν_2 -Mode sind solche Unterschiede noch auffälliger. Es lassen sich hier entsprechende Abweichungen bezüglich der Auslenkungsvektoren an allen Makrozyklus-Kohlenstoffatomen wie auch an den Stickstoffatomen der protonierten Pyrrol-Ringe erkennen. Die Hauptdrehachse (C_2) bleibt aber sowohl für ν_{11} als auch für ν_2 erhalten; damit nähern sich diese beiden Moden, wenn auch in geringem Ausmaß, einem b_{1g} -symmetrischen Verhalten. Abweichungen von noch geringerem Ausmaß sind bei ν_{10} festzustellen, wo beispielsweise die Längen für die Vektoren an den C_α -Atomen der nichtprotonierten Ringe nicht exakt übereinstimmen. Für ν_{19} schließlich treten keine auffälligen Abweichungen im Makrozyklus auf, die einer b_{1g} -Darstellung widersprechen würden; hier wird das ideale D_{2h} -symmetrische Verhalten durch die β -Substitution praktisch nicht beeinflusst.

Die Schwingungsbewegungen der einzelnen Moden wurden bei den hier durchgeführten Rechnungen nicht quantitativ ermittelt, sie können aber qualitativ aus Abb. 5.3 sowie aus animierten Darstellungen der Eigenvektoren, die sich durch geeignete Software^a visualisieren lassen, erschlossen werden. Im wesentlichen entsprechen die Schwingungsbewegungen der vier gezeigten Moden dabei den Beschreibungen, wie sie für das unsubstituierte Porphin quantitativ bestimmt wurden⁴⁰ (s. auch Tab. 6.1, Kap. 6.3.1). Die Mode ν_{11} wird dabei von $C_\beta C_\beta$ -Streckbewegungen dominiert,

^aEs wurden hier die Programme Molden (Schaftenaar, G. University of Nijmegen, The Netherlands) und HyperChem (Hypercube, Inc., Gainesville, FL (USA)) verwendet.

die an den protonierten Ringen besonders ausgeprägt sind. Einen deutlichen $C_\beta C_\beta$ -Streckschwingungscharakter zeigt auch die ν_2 -Mode, wobei die Auslenkung hier stärker an den nichtprotonierten Ringen stattfindet. Die Moden ν_{19} und ν_{10} werden hingegen von einer asymmetrischen $C_\alpha C_m$ -Komponente dominiert, die bei ν_{10} merklich von $C_\beta C_\beta$ -Streckschwingungsanteilen überlagert wird.

Die unterschiedliche Sensitivität, mit der die einzelnen Moden auf die β -Substitution reagieren, läßt sich durch das spezifische Substitutionsmuster in UP-I-OME erklären. Die beiden unterschiedlichen β -Substituenten, Essigsäureesterrest (R1) und Propionsäureesterrest (R2), sind jeweils abwechselnd an die C_β -Atome des Makrozyklus gebunden. Dieses Konnektivitätsmuster ist mit einer b_{1g} -Darstellung konform, nicht aber mit einer a_g -Darstellung. Die totalsymmetrischen Moden (ν_{11} , ν_2 , ν_{10}) sollten daher grundsätzlich stärker beeinflusst werden. Da es sich bei allen Moden um *in-plane*-Makrozyklusmoden handelt und eine C_i -Symmetrie für das Gesamtmolekül aufrechterhalten wurde, kann man desweiteren davon ausgehen, daß die exakte räumliche Anordnung der Substituenten (oberhalb oder unterhalb der Makrozyklusebene; vgl. Abb. 5.2) die Symmetrie der Schwingungsbewegungen nicht beeinflusst. Eine Begründung, warum die Abweichungen von idealem Symmetrieverhalten bei ν_{11} und ν_2 stärker ausfallen als bei ν_{10} , kann in der vorherrschenden Schwingungsbewegung gefunden werden, die für ν_{11} und ν_2 einer $C_\beta C_\beta$ -Streckschwingung entspricht. Diese reagiert hier offensichtlich stärker auf die β -Substitution als die $C_\alpha C_m$ -Streckschwingung, durch die ν_{10} hauptsächlich charakterisiert werden kann.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß durch die Berechnung der Eigenvektoren mehrere, wenn auch geringe, Einflüsse der β -Substitution auf die Symmetrie von Makrozyklusmoden identifiziert werden konnten, die anhand der optimierten Geometrie noch nicht zu erkennen waren. Bemerkenswert ist auch, daß Abweichungen von einer D_{2h} -Symmetrie festgestellt werden können, obwohl sich die zwei β -Substituenten des UP-I-OME in ihrer Konstitution sehr ähneln. Eine gewisse Rolle für den Einfluß auf den Tetrapyrrol-Makrozyklus könnte aber auch die Konformation der Substituenten spielen. Wie man aus Abb. 5.2 und Abb. 5.3 erkennen kann, weicht vor allem die Konformation der Estergruppen in den Essigsäureesterresten und Propionsäureesterresten voneinander ab. Es muß an dieser Stelle allerdings erwähnt werden, daß die durch die DFT-Rechnung gefundene stabile Konformation nicht zwangsweise die einzig mögliche ist. Desweiteren sind auch Lösungsmiteleinflüsse bei der Rechnung nicht berücksichtigt.

5.3 Rechnungen zu Mesoporphyrin-IX-dimethylester

5.3.1 Grundsätzliche Annahmen

Die DFT-Rechnungen an MP-IX-DME wurden mit dem Programmpaket Gaussian 03 (Rev. C.02)¹⁰² durchgeführt; es wurde das B3LYP-Funktional und der 6-31G(d)-Basissatz verwendet. Ebenso wie bei den Rechnungen an UP-I-OME (s. Kap. 5.2.1) wurde der Tetrapyrrol-Makrozyklus auf eine planare Geometrie festgelegt und besitzt somit eine lokale C_{2h} -Symmetrie. Die Annahme globaler Symmetrieelemente kann hier aufgrund des unsymmetrischen Substitutionsmusters an den C_{β} -Atomen nicht erfolgen. Für die Startgeometrie wurde die Konformation der β -Substituenten ähnlich einer für MP-IX-DME durch Röntgenbeugung am Festkörper bestimmten Konformation¹⁰³ gewählt. Allerdings werden bei der Röntgenstrukturanalyse in einer Einheitszelle zwei Moleküle mit leicht unterschiedlicher Konformation gefunden, die über die Anlagerung zweier Esterfunktionalitäten eine dimere Struktur bilden. Bei der hier durchgeführten Rechnung soll aber nur eine monomere Form berücksichtigt werden. Abweichend von der Röntgenstruktur wurden als Startwerte für die Konformation der Propionsäureesterreste deshalb diejenigen Geometrieparameter eingesetzt, die bei der Optimierung von UP-I-OME (s. Kap. 5.2.2) für ebendiese Reste erhalten wurden.

5.3.2 Geometrieoptimierung

Die unter Annahme eines planaren Makrozyklus optimierte Geometrie von MP-IX-DME ist in Abb. 5.4A gezeigt. Die berechneten Bindungsparameter für diese Geometrie sind in Tab. 5.2 angegeben, wobei das in Abb. 5.4B dargestellte Nummerierungsschema für die Atome verwendet wurde. Ähnlich wie bei UP-I-OME unterscheiden sich die deprotonierten von den protonierten Pyrrol-Ringen vor allem durch kleinere C–N–C-Winkel und aufgeweitete N–C–C-Winkel, was wiederum durch die elektrostatische Abstoßung der zentralen Protonen (H_1 und H_2) begründet werden kann. Ein signifikanter Einfluß dieses Effekts auf die Gesamtkonformation des Makrozyklus kann auch hier nicht festgestellt werden. Auch sind andere, ausgeprägte Unterschiede weder zwischen den vier Pyrrol-Ringen noch zwischen Bindungslängen und -winkeln für sich gegenüberliegende Bindungen innerhalb eines Pyrrol-Rings (z. B. C_1-C_2 vs. C_4-C_3 und $N_1-C_1-C_2$ vs. $N_1-C_4-C_3$) zu erkennen. Minimale Abweichungen sind zwischen den jeweils von einem Pyrrol-Ring ausgehenden N– C_{α} – C_m -Winkeln (z. B. $N_1-C_1-C_{20}$ vs. $N_1-C_4-C_5$) zu verzeichnen, die auf eine leichte Verdrehung oder Verschiebung der einzelnen Ringe aus der D_{2h} -Symmetrie hindeuten; ähnliches wurde anhand einer DFT-Rechnung in Ref. 96 auch für das Molekül CP-I-TME festgestellt. Diese Abweichungen liegen al-

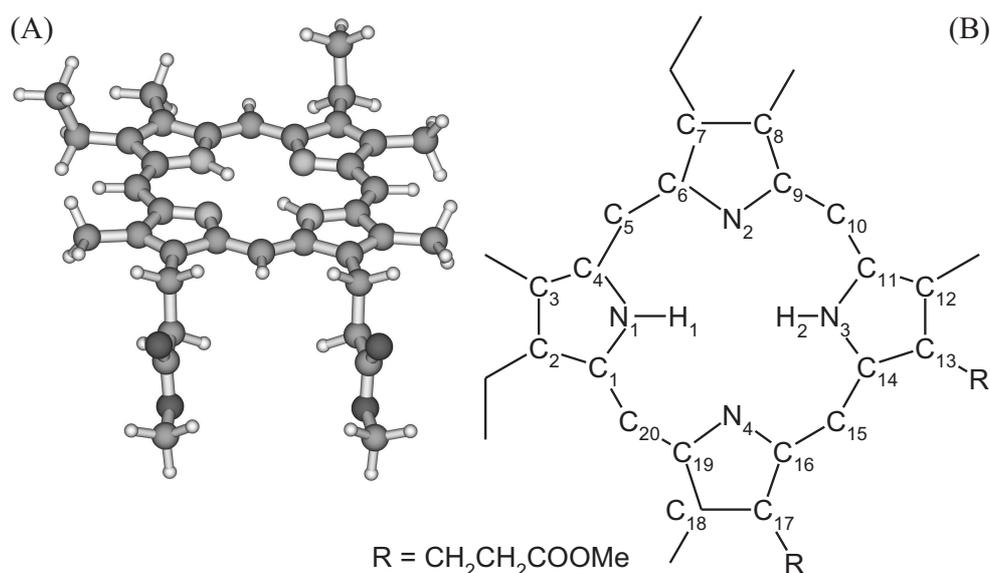


Abb. 5.4: (A): Optimierte Geometrie von MP-IX-DME. (B): Nummerierungsschema für den Makrozyklus.

lerdings in einer Größenordnung, die noch keinen klaren Schluß auf einen Bruch der D_{2h} -Symmetrie zuläßt. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse aus Ref. 103, wo festgestellt wurde, daß das unsymmetrische Substitutionsmuster von MP-IX-DME die Bindungslängen und -winkel des Makrozyklus im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht beeinflußt.

5.3.3 Wellenzahlberechnung

Die Ergebnisse der Wellenzahlberechnung für MP-IX-DME sollen im folgenden nur insoweit diskutiert werden, wie sie die in den CARS-Spektren (s. Kap. 6.6.2) identifizierten Moden betreffen. Ebenso wie bei UP-I-OME handelt es sich dabei um die Moden ν_{11} , ν_{19} , ν_2 und ν_{10} . Obwohl für die insgesamt 252 Normalschwingungen von MP-IX-DME wegen des Fehlens eines Inversionszentrums keine automatische, durch das Gaussian-Programm getroffene Klassifizierung der Moden als *gerade* bzw. *ungerade* erfolgt, können die genannten Schwingungen dennoch eindeutig anhand ihrer typischen Eigenvektoren zugeordnet werden. Die betreffenden Eigenvektoren sind zusammen mit den berechneten Schwingungswellenzahlen in Abb. 5.5 gezeigt. Es erfolgt an dieser Stelle zunächst eine Interpretation der Eigenvektoren, während auf die Wellenzahlen erst in Kap. 6.7 bei einem Vergleich mit den experimentell ermittelten Werten eingegangen wird.

Wie bei UP-I-OME kann man für MP-IX-DME feststellen, daß ν_{11} , ν_2 und

5.3 Rechnungen zu Mesoporphyrin-IX-dimethylester

Tab. 5.2: Berechnete Bindungsabstände (in Å) und Bindungswinkel (in °) für den Makrozyklus von MP-IX-DME.

Atome	Abst.	Atome	Winkel	Atome	Abst.	Atome	Winkel
Protonierte Pyrrol-Ringe:				Deprotonierte Pyrrol-Ringe:			
N ₁ -C ₁	1.370	C ₁ -N ₁ -C ₄	110.7	N ₂ -C ₆	1.361	C ₆ -N ₂ -C ₉	105.4
N ₁ -C ₄	1.371	N ₁ -C ₁ -C ₂	107.1	N ₂ -C ₉	1.362	N ₂ -C ₆ -C ₇	111.5
C ₁ -C ₂	1.445	N ₁ -C ₄ -C ₃	107.0	C ₆ -C ₇	1.471	N ₂ -C ₉ -C ₈	111.5
C ₄ -C ₃	1.443	C ₁ -C ₂ -C ₃	107.5	C ₉ -C ₈	1.469	C ₆ -C ₇ -C ₈	105.7
C ₂ -C ₃	1.382	C ₄ -C ₃ -C ₂	107.7	C ₇ -C ₈	1.365	C ₉ -C ₈ -C ₇	105.9
C ₁ -C ₂₀	1.393	N ₁ -C ₁ -C ₂₀	125.1	C ₆ -C ₅	1.400	N ₂ -C ₆ -C ₅	124.9
C ₄ -C ₅	1.393	N ₁ -C ₄ -C ₅	125.5	C ₉ -C ₁₀	1.400	N ₂ -C ₉ -C ₁₀	125.2
C ₂ -C _{Etα}	1.504	C ₁ -C ₂ -C _{Etα}	124.6	C ₇ -C _{Etα}	1.503	C ₆ -C ₇ -C _{Etα}	125.8
C ₃ -C _{Me}	1.500	C ₄ -C ₃ -C _{Me}	124.2	C ₈ -C _{Me}	1.500	C ₉ -C ₈ -C _{Me}	125.3
N ₁ -H ₁	1.015						
N ₃ -C ₁₁	1.371	C ₁₁ -N ₃ -C ₁₄	110.8	N ₄ -C ₁₆	1.362	C ₁₆ -N ₄ -C ₁₉	105.4
N ₃ -C ₁₄	1.370	N ₃ -C ₁₁ -C ₁₂	107.0	N ₄ -C ₁₉	1.362	N ₄ -C ₁₆ -C ₁₇	111.4
C ₁₁ -C ₁₂	1.442	N ₃ -C ₁₄ -C ₁₃	107.0	C ₁₆ -C ₁₇	1.470	N ₄ -C ₁₉ -C ₁₈	111.5
C ₁₄ -C ₁₃	1.444	C ₁₁ -C ₁₂ -C ₁₃	107.7	C ₁₉ -C ₁₈	1.468	C ₁₆ -C ₁₇ -C ₁₈	105.8
C ₁₂ -C ₁₃	1.382	C ₁₄ -C ₁₃ -C ₁₂	107.6	C ₁₇ -C ₁₈	1.365	C ₁₉ -C ₁₈ -C ₁₇	105.9
C ₁₁ -C ₁₀	1.393	N ₃ -C ₁₁ -C ₁₀	125.5	C ₁₆ -C ₁₅	1.400	N ₄ -C ₁₆ -C ₁₅	125.0
C ₁₄ -C ₁₅	1.394	N ₃ -C ₁₄ -C ₁₅	125.2	C ₁₉ -C ₂₀	1.400	N ₄ -C ₁₉ -C ₂₀	125.3
C ₁₂ -C _{Me}	1.500	C ₁₁ -C ₁₂ -C _{Me}	124.3	C ₁₇ -C _{Rα}	1.503	C ₁₆ -C ₁₇ -C _{Rα}	126.0
C ₁₃ -C _{Rα}	1.503	C ₁₄ -C ₁₃ -C _{Rα}	124.8	C ₁₈ -C _{Me}	1.500	C ₁₉ -C ₁₈ -C _{Me}	125.3
N ₃ -H ₂	1.015						
Methin-Brücken:							
C ₂₀ -H _m	1.085	C ₁ -C ₂₀ -H _m	115.7	C ₅ -H _m	1.085	C ₄ -C ₅ -H _m	115.5
		C ₁ -C ₂₀ -C ₁₉	127.7			C ₄ -C ₅ -C ₆	127.6
C ₁₀ -H _m	1.086	C ₁₁ -C ₁₀ -H _m	115.6	C ₁₅ -H _m	1.085	C ₁₄ -C ₁₅ -H _m	115.6
		C ₁₁ -C ₁₀ -C ₉	127.6			C ₁₄ -C ₁₅ -C ₁₆	127.6

ν_{10} näherungsweise der a_g -Darstellung entsprechen, während ν_{19} genähert b_{1g} -symmetrisch ist. Auch die dominanten Schwingungsbewegungen sind die gleichen: $C_\beta C_\beta$ -Streckschwingung (hauptsächlich an protonierten Pyrrol-Ringen lokalisiert) für ν_{11} ; $(C_\alpha C_m)_{asym}$ -Streckschwingung für ν_{19} ; $C_\beta C_\beta$ -Streckschwingung (hauptsächlich an nichtprotonierten Ringen lokalisiert) für ν_2 ; $(C_\alpha C_m)_{asym}$ -Streckschwingung überlagert mit $C_\beta C_\beta$ -Streckschwingung (hauptsächlich an nichtprotonierten Ringen lokalisiert) für

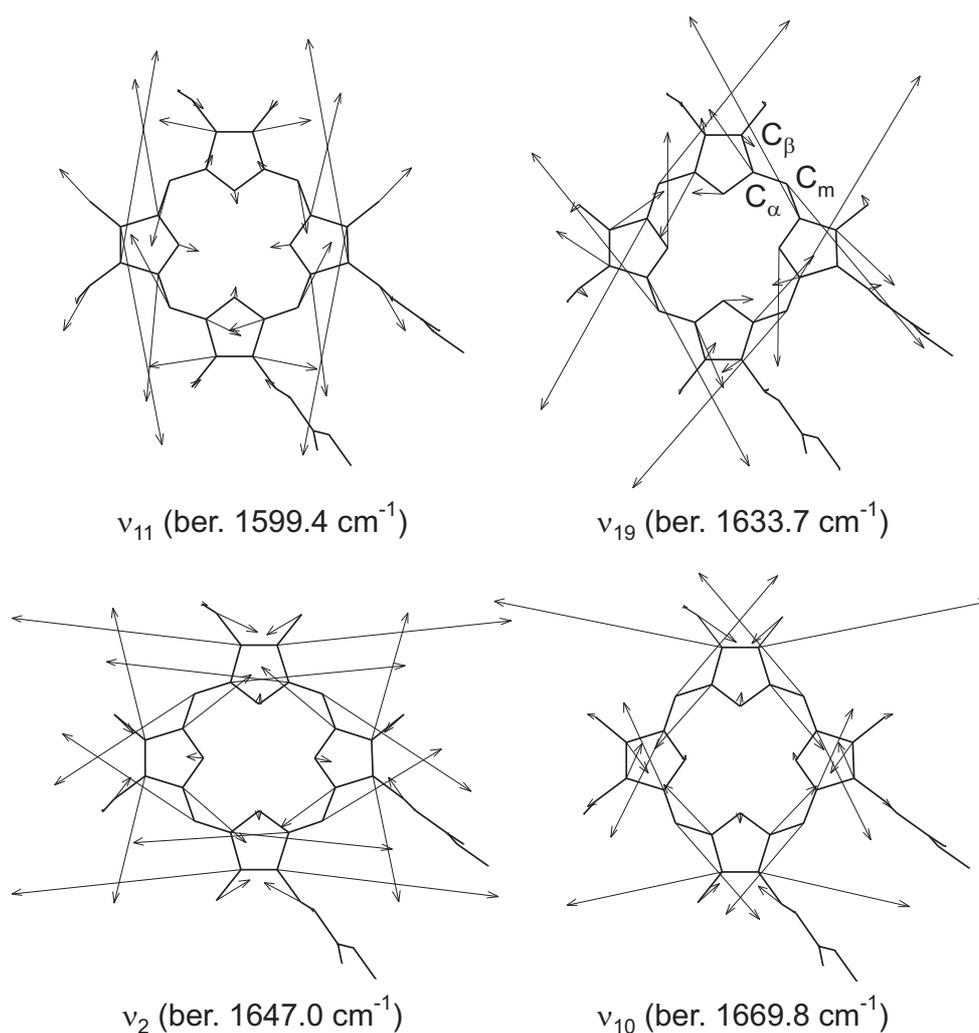


Abb. 5.5: Eigenvektoren und berechnete Wellenzahlen ausgewählter Makrozyklusmoden von MP-IX-DME. Protonen sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt; die zentralen H-Atome befinden sich jeweils an den horizontal ausgerichteten Pyrrol-Ringen.

ν_{10} . Allerdings treten hier leichte, aber erkennbare Abweichungen von idealem Symmetrieverhalten für alle vier ausgewählten Moden auf. Insbesondere zeigen sich auch diejenigen Moden mit einem ausgeprägten $C_\alpha C_m$ -Streckschwingungscharakter (ν_{19} und ν_{10}) beeinflusst, die im Fall von UP-I-OME eher weniger sensitiv auf die β -Substitution reagierten. Die Abweichungen bei ν_{19} lassen sich am besten erkennen, wenn man die Auslenkungsvektoren an den C_α -Atomen der nichtprotonierten Ringe betrachtet. Gleiches gilt für ν_{10} , wobei hier zusätzlich die unterschiedlich starke $C_\beta C_\beta$ -Auslenkung an den nichtprotonierten Ringen auffällt. Geringfügige Symmetrieabweichungen sind auch für ν_{11} und ν_2 vorhanden. Sie sind dabei am offensichtlichsten für die Auslenkungsvektoren an den C_α - und C_m -Atomen, obwohl die Schwingungsbewegung dieser Moden

hauptsächlich durch eine $C_\beta C_\beta$ -Komponente bestimmt wird. Als wichtiger Unterschied zu UP-I-OME läßt sich noch herausstellen, daß sich bei MP-IX-DME ein unsymmetrisches Verhalten weniger durch Differenzen der Auslenkungsvektoren innerhalb eines Pyrrol-Rings als vielmehr durch Differenzen der Vektoren an gegenüberliegenden Pyrrol-Ringen äußert.

Das spezifische, von einer idealen D_{2h} -Symmetrie leicht abweichende Verhalten der Eigenvektoren kann mit Blick auf das Substitutionsmuster von MP-IX-DME erklärt werden. Sich gegenüberliegende Pyrrol-Ringe tragen in MP-IX-DME jeweils unterschiedliche β -Substituenten. Daher erfolgt auch ein unterschiedlicher Einfluß auf die Schwingungsbewegung dieser Ringe. Dieser Effekt scheint hier stärker zu sein als solche Effekte, die sich auf den Einfluß zweier unterschiedlicher β -Substituenten, die an einen Pyrrol-Ring gebunden sind, zurückführen ließen. Weiterhin ist zu erwähnen, daß sich die β -Substituenten des MP-IX-DME schon in ihrer Konstitution deutlich voneinander unterscheiden und daß für das Gesamtmolekül kein Symmetrieelement erhalten bleibt. Darin könnte der Grund zu sehen sein, warum sich das Substitutionsmuster nicht mehr nur bevorzugt auf $C_\beta C_\beta$ -Streckbewegungen auswirkt, wie dies für UP-I-OME der Fall war, sondern auf die Schwingungsbewegung des gesamten Makrozyklus. Dadurch wird auch der Einfluß auf Moden verstärkt, die einen dominanten $C_\alpha C_m$ -Streckschwingungscharakter besitzen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß durch Betrachtung der Eigenvektoren von MP-IX-DME Symmetrieabweichungen sichtbar werden, die aus den Daten zur optimierten Grundzustandsgeometrie noch nicht deutlich hervorgehen. Die Einflüsse auf den Makrozyklus, die durch unterschiedliche β -Substituenten an verschiedenen Pyrrol-Ringen hervorgerufen werden, scheinen dabei eine größere Rolle zu spielen als Einflüsse, die durch zwei unterschiedliche, an einen Pyrrol-Ring gebundene β -Substituenten verursacht werden.

6 Resonanz-Raman- und Resonanz-CARS-Spektren

6.1 Einführung

Zur Untersuchung von Porphyrinen in Lösung gilt die Resonanz-Raman-Spektroskopie allgemein als eine ertragreiche Methode.^{1,52,104–109} Neben der spontanen Raman-Spektroskopie, welche ein Zweiphotonenprozeß ist, können dabei auch kohärente Vierphotonen-Raman-Prozesse eingesetzt werden. Ein wesentlicher Vorteil der kohärenten Techniken besteht darin, daß störende Fluoreszenzsignale räumlich, und bei kohärenten anti-Stokes-Prozessen auch spektral, von den Raman-resonanten Signalen getrennt werden können. Kohärente Raman-Techniken haben sich daher bei der Untersuchung von Porphyrinen^{37,38,42,110–115} und anderen hochfluoreszenten Biomolekülen^{44,116,117} als nützlich erwiesen. Die Kombination kohärenter Vierphotonenprozesse mit einem Polarisations-sensitiven Meßschema^{4,20,28,34,43,89,118–123} sowie einer geeigneten quantitativen Linienprofilanalyse^{35,42,113} erlaubt desweiteren auf effektive Weise die Auflösung einzelner Komponenten des Suszeptibilitätstensors dritter Ordnung $\chi^{(3)}$, wodurch sich wiederum die Möglichkeit zur Bestimmung eines kompletten Satzes von Raman-Bandenparametern bietet.

In dieser Arbeit werden Resonanz-Raman- und Resonanz-CARS-spektroskopische Untersuchungen an einer Serie von vier metallfreien (*free base*) Porphyrinen beschrieben. Eines der Hauptziele ist es dabei, die Linienparameter für die Schwingungsbanden dieser Moleküle möglichst zuverlässig zu bestimmen und eine Korrelation zwischen Linienparametern und Molekülsymmetrie herzustellen. Dies betrifft speziell die Symmetrie des Tetrapyrrol-Makrozyklus, der die chromophore Einheit des Moleküls darstellt und dessen charakteristische Schwingungsmoden bei elektronisch resonanter Anregung daher bevorzugt verstärkt werden. Für die hier beschriebenen Experimente wurden die in Abb. 6.1 gezeigten Porphyrine eingesetzt, die sich im Substitutionsmuster an den β -Kohlenstoffatomen unterscheiden.^a Octaethylporphin (OEP) trägt acht gleiche Substituenten und ist damit voll symmetrisch substituiert; Uroporphyrin-I-octamethylester

(UP-I-OME) und Coproporphyrin-I-tetramethylester (CP-I-TME) besitzen zwei unterschiedliche, alternierend angeordnete Substituenten, wobei die Kettenlänge der beiden Substituenten beim UP-I-OME ähnlicher ist als beim CP-I-TME; Mesoporphyrin-IX-dimethylester (MP-IX-DME) schließlich hat drei verschiedene Substituenten, die in einer Anordnung vorkommen, wie sie für viele biologisch relevante Porphyrin-Systeme typisch ist. Daher kann die Mesoporphyrin-IX-Struktur auch als geeignetes Modell in Studien zum Mechanismus von enzymkatalysierten Reaktionen eingesetzt werden.^{124, 125}

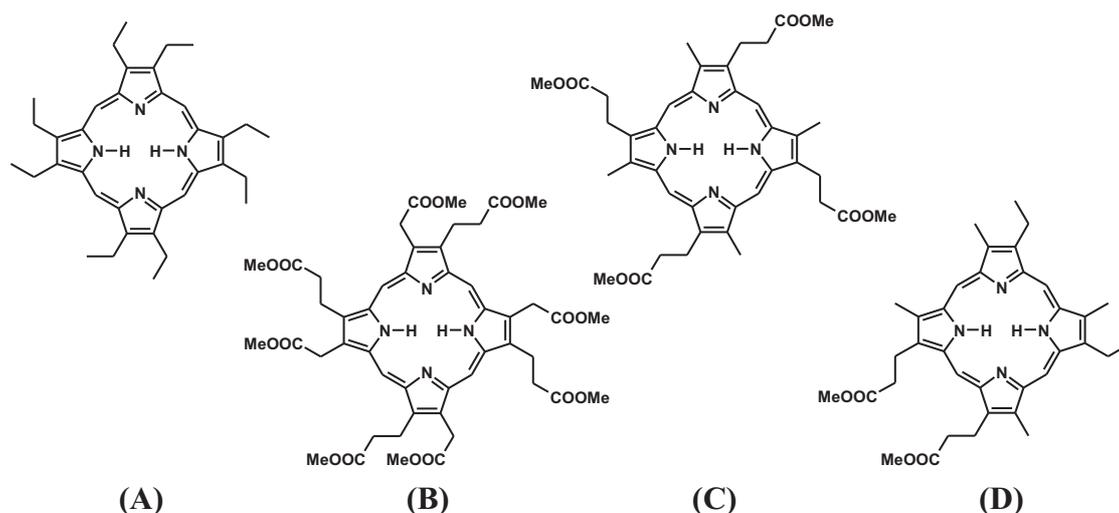


Abb. 6.1: Strukturformeln der untersuchten Porphyrine. (A): Octaethylporphyrin; (B): Uroporphyrin-I-octamethylester; (C): Coproporphyrin-I-tetramethylester; (D): Mesoporphyrin-IX-dimethylester.

Ein weiteres Ziel der Experimente ist es, durch Verwendung der CARS-Technik Spektren von metallfreien Porphyrinen auch mit Anregungswellenlängen im niederenergetischen elektronischen Absorptionsbereich zu erhalten. Da metallfreie Porphyrine, stärker noch als vergleichbare Metalloporphyrine, hier zu einer deutlichen Fluoreszenz neigen, macht dies die Anwendung einer kohärenten Raman-Technik notwendig. Entsprechende Experimente sind beispielsweise für das metallfreie System Pheophytin *b* bekannt;¹¹³ bei diesem Molekül, einem sogenannten Chlorin-System, ist allerdings durch das Vorhandensein eines fünften Pyrrol-Ringes die Symmetrie des Makrozyklus in Richtung C_1 -Symmetrie erniedrigt. Es konnten in der Literatur hingegen keine Studien gefunden werden, in denen CARS-Spektroskopie auf metallfreie, genähert D_{2h} -symmetrische

^aAnstelle freier Säuren wurden Ester verwendet, da diese besser in für die Spektren geeigneten Lösungsmitteln löslich sind und da keine störenden Protonierungs- und Deprotonierungseffekte auftreten können.

Porphyrin-Systeme angewandt wurde, um Spektren mit Q_x -Banden-Anregung zu erhalten; auch sind nur wenige spontane RR-Spektren mit einer Anregung in oder nahe der Q_y -Banden bekannt.^{49–51,126,127} Die folgend beschriebenen Experimente können somit neue, wertvolle Informationen liefern, die bei der Interpretation vibronischer Kopplungen in metallfreien Porphyrinen hilfreich sein können, da, wie bereits in Kap. 2.2 erwähnt wurde, die exakte theoretische Beschreibung der Absorptionsspektren von metallfreien Porphyrinen noch immer eine große Herausforderung darstellt.^{53–55}

Die hier präsentierte quantitative Auswertung der Resonanz-Raman- und Resonanz-CARS-Daten kann zudem als Basis zur Interpretation von zweidimensionalen CARS-Spektren dienen, bei denen das Signal sowohl in der Wellenzahl- als auch in der Zeitdomäne aufgelöst wird. CARS-Experimente mit einer Zeitauflösung im Femtosekundenbereich wurden in unserer Arbeitsgruppe bereits erfolgreich an den Porphyrinen OEP, MgOEP und MgTPP durchgeführt,^{128,129} wobei auch polarisationsabhängige Messungen durchgeführt wurden.¹³⁰ Die Erweiterung Polarisations-sensitiver Techniken in die Zeitdomäne dürfte auch weiterhin von Interesse sein, v. a. wenn man aktuelle Entwicklungen im Bereich der Femtosekundenspektroskopie mit berücksichtigt. Diese beinhalten z. B. deutliche Verbesserungen der spektralen Auflösung sowie die Abdeckung eines besonders großen Wellenzahlbereichs ($>2500\text{ cm}^{-1}$) in Multiplex-CARS-Messungen, was durch die Erzeugung eines ultrabreitbandigen Stokes-Kontinuums möglich ist.^{131,132} Auch kann neben der PS-CARS-Technik z. B. eine Polarisations-sensitive *Pump-probe*-Technik zur Auflösung von $\chi^{(3)}$ -Tensorkomponenten verwendet werden.¹³³ Schließlich sei erwähnt, daß eine wellenzahlaufgelöste Information auch im Bereich der Multiplex-CARS-Mikroskopie von Relevanz ist, bei der zusätzlich die hohe Ortsauflösung, die bei der Anwendung des CARS-Effekts möglich ist, ausgenutzt wird.^{134–137}

In den folgenden Abschnitten wird zunächst auf das Absorptionsverhalten der untersuchten Porphyrine und die eingesetzten Anregungswellenlängen eingegangen (Kap. 6.2). Daran anschließend werden die spektroskopischen Ergebnisse zu OEP (Kap. 6.3), UP-I-OME (Kap. 6.4), CP-I-TME (Kap. 6.5) und MP-IX-DME (Kap. 6.6) präsentiert und diskutiert. Dann folgt eine vergleichende Betrachtung der vier Substanzen (Kap. 6.7), wobei insbesondere Unterschiede hervorgehoben werden, die sich möglicherweise auf ein geändertes β -Substitutionsmuster zurückführen lassen; abschließend wird versucht, eine Korrelation der experimentellen Ergebnisse zu den berechneten Normalmodenkoordinaten, welche in Kap. 5 vorgestellt wurden, herzustellen. Die Ergebnisse zu OEP¹³⁸ und MP-IX-DME¹³⁹ sind dabei z. T. Gegenstand von Publikationen.

6.2 Absorptionsverhalten der Porphyrine und Resonanzbedingungen

Für die zu untersuchenden Moleküle OEP, UP-I-OME, CP-I-TME und MP-IX-DME wurden jeweils Raman-Spektren unter zwei deutlich voneinander verschiedenen Anregungsbedingungen aufgenommen. Die Absorptionsspektren der in Dichlormethan (CH_2Cl_2) gelösten Porphyrine sind in Abb. 6.2 zusammen mit den experimentellen Anregungsbedingungen gezeigt. Alle vier Substanzen weisen eine starke *B*-Absorptionsbande bei ~ 400 nm auf. Im Bereich 450–650 nm treten mehrere *Q*-Absorptionsbanden auf. Die vier stärksten Absorptionen in diesem Bereich werden als $Q_y(01)$, $Q_y(00)$, $Q_x(01)$ und $Q_x(00)$ bezeichnet^{45,46} (vgl. Kap. 2.2). Insgesamt ist der Verlauf der Absorptionskurven der untersuchten Porphyrine sehr ähnlich. Die größten

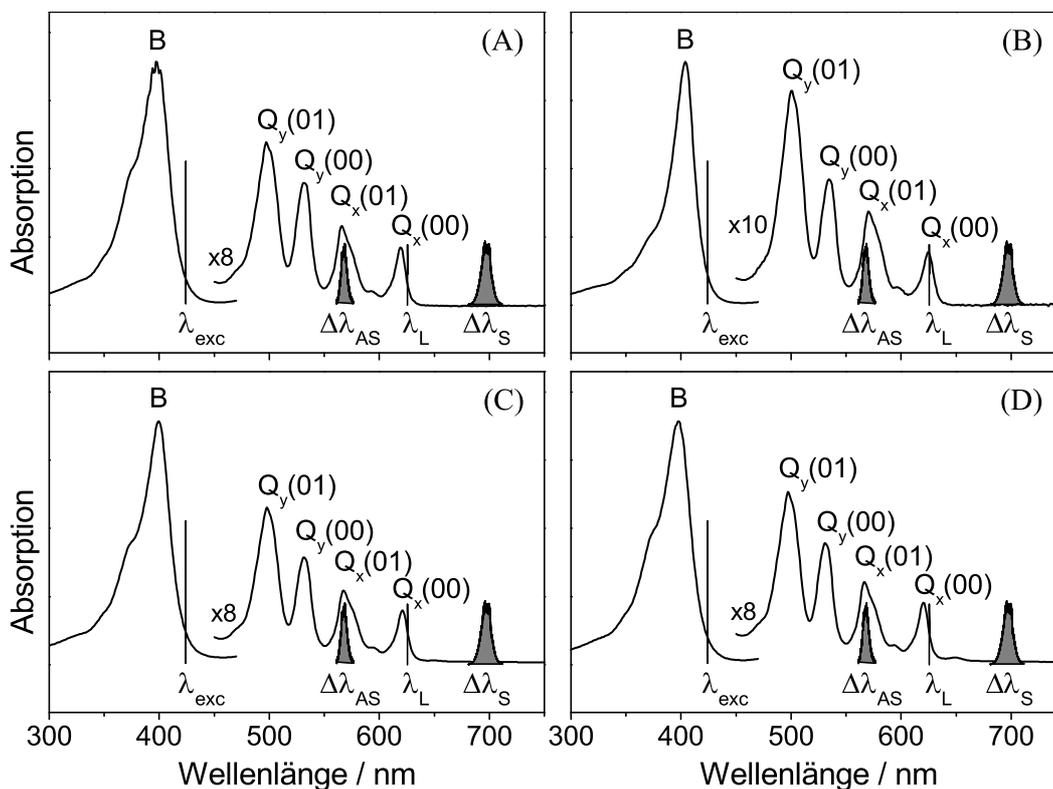


Abb. 6.2: Absorptionsspektren der untersuchten Porphyrine in CH_2Cl_2 mit den für die Experimente verwendeten Anregungsbedingungen. λ_{exc} : Anregungswellenlänge für Resonanz-Raman-Spektren; $\Delta\lambda_{AS}$, λ_L und $\Delta\lambda_S$: Wellenlängen des CARS-Signals, Pumpasers und Stokes-Lasers für Resonanz-CARS-Spektren. **(A)**: Octaethylporphyrin; **(B)**: Uroporphyrin-I-octamethylester; **(C)**: Coproporphyrin-I-tetramethylester; **(D)**: Mesoporphyrin-IX-dimethylester.

Abweichungen zu den anderen Substanzen lassen sich im Spektrum von UP-I-OME (Abb. 6.2B) erkennen. Hier ist die *B*-Absorptionsbande etwas schmaler und sämtliche Banden sind leicht (ca. 1–5 nm) zu höheren Wellenlängen verschoben. Diese Abweichung kann zu veränderten Resonanzeffekten führen und muß bei der späteren Interpretation der Raman-Spektren mit berücksichtigt werden.

Die Anregungswellenlängen, mit denen die Resonanz-Raman-Spektren aufgenommen wurden, sind für alle vier Substanzen identisch (s. Abb. 6.2). Zum einen wurden spontane Raman-Spektren mit *B*-Banden-Resonanz und zum anderen kohärente Raman-Spektren mit *Q*-Banden-Resonanz aufgenommen. Die Wellenlänge des Anregungslasers für die spontanen Resonanz-Raman (RR)-Spektren ist $\lambda_{exc} = 424.0$ nm und somit präresonant zur *B*-Absorptionsbande. Die kohärenten Resonanz-CARS (RCARS)-Spektren wurden mit einer Pumplaserwellenlänge von $\lambda_L = 625.7$ nm und einem bei ~ 697 nm (= 1630 cm^{-1} relativ zu λ_L) zentrierten Stokes-Laserkontinuum ($\Delta\lambda_S$) erhalten, wodurch ein bei ~ 568 nm zentriertes anti-Stokes-Kontinuum ($\Delta\lambda_{AS}$) erzeugt wird; dabei ist beim hier angewendeten frequenzentarteten CARS-Prozeß die Energieerhaltung gemäß $\omega_{AS} = 2\omega_L - \omega_S$ erfüllt. Schließt man Effekte höherer Ordnung (Mehrphotonenabsorption) aus, so können für diesen Prozeß ω_L , $(\omega_L - \omega_S)$ und ω_{AS} elektronisch resonant sein. Wie aus Abb. 6.2 zu entnehmen ist, trägt bei den untersuchten Porphyrinen sowohl ω_L als auch ω_{AS} zu einer elektronischen Resonanz bei, da λ_L im Bereich der $Q_x(00)$ -Absorption und $\Delta\lambda_{AS}$ im Bereich der $Q_x(01)$ -Absorption liegt. Diese Doppelresonanzsituation sollte zum einen zu einer deutlich erhöhten Intensität Ramanresonanter Beiträge und zum anderen zu einem charakteristischen Verstärkungsmuster in den RCARS-Spektren führen.

6.3 Untersuchungen an Octaethylporphin

6.3.1 Spontane Raman-Spektren mit B-Banden-Anregung

Die polarisierten spontanen RR-Spektren, die von OEP im Wellenzahlbereich 1190 – 1670 cm^{-1} erhalten wurden, sind in Abb. 6.3 gezeigt. Durch die *B*-Banden-Resonanz kommt es bevorzugt zu einer Verstärkung totalsymmetrischer (a_g) Moden,¹ da der zugrunde liegende Streuprozess hauptsächlich durch den Albrechtschen *A*-Term⁵⁶ beschrieben werden kann. Wenn man davon ausgeht, daß der Tetrapyrrol-Makrozyklus des OEP auch in der Lösungsumgebung eine D_{2h} -Symmetrie beibehält, dann lassen sich in den gezeigten Spektren Moden vom a_g - und vom b_{1g} -Typ identifizieren. Eine Zuordnung dieser Moden sowie eine Beschreibung der zugehörigen Molekülbewegungen kann aufgrund früherer Studien an OEP^{49,101} und Porphin⁴⁰ erfolgen, was in Tab. 6.1

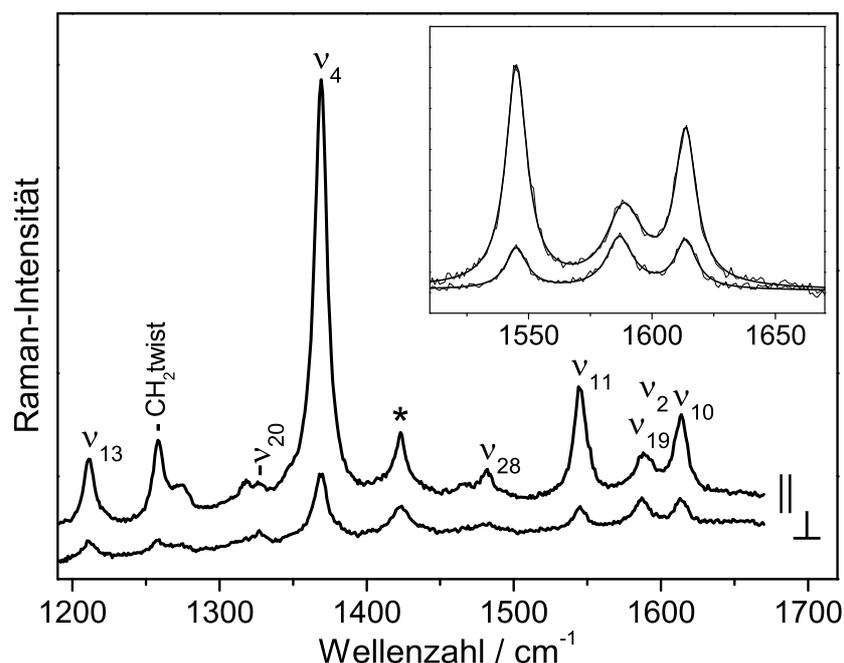


Abb. 6.3: Spontane RR-Spektren einer ~ 1 mM Lösung von OEP in CH_2Cl_2 , gemessen mit der Anregungswellenlänge $\lambda_{exc} = 424.0$ nm, parallele (\parallel) und senkrechte (\perp) Komponente. *: Lösungsmittelbande. Das Inset zeigt den gefitteten Bereich mit den basislinienkorrigierten Originalspektren (dünne Linien) und den Fit-Kurven (dicke Linien).

zusammengefaßt ist. Für ein in den Spektren auftretendes Signal bei ca. 1270 cm^{-1} kann hierbei keine sichere Zuordnung getroffen werden (vgl. dazu auch Kap. 6.6.1). Betrachtet man Abb. 6.3 zunächst qualitativ, so läßt sich feststellen, daß die totalsymmetrischen Moden (ν_{13} , ν_4 , ν_{11} , ν_2 , ν_{10}) eine höhere absolute Intensität aufweisen als die nichttotalsymmetrischen Moden (ν_{20} , ν_{28} , ν_{19}). Diese Dominanz totalsymmetrischer Moden ist aufgrund der A -Term-Streuung zu erwarten, wobei über das quantitative Ausmaß der Resonanzverstärkung keine Aussagen getroffen werden können, da hierzu Spektren bei verschiedenen Anregungswellenlängen benötigt würden. Aus der Betrachtung des parallel und des senkrecht polarisierten Raman-Spektrums ist ersichtlich, daß die totalsymmetrischen Moden alle polarisiert ($\rho \rightarrow 0$) sind, was im Einklang mit einer früheren Studie an OEP⁴⁹ steht. Das Polarisationsverhalten der nichttotalsymmetrischen Moden läßt sich wegen deren geringer Intensität und wegen der spektralen Überlappung von ν_{19} (b_{1g}) mit ν_2 (a_g) schwieriger abschätzen; allerdings scheint die ν_{28} -Mode ebenfalls polarisiert zu sein, während ν_{20} und ν_{19} eher depolarisiert ($\rho \rightarrow 0.75$) oder anomal polarisiert ($\rho > 0.75$) erscheinen.

Um einen direkten Vergleich mit den unten beschriebenen kohärenten Raman-

6 Resonanz-Raman- und Resonanz-CARS-Spektren

Tab. 6.1: Bandenzuordnung für das RR-Spektrum von OEP. Normalmodenbeschreibungen übernommen aus Ref. 40.

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	ν_i (Sym./ D_{2h})	Beschreibung
1211	ν_{13} (a_g)	$\delta(\text{C}_m\text{H})$
1258	Seitenkette	CH_2 twist
1327	ν_{20} (b_{1g})	$\nu(\text{pyr quarter-ring})$
1369	ν_4 (a_g)	$\nu(\text{pyr half-ring})_{sym}$
1482	ν_{28} (b_{1g})	$\nu(\text{C}_\alpha\text{C}_m)_{sym}$
1545	ν_{11} (a_g)	$\nu(\text{C}_\beta\text{C}_\beta)$
1587	ν_{19} (b_{1g})	$\nu(\text{C}_\alpha\text{C}_m)_{asym}$
1589	ν_2 (a_g)	$\nu(\text{C}_\beta\text{C}_\beta)$
1614	ν_{10} (a_g)	$\nu(\text{C}_\alpha\text{C}_m)_{asym}$

Spektren (Kap. 6.3.2) zu ermöglichen, wurde die spektrale Region 1510–1670 cm^{-1} (s. Inset von Abb. 6.3) der spontanen Raman-Spektren einer quantitativen Auswertung unterzogen. In dieser Region finden sich vier Raman-Banden: ν_{11} (a_g), ν_{19} (b_{1g}), ν_2 (a_g) und ν_{10} (a_g). Während ν_{11} und ν_{10} eindeutig als getrennte Signale zu identifizieren sind, tragen die spektral eng beieinander liegenden Banden ν_{19} und ν_2 zu dem nicht aufgelösten Signal um 1588 cm^{-1} bei. Die Tatsache, daß das Maximum dieses Signals im senkrecht polarisierten Spektrum leicht in Richtung niedrigerer Wellenzahl verschoben ist, läßt die Annahme zu, daß es sich aus zwei Banden zusammensetzt, die aufgrund unterschiedlicher Depolarisationsgrade mit unterschiedlicher Gewichtung zur parallelen bzw. senkrechten Komponente beitragen. Das Auftreten eines Raman-*non-coincidence*-Effekts,¹⁴⁰ durch den eine solche Verschiebung auch für eine einzelne Bande erklärt werden könnte, sei an dieser Stelle ausdrücklich ausgeschlossen. Jener Effekt wird in einigen Fällen als Folge von Dipol-Dipol-Anlagerungen in stark polaren Flüssigkeiten angenommen; die Porphyrine in dieser Arbeit wurden jedoch in sehr verdünnter Lösung gemessen, was Koordinationseffekte generell minimieren sollte, und weder das verwendete Lösungsmittel noch der Porphyrin-Makrozyklus, dessen Moden detektiert werden, besitzen ein nennenswertes Dipolmoment. Das Vorhandensein von vier Makrozyklusmoden im Bereich 1510–1670 cm^{-1} läßt sich desweiteren durch einen Vergleich mit Resonanz-Raman-Spektren^{115,141,142} und quantenchemischen Rechnungen^{93,94,141,142} an Metalloporphyrinen sowie Rechnungen zum metallfreien unsubstituierten Porphin⁴⁰ vermuten. Im Falle des OEP-Moleküls konnten die überlappenden Banden ν_{19} und ν_2 in einer früheren Untersuchung dadurch aufgelöst werden, daß das Molekül durch Isotopenaustausch modifiziert wurde;⁴⁹ eine weitere Bestätigung für die Überlappung wird sich

Tab. 6.2: Durch Kurvenanpassung bestimmte Parameter für die RR-Spektren von OEP in der Region 1510–1670 cm^{-1} .

$\frac{\Omega}{2\pi c} / \text{cm}^{-1}$	$A / \text{r. E.}$	$\frac{\Gamma}{2\pi c} / \text{cm}^{-1}$	ρ^{SR}	ν_i (Sym./ D_{2h})
1545.1	3.2	10.4	0.19	ν_{11} (a_g)
1586.6	0.15	12.2	4.9	ν_{19} (b_{1g})
1589.2	1.8	18.5	0.12	ν_2 (a_g)
1613.6	2.2	10.6	0.31	ν_{10} (a_g)

auch durch die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Resonanz-CARS-Messungen (Kap. 6.3.2) ergeben. Das Ergebnis einer Kurvenanpassung im Bereich 1510–1670 cm^{-1} für die hier behandelten RR-Spektren ist in Tab. 6.2 zusammengefaßt; die resultierenden Fit-Kurven sind im Inset von Abb. 6.3 dargestellt. Da in den Spektren ein leichter Fluoreszenzuntergrund vorhanden ist, mußten zur sinnvollen Durchführung einer quantitativen Anpassung zunächst geeignete, qualitativ bestimmte Basislinien von den Spektren abgezogen werden. Anschließend wurden die Bandenparameter simultan an die parallele und senkrechte Spektrenkomponente angepaßt, wobei die Annahme jeweils einer linearen Basislinie für die parallele bzw. senkrechte Komponente mit einbezogen wurde; als Bandenform wurde ein reines Lorentz-Profil angenommen.^b Die Parameter für die gut separierten Banden ν_{11} und ν_{10} konnten dabei relativ zuverlässig bestimmt werden. Die Parameter für die überlappenden Banden ν_{19} und ν_2 sind jedoch mit Vorsicht zu betrachten, da die Variation dieser Parameter über einen größeren Bereich zu Fit-Ergebnissen von nahezu gleicher Qualität führt. Die Linienpositionen dieser Banden zeigten sich beispielsweise über einen Bereich von ungefähr $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ variabel. Eine exaktere Bestimmung ist hier durch die nachfolgend beschriebenen kohärenten Raman-Spektren möglich.

6.3.2 Kohärente Raman-Spektren mit Q-Banden-Anregung

Die Polarisations-sensitiven (PS) RCARS-Spektren, die für OEP erhalten wurden, sind in Abb. 6.4 dargestellt; bei einem konstanten Winkel zwischen Pump- und Stokes-Laserpolarisation ($\alpha = 60^\circ$) wurden die Spektren für sechs verschiedene Analysatorwinkel aufgenommen. Einige charakteristische Eigenschaften der Schwingungsmoden lassen sich bereits bei einer qualitativen Betrachtung der Spektren feststellen. In Spektrum (d) ($\beta = 60^\circ$) beispielsweise ist der Einfluß des nichtresonanten Untergrundes am geringsten. Da eine perfekte Untergrundunterdrückung nicht erreicht wurde (vgl.

^bDiese Vorgehensweise bezüglich Basisliniensubtraktion und Kurvenanpassung gilt auch für die Auswertung der RR-Spektren der anderen in dieser Arbeit behandelten Porphyrine.

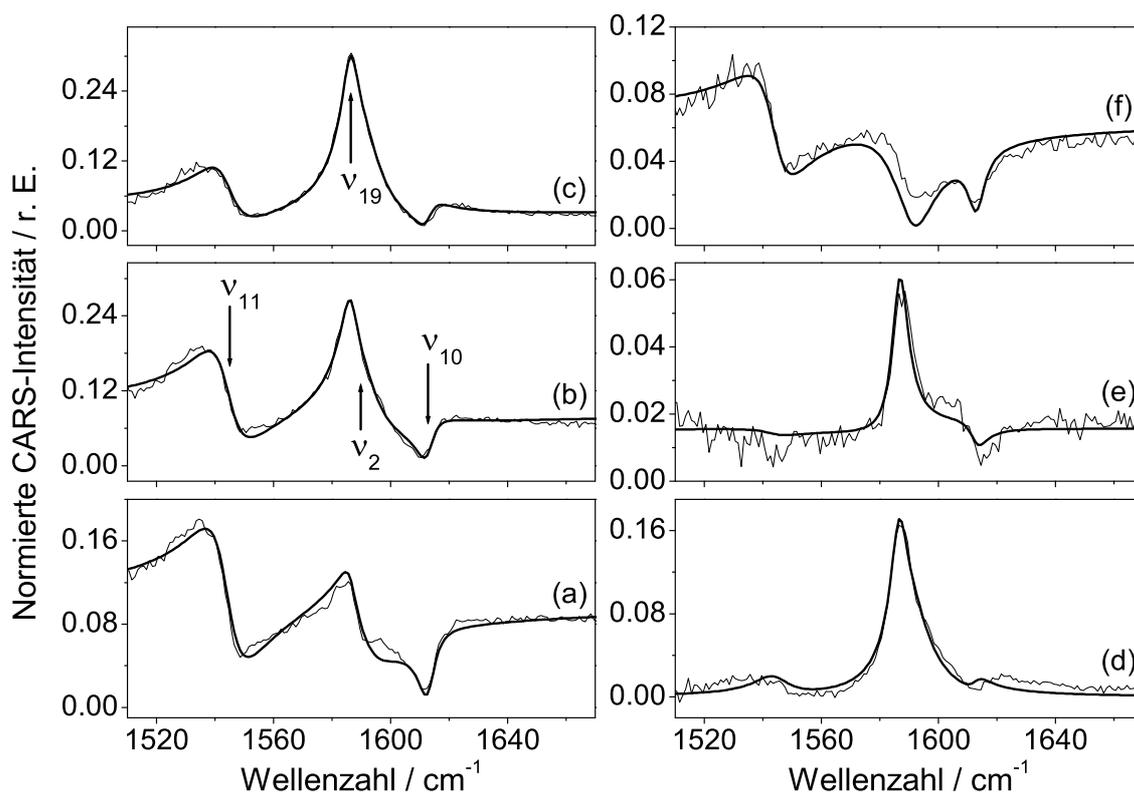


Abb. 6.4: PS-RCARS-Spektren einer ~ 5 mM Lösung von OEP in CH_2Cl_2 , gemessen mit einer Pumpwellenlänge von $\lambda_L = 625.7$ nm und einem bei ~ 697 nm zentrierten breitbandigen Stokes-Kontinuum ($\Delta\lambda_S$). Die Spektren wurden für verschiedene Analysatorwinkel aufgenommen: $\beta = -30^\circ$ (a), -60° (b), 90° (c), 60° (d), 30° (e) und 0° (f). Gezeigt sind die normierten Originalspektren (dünne Linien) und das Ergebnis einer Kurvenanpassung (dicke Linien).

Kap. 4.4), erscheinen vor allem die schwachen Signale der Moden ν_{11} und ν_{10} auch in Spektrum (d) mit leicht dispersivem Linienprofil; für ein komplett untergrundfreies Spektrum würden hier eher Lorentz-förmige Profile erwartet. Das nicht ganz symmetrische Profil des stärkeren Signals bei ~ 1588 cm^{-1} läßt sich durch die starke Überlappung der ν_{19} - und ν_2 -Bande erklären. Die maximale absolute Intensität findet sich in Spektrum (d) bei 1587 cm^{-1} , also nahe der Position, die für die ν_{19} -Bande erwartet wird (vgl. Tab. 6.1 und 6.2). Daraus läßt sich schließen, daß der Einfluß von ν_{19} auf dieses Spektrum im Vergleich zu den anderen Moden besonders groß ist. Die Moden ν_{11} und ν_{10} hingegen zeigen ihren signifikantesten Einfluß in den Spektren (a) ($\beta = -30^\circ$) und (b) ($\beta = -60^\circ$), was für diese Moden einen Depolarisationsgrad zwischen $1/3$ und $3/4$ nahe legt. Es sollte an dieser Stelle jedoch erwähnt werden, daß die Intensität, mit der eine bestimmte Mode in ein Spektrum eingeht, nicht nur von deren Amplitude und Depolarisationsgrad abhängt, sondern auch von ihrer kohärenten Phase Θ^R . In Abhängigkeit

Tab. 6.3: Durch Kurvenanpassung bestimmte Parameter für die PS-RCARS-Spektren von OEP in der Region 1510–1670 cm^{-1} . Die Suszeptibilität des nichtresonanten Untergrundes beträgt $\chi^{NR} = 0.53$.

$\frac{\Omega}{2\pi c} / \text{cm}^{-1}$	$A^R / \text{r. E.}$	$\frac{\Gamma}{2\pi c} / \text{cm}^{-1}$	$\Theta^R / ^\circ$	ρ^R	ν_i (Sym./ D_{2h})
1544.1	2.0	15.1	39	0.77	ν_{11} (a_g)
1586.6	0.12	6.9	253	-7.4	ν_{19} (b_{1g})
1590.0	5.4	16.8	81	0.80	ν_2 (a_g)
1613.0	0.88	7.2	67	0.58	ν_{10} (a_g)

von den Θ^R -Werten kann bei der kohärenten Überlagerung Raman-resonanter Signale untereinander oder mit dem nicht-Raman-resonanten Untergrund positive oder destruktive Interferenz stattfinden. Für die vorliegenden Spektren sind qualitative Aussagen v. a. in derjenigen spektralen Region schwierig zu treffen, wo sich zwei nahe beieinander liegende Banden (ν_{19} und ν_2) gegenseitig beeinflussen. Eine weitergehende Interpretation soll daher anhand einer quantitativen Linienprofilanalyse erfolgen.

Die Ergebnisse einer Kurvenanpassung, die ausgehend von dem Ausdruck für die nichtlineare optische Suszeptibilität dritter Ordnung (Gl. 2.64) und den zugehörigen Konfigurationsfaktoren (Gl. 2.65) durchgeführt wurde, sind in Tab. 6.3 zusammengefaßt; dabei wurden alle sechs Spektren (Abb. 6.4 (a)–(f)) simultan an den Parametersatz angepaßt. Analog zu den oben beschriebenen RR-Spektren wurde auch hier das Vorhandensein von vier Banden im untersuchten Bereich von 1510–1670 cm^{-1} angenommen, und die Parameter aus Tab. 6.2 wurden als Startwerte für die CARS-Anpassung benutzt. Durch die Komplexität der CARS-Linienprofile und die relativ große Anzahl an Parametern ist es nur schwer möglich, auf direktem Weg eine geeignete Kurvenanpassung zu erzielen. Es mußte daher iterativ mit immer wieder leicht veränderten Startwerten gefittet werden. Bei dieser Prozedur wurden zunächst die kohärenten Phasen Θ^R , die Depolarisationsgrade ρ^R und die in Kap. 4.4 erläuterten Korrekturparameter angepaßt, während die Linienpositionen, die Linienbreiten und die Amplitudenverhältnisse konstant gehalten wurden. Schrittweise wurden dann die restlichen Parameter variiert; die Linienpositionen von ν_{11} und ν_{10} , die aus den RR-Spektren sehr zuverlässig bestimmt werden konnten und die im Idealfall auch in den RCARS-Spektren unverändert bleiben sollten, wurden dabei als letztes freigegeben. Auf diese Weise konnten Anpassungskurven erhalten werden, die den wellenzahlabhängigen Verlauf aller sechs experimentellen RCARS-Spektren (s. Abb. 6.4) in den wesentlichen Zügen reproduzieren. Eine besonders gute Übereinstimmung findet sich für die Analysatorpositionen $\beta = -60^\circ$ (b) und 90° (c). Die Spektren (b) und (c) tragen auch maßgeblich zur Stabilität und Zuverlässigkeit

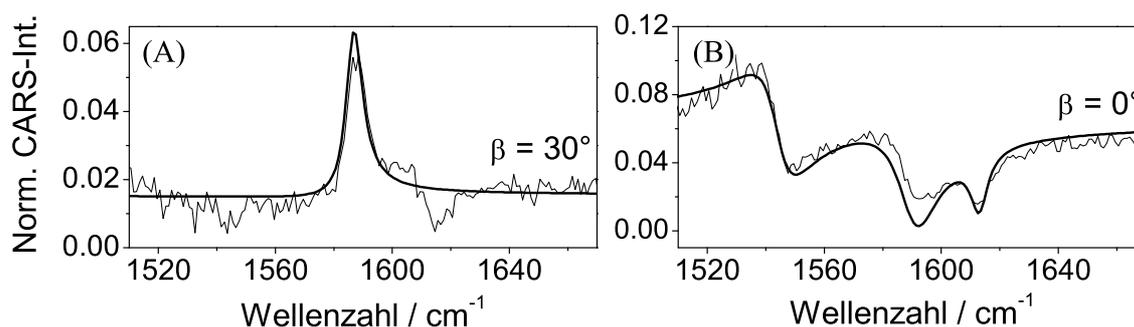


Abb. 6.5: (A): Spektrum für den Analysatorwinkel $\beta = 30^\circ$; Originalspektrum (dünne Linie) und unter Vernachlässigung der totalsymmetrischen Banden aus den optimierten RCARS-Parametern simuliertes Spektrum (dicke Linie). (B): Spektrum für den Analysatorwinkel $\beta = 0^\circ$; Originalspektrum (dünne Linie) und unter Vernachlässigung der nichttotalsymmetrischen Banden aus den optimierten RCARS-Parametern simuliertes Spektrum (dicke Linie).

der Kurvenanpassung bei, da sie die höchsten absoluten Signalintensitäten und somit auch das höchste Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufweisen.

Es soll zunächst auf die Depolarisationsgrade eingegangen werden, die für die einzelnen Moden bestimmt wurden. Innerhalb der Reihe der totalsymmetrischen Moden fällt auf, daß der Depolarisationsgrad für ν_{10} etwas kleiner ist, verglichen mit ν_{11} und ν_2 (s. Tab. 6.3). Eine mögliche Erklärung dafür könnte in der spezifischen Molekülbewegung für diese Normalmoden zu sehen sein. Gemäß den in Tab. 6.1 angegebenen Modenbeschreibungen werden ν_{11} und ν_2 von einer $C_\beta C_\beta$ -Streckschwingung dominiert, während bei ν_{10} hauptsächlich eine asymmetrische $C_\alpha C_m$ -Komponente zur Auslenkung beiträgt. Für die nichttotalsymmetrische Mode ν_{19} tritt hingegen eine ausgeprägte anomale Polarisation auf. Der exakte Wert von $\rho^R = -7.35$ ist dabei nur als Abschätzung aufzufassen. Wie aus Gl. 2.58 hervorgeht, verursacht die Variation von ρ für große Depolarisationsgrade nur noch eine geringe Veränderung von Ψ , also dem Winkel, unter dem die Polarisationsebene des CARS-Signals auftritt; geringe Fehler bei der Bestimmung von Ψ wirken sich somit besonders stark auf den ρ -Wert aus. Es ist allerdings hervorzuheben, daß allgemein die Parameter für ν_{19} und ν_2 , die bei der Anpassung der RR-Spektren noch als besonders kritisch eingestuft wurden, nun mit einer höheren Zuverlässigkeit angegeben werden können. Die deutlichen Unterschiede in Depolarisationsgrad und kohärenter Phase sowie die Tatsache, daß die Spektren für eine größere Zahl von Analysatorpositionen aufgenommen wurden, erleichtern die Auflösung dieser beiden Banden. In Abb. 6.5 soll noch einmal verdeutlicht werden, daß die Annahme von zwei Banden in der Region um 1588 cm^{-1} zur Reproduktion der RCARS-Spektren unbedingt notwendig ist. Vernachlässigt man das Vorhandensein einer nichttotalsym-

metrischen Bande, so kann Spektrum (e) ($\beta = 30^\circ$) nicht adäquat reproduziert werden. Auf ähnliche Weise verhindert die Vernachlässigung einer totalsymmetrischen Bande im betreffenden Bereich eine angemessene Reproduktion von Spektrum (f) ($\beta = 0^\circ$). Dieses Verhalten kann mit Blick auf das in Abb. 4.5 gezeigte Vektorschema anschaulich erklärt werden. Moden mit einem Depolarisationsgrad nahe $\rho^R = 0.75$ werden am effektivsten bei der Analysatorposition $\beta = 30^\circ$ (e) unterdrückt, Moden mit Depolarisationsgraden nahe $\rho^R = -\infty$ dagegen bei $\beta = 0^\circ$ (f). Das bedeutet, daß Spektrum (e) allein unter Berücksichtigung der nichttotalsymmetrischen Mode gut reproduziert werden kann (Abb. 6.5A), während für Spektrum (f) die Annahme nur totalsymmetrischer Moden bereits zu einer akzeptablen Anpassung führt (Abb. 6.5B). Eine sinnvolle Beschreibung der Linienformen für beide Spektren, (e) und (f), ist nur durch die Annahme von zwei Banden im Bereich 1588 cm^{-1} , welche unterschiedliche ρ^R -Werte besitzen, möglich.

Im Vergleich zu den spontanen Raman-Spektren können aus den RCARS-Spektren als zusätzliches Unterscheidungsmerkmal für die Banden die kohärenten Phasen der Signalwellen, Θ^R , bestimmt werden. In früheren Studien an den D_{4h} -symmetrischen Metalloporphyrinen Kupfer(II)-tetraphenylporphyrin⁴² und Zink(II)-octaethylporphyrin³⁷ wurde festgestellt, daß die Θ^R -Werte einen erkennbaren Bezug zur Modensymmetrie aufweisen. Ein ähnliches Verhalten für das D_{2h} -symmetrische OEP wird aus den in Tab. 6.3 aufgeführten Θ^R -Werten deutlich, welche mit einer Genauigkeit von ungefähr $\pm 15^\circ$ angegeben werden können. Die Phasen der drei totalsymmetrischen Moden unterscheiden sich klar von derjenigen für ν_{19} (b_{1g}), wobei die durchschnittliche Phasendifferenz 176° (oder $\sim \pi$) beträgt. Dieses Ergebnis bestätigt, daß die Werte für die kohärenten Phasen als unterstützende Parameter zur Ermittlung der Modensymmetrie herangezogen werden können.

6.3.3 Vergleich zwischen B- und Q-Banden-Anregung

Aus dem Parametersatz, der durch die quantitative Linienprofilanalyse der PS-RCARS-Spektren bestimmt wurde, läßt sich ein Paar hypothetischer polarisierter spontaner Raman-Spektren konstruieren.^{37,44} Letztere sind mit Q-Banden-Anregung experimentell nur schwer zu verwirklichen, da unter diesen Bedingungen bei metallfreien Porphyrinen starke Fluoreszenzuntergründe auftreten, die die Raman-Banden überlagern. Ein Vergleich zwischen einem B-Banden-Resonanz-Raman-Spektrum von OEP und einem hypothetischen Q-Banden-Spektrum ist in Abb. 6.6 gezeigt. Zum einen sind hier die Spektren dargestellt, die sich aus der Kurvenanpassung an die realen spontanen RR-Spektren ergeben, die mit präresonanter B-Banden-Anregung nahezu fluoreszenzfrei erhalten werden konnten (Abb. 6.6A). Auf der anderen Seite sind hypothetische

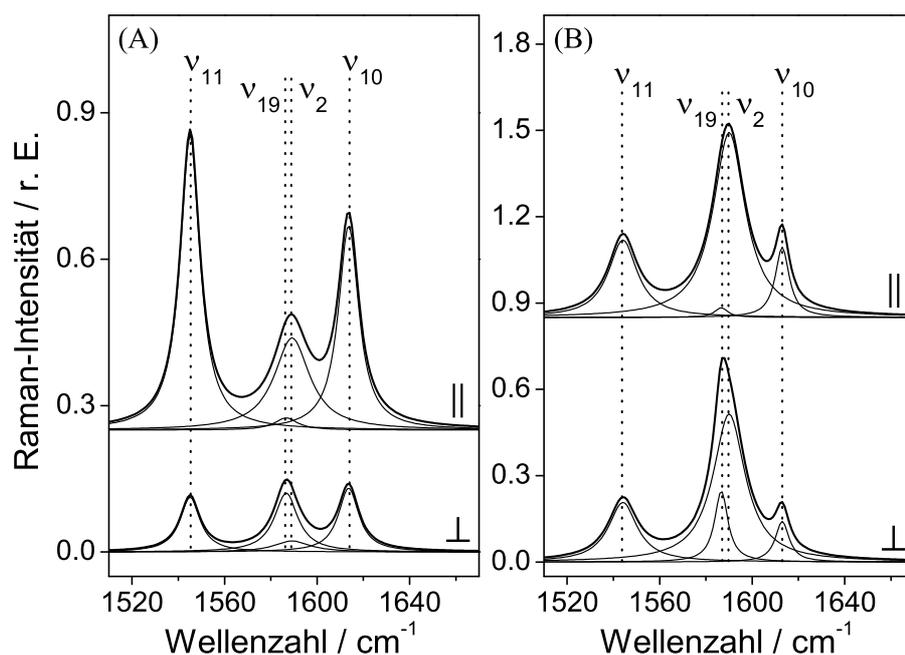


Abb. 6.6: Vergleich von Raman-Spektren an OEP unter B - und Q -Banden-Resonanzbedingungen. **(A):** Mit den Parametern aus Tab. 6.2 simulierte Spektren (dicke Linien), die die beste Anpassung an die experimentellen spontanen, unter B -Banden-Resonanzbedingungen gemessenen RR-Spektren widerspiegeln, inklusive der Beiträge der Einzelbanden (dünne Linien). **(B):** Mit den Parametern aus Tab. 6.3 simulierte Spektren (dicke Linien), die hypothetische spontane, unter Q -Banden-Resonanzbedingungen gemessene RR-Spektren widerspiegeln, inklusive der Beiträge der Einzelbanden (dünne Linien).

RR-Spektren gezeigt, die mit den in Tab. 6.3 angegebenen Parametern unter Annahme Lorentz-förmiger Bandenprofile rekonstruiert wurden (Abb. 6.6B). Das Prinzip der Rekonstruktion von Raman-Spektren wurde bereits in Kap. 2.1.5 erläutert. Die Simulation erfolgt gemäß Gl. 2.66 und 2.67, wobei die unterschiedliche Definition der Depolarisationsgrade ρ^{SR} und ρ^R für den spontanen bzw. den kohärenten Fall berücksichtigt werden müssen (vgl. dazu Kap. 2.1.4). Gemäß Gl. 2.53 kann dabei für $a_g(D_{2h})$ -Moden die Beziehung $\rho^{SR} = \rho^R$ gesetzt werden. Für $b_{1g}(D_{2h})$ -Moden ist gemäß Gl. 2.54 keine direkte Beziehung zwischen ρ^{SR} und ρ^R möglich. Da aber die in den PS-RCARS-Spektren von OEP detektierte Mode ν_{19} (b_{1g}) eine deutlich negative Polarisation aufweist, kann man davon ausgehen, daß bezüglich der Tensorinvarianten in Gl. 2.54 die Beziehung $5\bar{\gamma}_A^2 \gg 3\bar{\gamma}^2$ gilt. Für diese Mode wird bei der Rekonstruktion der Raman-Spektren daher näherungsweise $\rho^{SR} = -\rho^R$ angenommen.^c

^cDiese Annahme wird für ν_{19} auch bei den restlichen in dieser Arbeit besprochenen Porphyrinen gemacht, wobei die entsprechenden ρ^R -Werte dort noch weiter im negativen Bereich liegen als bei OEP, was die eingeführte Näherung unterstützt.

Beim Übergang von der B - zur Q -Banden-Anregung lassen sich mehrere signifikante Änderungen in den Spektren feststellen, vor allem bezüglich der Intensitätsverhältnisse sowie der Depolarisationsgrade der Schwingungsbanden. Beispielsweise zeigt die totalsymmetrische ν_2 -Mode in den Q -Banden-Spektren eine relative Verstärkung, die größer ist als diejenige für die anderen totalsymmetrischen Moden ν_{11} und ν_{10} . Dies läßt darauf schließen, daß die Verschiebung der Gleichgewichtslage der in den Anregungsprozeß involvierten Q -Zustände entlang der Normalkoordinaten von ν_2 zu effektiven Franck-Condon-Überlappungen führt. Betrachtet man die Depolarisationsgrade unter B - und Q -Banden-Anregung, so lassen sich deutliche Veränderungen für alle totalsymmetrischen Moden feststellen. Für resonante spontane Raman-Spektroskopie läßt sich theoretisch ableiten, daß unter D_{2h} -Symmetrie Depolarisationsgrade in folgenden Bereichen erwartet werden können: $0.125 < \rho^{SR} < 0.75$ für a_g -Moden und $0.75 < \rho^{SR} < \infty$ für b_{1g} -Moden.^{39,106,143} Bei resonanter CARS-Spektroskopie müssen die Depolarisationsgrade für a_g -Moden ebenfalls im positiven Bereich ($\rho^R \leq 0.75$) liegen, während für b_{1g} -Moden die Tendenz $\rho^R \rightarrow -\infty$ zu erwarten ist.³⁵ In den hier beschriebenen Experimenten zeigt sich, daß die ρ -Werte für a_g -Moden unter Q -Banden-Anregung durchweg größer sind als unter B -Banden-Anregung, was eine wellenlängenabhängige Dispersion der Depolarisationsgrade vom minimal erwarteten Wert $\rho^{SR} = 0.125$ in Richtung des maximal erwarteten Wertes $\rho^{R,SR} = 0.75$ vermuten läßt. Letztlich ist noch zu erwähnen, daß auch Veränderungen der Linienbreiten der Raman-Banden bei den unterschiedlichen Anregungsbedingungen auftreten. Solche Veränderungen könnten möglicherweise mit unterschiedlichen Lebensdauern der in die jeweiligen Streuprozesse involvierten elektronischen Zustände oder mit unterschiedlichen Dephasierungszeiten¹⁴⁴ zwischen koppelnden Zuständen zusammenhängen. Ein systematisches Verhalten kann für die hier ermittelten Linienbreiten (Γ) allerdings nicht festgestellt werden. Zudem wird die Vergleichbarkeit der Γ -Werte durch die deutlich unterschiedlichen experimentellen Bedingungen, die sich aus der Anwendung zweier verschiedener Raman-Techniken ergeben, eingeschränkt. Auf eine weitergehende Interpretation der Linienbreiten wird daher verzichtet.

Als zentrales Ergebnis soll noch einmal hervorgehoben werden, daß sich ein Vergleich von Spektren unter B - und Q -Banden-Anregung vor allem zur Beobachtung der wellenlängenabhängigen Dispersion von Bandenintensitäten und Depolarisationsgraden eignet. Für Metalloporphyrine lassen sich solche Dispersionen durch das Durchstimmen der Anregungswellenlänge noch bis weit in die Q -Banden-Region mittels spontaner Raman-Spektroskopie verfolgen.^{106,145} Da insbesondere die niederenergetische Q -Banden-Region aufgrund der Fluoreszenzproblematik bei metallfreien Porphyrinen nur schwer oder gar nicht mittels spontaner Raman-Spektroskopie erfaßt werden kann,

würde sich hier die Anwendung der PS-CARS-Technik zur Ermittlung der Bandenparameter anbieten.

6.4 Untersuchungen an Uroporphyrin-I-octamethylester

6.4.1 Spontane Raman-Spektren mit B-Banden-Anregung

Die von UP-I-OME unter präresonanter *B*-Banden-Anregung erhaltenen polarisierten Resonanz-Raman-Spektren sind in Abb. 6.7 gezeigt. Die Zuordnung der Makrozyklusschwingungen erfolgt ähnlich wie bei OEP und die Modenbeschreibungen können Tab. 6.1 (Kap. 6.3.1) entnommen werden. Es zeigen sich allerdings einige Unterschiede zu OEP. Insgesamt erscheinen die Banden bei UP-I-OME mit geringerer Intensität relativ zur Lösungsmittelbande bei 1423 cm^{-1} . Die Schwingung ν_{20} , welche bei OEP auch im parallelen Spektrum noch eine schwache Intensität zeigte, ist hier nur noch im senkrechten Spektrum zu identifizieren; sie ist also vermutlich anomal polarisiert. Nicht mehr zu erkennen sind die Banden für ν_{13} sowie eine CH_2 -Seitenkettenschwingung, die

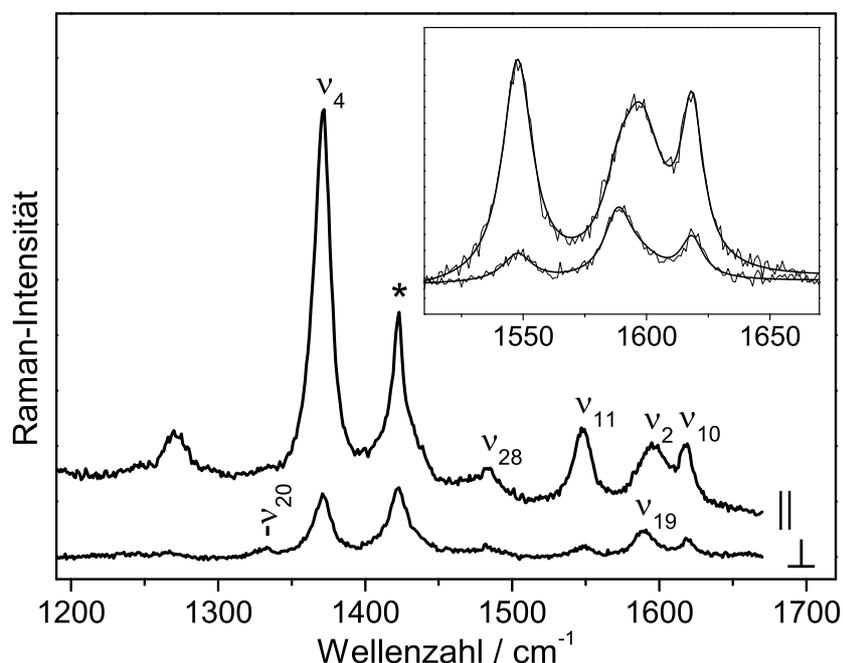


Abb. 6.7: Spontane RR-Spektren einer $\sim 1\text{ mM}$ Lösung von UP-I-OME in CH_2Cl_2 , gemessen mit der Anregungswellenlänge $\lambda_{exc} = 424.0\text{ nm}$, parallele (\parallel) und senkrechte (\perp) Komponente. *: Lösungsmittelbande. Das Inset zeigt den gefitteten Bereich mit den basislinienkorrigierten Originalspektren (dünne Linien) und den Fit-Kurven (dicke Linien).

Tab. 6.4: Durch Kurvenanpassung bestimmte Parameter für die RR-Spektren von UP-I-OME in der Region 1510–1670 cm^{-1} .

$\frac{\Omega}{2\pi c} / \text{cm}^{-1}$	$A / \text{r. E.}$	$\frac{\Gamma}{2\pi c} / \text{cm}^{-1}$	ρ^{SR}	ν_i (Sym./ D_{2h})
1547.7	1.4	14.7	0.13	ν_{11} (a_g)
1588.4	0.26	13.3	1.4	ν_{19} (b_{1g})
1597.4	1.5	21.8	0.12 ^a	ν_2 (a_g)
1618.4	0.76	11.0	0.26	ν_{10} (a_g)

^aParameter begrenzt auf ≥ 0.12 .

für OEP noch bei $\sim 1211 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\sim 1258 \text{ cm}^{-1}$ zu finden waren. Das Signal bei ca. 1270 cm^{-1} kann wie bei OEP nicht sicher zugeordnet werden. Analog zu OEP treten Signale von ν_{28} , ν_{11} , ν_{19} , ν_2 und ν_{10} auf. Die Banden von ν_{19} und ν_2 sind in UP-I-OME spektral deutlicher voneinander getrennt. Eine anomale Polarisation ist wiederum für ν_{19} festzustellen, die hauptsächlich im senkrechten Spektrum Intensität aufweist und im parallelen Spektrum nur als schwache Schulter der ν_2 -Bande zu erkennen ist.

Um einen direkten Vergleich mit den kohärenten Raman-Spektren von UP-I-OME (Kap. 6.4.2) und den verschiedenen untersuchten Porphyrinen untereinander (Kap. 6.7) zu ermöglichen, wird der Bereich 1510–1670 cm^{-1} wieder einer quantitativen Auswertung unterzogen. Aus der vergrößerten Darstellung dieses Bereichs im Inset von Abb. 6.7 läßt sich schon qualitativ sehen, daß die Intensitätsverhältnisse der Banden gegenüber den OEP-Spektren (vgl. Abb. 6.3) verändert sind. Das Resultat einer Kurvenanpassung der UP-I-OME-Spektren unter Annahme von vier Lorentz-Profilen im betreffenden spektralen Bereich ist in Tab. 6.4 wiedergegeben; der Parameter ρ^{SR} für ν_2 wurde auf ≥ 0.12 begrenzt, da die Anpassung, wohl aufgrund der schwachen Signalintensität der Bande im senkrechten Spektrum, ansonsten einen Wert nahe $\rho^{SR} = 0$ ergeben hätte, welcher für genähert D_{2h} -symmetrische Porphyrine (erwartet:^{39,40} $0.125 < \rho^{SR} < 0.75$) unrealistisch erscheint. Die Separation der Positionen für ν_{19} und ν_2 ist mit 9 cm^{-1} hier größer als bei OEP. Außerdem ist eine besonders hohe Intensität der ν_2 -Mode relativ zu den anderen Moden festzustellen. Die Tendenzen der Depolarisationsgrade entsprechen denjenigen in OEP. Die nichttotalsymmetrische Mode ν_{19} ist, wenn auch etwas weniger ausgeprägt, anomal polarisiert. Die totalsymmetrischen Moden sind polarisiert, wobei die Polarisierung für ν_{11} und ν_2 stärker ist als für ν_{10} . Der Grund hierfür könnte erneut in der unterschiedlichen Normalmodenauslenkung zu suchen sein, die für ν_{10} durch eine asymmetrische $C_\alpha C_m$ -Streckschwingung dominiert wird, während bei ν_{11} und ν_2 ein $C_\beta C_\beta$ -Streckschwingungscharakter vorherrscht (vgl. Tab. 6.1).

6.4.2 Kohärente Raman-Spektren mit Q-Banden-Anregung

Im Vergleich zu den anderen vorgestellten Porphyrinen wurden in den PS-RCARS-Spektren von UP-I-OME deutlich abweichende Linienprofile gemessen. Es wurde auch eine Veränderung der Profile in unterschiedlichen Meßzyklen festgestellt, die mit verschiedenen Probenlösungen durchgeführt wurden. Dies könnte darauf hindeuten, daß die Probensubstanz unter den eingesetzten Bedingungen nicht stabil ist. Innerhalb eines Meßzyklus war es allerdings möglich, diesen Effekt auszuschließen, da ein Kontrollspektrum am Ende des Zyklus keine entsprechenden Abweichungen in der Linienform zeigte und ein direkt nach den RCARS-Messungen aufgenommenes Absorptionsspektrum ebenfalls keine Anzeichen für eine Zersetzung aufwies. Es wurde zur im weiteren beschriebenen Auswertung ein Spektrensatz verwendet, für den die Linienprofile denen der anderen Porphyrine am nächsten kommen und wo unter Annahme von vier Ramanresonanten Banden im Bereich $1510\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$ zumindest näherungsweise eine theo-

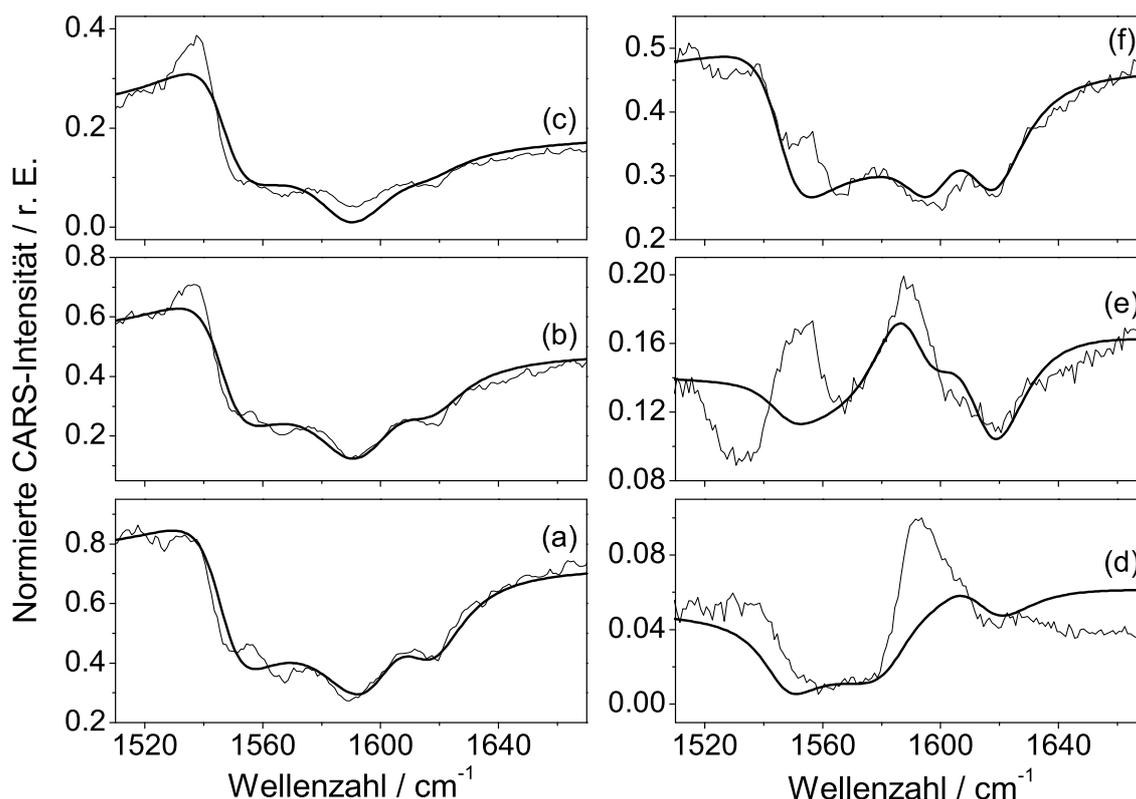


Abb. 6.8: PS-RCARS-Spektren von UP-I-OME für die Analysatorwinkel: $\beta = -30^\circ$ (a), -60° (b), 90° (c), 60° (d), 30° (e) und 0° (f). Gezeigt sind die normierten Originalspektren (dünne Linien) und das Ergebnis einer Kurvenanpassung unter der Annahme von vier Ramanresonanten Banden (dicke Linien).

retische Anpassung möglich war. Das Ergebnis einer entsprechenden Kurvenanpassung ist in Abb. 6.8 gezeigt. Man kann erkennen, daß die Reproduktion der Originalspektren hier nur unzureichend ist. Besonders auffällige Abweichungen kann man in den Spektren (d), (e) und (f) erkennen, oder auch bei Betrachtung verschiedener Spektren in den Bereichen um 1540 cm^{-1} und 1590 cm^{-1} . Bei der Anpassung der Spektren mittels der erwarteten vier Banden konnte insbesondere eine drastische Änderung des Profils für das Signal von ν_{11} ($\sim 1548\text{ cm}^{-1}$), wie sie in Spektrum (e) im Vergleich zu den anderen Spektren auftritt, auch durch unterschiedlichste Ansätze nicht erfolgreich beschrieben werden. Die Beobachtung von Abweichungen in zwei getrennten Wellenzahlbereichen legt nahe, die Spektren unter der Annahme von zwei zusätzlichen Banden anzupassen, auf deren mögliche Herkunft weiter unten noch eingegangen wird.

Es stellte sich heraus, daß das Einbeziehen von zusätzlichen Banden bei $\sim 1540\text{ cm}^{-1}$

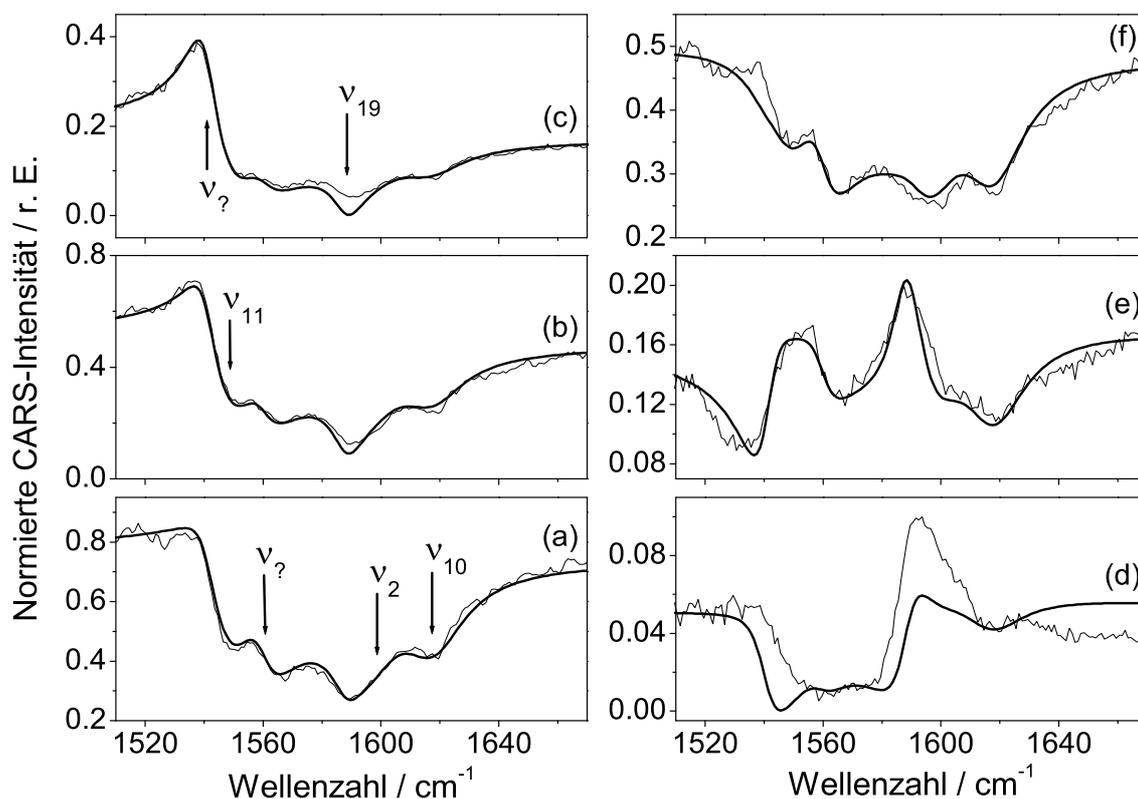


Abb. 6.9: PS-RCARS-Spektren einer $\sim 5\text{ mM}$ Lösung von UP-I-OME in CH_2Cl_2 , gemessen mit einer Pumpwellenlänge von $\lambda_L = 625.7\text{ nm}$ und einem bei $\sim 697\text{ nm}$ zentrierten breitbandigen Stokes-Kontinuum ($\Delta\lambda_S$). Die Spektren wurden für verschiedene Analysatorwinkel aufgenommen: $\beta = -30^\circ$ (a), -60° (b), 90° (c), 60° (d), 30° (e) und 0° (f). Gezeigt sind die normierten Originalspektren (dünne Linien) und das Ergebnis einer Kurvenanpassung unter der Annahme von sechs Raman-resonanten Banden (dicke Linien).

6 Resonanz-Raman- und Resonanz-CARS-Spektren

Tab. 6.5: Durch Kurvenanpassung bestimmte Parameter für die PS-RCARS-Spektren von UP-I-OME in der Region 1510–1670 cm^{-1} . Die Suszeptibilität des nichtresonanten Untergrundes beträgt $\chi^{NR} = 2.0$.

$\frac{\Omega}{2\pi c} / \text{cm}^{-1}$	$A^R / \text{r. E.}$	$\frac{\Gamma}{2\pi c} / \text{cm}^{-1}$	$\Theta^R / ^\circ$	ρ^R	ν_i (Sym./ D_{2h})
1548.7	5.7	25.6	81	0.60	ν_{11} (a_g)
1588.3	0.36	14.0	263	-7.5	ν_{19} (b_{1g})
1598.4	4.9	26.1	122	0.24	ν_2 (a_g)
1617.4	5.5	26.8	80	0.30	ν_{10} (a_g)
1541.0	0.27	13.4	164	-9.9	$\nu_?$
1559.9	2.8	15.2	7	0.47	$\nu_?$

sowie bei $\sim 1560 \text{ cm}^{-1}$ eine deutlich bessere Reproduktion der Originalspektren ermöglichte. Dies zeigt das in Abb. 6.9 dargestellte Ergebnis, für welches die in Tab. 6.5 angegebenen Parameter erhalten wurden. Zwar konnte für Spektrum (d) auch mit dem 6-Bandenmodell keine adäquate Anpassung erreicht werden, aber viele Charakteristika der Linienprofile werden nun besser beschrieben. Die Zusatzbande bei 1541.0 cm^{-1} trägt v. a. in den Spektren (a), (b), (c), (e) und (f) zu einer verbesserten Wiedergabe der tatsächlichen Spektren bei; die Zusatzbande bei 1559.9 cm^{-1} verbessert vor allem die Anpassung der Spektren (b), (c) und (e). Spektrum (d), welches immer noch erkennbare Abweichungen aufweist, trägt wegen der geringen durchschnittlichen Gesamtintensität von ≤ 0.1 relativen Einheiten (r. E.) am wenigsten zur Stabilisierung der simultanen Kurvenanpassung bei. Aufgrund der guten Reproduktion der restlichen Spektren kann geschlossen werden, daß die ermittelten Parameter die realen Verhältnisse sinnvoll beschreiben. Die Depolarisationsgrade und kohärenten Phasen der Moden ν_{11} , ν_{19} , ν_2 und ν_{10} werden mit Werten bestimmt, die tendenziell mit den für die anderen Porphyrine in dieser Arbeit ermittelten Werten übereinstimmen. Während ν_{19} (b_{1g}) mit $\rho^R = -7.5$ anomal polarisiert ist, sind die totalsymmetrischen Moden polarisiert mit Werten zwischen $\rho^R = 0.24$ und 0.60 . Die durchschnittliche Phasendifferenz zwischen den totalsymmetrischen Moden und ν_{19} beträgt 169° und liegt somit wieder nahe bei 180° (oder π).

Die zusätzlich angenommenen Banden bei 1541.0 cm^{-1} und 1559.9 cm^{-1} erweisen sich als anomal polarisiert ($\rho^R = -9.9$) bzw. polarisiert ($\rho^R = 0.47$), wobei die kohärenten Phasen mit 164° bzw. 7° um ca. -90° (oder $-\pi/2$) von den Phasen abweichen, die bei den hier untersuchten Porphyrinen typischerweise für Moden mit ähnlichen Depolarisationsgraden gefunden werden. Für die Herkunft dieser Banden seien hier drei mögliche Erklärungen angeführt:

- In verschiedenen Meßzyklen, die mit praktisch gleicher Leistung der Anregungslaser gemessen wurden, wurden z. T. deutlich unterschiedliche Linienprofile für die Spektren erhalten, wobei die spektralen Bereiche, die für die Zusatzbanden angenommen wurden, am meisten beeinflußt werden. Dies könnte auf eine Zersetzung der Probensubstanz hindeuten, die nicht photochemisch, also durch Einwirkung der Anregungslaser, erfolgt, sondern unter normalen, thermischen Bedingungen in der Lösung stattfindet. Das Zersetzungsprodukt ist dann für die zusätzlichen Schwingungsbanden verantwortlich. Da die Banden trotz verdünnter Lösung ebenfalls starke CARS-Signale liefern, erfahren sie vermutlich eine Resonanzverstärkung, was bedeutet, daß eine chromophore Einheit im entstandenen Produkt erhalten bleibt. Die im Vergleich zum intakten UP-I-OME um ca. -90° verschobenen Phasen der Banden zeigen allerdings an, daß der CARS-Prozeß entweder über andere elektronische Zustände verläuft oder daß die Symmetrie des Chromophors im Zersetzungsprodukt geändert ist. Eine Zunahme von Fluoreszenzsignalen, die im Falle der *B*-Banden-Raman-Spektren nach längerer Lagerung der Probenlösung beobachtet werden konnte, deutet ebenfalls auf die Entstehung eines Nebenprodukts hin. Zusätzliche Schwingungsbanden wurden dort aber nicht beobachtet (s. Kap. 6.4.1).
- Es könnte sich um Banden handeln, die aus einem CARS-Prozeß resultieren, der von einem angeregten elektronischen Zustand ausgeht. Da bei der Anpassung der UP-I-OME-Spektren keine Notwendigkeit für die Annahme eines rein elektronisch resonanten Untergrundes gefunden wurde, sind Prozesse ausgehend vom durch ω_L angeregten Singulettzustand (hier: $Q_x(00)$) eher nicht anzunehmen. Für das Metalloporphyrin NiOEP lassen sich aber beispielsweise bei hoher Leistung des Pumplasers in einem Dreifarben-CARS-Experiment Makrozyklusmoden eines energetisch niedrigen Triplettzustands nachweisen, die im Vergleich zu den Grundzustandsmoden zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben sind.¹¹² Da in Metalloporphyrinen die Singulett-Triplett-Konversionsraten i. d. R. höher sind und der niedrigste Triplettzustand langlebiger ist als in metallfreien Porphyrinen,^{46,146} ist eine zur Signalerzeugung ausreichende Population dieses Zustands für letztere zwar weniger wahrscheinlich, aber nicht auszuschließen. Besonders im Hinblick auf das Absorptionsverhalten von UP-I-OME, welches von dem der anderen untersuchten Porphyrine abweicht (vgl. Kap. 6.2), könnten auch signifikante Änderungen bezüglich der elektronischen Abklingprozesse auftreten.
- Wegen der vergleichsweise langkettigen β -Substituenten des UP-I-OME könnten die zusätzlichen Banden auch Gruppenschwingungen der Seitenketten zuzuord-

nen sein. Da diese aber normalerweise keine nennenswerte Resonanzverstärkung erfahren, ist ihre Nachweisbarkeit in den Spektren eher unwahrscheinlich.

Anhand der hier durchgeführten Experimente kann nicht endgültig entschieden werden, welcher Effekt das Auftreten zusätzlicher Banden verursacht. Die Moden ν_{11} , ν_{19} , ν_2 und ν_{10} können trotzdem weiterhin identifiziert werden. Allerdings wird die Exaktheit der Parameterbestimmung für diese Banden durch die Überlagerung mit den nicht klar zuzuordnenden Banden eingeschränkt. Für folgende Interpretationen sind die aus den PS-RCARS-Spektren von UP-I-OME bestimmten Parameter deswegen immer unter einem gewissen Vorbehalt zu sehen.

6.4.3 Vergleich zwischen B- und Q-Banden-Anregung

Wegen der erwähnten Unsicherheiten bei der Parameterbestimmung in den PS-RCARS-Spektren wird hier auf den direkten graphischen Vergleich zu den RR-Spektren mit Hilfe rekonstruierter Q -Banden-Spektren verzichtet. Es sollen lediglich einige Tendenzen erwähnt werden, die sich beim Übergang von der B - zur Q -Banden-Anregung zeigen. Die Depolarisationsgrade der a_g -Moden neigen unter den Q -Banden-Resonanzbedingungen dazu, höhere Werte anzunehmen, wobei ein deutlicher Effekt für ν_{11} zu erkennen ist; ein schwächerer Effekt zeigt sich bei ν_2 , und für ν_{10} ist er im Rahmen der Auswertungsgenauigkeit fast zu vernachlässigen. Eine klare Tendenz zeigt sich für die relative Verstärkung der Moden in den Spektren unter Q -Banden-Resonanz. Hier werden vor allem die totalsymmetrischen Moden gegenüber ν_{19} (b_{1g}) verstärkt. Besonders ausgeprägt ist bei UP-I-OME der relative Intensitätsanstieg für die Mode ν_{10} , der bei den anderen Porphyrinen verglichen zu ν_{11} und ν_2 deutlich schwächer ausfällt. Dies könnte mit Unterschieden zusammenhängen, die sich schon im elektronischen Absorptionsspektrum von UP-I-OME gegenüber den anderen Porphyrinen zeigten (vgl. Kap. 6.2). Dadurch entsteht für die RCARS-Spektren eine leicht geänderte Resonanzsituation; die Pumplaserwellenlänge liegt im Fall von UP-I-OME praktisch im Maximum der $Q_x(00)$ -Absorption, während das Stokes-Kontinuum in Richtung der hochenergetischen Flanke der $Q_x(01)$ -Bande verschoben ist. Auf die Vergleichbarkeit der zu UP-I-OME erhaltenen Daten mit den übrigen Porphyrin-Daten wird in Kap. 6.7 nochmals eingegangen.

6.5 Untersuchungen an Coproporphyrin-I-tetramethylester

6.5.1 Spontane Raman-Spektren mit B-Banden-Anregung

Die Zuordnung der Moden in den RR-Spektren von CP-I-TME, welche in Abb. 6.10 dargestellt sind, erfolgt ähnlich wie bei den vorangegangenen Porphyrinen; entsprechende Modenbeschreibungen finden sich in Tab. 6.1 (Kap. 6.3.1). Die bei OEP auftretende Seitenkettenmode (CH_2 *twist*) ist hier nicht vorhanden. Die schwachen Banden ν_{13} und ν_{20} sind bei der gewählten Probenkonzentration (~ 1 mM) nur noch ansatzweise zu erkennen. Wie bei allen untersuchten Porphyrinen wird der dargestellte Spektrenausschnitt im Bereich $1190\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$ von der totalsymmetrischen Mode ν_4 dominiert.

Der Bereich $1510\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$ wird wiederum quantitativ ausgewertet, indem vier Banden mit Lorentz-Profilen angepaßt werden. Da das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der CP-I-TME-Spektren etwas geringer ist als bei den unter vergleichbaren Bedingungen gemessenen anderen Porphyrinen, ist die Genauigkeit der Parameterbestimmung, v. a.

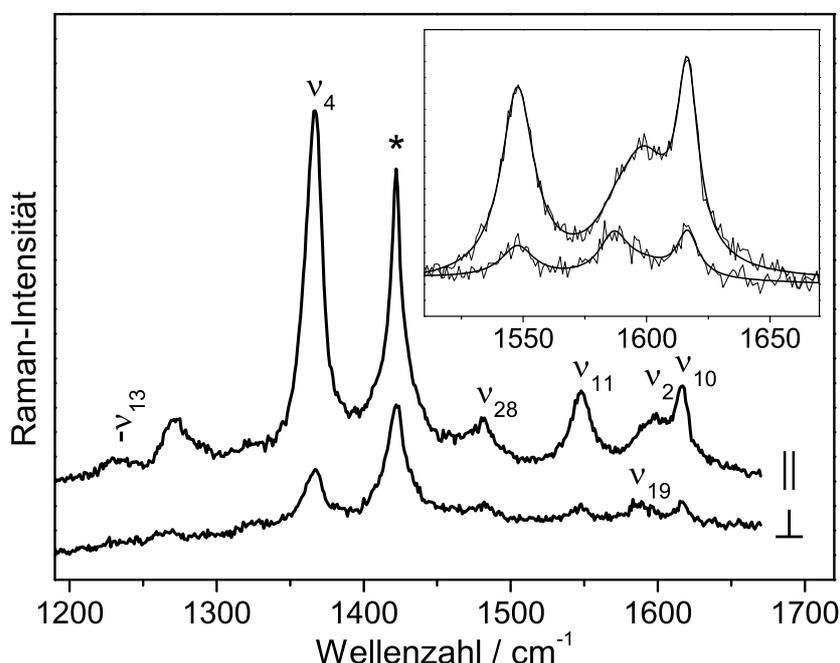


Abb. 6.10: Spontane RR-Spektren einer ~ 1 mM Lösung von CP-I-TME in CH_2Cl_2 , gemessen mit der Anregungswellenlänge $\lambda_{exc} = 424.0$ nm, parallele (\parallel) und senkrechte (\perp) Komponente. *: Lösungsmittelbande. Das Inset zeigt den gefitteten Bereich mit den basislinienkorrigierten Originalspektren (dünne Linien) und den Fit-Kurven (dicke Linien).

Tab. 6.6: Durch Kurvenanpassung bestimmte Parameter für die RR-Spektren von CP-I-TME in der Region 1510–1670 cm^{-1} .

$\frac{\Omega}{2\pi c} / \text{cm}^{-1}$	$A / \text{r. E.}$	$\frac{\Gamma}{2\pi c} / \text{cm}^{-1}$	ρ^{SR}	ν_i (Sym./ D_{2h})
1546.7	1.3	16.1	0.17	ν_{11} (a_g)
1588.6	0.078	13.8	3.0	ν_{19} (b_{1g})
1597.8	1.5	28.5	0.12 ^a	ν_2 (a_g)
1617.6	0.73	10.4	0.25	ν_{10} (a_g)

^aParameter begrenzt auf ≥ 0.12 .

im Falle der weniger intensiven Moden ν_{19} und ν_2 , leicht herabgesetzt. Diese Moden sind in CP-I-TME jedoch spektral deutlich voneinander getrennt und können damit klar als einzelne Banden identifiziert werden; nach der quantitativen Parameterbestimmung, die Tab. 6.6 entnommen werden kann, ergibt sich eine Separation dieser Moden von ca. 11 cm^{-1} . Gewisse Unsicherheiten bestehen bei der Bestimmung der exakten Depolarisationsgrade dieser Moden, wobei aber auch hier als gesichert angesehen werden kann, daß für ν_{19} eine anomale Polarisation vorliegt und daß ν_2 stark polarisiert ist; der entsprechende Parameter für ν_2 wurde wie schon bei UP-I-OME sinnvollerweise gemäß ≥ 0.12 eingeschränkt. Mit größerer Präzision lassen sich in den Resonanz-Raman-Spektren von CP-I-TME wieder die Parameter der stärkeren Banden ν_{11} und ν_{10} bestimmen. Auch diese Banden sind eindeutig polarisiert, wobei die Polarisierung für ν_{11} geringfügig stärker ausfällt. Die grundsätzlichen Tendenzen der Parameter in den präresonanten B -Banden-Spektren von CP-I-TME liegen somit im Einklang mit denen der bereits besprochenen Porphyrine.

6.5.2 Kohärente Raman-Spektren mit Q-Banden-Anregung

Für die Messung der PS-RCARS-Spektren von CP-I-TME wurde, konsistent mit den anderen in dieser Arbeit präsentierten Porphyrin-RCARS-Spektren, eine Lösung in CH_2Cl_2 mit einer Substanzkonzentration von ~ 5 mM eingesetzt. Dabei werden in den RCARS-Spektren von CP-I-TME, ähnlich wie in den zuvor beschriebenen RR-Spektren, vergleichsweise geringe Signal-zu-Rausch-Verhältnisse erhalten. Um möglichst identische Bedingungen für alle Porphyrin-Messungen aufrechtzuerhalten, wurden für die CP-I-TME-Spektren trotzdem keine längeren Meßzeiten oder höhere Substanzkonzentrationen gewählt. Eine längere Meßzeit könnte beispielsweise die Stabilität der Meßbedingungen, wie sie einheitlich für alle Messungen abgeschätzt wurde (s. Kap. 4.3), beeinträchtigen. Die Einhaltung einer maximalen Konzentration von 5 mM soll desweiteren gewährleisten, daß es nicht zu einer nennenswerten Absorption der Laser- oder

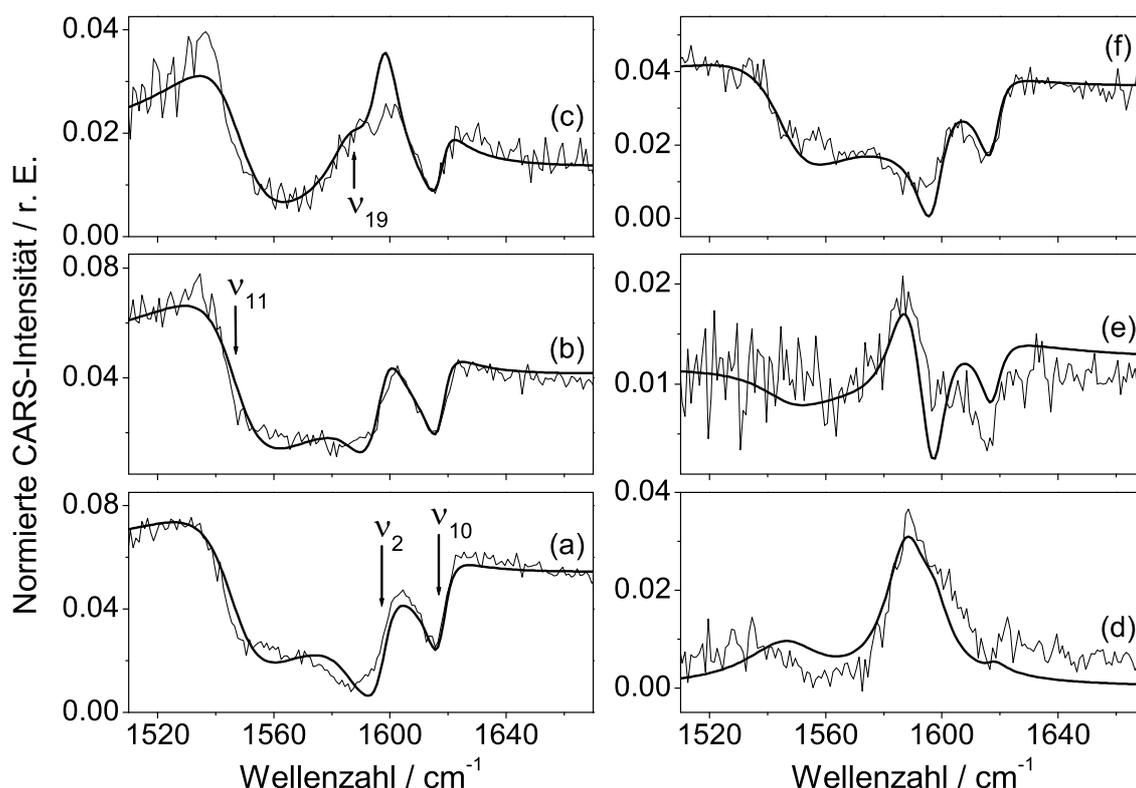


Abb. 6.11: PS-RCARS-Spektren einer ~ 5 mM Lösung von CP-I-TME in CH_2Cl_2 , gemessen mit einer Pumpwellenlänge von $\lambda_L = 625.7$ nm und einem bei ~ 697 nm zentrierten breitbandigen Stokes-Kontinuum ($\Delta\lambda_S$). Die Spektren wurden für verschiedene Analysatorwinkel aufgenommen: $\beta = -30^\circ$ (a), -60° (b), 90° (c), 60° (d), 30° (e), und 0° (f). Gezeigt sind die normierten Originalspektren (dünne Linien) und das Ergebnis einer Kurvenanpassung (dicke Linien).

Signalphotonen kommt und daß unerwünschte Aggregationseffekte der Moleküle in der Lösung vermieden werden, auch wenn letztere im eingesetzten organischen Lösungsmittel, welches aprotisch und relativ unipolar ist, ohnehin eher unwahrscheinlich sein dürften; eine Aggregation über die Porphyrin- π -Systeme spielt v. a. bei Anwesenheit von freien Protonen¹⁴⁷ oder Metallen¹⁴⁸ in der Lösung eine Rolle. Trotz erhöhtem Rauschen sind in den PS-RCARS-Spektren von CP-I-TME charakteristische Linienformen zu erkennen, die eine quantitative Auswertung erlauben. Die Linienformen ähneln stark denjenigen in den Spektren von MP-IX-DME (s. Kap. 6.6.2), welche mit besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnissen erhalten werden konnten. Die bei MP-IX-DME ermittelten Werte für die Depolarisationsgrade und kohärenten Phasen konnten somit als sinnvolle Ausgangswerte für die Anpassung der CP-I-TME-Spektren herangezogen werden. Die PS-RCARS-Spektren von CP-I-TME sind in Abb. 6.11 dargestellt, zusammen mit den

6 Resonanz-Raman- und Resonanz-CARS-Spektren

Tab. 6.7: Durch Kurvenanpassung bestimmte Parameter für die PS-RCARS-Spektren von CP-I-TME in der Region 1510–1670 cm^{-1} . Die Suszeptibilität des nichtresonanten Untergrundes beträgt $\chi^{NR} = 0.58$.

$\frac{\Omega}{2\pi c} / \text{cm}^{-1}$	$A^R / \text{r. E.}$	$\frac{\Gamma}{2\pi c} / \text{cm}^{-1}$	$\Theta^R / ^\circ$	ρ^R	ν_i (Sym./ D_{2h})
1546.7	3.8	31.7	41	0.80	ν_{11} (a_g)
1587.7	0.20	18.2	259	-9.7	ν_{19} (b_{1g})
1597.4	3.6	11.8	106	0.43	ν_2 (a_g)
1617.6	0.87	8.6	102	0.46	ν_{10} (a_g)

besten, aus der Kurvenanpassung erhaltenen Spektren, deren Parameter in Tab. 6.7 angegeben sind. Man kann erkennen, daß die theoretische Anpassung die Linienformen der tatsächlichen Spektren im wesentlichen gut beschreibt. Auffällige Differenzen bestehen in einigen Spektren bei Charakteristika, die dem Einfluß der ν_2 -Mode zugeordnet werden können. In Spektrum (c) ($\beta = 90^\circ$) weist die theoretische Kurve im Bereich der ν_2 -Bande eine erkennbare positive Abweichung zur experimentellen Kurve auf, während in den Spektren (e) ($\beta = 30^\circ$) und (f) ($\beta = 0^\circ$) eine negative Abweichung zu verzeichnen ist. Diese Abweichungen konnten bei der Kurvenanpassung nicht ausgeglichen werden. Ein niedrigerer Depolarisationsgrad für ν_2 würde zwar die positive Abweichung in Spektrum (c) verringern, aber gleichzeitig die negative Abweichung in Spektrum (e) und bis zu einem Wert von $\rho^R \geq 1/3$ auch in Spektrum (f) erhöhen; umgekehrtes gilt für einen größeren Depolarisationsgrad. Durch die simultane Anpassung aller sechs Spektren sollte aber gewährleistet sein, daß sich Fehler in einzelnen Spektren im Endergebnis kompensieren.

Die PS-RCARS-Spektren können, im Gegensatz zu UP-I-OME, hier wieder allein durch die Annahme der Banden ν_{11} , ν_{19} , ν_2 und ν_{10} zufriedenstellend beschrieben werden. Für die spektrale Trennung der Moden ν_{19} und ν_2 resultiert aus den CARS-Spektren ein Wert von ca. 10 cm^{-1} , der etwas geringer ist als der entsprechende, aus den RR-Spektren ermittelte Wert (11 cm^{-1}). Die Mode ν_{19} (b_{1g}) ist mit $\rho^R = -9.7$ deutlich anomal polarisiert, und die drei a_g -Moden können als polarisiert bestimmt werden. Dabei weicht ν_{11} im Polarisationsverhalten etwas von ν_2 und ν_{10} ab. Für ν_{11} ergibt sich ein Depolarisationsgrad nahe $3/4$; für ν_2 und ν_{10} ist der Depolarisationsgrad mit $\rho^R = 0.43$ bzw. 0.46 jeweils niedriger. Auch weicht die kohärente Phase für ν_{11} um ca. $-\pi/3$ von den Phasen für ν_2 und ν_{10} ab. Unterschiede zwischen ν_2 und ν_{10} bezüglich Phase und Depolarisationsgrad lassen sich im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht feststellen. Die mittlere Phasenverschiebung der totalsymmetrischen Moden relativ zu ν_{19} (b_{1g}) beträgt bei CP-I-TME 176° , was wiederum ungefähr einer halben Wellenlänge ($\sim\pi$) entspricht.

6.5.3 Vergleich zwischen B- und Q-Banden-Anregung

Ein graphischer Vergleich zwischen Raman-Spektren mit *B*- und *Q*-Banden-Resonanz ist in Abb. 6.12 dargestellt, wobei das spontane Raman-Spektrum unter *Q*-Banden-Resonanz wiederum hypothetisch ist und aus den Daten der PS-RCARS-Spektren rekonstruiert wurde. Änderungen der Bandenparameter beim Übergang von *B*- zu *Q*-Banden-Resonanz lassen sich bezüglich der relativen Amplituden, der Linienbreiten und der Depolarisationsgrade erkennen. An den Amplituden ist ablesbar, daß ν_{11} , ν_{19} und ν_2 unter den *Q*-Banden-Bedingungen eine Resonanzverstärkung erfahren, die größer ist als diejenige für ν_{10} . Die Linienbreiten von ν_{19} und ν_{10} bleiben unter den veränderten Resonanzbedingungen ungefähr gleich, während ν_{11} in den *Q*-Banden-Spektren stark verbreitert und ν_2 stark verschmälert erscheint. Wie bereits bei der Diskussion der geringeren Linienbreitenunterschiede in OEP erwähnt wurde (s. Kap. 6.3.3), ist eine Sensitivität der Γ -Werte bezüglich der elektronischen Resonanzbedingungen durchaus denkbar. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß die Linienbreiten auch stark von

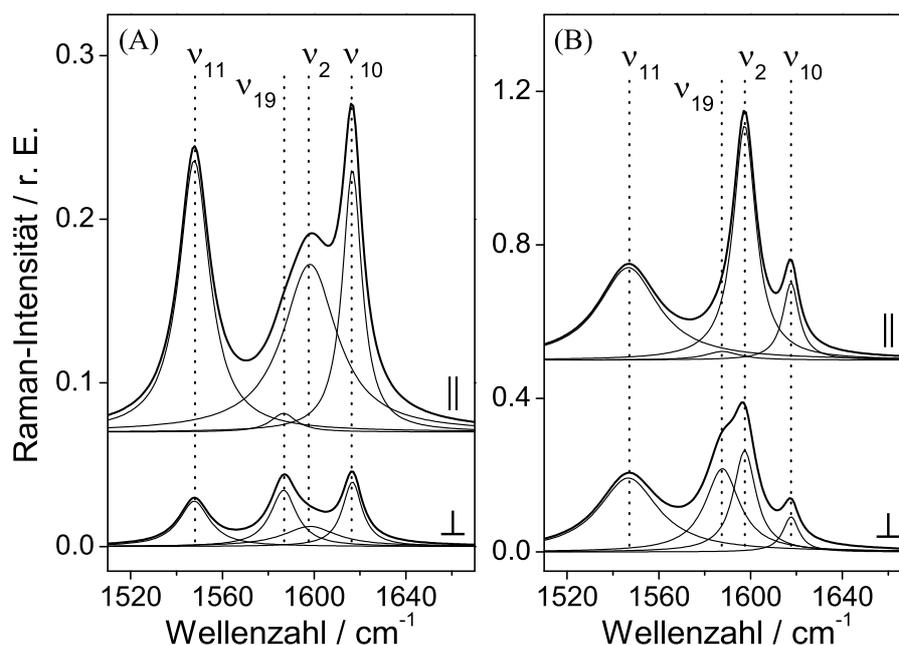


Abb. 6.12: Vergleich von Raman-Spektren an CP-I-TME unter *B*- und *Q*-Banden-Resonanzbedingungen. **(A):** Mit den Parametern aus Tab. 6.6 simulierte Spektren (dicke Linien), die die beste Anpassung an die experimentellen spontanen, unter *B*-Banden-Resonanzbedingungen gemessenen RR-Spektren widerspiegeln, inklusive der Beiträge der Einzelbanden (dünne Linien). **(B):** Mit den Parametern aus Tab. 6.7 simulierte Spektren (dicke Linien), die hypothetische spontane, unter *Q*-Banden-Resonanzbedingungen gemessene RR-Spektren widerspiegeln, inklusive der Beiträge der Einzelbanden (dünne Linien).

anderen experimentellen Gegebenheiten abhängen können, welche für die spontanen und kohärenten Spektren deutlich verschieden sind. Es sei zudem erwähnt, daß die Linienbreitenbestimmung für ν_2 in den RR-Spektren wegen der geringen Modenintensität fehlerbehaftet sein kann und daß auch bei der Bestimmung der Γ -Werte in den RCARS-Spektren größere Toleranzgrenzen anzusetzen sind; mögliche Ungenauigkeiten bei der Spektrennormierung können sich dort insbesondere auf die Werte der Linienbreiten auswirken, da durch verbreiterte Banden z. B. das Fehlen einer Basislinie theoretisch ausgeglichen werden kann. Die Änderungen der Linienbreiten im Falle von ν_{11} und ν_2 liegen allerdings in einer Größenordnung, die eine Sensitivität dieser Parameter bezüglich der Resonanzbedingungen zumindest vermuten läßt, zumal ein ähnlicher Trend auch bei MP-IX-DME (s. Kap. 6.6.3) auftritt. Aufgrund der starken Abhängigkeit von mehreren experimentellen Bedingungen sowie aufgrund der Tatsache, daß die Linienbreiten bei der quantitativen Auswertung einen besonders kritischen Parameter darstellen, sollen aber auch hier die Γ -Werte nicht weiter diskutiert werden. Die Depolarisationsgrade tendieren für die totalsymmetrischen Moden unter den Q -Banden-Resonanzbedingungen wieder zu höheren Werten, wobei die Änderung für ν_{11} am meisten und für ν_{10} am wenigsten ausgeprägt ist. Insgesamt betrachtet, reagieren von den drei totalsymmetrischen Moden vor allem ν_{11} und ν_2 sensitiv auf die Veränderung der Anregungsbedingungen. Die Änderungen bezüglich Intensitätsverstärkung, Linienbreite und Depolarisationsgrad für ν_2 äußern sich beim graphischen Vergleich in Abb. 6.12 z. B. dadurch, daß ν_2 in der senkrechten Komponente der hypothetischen Q -Banden-Spektren deutlicher als separate Bande zu identifizieren ist als in der entsprechenden Komponente der B -Banden-Spektren.

6.6 Untersuchungen an Mesoporphyrin-IX-dimethylester

6.6.1 Spontane Raman-Spektren mit B-Banden-Anregung

Die polarisierten spontanen Resonanz-Raman-Spektren von MP-IX-DME im Bereich 1190–1670 cm^{-1} sind in Abb. 6.13 gezeigt. Es können folgende Moden identifiziert werden: ν_{13} (a_g), ν_{20} (b_{1g}), ν_4 (a_g), ν_{28} (b_{1g}), ν_{11} (a_g), ν_{19} (b_{1g}), ν_2 (a_g) und ν_{10} (a_g). Es treten also, nach der Klassifikation der D_{2h} -Punktgruppe, wieder Signale aus zwei Symmetrierassen (a_g und b_{1g}) auf. Für das Signal bei $\sim 1267 \text{ cm}^{-1}$, welches an ähnlicher Position auch bei den anderen untersuchten Porphyrinen auftritt, könnte ein Einfluß des Lösungsmittels vermutet werden, da CH_2Cl_2 hier eine schwache Raman-Resonanz auf-

weist. Aufgrund des Verhältnisses zur stärkeren Lösungsmittelbande bei $\sim 1423 \text{ cm}^{-1}$, welches bei reinem CH_2Cl_2 geringer ist als bei den Porphyrin-Lösungen, muß allerdings auch ein deutlicher Einfluß der gelösten Substanz vorhanden sein. Eine entsprechende Bande tritt beispielsweise auch in Raman-Spektren der freien Säure von MP-IX auf, die in wäßriger Lösung gemessen wurden;^{95,124} eine eindeutige Zuordnung dieses Signals konnte der Literatur allerdings nicht entnommen werden.

Eine simultane Anpassung der parallelen und senkrechten Spektrenkomponente im Bereich $1510\text{--}1670 \text{ cm}^{-1}$ ergibt die in Tab. 6.8 angegebenen Parameter; die resultierenden Fit-Kurven sind im Inset von Abb. 6.13 enthalten. Die im untersuchten Bereich ermittelten Modenintensitäten sind hier für alle drei totalsymmetrischen Schwingungen deutlich größer als für ν_{19} (b_{1g}), was auf eine effektivere Resonanzverstärkung ersterer hinweist. Dennoch kann die ν_{19} -Mode eindeutig identifiziert werden; sie ist anomal polarisiert und, gemäß der bestimmten Parameter, um ca. 7 cm^{-1} spektral von ν_2 getrennt. Innerhalb der Reihe der totalsymmetrischen Moden tendiert ν_{10} hier wieder deutlicher als bei CP-I-TME zu einem Depolarisationsgrad nahe $1/3$. Für die Depolarisationsgrade von ν_{11} und ν_2 ergeben sich wiederum kleinere Werte.

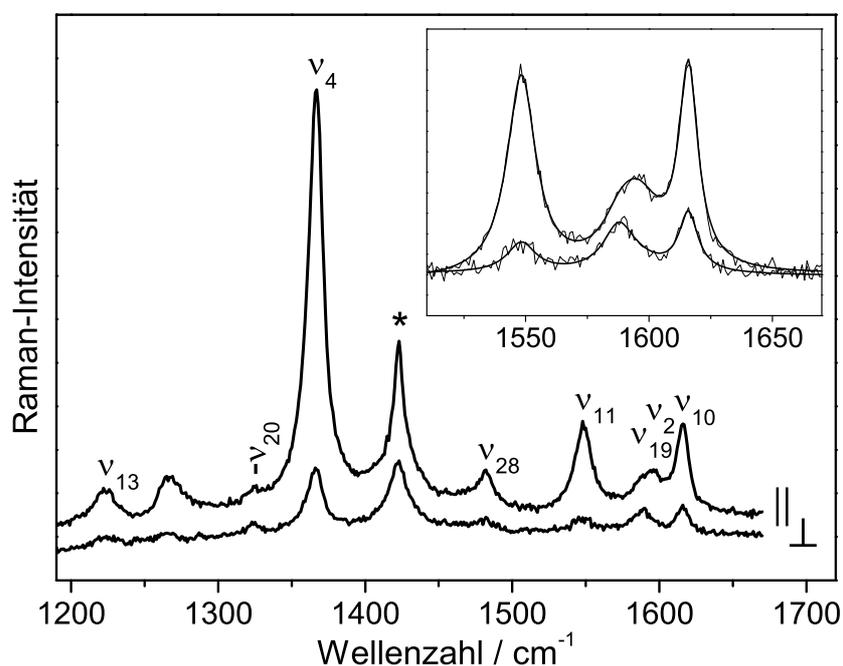


Abb. 6.13: Spontane RR-Spektren einer $\sim 1 \text{ mM}$ Lösung von MP-IX-DME in CH_2Cl_2 , gemessen mit der Anregungswellenlänge $\lambda_{exc} = 424.0 \text{ nm}$, parallele (\parallel) und senkrechte (\perp) Komponente. *: Lösungsmittelbande. Das Inset zeigt den gefitteten Bereich mit den basislinienkorrigierten Originalspektren (dünne Linien) und den Fit-Kurven (dicke Linien).

6 Resonanz-Raman- und Resonanz-CARS-Spektren

Tab. 6.8: Durch Kurvenanpassung bestimmte Parameter für die RR-Spektren von MP-IX-DME in der Region 1510–1670 cm^{-1} .

$\frac{\Omega}{2\pi c} / \text{cm}^{-1}$	$A / \text{r. E.}$	$\frac{\Gamma}{2\pi c} / \text{cm}^{-1}$	ρ^{SR}	ν_i (Sym./ D_{2h})
1548.3	2.0	14.2	0.15	ν_{11} (a_g)
1587.7	0.19	15.0	2.3	ν_{19} (b_{1g})
1595.0	1.3	24.2	0.12 ^a	ν_2 (a_g)
1616.0	1.3	9.3	0.30	ν_{10} (a_g)

^aParameter begrenzt auf ≥ 0.12 .

6.6.2 Kohärente Raman-Spektren mit Q-Banden-Anregung

Die PS-RCARS-Spektren von MP-IX-DME im Bereich 1510–1670 cm^{-1} sind in Abb. 6.14 dargestellt. Die Linienformen ähneln stark denjenigen der PS-RCARS-Spektren von CP-I-TME, sind aber weniger von Rauschen beeinflusst. Die Ergebnisse der nichtlinearen Anpassung, welche für MP-IX-DME in Tab. 6.9 wiedergegeben sind, sind daher hier etwas zuverlässiger. Die Tendenzen der ermittelten Parameter sind für MP-IX-DME vergleichbar zu denen für CP-I-TME, und eine Interpretation kann analog erfolgen (vgl. Kap. 6.5.2). Für die Moden ν_2 und ν_{10} sind die kohärenten Phasen mit $\sim 90^\circ$ und die Depolarisationsgrade mit ~ 0.5 praktisch gleich. Entsprechend ihres Depolarisationsgrades liefern diese Moden ihren stärksten Beitrag zu Spektrum (a) ($\beta = -30^\circ$), während für ν_{11} der Beitrag in Spektrum (b) ($\beta = -60^\circ$) am größten ist und für ν_{19} in Spektrum (c) ($\beta = 90^\circ$). Durch die besonders ausgeprägte anomale Polarisation der ν_{19} -Mode ($\rho^R = -14.6$) ist deren Beitrag zu Spektrum (f) ($\beta = 0^\circ$) praktisch vernachlässigbar. Sie dominiert aber die Spektren (d) und (e), in denen die totalsymmetrischen Moden einen relativ geringen Beitrag leisten. Hieran wird erneut deutlich, daß zur adäquaten Reproduktion aller sechs Spektren die Annahme aller vier berücksichtigten Banden notwendig ist. Aufgrund der stark unterschiedlichen Depola-

Tab. 6.9: Durch Kurvenanpassung bestimmte Parameter für die PS-RCARS-Spektren von MP-IX-DME in der Region 1510–1670 cm^{-1} . Die Suszeptibilität des nichtresonanten Untergrundes beträgt $\chi^{NR} = 1.0$.

$\frac{\Omega}{2\pi c} / \text{cm}^{-1}$	$A^R / \text{r. E.}$	$\frac{\Gamma}{2\pi c} / \text{cm}^{-1}$	$\Theta^R / ^\circ$	ρ^R	ν_i (Sym./ D_{2h})
1547.3	6.3	29.4	41	0.79	ν_{11} (a_g)
1588.2	0.24	13.1	269	-14.6	ν_{19} (b_{1g})
1596.0	6.0	12.2	94	0.50	ν_2 (a_g)
1616.3	1.5	7.5	92	0.49	ν_{10} (a_g)

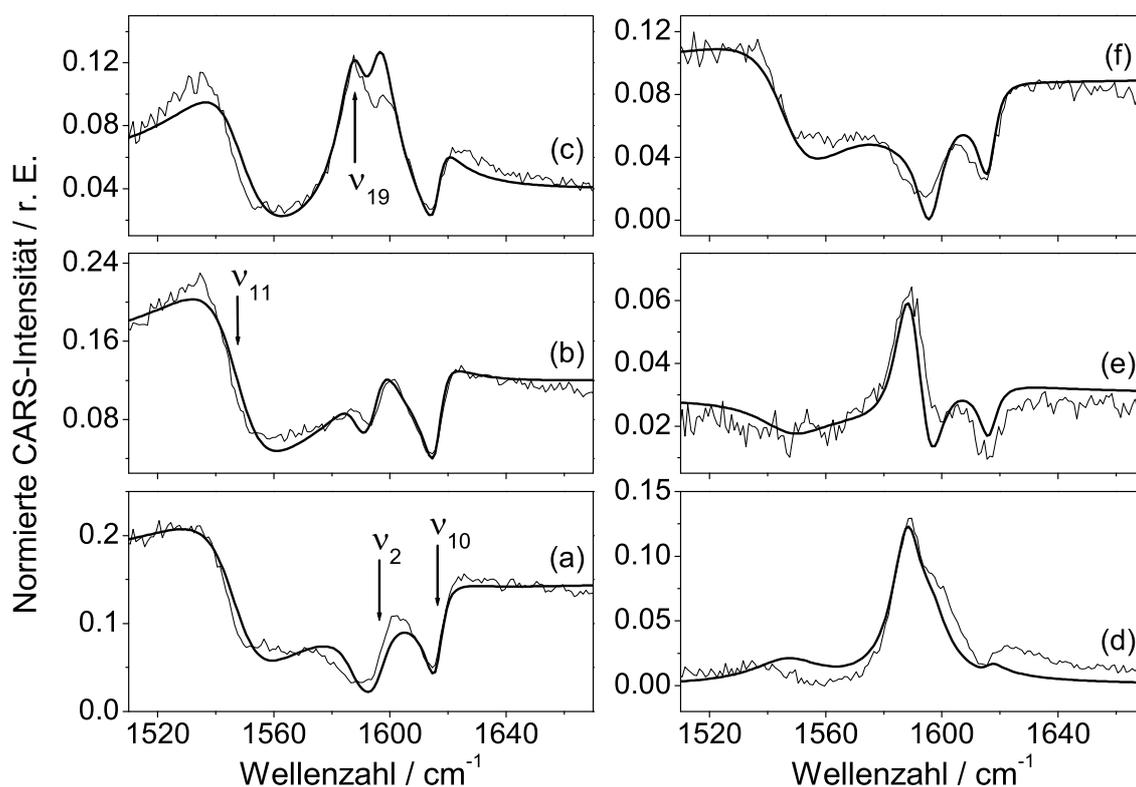


Abb. 6.14: PS-RCARS-Spektren einer ~ 5 mM Lösung von MP-IX-DME in CH_2Cl_2 , gemessen mit einer Pumpwellenlänge von $\lambda_L = 625.7$ nm und einem bei ~ 697 nm zentrierten breitbandigen Stokes-Kontinuum ($\Delta\lambda_S$). Die Spektren wurden für verschiedene Analysatorwinkel aufgenommen: $\beta = -30^\circ$ (a), -60° (b), 90° (c), 60° (d), 30° (e), and 0° (f). Gezeigt sind die normierten Originalspektren (dünne Linien) und das Ergebnis einer Bandenanpassung (dicke Linien).

risationsgrade lassen sich a_g -Moden von b_{1g} -Moden im Falle der Porphyrine besonders leicht unterscheiden. Die ebenfalls starken Unterschiede in den kohärenten Phasen unterstützen diese Einteilung. Bei MP-IX-DME beträgt die durchschnittliche Differenz der Phasen der a_g -Moden im Vergleich zur Phase von ν_{19} (b_{1g}) 193° .

6.6.3 Vergleich zwischen B- und Q-Banden-Anregung

Der direkte Vergleich zwischen B - und Q -Banden-Anregung ist für MP-IX-DME in Abb. 6.15 illustriert. Es zeigen sich ähnliche Tendenzen wie bei CP-I-TME. Die totalsymmetrischen Moden ν_{11} und ν_2 erfahren unter den Q -Banden-Bedingungen eine relative Verstärkung, die deutlich größer ist als die der ebenfalls totalsymmetrischen ν_{10} -Mode. Signifikante Änderungen der Linienbreiten beim Wechsel der Resonanzbedingungen sind für ν_{11} und ν_2 festzustellen, wobei ν_{11} in den Q -Banden-Spektren breiter

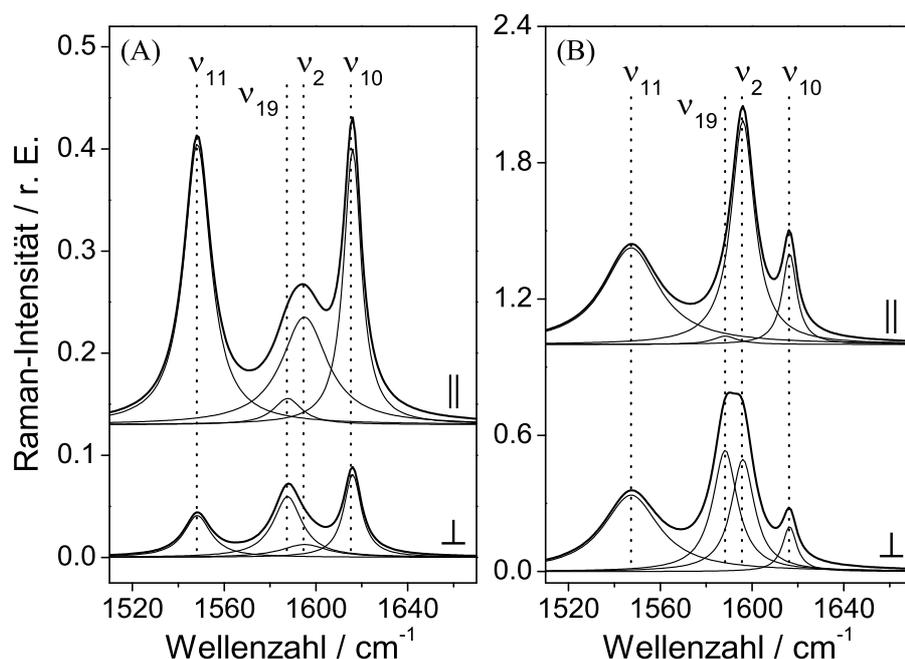


Abb. 6.15: Vergleich von Raman-Spektren an MP-IX-DME unter B - und Q -Banden-Resonanzbedingungen. **(A):** Mit den Parametern aus Tab. 6.8 simulierte Spektren (dicke Linien), die die beste Anpassung an die experimentellen spontanen, unter B -Banden-Resonanzbedingungen gemessenen RR-Spektren widerspiegeln, inklusive der Beiträge der Einzelbanden (dünne Linien). **(B):** Mit den Parametern aus Tab. 6.9 simulierte Spektren (dicke Linien), die hypothetische spontane, unter Q -Banden-Resonanzbedingungen gemessene RR-Spektren widerspiegeln, inklusive der Beiträge der Einzelbanden (dünne Linien).

und ν_2 schmaler ist; die Linienbreiten von ν_{10} und ν_{19} bleiben hingegen nahezu konstant. Das Verhalten der Linienbreiten ist somit ähnlich wie bei CP-I-TME (s. Kap. 6.5.3). Im Vergleich zu den B -Banden-Spektren wird für die totalsymmetrischen Moden wieder ein Anstieg der Depolarisationsgrade beobachtet. An dieser Stelle kann zum Vergleich auch auf eine ältere Studie an MP-IX-DME zurückgegriffen werden, in der spontane Resonanz-Raman-Spektren mit verschiedenen Anregungswellenlängen im Bereich der $Q_y(01)$ -Bande untersucht wurden.⁵¹ Es wird dort festgestellt, daß ν_{11} und ν_{10} über den gesamten Bereich polarisiert bleiben mit Depolarisationsgraden < 0.5 , während ν_{19} anomal polarisiert bleibt; bezüglich ν_2 wird keine Aussage gemacht. Für die Q_x -Banden-Anregung, wie sie in der vorliegenden Arbeit verwirklicht wurde, bleibt ν_{19} ebenfalls anomal polarisiert, wobei die totalsymmetrischen Moden den Wert $\rho^R = 0.5$ erreichen oder, im Falle von ν_{11} , deutlich übersteigen. Der Bereich von $0.125 < \rho^{SR} < 0.75$, der für a_g -Moden unter D_{2h} -Symmetrie erwartet wird,^{39,106,143} wird aber im Rahmen der Auswertungsgenauigkeit nicht überschritten.

6.7 Vergleichende Betrachtung der untersuchten Porphyrine

6.7.1 Linienpositionen

Die Linienpositionen stellen einen Parameter dar, der sensitiv ist bezüglich der Grundzustandseigenschaften der Moleküle; eine Veränderung der Linienpositionen infolge unterschiedlicher Resonanzbedingungen ist nicht zu erwarten. Im Falle von Porphyrinen werden vor allem *out-of-plane*-Moden im Wellenzahlbereich $<1000\text{ cm}^{-1}$ durch Konformationsänderungen des Makrozyklus beeinflusst. Allerdings sind in geringerem Maße auch Einflüsse auf Makrozyklusmoden im Bereich $>1400\text{ cm}^{-1}$ nachzuweisen, und speziell diese Moden gelten als Markerbanden in Bezug auf die Größe des Makrozyklus,^{1,149} wobei sich z. T. auch lineare Korrelationen der Linienpositionen zu bestimmten Bindungslängen und -winkeln aufstellen lassen.¹⁵⁰ Offensichtliche Verschiebungen der Wellenzahlen treten häufig in Metalloporphyrinen durch Komplexbildung^{151,152} oder Austausch^{115,150} des Metallatoms auf, während im Gegensatz dazu für die Änderung des Substitutionsmusters an den C_m -Atomen weniger ausgeprägte Effekte auf die Raman-Spektren beobachtet werden.¹⁴¹ Ein Vergleich der Wellenzahlwerte der hier untersuchten Moden, wie er in Tab. 6.10 wiedergegeben ist, läßt den Schluß zu, daß eine Änderung des β -Substitutionsmusters eher noch geringere Auswirkungen hat.

In Tab. 6.10 sind die experimentellen Wellenzahlwerte der im Bereich $1510\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$ gefundenen Raman-aktiven Moden zusammen mit den quantenchemisch berechneten Werten aufgelistet. Die experimentellen Werte beziehen sich auf die spontanen Raman-Spektren, da hier die Genauigkeit der Wellenzahlbestimmung i. allg. als etwas größer angenommen werden kann als in den kohärenten Raman-Spektren. Die Gegenüberstellung mit den berechneten Werten soll noch einmal zeigen, daß innerhalb

Tab. 6.10: Berechnete und experimentell bestimmte Wellenzahlwerte (in cm^{-1}) für ausgewählte Makrozyklusmoden.

OEP		UP-I-OME		CP-I-TME		MP-IX-DME		ν_i (Sym./ D_{2h})
ber. ^a	exp. ^b	ber.	exp. ^b	ber. ^a	exp. ^b	ber.	exp. ^b	
1591	1545	1593	1548	1599	1548	1599	1548	ν_{11} (a_g)
1633	1587	1636	1588	1634	1587	1634	1588	ν_{19} (b_{1g})
1640	1589	1640	1597	1647	1598	1647	1595	ν_2 (a_g)
1665	1614	1667	1618	1670	1617	1670	1616	ν_{10} (a_g)

^aWerte übernommen aus Ref. 96. ^bWerte aus den spontanen Raman-Spektren.

eines Moleküls die Tendenzen der experimentellen Werte auch bei den durchgeführten DFT-Rechnungen reproduziert werden. Aufgrund der harmonischen Näherung bei den Rechnungen werden die experimentellen Werte aber durchweg eindeutig, jedoch nicht zu gleichen Ausmaßen überschätzt. Zur Interpretation sehr kleiner Wellenzahlunterschiede eignen sich die auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau berechneten, unskalierten Wellenzahlen hier also nicht. Aus den experimentellen Werten kann man allerdings die Tendenz ablesen, daß die Wellenzahlen der Moden bei den unsymmetrisch substituierten Porphyrinen (UP-I-OME, CP-I-TME, MP-IX-DME) etwas höher liegen als beim voll symmetrisch substituierten OEP. Dieser Effekt ist bei ν_{19} am wenigsten ausgeprägt und bei ν_2 am deutlichsten. Es wurde oben bereits erwähnt, daß Wellenzahlverschiebungen u. U. auf eine Änderung der Makrozyklusgröße hinweisen können. Bleibt der Grad der Planarität des Moleküls erhalten, korrespondiert ein Anstieg der Wellenzahlwerte gewöhnlich mit einer Erniedrigung der Makrozyklusgröße (*core size*, „Kern-Größe“).¹⁵⁰ Als ein Maß für die Größe des Makrozyklus wird häufig der mittlere Abstand der N-Atome zum Ringzentrum (Ct), welches in Metalloporphyrinen durch das Metallatom repräsentiert wird, verwendet.^{1,152} Frühere Untersuchungen an Metalloporphyrinen, wo schwingungsspektroskopische Daten mit Röntgenstrukturdaten verglichen werden, haben allerdings gezeigt, daß der Effekt unterschiedlicher peripherer Substituenten auf diese Geometriedimensionen vernachlässigbar ist.^{1,153} Erkennbare Deformationen des Makrozyklus sind höchstens dann zu erwarten, wenn eine deutliche Überfrachtung mit peripheren Substituenten vorliegt, was z. B. bei einer gleichzeitigen Besetzung der *meso*- und β -Positionen der Fall sein kann.¹⁵⁴ Aus den in dieser Arbeit berechneten Geometriedaten kann der mittlere Ct–N-Abstand näherungsweise als die Hälfte des mittleren N–N-Abstands für jeweils gegenüberliegende Pyrrolringe bestimmt werden. Für die optimierte Grundzustandsgeometrie von UP-I-OME (s. Kap. 5.2.2) sowie von MP-IX-DME (s. Kap. 5.3.2) beträgt der mittlere Ct–N-Abstand jeweils 2.076 Å; der entsprechende Wert für die optimierte Struktur von OEP (s. Ref. 100 und 96) ist 2.073 Å. Aus den berechneten Ct–N-Abständen ergeben sich somit keine signifikanten Unterschiede für die Kern-Größe des Makrozyklus, die den leichten Trend in den spektralen Daten bestätigen würden.

Zusammenfassend hat die Betrachtung der Linienpositionen gezeigt, daß die β -Substitution die Wellenzahlwerte in geringem Maße beeinflusst, wobei eine leicht unterschiedliche Sensitivität für unterschiedliche Moden festzustellen ist. Abweichungen der Grundzustandsgeometrie der Moleküle, die für die Wellenzahlverschiebungen verantwortlich sein können, scheinen so gering zu sein, daß sie mittels Röntgenstruktur- oder DFT-Daten nur schwer oder gar nicht nachweisbar sind. Daher liegt es nahe anzunehmen, daß die Verschiebungen hier nicht nur auf die Grundzustandsgeometrie, sondern auch auf die spezifischen Normalmodenauslenkungen bezogen werden können.

6.7.2 Amplituden

Es soll in diesem Abschnitt die relative Verstärkung der Amplituden der einzelnen Moden bei den unterschiedlichen Resonanzbedingungen verglichen werden. Das Ausmaß der Resonanzverstärkung hängt dabei wesentlich von der Geometrie bzw. Symmetrie der Moleküle in den beteiligten elektronisch angeregten Zuständen ab. Diese läßt sich beispielsweise in Abhängigkeit von *Displacement*-Parametern Δ_i angeben, die die Verschiebungen des Potentials eines angeregten Zustands entlang der Normalkoordinaten ν_i angeben. Da aber nur die Resonanzverstärkung, nicht aber die Absolutwerte der Raman-Amplituden symmetriespezifische Informationen liefern, lassen sich Symmetrieabhängigkeiten der Amplituden am besten nachweisen, indem detaillierte Raman-Anregungsprofile über einen größeren Wellenlängenbereich gemessen werden (s. z. B. Ref. 145). Da für die untersuchten Porphyrine nur zwei Anregungsbedingungen eingesetzt wurden, ist die Aussagekraft der Amplituden bezüglich des Symmetrieverhaltens eher gering. Eine ansatzweise Interpretation soll hier trotzdem versucht werden. Ein direkter Vergleich der relativen Intensitätsverstärkungen dürfte zumindest für die Moleküle OEP, CP-I-TME und MP-IX-DME zulässig sein, da aufgrund der nahezu identischen Absorptionsspektren dieser Moleküle (s. Abb. 6.2, Kap. 6.2 sowie Abb. 6.16, Kap. 6.7.3) auch die Resonanzeffekte als sehr ähnlich angenommen werden können. Aufgrund signifikanter Abweichungen im Absorptionsverhalten können bei UP-I-OME deutlich geänderte Resonanzeffekte an Bedeutung gewinnen, und die Daten zu UP-I-OME sind bei dem Vergleich unter diesem Vorbehalt zu sehen.

Die relativen Verstärkungen der Moden ν_{11} , ν_{19} , ν_2 und ν_{10} sind in Tab. 6.11 durch die Verhältnisse der ermittelten Amplituden unter *Q*- bzw. *B*-Banden-Resonanz angeben. Die Werte für eine Substanz wurden jeweils auf das Verhältnis für ν_{10} normiert. Nach der Normierung läßt sich nun ablesen, daß innerhalb der totalsymmetrischen Moden die Sensitivität bezüglich der Resonanzverstärkungen unterschiedlich ist. Läßt man UP-I-OME außer acht, nimmt die Resonanzverstärkung beim Übergang von den *B*- zu den *Q*-

Tab. 6.11: Verhältnisse der Amplituden in *Q*- und *B*-Banden-Spektren; jeweils normiert bezüglich des Verhältnisses für ν_{10} .

OEP	UP-I-OME	CP-I-TME	MP-IX-DME	ν_i (Sym./ D_{2h})
$\frac{A_Q}{A_B}$	$\frac{A_Q}{A_B}$	$\frac{A_Q}{A_B}$	$\frac{A_Q}{A_B}$	
1.6	0.56	2.5	2.7	ν_{11} (a_g)
2.0	0.19	2.2	1.1	ν_{19} (b_{1g})
7.5	0.45	2.0	4.0	ν_2 (a_g)
1.0	1.0	1.0	1.0	ν_{10} (a_g)

Banden-Bedingungen für die Moden ν_{11} und ν_2 jeweils deutlicher zu als für ν_{10} . Erstere Moden reagieren also anscheinend sensitiver auf die veränderten Resonanzbedingungen als ν_{10} , wobei die Verhältnisse für ν_2 besonders stark variieren.

Es ist auch bemerkenswert, daß für alle Porphyrine unter Q_x -Banden-Anregung eine nennenswerte Aktivität totalsymmetrischer Moden festzustellen ist. Dies steht im Gegensatz zu einigen bekannten Spektren von Metalloporphyrinen, die unter ähnlichen Anregungsbedingungen, d. h. mit einem präresonanten $Q(00)$ -Anteil und einem resonanten $Q(01)$ -Anteil, erhalten wurden;^{37,115} dort sind die Spektren klar von nichttotalsymmetrischen Moden dominiert. Auch weisen spontane Raman-Spektren von OEP unter Q_y -Banden-Anregung im hier untersuchten Wellenzahlbereich nur eine nennenswerte Intensität für ν_{19} (b_{1g}) auf.⁴⁹ Die charakteristischen Verstärkungsmuster, die hier für vier metallfreie Porphyrine unter Q_x -Banden-Anregung erhalten wurden, können darauf zurückgeführt werden, daß sich die Symmetrien der am Streuprozeß beteiligten Zustände von denen in Metalloporphyrinen unterscheiden (s. Kap. 2.2). Da der Streumechanismus bei Q -Banden-Resonanz maßgeblich durch den Albrechtschen B -Term bestimmt wird, ist zu erwarten, daß besonders diejenigen Moden eine Verstärkung erfahren, die effektiv zu einer vibronischen Kopplung zwischen B - und Q -Zuständen beitragen. Bei Metalloporphyrinen sind dies i. d. R. die nichttotalsymmetrischen Moden. Die hier vorgestellten Spektren lassen nun vermuten, daß bei metallfreien Porphyrinen verstärkt auch a_g -Moden eine solche Kopplung vermitteln können. Eine detailliertere Interpretation der Verstärkungsmuster, die an dieser Stelle allerdings nicht erfolgen soll, könnte auch erweiterte Erkenntnisse zu den speziellen Kopplungsmechanismen liefern, die für das Zustandekommen der elektronischen Absorptionsbanden in metallfreien Porphyrinen verantwortlich sind.

Abgesehen von den Effekten im quantitativ ausgewerteten Wellenzahlbereich 1510–1670 cm^{-1} sei hier noch auf eine weitere Besonderheit hingewiesen, die aus den spontanen RR-Spektren im Bereich 1190–1670 cm^{-1} ersichtlich ist. Während für OEP bei ca. 1258 cm^{-1} eine Seitenkettenmode nachgewiesen werden konnte, fehlt diese bei den übrigen untersuchten Porphyrinen. Dies deutet auf stärkere Hyperkonjugationseffekte zwischen den β -Resten und dem Makrozyklus in OEP hin, die eine effektive Resonanzverstärkung auch außerhalb des Makrozyklus lokalisierter Schwingungsbewegungen ermöglichen.

6.7.3 Kohärente Phasen und Depolarisationsgrade

Die Parameter Θ^R (kohärente Phasen) und $\rho^{SR,R}$ (Depolarisationsgrade) hängen, ebenso wie die zuvor besprochene Resonanzverstärkung der Amplituden, von den Symme-

trien aller beteiligten Zustände ab. Der Vorteil bei der Verwendung von Θ^R und $\rho^{SR,R}$ für symmetriebezogene Interpretationen liegt allerdings darin, daß sich diese Parameter mit Hilfe der Invarianten des betreffenden Streutensors ausdrücken lassen. Dadurch ist für vorgegebene Modensymmetrien die Varianz dieser Parameter häufig stark eingeschränkt. Zudem müssen keine Parameterverhältnisse ermittelt werden, sondern es ist bereits die Messung von Absolutwerten bei einer einzigen Anregungswellenlänge aussagekräftig. Durch eine Bestimmung der wellenlängenabhängigen Dispersion dieser Parameter kann man den Informationsgehalt aber noch deutlich erweitern. Über umfassende Polarisationsstudien mittels Zweiphotonenspektroskopie ist es theoretisch möglich, die Symmetrie des angeregten Zustands zu bestimmen.³⁹ Da unter D_{2h} -Symmetrie im Gegensatz zur D_{4h} -Symmetrie wellenlängenabhängige Dispersionen der Depolarisationsgrade auftreten können (vgl. Tab. 2.1, Kap. 2.1.4), wäre im Falle der hier untersuchten Porphyrine für eine detaillierte Bestimmung der Zustandssymmetrien eine Reihe von Messungen mit unterschiedlichen Anregungswellenlängen nötig, zudem eine recht aufwendige theoretische Auswertung, die im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgesehen ist. Es sollen lediglich einige Tendenzen aufgezeigt werden, welche aus den unter zwei verschiedenen Anregungsbedingungen gemessenen Spektren klar ersichtlich sind. Die kohärenten Phasen, die in dieser Arbeit nur für eine Anregungsbedingung aus den RCARS-Spektren hervorgehen, können ebenfalls eine wellenlängenabhängige Dispersion aufweisen. Theoretisch läßt sich zeigen, daß der Dispersionsverlauf der Phasen nicht mit dem Dispersionsverlauf der Depolarisationsgrade übereinstimmen muß.¹⁹ Mehrere RCARS-Experimente an Porphyrinen scheinen jedoch zu bestätigen, daß eine enge Korrelation zwischen den Parametern Θ^R und ρ^R besteht.^{37,42,138} Moden, die ähnliche Depolarisationsgrade in den RCARS-Spektren besitzen, weisen auch ähnliche kohärente Phasen auf.

In Tab. 6.12 ist noch einmal eine Übersicht zu den für die verschiedenen Porphyrine bestimmten Depolarisationsgraden und Phasen gezeigt. Für die aus den spontanen Raman-Spektren unter B -Banden-Resonanz bestimmten Depolarisationsgrade (ρ_B) läßt sich der bereits mehrfach erwähnte Trend feststellen, daß ν_{19} anomal polarisiert ist, während die Moden ν_{11} und ν_2 mit $\rho_B \approx 1/8$ und ν_{10} mit $\rho_B \approx 1/3$ polarisiert sind. Die Einteilung in anomal polarisierte und polarisierte Banden läßt sich eindeutig auf die Modensymmetrie zurückführen, da ν_{19} auch bei den unsymmetrisch substituierten Porphyrinen näherungsweise b_{1g} -symmetrisch und die anderen Moden näherungsweise a_g -symmetrisch sind. Die Schwankung zwischen $\rho_B = 1/8$ und $\rho_B = 1/3$ innerhalb der totalsymmetrischen Moden ist an dieser Stelle nicht eindeutig über Symmetriefaktoren zu erklären, da sie im gleichen Ausmaß wie in den unsymmetrisch substituierten Porphyrinen auch in OEP auftritt, für welches sowohl die Grundzustandsgeometrie als auch die

6 Resonanz-Raman- und Resonanz-CARS-Spektren

Tab. 6.12: Vergleich der Depolarisationsgrade unter B - und Q -Banden-Resonanz (ρ_B und ρ_Q) und der kohärenten Phasen (Θ_Q ; in $^\circ$) für ausgewählte Makrozyklusmoden.

OEP			UP-I-OME			ν_i (Sym./ D_{2h})
ρ_B	ρ_Q	Θ_Q	ρ_B	ρ_Q	Θ_Q	
0.19	0.77	39	0.13	0.60	81	ν_{11} (a_g)
4.9	-7.3	253	1.4	-7.5	263	ν_{19} (b_{1g})
0.12	0.80	81	0.12	0.24	122	ν_2 (a_g)
0.31	0.58	67	0.26	0.30	80	ν_{10} (a_g)
CP-I-TME			MP-IX-DME			ν_i (Sym./ D_{2h})
ρ_B	ρ_Q	Θ_Q	ρ_B	ρ_Q	Θ_Q	
0.17	0.80	41	0.15	0.79	41	ν_{11} (a_g)
3.0	-9.7	259	2.3	-14.6	269	ν_{19} (b_{1g})
0.12	0.43	106	0.12	0.50	94	ν_2 (a_g)
0.25	0.46	102	0.30	0.49	92	ν_{10} (a_g)

berechneten Normalmoden praktisch perfekt der D_{2h} -Symmetrie entsprechen.^{96,100,101} Hier könnten Unterschiede in den spezifischen Verschiebungen (*displacements*) entlang der Normalmodenkoordinaten im angeregten Zustand für den Effekt verantwortlich sein; eine weitere mögliche Erklärung anhand der Schwingungsbewegungen des Grundzustands wird in Kap. 6.7.4 (s. u.) erörtert. Wesentliche Unterschiede für ρ_B zwischen den einzelnen Porphyrinen, an denen ein Einfluß der β -Substitution abzulesen wäre, treten nicht auf.

Bei der Betrachtung der unter Q -Banden-Resonanzbedingungen bestimmten Depolarisationsgrade und Phasen (ρ_Q und Θ_Q) ist zu beachten, daß aufgrund der verwendeten entarteten Multiplex-CARS-Technik auch innerhalb eines Moleküls die Resonanzbedingungen nicht für alle Schwingungsmoden exakt gleich sind, da ω_{AS} für die einzelnen Moden mit unterschiedlichen Niveaus des $Q_x(01)$ -Zustands resonant sein kann. Da aber die Absorptionsspektren von OEP, CP-I-TME und MP-IX-DME im relevanten Meßbereich sehr ähnlich sind, was Abb. 6.16 noch einmal verdeutlicht, sollte ein direkter Vergleich der RCARS-Parameter zwischen diesen Molekülen zulässig sein. Für ν_{11} wird bei den drei zu vergleichenden Molekülen jeweils ein Depolarisationsgrad von $\sim 3/4$ und eine Phase von $\sim 40^\circ$ beobachtet. Die Mode ν_{19} ist jeweils anomal polarisiert mit einer Phase von $\sim 260^\circ$; die anomale Polarisation ist bei unsymmetrischer β -Substitution etwas ausgeprägter. Leichte Unterschiede zwischen dem symmetrisch substituierten OEP und den unsymmetrisch substituierten CP-I-TME und MP-IX-DME zeigen sich auch bei den Moden ν_2 und ν_{10} . Sie tendieren bei den unsymmetrisch substituierten Por-

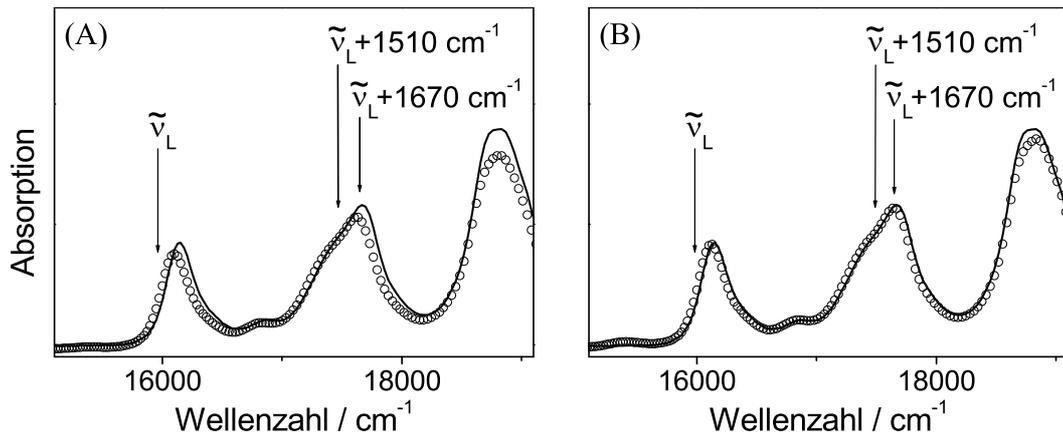


Abb. 6.16: Vergleich des Absorptionsverhaltens im für die RCARS-Messungen relevanten Resonanzbereich; $\tilde{\nu}_L$ ist die absolute Wellenzahl des Pumplasers. **(A):** Absorption von OEP (Linie) und CP-I-TME (Kreise). **(B):** Absorption von OEP (Linie) und MP-IX-DME (Kreise).

phyrinen zu leicht niedrigeren ρ_Q -Werten und leicht höheren Θ_Q -Werten; bezüglich ρ_Q ist die Abweichung für ν_2 besonders deutlich und bezüglich Θ_Q für ν_{10} . Grundsätzlich sind die für die Q -Banden-Resonanz beschriebenen Charakteristika auch für UP-I-OME erfüllt; aufgrund des stärker abweichenden Absorptionsverhaltens und aufgrund von Einschränkungen bei der Auswertungsgenauigkeit durch das Auftreten zusätzlicher Banden in den RCARS-Spektren dieser Substanz ist eine weitergehende Interpretation hier aber nicht sinnvoll.

Es konnte im vorangehenden also experimentell bestätigt werden, daß zwischen den Werten der kohärenten Phasen und der Depolarisationsgrade ein enger Zusammenhang besteht. Desweiteren hat sich gezeigt, daß sich Moden aufgrund ihrer Symmetrie über diese Parameter einordnen lassen. Klar zu unterscheiden sind dabei a_g -symmetrische von b_{1g} -symmetrischen Moden. Im Detail zeigt sich auch ein leicht unterschiedliches Verhalten innerhalb der totalsymmetrisch angenommenen Moden, was auf minimale Symmetrieabweichungen hinweisen könnte. Um diesbezüglich genauere Aussagen zu treffen, wäre es sinnvoll, die wellenlängenabhängige Dispersion der Parameter Θ und ρ zu ermitteln. Hierzu könnten weitere experimentelle Werte, die unter verschiedenen Resonanzbedingungen bestimmt werden, beitragen sowie eine Verknüpfung der Werte mit einem theoretischen Modell, welches einen Abgleich zwischen Absorptionsverhalten und Parameterdispersion herstellt. Geeignete Modelle wurden z. T. schon für Metalloporphyrine formuliert;^{19,37,42} für metallfreie Porphyrine konnte in der Literatur hierzu kein Ansatz gefunden werden.

6.7.4 Korrelation zu den berechneten Normalkoordinaten

Die in Kap. 5 beschriebenen DFT-Rechnungen haben gezeigt, daß die Einflüsse der unterschiedlichen β -Substituenten auf die Grundzustandsgeometrie der Moleküle nahezu vernachlässigbar sind. Bei den Eigenvektoren der untersuchten Moden ν_{11} , ν_{19} , ν_2 und ν_{10} ergaben die Rechnungen kleine, aber erkennbare Abweichungen von einem idealen Symmetrieverhalten. Die experimentellen Daten bestätigen nun, daß sich die unterschiedlich β -substituierten Porphyrine auch bezüglich ihrer schwingungsspektroskopischen Daten sehr ähnlich verhalten. Die Betrachtung der Amplituden, Linienpositionen, kohärenten Phasen und Depolarisationsgrade haben aber jeweils kleine Unterschiede zwischen einzelnen Moden und zwischen den untersuchten Molekülen ergeben. Für die Moden untereinander war eine klare Unterscheidbarkeit a_g -symmetrischer gegenüber b_{1g} -symmetrischer Moden festzustellen; innerhalb der totalsymmetrischen Moden deutete sich für ν_{10} ein leicht abweichendes Verhalten gegenüber ν_{11} und ν_2 an. Für die verschiedenen Moleküle konnten v. a. Merkmale gefunden werden, die die unsymmetrisch β -substituierten Porphyrine vom symmetrisch substituierten OEP unterscheiden. Innerhalb der unsymmetrisch substituierten Moleküle ist eine weitere Einteilung anhand der spektralen Parameter allerdings nur sehr schwer möglich. Von den betrachteten vier Moden scheint besonders die ν_2 -Schwingung sensitiv auf eine Änderung des Substitutionsmusters zu reagieren. Für diese Mode ist die Verschiebung der Wellenzahlposition am deutlichsten (s. Kap. 6.7.1); auch bezüglich relativer Intensitätsverstärkung (s. Kap. 6.7.2) sowie bezüglich kohärenter Phasen und Depolarisationsgrade (s. Kap. 6.7.2), wo z. B. ν_{11} (a_g) praktisch keine Reaktion zeigt, ist eine Sensitivität erkennbar.

Wegen des schwachen Einflusses der β -Substituenten auf den Makrozyklus ist eine direkte Korrelation der spektroskopischen Daten zu den berechneten Normalkoordinaten schwierig. Ein Ansatz läßt sich allerdings machen, wenn man die Normalkoordinaten in Bezug auf ihre spezifischen Schwingungsbewegungen betrachtet. Die dominanten Bewegungen der einzelnen Moden sind in Tab. 6.13 aufgelistet in der Form, wie sie quantitativ für das unsubstituierte Porphin bestimmt wurden⁹⁴ und auch qualitativ aus den DFT-Rechnungen in Kap. 5 hervorgehen. Es liegt nun nahe anzunehmen, daß eine Änderung des β -Substitutionsmusters v. a. die $C_\beta C_\beta$ -Streckschwingungsbewegung einer Mode beeinflusst. Die Erkenntnisse aus den in dieser Arbeit durchgeführten Normalmodenberechnungen bestätigen dies allerdings nur teilweise. Abweichungen vom idealen Symmetrieverhalten wurden bei UP-I-OME zwar v. a. für die Moden ν_{11} und ν_2 , welche einen dominanten $C_\beta C_\beta$ -Streckschwingungscharakter besitzen, festgestellt; die Beeinflussung wirkte sich aber hauptsächlich auf die Auslenkung der C_α - und C_m -Atome aus. Gleiches trifft für ν_{11} und ν_2 bei MP-IX-DME zu; zusätzlich erwiesen

Tab. 6.13: Dominante Schwingungsbewegungen für die untersuchten Moden.

ν_i	Sym./ D_{2h}	Beschreibung ^a
ν_{11}	a_g	$C_\beta C_\beta$ s + $C_\alpha N$ s_p
ν_{19}	b_{1g}	$C_\alpha C_m$ s_p
ν_2	a_g	$C_\beta C_\beta$ s_d
ν_{10}	a_g	$C_\alpha C_m$ $s_{p,d}$

^aBeschreibungen übernommen aus Ref. 94. s: stretch; p/d : an protonierten/deprotonierten Pyrrol-Ringen lokalisiert.

sich dort auch ν_{19} und ν_{10} als erkennbar beeinflusst, obwohl diese Moden von einer $C_\alpha C_m$ -Streckschwingungskomponente dominiert werden. Zieht man nun die spektroskopisch bestimmten Parameter in Betracht, so zeigt sich für die beiden Moden mit $C_\beta C_\beta$ -Streckschwingungscharakter ein auffällig unterschiedliches Verhalten bezüglich der Sensitivität gegenüber eines Austauschs der β -Substituenten. Eine Ursache für die besonders deutliche Wellenzahlverschiebung der ν_2 -Mode könnte aber durchaus in dem hohen $C_\beta C_\beta$ -Anteil zu sehen sein. Diese Interpretation läßt sich dadurch unterstützen, daß auch ν_{11} und ν_{10} , welche nennenswerte $C_\beta C_\beta$ -Anteile besitzen (vgl. Abb. 5.3 und 5.5), eine leichte Wellenzahlverschiebung aufweisen, während die ν_{19} -Mode, für welche die $C_\beta C_\beta$ -Auslenkungen sehr gering sind, bei näherungsweise konstanter Wellenzahl erscheint. Für das unterschiedliche Ausmaß der Wellenzahlverschiebungen könnte evt. eine Rolle spielen, daß die $C_\beta C_\beta$ -Schwingung bei ν_2 v. a. an den deprotonierten (s. Tab. 6.13) und bei ν_{11} sowie ν_{10} an den protonierten (s. Abb. 5.3 und 5.5) Pyrrol-Ringen lokalisiert ist. Bei den Geometrieoptimierungen von UP-I-OME (Kap. 5.2.2) und MP-IX-DME (Kap. 5.3.2) resultierten für protonierte und deprotonierte Ringe jeweils unterschiedliche Bindungslängen und Bindungswinkel. Dies kann auch Auswirkungen auf die Kraftkonstanten der auf diese Ringe bezogenen Gruppenschwingungen haben, die somit durch eine Substitution zu unterschiedlichen Ausmaßen beeinflusst werden können. Eine weitere Begründung könnte aber auch dadurch gegeben sein, daß der $C_\beta C_\beta$ -Streckschwingungscharakter bei ν_2 allgemein ausgeprägter ist als bei ν_{11} und ν_{10} . Für genauere Interpretationen diesbezüglich wäre eine exakte quantitative Klassifizierung der Schwingungsbewegungen hilfreich, welche für die betreffenden Moleküle nicht vorliegt. Eine solche Klassifizierung ist auch v. a. für größere Moleküle wie die Porphyrine nicht trivial und i. d. R. nur über den Einsatz mehrerer geeigneter, empirischer Skalierungsfaktoren möglich.^{91,92,155}

Da, wie bereits erwähnt wurde, die aus den DFT-Rechnungen hervorgehenden Symmetrieabweichungen nicht ausschließlich die dominanten Schwingungsbewegungen ei-

ner Mode betreffen, ist es zur Interpretation der mehr symmetriespezifischen Raman-Parameter, wie z. B. Depolarisationsgrad und Phase, sinnvoll, zusätzlich zu den in Tab. 6.13 angegebenen Zusammenhängen auch die berechneten Eigenvektoren der einzelnen Moden (s. dazu Abb. 5.3 und 5.5) im Detail zu betrachten. Im Falle des Moleküls UP-I-OME ist dabei relativ deutlich zu erkennen, daß das Ausmaß der Symmetrieabweichungen für ν_2 größer ist als für die anderen Moden. Daraus ließe sich auch die spektroskopisch beobachtete höhere Sensitivität dieser Mode bezüglich der Substituenteneffekte ableiten. Gemäß der Raman-Daten sollte eine ähnliche Sensitivität auch für MP-IX-DME vorliegen. Eine quantitative Abschätzung der Symmetrieabweichungen anhand der berechneten Normalmodenbilder ist hier jedoch nur noch schwer möglich, da die Schwingungen aufgrund der besonders unsymmetrischen β -Substitution sowie aufgrund besonders deutlicher Konstitutionsunterschiede der Substituenten in differenzierterer Weise beeinflußt werden; weitergehende Interpretationen zur Modensensitivität in MP-IX-DME würden wiederum eine exaktere quantitative Behandlung der DFT-Daten als die hier vorgestellte verlangen. Es soll allerdings noch auf einen weiteren spektroskopisch nachgewiesenen Effekt hingewiesen werden, für den sich eine Korrelation mit den berechneten Koordinaten herstellen läßt. So wurde in den spontanen Raman-Spektren für ν_{10} jeweils ein leicht höherer Depolarisationsgrad bestimmt als für die ebenfalls totalsymmetrischen Moden ν_{11} und ν_2 . Gemäß der Theorie können solche Abweichungen zustande kommen, wenn sich für die einzelnen Moden die Verhältnisse der Streutensorkomponenten unterscheiden (vgl. dazu Gl. 2.52 sowie Gl. 2.47–2.49, Kap. 2.1.4); für totalsymmetrische Moden unter D_{2h} -Symmetrie sind dabei nur die Tensorkomponenten α_{xx} und α_{yy} zu berücksichtigen, da nur sie von null verschieden sein können.^{35,39,143} Für die Korrelation zu den Normalmodenbildern bedeutet dies, daß unterschiedliche Verhältnisse der in x - und y -Richtung verlaufenden Auslenkungen der Schwingungsvektoren auf Unterschiede im Depolarisationsgrad totalsymmetrischer Moden hinweisen können. Für den abweichenden Depolarisationsgrad von ν_{10} gegenüber ν_{11} und ν_2 könnte somit die Tatsache verantwortlich sein, daß ν_{10} von einer $C_\alpha C_m$ -Streckschwingungsbewegung dominiert wird, welche bezüglich der $C_\alpha C_m C_\alpha$ -Brücke asymmetrisch verläuft; d. h. die Kontraktion und Expansion des Makrozyklus, die bei dieser Schwingung erfolgt, verläuft zu unterschiedlichem Ausmaß in x - und y -Richtung. Es muß allerdings betont werden, daß die Abschätzung der Depolarisationsgrade anhand der Schwingungsbilder des Grundzustands hier nur deshalb zulässig ist, weil die elektronischen Resonanzeffekte in den durchgeführten spontanen Raman-Spektren wegen der präresonanten Anregung als vergleichsweise gering angesehen werden können. Nimmt die Bedeutung der Resonanzeffekte zu, so ist zur Ableitung der Depolarisationsgrade verstärkt auch die exakte Geometrie bzw. Symmetrie der Mo-

leküle im angeregten Zustand zu berücksichtigen. Letztere wurde im Rahmen dieser Arbeit allerdings weder aus Raman-theoretischen noch aus DFT-basierten Ansätzen behandelt. Da bei den durchgeführten CARS-Spektren elektronische Resonanzen von gesteigerter Bedeutung sind, soll daher auf eine Korrelation der daraus bestimmten Depolarisationsgrade und Phasen zu den berechneten Normalmodenkoordinaten an dieser Stelle ganz verzichtet werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sowohl mittels DFT-Rechnungen als auch mittels Raman-spektroskopischer Daten noch relativ geringe Unterschiede in den Modensymmetrien erkannt werden können, wenn auch eine exakte Einordnung der Abweichungen, besonders wegen ihres geringen Ausmaßes, anhand der hier vorgestellten Daten nur begrenzt erfolgen kann. Während bei den vier untersuchten Porphyrinen alles darauf hindeutet, daß bei OEP eine D_{2h} -Symmetrie des Makrozyklus praktisch perfekt erhalten bleibt, sind bei den unsymmetrisch β -substituierten Porphyrinen (UP-I-OME, CP-I-TME und MP-IX-DME) jeweils leichte Abweichungen von diesem Schema zu erkennen.

7 Zusammenfassung

Es wurden in der vorliegenden Arbeit vier metallfreie Porphyrine, die sich im Substitutionsmuster an den β -Kohlenstoffatomen des Tetrapyrrol-Makrozyklus unterscheiden, mittels linearer und nichtlinearer Raman-spektroskopischer Techniken untersucht. Als Schwerpunkt wurde dazu eine nichtlineare Methode angewendet, die auf der kohärenten anti-Stokeschen Raman-Streuung (*coherent anti-Stokes Raman scattering*, CARS) beruht. Diese wurde in Kombination mit einem Polarisations-sensitiven (PS) Meßschema und unter elektronisch resonanten Anregungsbedingungen eingesetzt. Spontane (lineare) Resonanz-Raman (RR)-Spektren unter anderen elektronischen Anregungsbedingungen wurden zwecks Vergleich zu den resonanten PS-CARS-Spektren aufgenommen. Zur unterstützenden Interpretation der spektroskopischen Daten wurden desweiteren auf der Dichtefunktionaltheorie (*density functional theory*, DFT) basierende Rechnungen durchgeführt.

Die spontane RR-Spektroskopie ist allgemein eine häufig eingesetzte Methode zur Charakterisierung von Porphyrin-Systemen in verdünnter Lösung. Ein Nachteil dieser Technik besteht darin, daß die Probensignale absorbierender Substanzen durch Fluoreszenzsignale überlagert sein können. Dies stellt v. a. bei metallfreien Porphyrinen ein Problem dar, wenn Anregungswellenlängen im niederenergetischen elektronischen Absorptionsbereich der Moleküle eingesetzt werden. Zum Erhalt Raman-spektroskopischer Informationen über eine resonante Anregung in diesen Bereichen bietet sich daher die CARS-Spektroskopie an, da hier die Probensignale spektral und räumlich von den Fluoreszenzsignalen getrennt werden können. Neben dem Ausschluß von Fluoreszenzsignalen bietet die PS-CARS-Spektroskopie auch Vorteile in Bezug auf eine quantitative Bestimmung von Raman-Bandenparametern. Allerdings ist im Vergleich zur spontanen Raman-Spektroskopie der experimentelle Aufwand zur Messung von CARS-Spektren höher, und wegen der kohärenten Eigenschaften der Signalwellen gestaltet sich zudem die theoretische Auswertung der Spektren aufwendiger. Dennoch gibt es mehrere Beispiele, wo die PS-CARS-Technik gewinnbringend zur Charakterisierung von Porphyrin-Systemen eingesetzt wurde. Die meisten bisher bekannten Studien konzentrieren sich dabei auf die Untersuchung von Metalloporphyrinen, während für metallfreie Porphyrine diesbezüglich nur wenig Datenmaterial vorliegt.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es nun zum einen, durch Einsatz der PS-CARS-Technik Raman-Spektren metallfreier Porphyrine unter elektronischen Resonanzbedingungen zu erhalten, die mittels spontaner RR-Spektroskopie nur schwer oder gar nicht zu verwirklichen sind. Zum anderen sollte durch eine quantitative Bestimmung von Raman-Bandenparametern sowie durch Einbeziehung von DFT-Daten untersucht werden, ob sich Einflüsse des β -Substitutionsmusters auf den Tetrapyrrol-Makrozyklus, welcher die chromophore Einheit der Porphyrin-Moleküle darstellt, nachweisen lassen. Im Vergleich zu Effekten, die durch Metallierung oder Komplexierung des Makrozyklus verursacht werden, gelten Einflüsse peripherer Substituenten allgemein als äußerst gering. Daher können die in dieser Arbeit eingesetzten Porphyrine, die im Hinblick auf ihre unterschiedliche Symmetrie im β -Substitutionsmuster ausgewählt wurden, als geeignete Testmoleküle für die Sensitivität Raman-spektroskopischer Techniken dienen.

In Kapitel 2 werden zunächst die wichtigsten theoretischen Grundlagen dargestellt. Das Kapitel gliedert sich in drei Hauptteile, von denen sich der erste mit der kohärenten anti-Stokeschen Raman-Streuung befaßt, der zweite mit der resonanten Raman-Spektroskopie an Porphyrinen und der dritte mit der Dichtefunktionaltheorie. Besonders ausführlich wurde dabei die CARS-Spektroskopie, bei der die nichtlineare optische Suszeptibilität dritter Ordnung ($\chi^{(3)}$) eines Mediums zur Signalerzeugung genutzt wird, behandelt. Es wurde u. a. detailliert auf die Polarisations-sensitive CARS-Variante sowie auf die quantitative Linienprofilanalyse von PS-CARS-Spektren eingegangen.

In Kapitel 3 werden die Apparaturen beschrieben, die zur Messung polarisierter spontaner RR-Spektren und zur Messung resonanter PS-CARS-Spektren verwendet wurden.

Kapitel 4 gibt einen Überblick über vorbereitende PS-CARS-Messungen, anhand derer die Genauigkeit des Meßaufbaus sowie der theoretischen Auswertung bezüglich der Bestimmung von Raman-Bandenparametern überprüft und ggf. verbessert wurde. Es wurde beispielsweise auf die Einstellung einer geeigneten Strahlgeometrie und deren Reproduzierbarkeit sowie auf die Intensitätsstabilität der verwendeten Laser eingegangen. Eine besondere Bedeutung hatte die Kontrolle der Polarisationsbedingungen. Zum Ausgleich von experimentellen Ungenauigkeiten der Polarisation, welche sich nicht vollständig vermeiden lassen, wurde hier ein geeignetes theoretisches Korrekturschema aufgestellt. Letztlich konnte dann ein vereinheitlichtes Schema zur Datenakquisition und -bearbeitung gefunden werden, welches eine zuverlässige quantitative Bestimmung von Raman-Bandenparametern erlaubte. Dabei werden CARS-Spektren unter sechs verschiedenen Polarisations-einstellungen aufgenommen und anschließend simultan an ein

theoretisches Modell, welches die wellenzahlabhängige Dispersion der CARS-Intensität adäquat beschreibt, angepaßt. Daraus resultiert dann ein vollständiger Parametersatz, der alle Signalbeiträge beinhaltet, aus denen ein Gesamtspektrum hervorgeht. Die simultane Kurvenanpassung von PS-CARS-Spektren stellt allgemein eine besonders effektive Methode dar, um Raman-Bandenparameter aus den meist komplizierten, in CARS-Spektren auftretenden Linienformen zu erhalten. Zusätzlich zu den in spontanen Raman-Spektren zugänglichen Parametern sind dabei auch die kohärenten Phasen der Signalwellen bestimmbar.

In Kapitel 5 werden Dichtefunktionalrechnungen an Uroporphyrin-I-octamethylester (UP-I-OME) und Mesoporphyrin-IX-dimethylester (MP-IX-DME) beschrieben. Die hier diskutierten Ergebnisse ergänzen entsprechende Rechnungen, die in einer vorangehenden Arbeit für Octaethylporphin (OEP) und Coproporphyrin-I-tetramethylester (CP-I-TME) vorgestellt wurden. Aus letzteren hatte sich bereits ergeben, daß im Falle von OEP sowohl aufgrund der DFT-optimierten Geometrie sowie auch aufgrund berechneter Normalmodenkoordinaten auf eine praktisch perfekte D_{2h} -Symmetrie des Tetrapyrrol-Makrozyklus geschlossen werden kann. Für CP-I-TME hatten sich allerdings leichte Abweichungen von einer idealen D_{2h} -Symmetrie angedeutet; ähnliches bestätigte sich in dieser Arbeit auch für UP-I-OME und MP-IX-DME. Die festgestellten Abweichungen waren dabei nur von geringem Ausmaß. Sie konnten aber insbesondere durch Betrachtung der berechneten Normalmodenkoordinaten erkannt werden. Es wurden dabei vier repräsentative Schwingungen des Makrozyklus, die auch in den später beschriebenen PS-CARS-Spektren identifiziert werden konnten, für die Auswertung herausgegriffen.

Im Vergleich zu UP-I-OME waren die Abweichungen von idealem Symmetrieverhalten bei MP-IX-DME in differenzierterer Weise zu interpretieren, was damit zusammenhängt, daß MP-IX-DME von allen untersuchten Porphyrinen das am wenigsten symmetrische β -Substitutionsmuster besitzt. Vernachlässigt man die exakte räumliche Anordnung (Konformation) der Substituenten und berücksichtigt nur die Konnektivität zum Makrozyklus, dann bleibt für das bei UP-I-OME vorliegende Substitutionsmuster ein Inversionszentrum im Molekül erhalten, während dies bei MP-IX-DME nicht der Fall ist. Als Folge sind die einzelnen Pyrrol-Ringe in MP-IX-DME nicht mehr exakt durch Symmetrieelemente verknüpft, und das Schwingungsbild des Moleküls zeigte sich entsprechend beeinflusst. Zudem wurde festgestellt, daß sich bei MP-IX-DME der Einfluß der Substituenten zunehmend auf Schwingungsbewegungen des gesamten Makrozyklus ausdehnt, während bei UP-I-OME v. a. $C_\beta C_\beta$ -Schwingungen betroffen sind. Als mögliche Ursache hierfür wurde die Tatsache angeführt, daß sich die einzelnen

β -Substituenten bei MP-IX-DME schon in ihrer Konstitution deutlicher voneinander unterscheiden als bei UP-I-OME.

In Kapitel 6 werden die linearen und nichtlinearen Raman-spektroskopischen Ergebnisse zu OEP, UP-I-OME, CP-I-TME und MP-IX-DME dargestellt und diskutiert. Es wird zunächst auf das elektronische Absorptionsverhalten der Moleküle und die in den Experimenten eingesetzten Resonanzbedingungen eingegangen. Die Wellenlängen der Anregungslaser für die Raman-Experimente wurden für alle Probensubstanzen gleich gewählt. Dies war für die polarisierten spontanen RR-Spektren eine Wellenlänge von 424.0 nm; für die resonanten PS-CARS-Spektren wurde eine Pumpwellenlänge von 625.7 nm verwendet. Die RR-Spektren konnten somit bei allen Substanzen präresonant zur intensiven B -Absorptionsbande gemessen werden; für den CARS-Prozeß war bei allen Substanzen eine Doppelresonanzsituation erfüllt, wobei der Pumplaser mit der $Q_x(00)$ -Absorptionsbande und das anti-Stokes-Signal mit der $Q_x(01)$ -Bande resonant ist.

Für die vier untersuchten Porphyrine werden die polarisierten spontanen RR-Spektren im Wellenzahlbereich 1190–1670 cm^{-1} und die resonanten PS-CARS-Spektren im Bereich 1510–1670 cm^{-1} präsentiert. Aufgrund der präresonanten B -Banden-Anregung konnten in den spontanen Raman-Spektren sowohl a_g - als auch b_{1g} -symmetrische Schwingungsmoden identifiziert werden. Für die kohärenten Raman-Spektren stellte sich heraus, daß ebenfalls a_g - und b_{1g} -Moden mit nennenswerter Intensität auftreten. Dies zeigte einen Gegensatz zu mehreren spontanen und kohärenten Raman-Spektren auf, die für Metalloporphyrine unter Q -Banden-Resonanzbedingungen bekannt sind. Entsprechende Spektren von Metalloporphyrinen weisen gewöhnlich eine starke Dominanz von b_{1g} -Moden auf. Die spezifischen Resonanzverstärkungsmuster, die hier für vier metallfreie Porphyrine zu beobachten waren, wurden als Bestätigung dafür gewertet, daß sich die Symmetrien der beim Streuprozeß koppelnden elektronischen Zustände von denen in Metalloporphyrinen unterscheiden.

Die Raman-Bandenparameter wurden für die spontanen und kohärenten Spektren jeweils im Bereich 1510–1670 cm^{-1} quantitativ bestimmt und v. a. im Hinblick auf die jeweiligen Modensymmetrien interpretiert; neben Linienpositionen und Amplitudenverhältnissen wird dabei im besonderen auf die Depolarisationsgrade (ρ) und die kohärenten Phasen (Θ) der Moden eingegangen. Im genannten Bereich konnten in allen Spektren die Makrozyklusmoden ν_{11} (a_g), ν_{19} (b_{1g}), ν_2 (a_g) und ν_{10} (a_g) identifiziert werden, wobei die spezifischen Linienformen der PS-CARS-Spektren die Unterscheidbarkeit stark überlappender Banden unterstützten. Es zeigte sich, daß anhand der Depolarisationsgrade die totalsymmetrischen (a_g) Moden eindeutig von der nichttotalsymmetrischen (b_{1g}) Mode zu trennen sind. Unter beiden eingesetzten Resonanzbedingungen wies die

b_{1g} -Mode eine anomale Polarisation ($\rho \rightarrow \infty$) auf, während die a_g -Moden polarisiert ($\rho \rightarrow 0$) oder depolarisiert ($\rho \rightarrow 0.75$) waren. Ein leicht unterschiedliches Parameterverhalten zeigte sich auch innerhalb der totalsymmetrischen Moden; als mögliche Begründung hierfür wurden die spezifischen Auslenkungen der entsprechenden Normalmodenkoordinaten genannt. Für die aus den PS-CARS-Spektren bestimmten kohärenten Phasen zeigte sich, daß diese ebenso wie die Depolarisationsgrade einen engen Bezug zur Modensymmetrie aufweisen. Bei allen Probensubstanzen wurde beispielsweise zwischen totalsymmetrischen und nichttotalsymmetrischen Moden ein Phasenunterschied von etwa 180° ermittelt. Die hier für metallfreie Porphyrine vorgestellten Ergebnisse liefern somit eine Bestätigung für bereits in früheren Studien an Metalloporphyrinen getroffene Aussagen, die die Bedeutung der kohärenten Phase als unterstützender Parameter für symmetriebezogene Interpretationen hervorheben.

Ein direkter Vergleich zwischen den einzelnen Molekülen anhand der resonanten Raman-Spektren konnte v. a. für OEP, CP-I-TME und MP-IX-DME erfolgen; wegen eines leicht abweichenden Absorptionsverhaltens mußten die Daten von UP-I-OME hier unter Vorbehalt betrachtet werden. Die Unterschiede in den Raman-Bandenparametern, die sich auf einen Einfluß des β -Substitutionsmusters zurückführen ließen, waren dabei von sehr geringem Ausmaß. Dennoch konnten beispielsweise Anhaltspunkte gefunden werden, die ein unterschiedliches Verhalten des voll symmetrisch substituierten OEP im Vergleich zu den unsymmetrisch substituierten Porphyrinen anzeigen. Eine exakte Differenzierung zwischen letzteren erwies sich im Rahmen der gegebenen Meß- und Auswertungsgenauigkeit dagegen als schwierig. Unter den betrachteten Schwingungen zeigte sich die ausgeprägteste Sensitivität bezüglich eines geänderten β -Substitutionsmusters für die ν_2 -Mode. Abschließend wird versucht, eine Korrelation zwischen den spektroskopisch beobachteten Effekten und den berechneten Normalmodenkoordinaten herzustellen. Hier konnten qualitativ einige übereinstimmende Tendenzen abgeschätzt werden.

Insgesamt lassen die vorgestellten Daten den Schluß zu, daß für OEP eine D_{2h} -Symmetrie des Makrozyklus praktisch perfekt erhalten bleibt, während bei den unsymmetrisch β -substituierten Porphyrinen (UP-I-OME, CP-I-TME und MP-IX-DME) jeweils leichte Abweichungen von diesem Schema auftreten. Es konnte demonstriert werden, daß durch eine quantitative Bestimmung von Raman-Bandenparametern auch der Nachweis relativ kleiner Abweichungen solcher Art möglich ist, wobei auch DFT-Daten unterstützend für die spektroskopische Interpretation herangezogen werden können. Durch Einsatz der PS-CARS-Spektroskopie konnten insbesondere Raman-spektroskopische Informationen für hochfluoreszente metallfreie Porphyrine unter Resonanzbedingungen, die bisher noch nicht ausführlich behandelt wurden, erhalten werden.

Summary

In the present thesis, four free-base porphyrins, which differ in the substitution pattern at the β carbon atoms of the tetrapyrrole macrocycle, were investigated by means of linear and non-linear Raman spectroscopic techniques. In this context, the main effort was laid on a non-linear method based on coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS). The latter was employed in combination with a polarization-sensitive (PS) measurement scheme and under electronically resonant excitation conditions. Spontaneous (linear) resonance Raman (RR) spectra under other electronic excitation conditions were recorded for the purpose of comparison with the resonant PS CARS spectra. To support the interpretation of the spectroscopic data, furthermore, density functional theory (DFT) based calculations were performed.

Spontaneous RR spectroscopy, in general, is a frequently applied method for the characterization of porphyrin systems in dilute solutions. A drawback of this technique is, that the sample signals of absorbing substances can be overlaid by fluorescence signals. This especially exhibits a problem for free-base porphyrins, when excitation wavelengths in the low-energy electronic absorption region of the molecules are employed. To obtain Raman spectroscopic information by using resonant excitation in these regions, therefore, CARS spectroscopy is a method of choice, because the sample signals can be spectrally as well as spatially separated from the fluorescence signals. Besides the exclusion of fluorescence, PS CARS spectroscopy also offers advantages with regard to a quantitative determination of Raman band parameters. However, in comparison to spontaneous Raman spectroscopy the experimental effort for measuring CARS spectra is higher, and, due to the coherent nature of the signal waves, the theoretical evaluation of the spectra is more complicated. Nevertheless, several examples exist, where the PS CARS technique has been employed fruitfully for the characterization of porphyrin systems. But most of the studies, that are hitherto known, focus on the investigation of metallo porphyrins, while only few corresponding data on free-base porphyrins are available.

The goal of the present thesis was, on one hand, to apply the PS CARS technique

for obtaining Raman spectra of free-base porphyrins under electronically resonant conditions, that are difficult or impossible to be realized by using spontaneous RR spectroscopy. On the other hand, through a quantitative determination of Raman band parameters and through correlations to DFT data proves should be sought, whether effects of the β substitution pattern on the tetrapyrrole macrocycle, which represents the chromophoric unit of the porphyrin molecules, can be traced. In comparison to effects, that arise from metallation or complexation of the macrocycle, the influence of peripheral substituents is generally considered to be extremely small. Therefore, the porphyrins employed in this work, which were selected with regard to their different symmetry in the β substitution pattern, can serve as appropriate test molecules for the sensitivity of Raman spectroscopic techniques.

In Chapter 2, the most essential theoretical aspects are presented. The chapter is subdivided in three parts, from which the first one deals with coherent anti-Stokes Raman scattering, the second one with resonant Raman spectroscopy on porphyrins, and the third one with density functional theory. A special emphasis was put on CARS spectroscopy, in which the third-order non-linear susceptibility ($\chi^{(3)}$) of a medium is used for the signal generation. Detailed explanations were given, e. g., concerning the polarization-sensitive variant as well as the quantitative lineshape analysis of PS CARS spectra.

In Chapter 3, the setups are described, that were used to measure polarized spontaneous RR spectra and resonant PS CARS spectra.

Chapter 4 gives an overview about preparatory PS CARS measurements; these measurements were carried out in order to test the accuracy of the setup and of the theoretical evaluation for the determination of Raman band parameters and to implement improvements if necessary. For example, the adjustment of an appropriate beam geometry and its reproducibility as well as the stability of the employed laser sources with respect to intensity fluctuations were addressed. Of special importance was the control of the polarization conditions. To compensate for experimental uncertainties in the polarization, which can not be completely avoided, an appropriate theoretical correction scheme was established. Eventually, a unified scheme for the data acquisition and evaluation could be found, which allowed a reliable quantitative determination of Raman band parameters. By that, CARS spectra are recorded for six different polarization settings, and are then fitted simultaneously with respect to a theoretical model, which adequately describes the wavenumber dependent dispersion of the CARS signal inten-

sity. Therefrom, a complete parameter set results including all signal contributions that make up a spectrum. A simultaneous line fit to PS CARS spectra, in general, represents a particularly effective method to obtain Raman band parameters from the mostly complicated lineshapes that occur in CARS spectra. In addition, apart from the parameters accessible in spontaneous Raman spectra, also the coherent phases of the signal waves can be determined.

In Chapter 5, density functional calculations on uroporphyrin I octamethyl ester (UP-I-OME) and mesoporphyrin IX dimethyl ester (MP-IX-DME) are described. The results discussed here supplement corresponding calculations, that were presented for octaethylporphine (OEP) and coproporphyrin I tetramethyl ester (CP-I-TME) in a previous thesis. The latter had already shown, that, on the basis of the DFT optimized geometry as well as of calculated normal mode coordinates, in case of OEP a practically perfect D_{2h} symmetry of the tetrapyrrole macrocycle can be concluded. In case of CP-I-TME, however, indications of slight deviations from an ideal D_{2h} symmetry had been found; a similar behavior is confirmed in this thesis for UP-I-OME and MP-IX-DME. Although the detected deviations were of only small amount, they could be recognized particularly with regard to the calculated normal mode coordinates. For a close inspection of coordinates, four representative vibrations of the macrocycle, that could also be identified in the PS CARS spectra discussed below, were selected.

In comparison to UP-I-OME, the deviations from an ideal symmetry behavior had to be interpreted in a more differentiated way in case of MP-IX-DME; this is due to the fact, that among all investigated porphyrins, MP-IX-DME bears the most unsymmetric β substitution pattern. Neglecting the exact conformation of the substituents and considering only the connectivity to the macrocycle, a center of inversion is kept in the UP-I-OME molecule while in MP-IX-DME all symmetry elements are lost. As a consequence, the individual pyrrole rings in MP-IX-DME are not exactly correlated by symmetry elements anymore, and the vibrational pattern of the molecule proved to be influenced accordingly. Furthermore, it was found that in case of MP-IX-DME the influence of the substituents is extended on vibrational motions of the entire macrocycle, while in UP-I-OME mainly $C_\beta C_\beta$ vibrations are affected. As a possible reason for this, it was mentioned that the individual β substituents of MP-IX-DME are more significantly different in constitution than those of UP-I-OME.

In Chapter 6, the linear and non-linear Raman spectroscopic results on OEP, UP-I-OME, CP-I-TME, and MP-IX-DME are displayed and discussed. At first, the electronic absorption behavior of the molecules and the resonance conditions employed in

the experiments are addressed. The wavelengths of the exciting lasers for the Raman experiments were chosen to be identical for all samples. For the polarized spontaneous RR spectra, the selected wavelength was 424.0 nm; for the resonant PS CARS spectra a pump wavelength of 625.7 nm was employed. As a consequence of this, the RR spectra could be measured at all substances pre-resonantly to the intense B absorption band; for the CARS process, at all substances a double resonance situation was fulfilled, in which the pump laser is resonant to the $Q_x(00)$ absorption band and the anti-Stokes signal is resonant to the $Q_x(01)$ band.

For the four porphyrins under investigation, the polarized spontaneous RR spectra are presented in the wavenumber region 1190–1670 cm^{-1} and the resonant PS CARS spectra in the region 1510–1670 cm^{-1} . Because of the pre-resonant B band excitation, a_g as well as b_{1g} symmetric vibrational modes could be identified from the spontaneous Raman spectra. For the coherent Raman spectra, it turned out, that likewise a_g and b_{1g} modes appear with considerable intensity. This revealed a contrast to several spontaneous and coherent spectra, that are known for metallo porphyrins with Q band resonance conditions. Corresponding spectra of metallo porphyrins usually exhibit a strong dominance of b_{1g} modes. The specific resonance enhancement patterns, that were observed here for four free-base porphyrins, were seen as a confirmation for the fact, that the symmetries of the electronic states, which are involved in the scattering process, differ from those in metallo porphyrins.

The Raman band parameters were determined quantitatively in the region 1510–1670 cm^{-1} for the spontaneous and coherent spectra, respectively, and were interpreted with special regard to the corresponding mode symmetries; besides line positions and amplitude ratios, the depolarization ratios (ρ) and the coherent phases of the modes (Θ) are discussed in particular. For all spectra, in this region the macrocycle modes ν_{11} (a_g), ν_{19} (b_{1g}), ν_2 (a_g), and ν_{10} (a_g) could be identified; in this context, the specific lineshapes of the PS CARS spectra were helpful for the distinction of strongly overlapping bands. It was found, that the totally symmetric (a_g) modes can be clearly separated from the non-totally symmetric (b_{1g}) mode by means of the depolarization ratios. For both resonance conditions applied, the b_{1g} mode exhibited an anomalous polarization ($\rho \rightarrow \infty$), while the a_g modes were polarized ($\rho \rightarrow 0$) or depolarized ($\rho \rightarrow 0.75$). Slight differences in parameter tendencies were also identified among the totally symmetric modes; as a possible explanation for this, the specific displacements of corresponding normal mode coordinates were mentioned. For the coherent phases determined from the PS CARS spectra, it was found, that, likewise the depolarization ratios, they show a close relation to the mode symmetries. In all samples, e. g., the phase difference between totally and non-totally symmetric modes was determined to be approximately 180° . These findings

for free-base porphyrins confirm statements already made in previous studies on metallo porphyrins, that emphasize the meaning of the coherent phase as an assisting parameter for symmetry related interpretations.

A direct comparison between the individual molecules on the basis of the resonant Raman spectra could mainly be performed for OEP, CP-I-TME, and MP-IX-DME; due to a slightly deviating absorption behavior, the data of UP-I-OME were only of restricted comparability. Within this comparison, the differences in Raman band parameters, which could be attributed to an influence of the β substitution pattern, were of very small amount. Still, some indications could be found, e. g., which discern the behavior of the fully symmetrically substituted OEP from that of the more unsymmetrically substituted porphyrins. Within the given accuracy criterions for measurements and evaluation, an exact differentiation between the latter, however, proved to be difficult. Among the selected vibrations, the ν_2 mode showed the most sensitive reaction to an altered β substitution pattern. Finally, an attempt is made, to correlate the spectroscopically observed effects to the calculated normal mode coordinates. Some matching tendencies could be estimated qualitatively at this point.

In summary, the presented data allow the conclusion, that a practically perfect D_{2h} symmetry is kept for OEP, while for the unsymmetrically β substituted porphyrins (UP-I-OME, CP-I-TME, and MP-IX-DME) slight deviations from this scheme occur. It could be demonstrated, that a quantitative determination of Raman band parameters provides the ability to detect also such relatively small deviations, and that DFT data can be useful to support the spectroscopic interpretation. The application of PS CARS spectroscopy particularly enabled the collection of Raman spectroscopic information on highly fluorescent free-base porphyrins with excitation conditions that have not been extensively addressed before.

Literaturverzeichnis

1. Spiro, T. G. *Adv. Protein Chem.* **1985**, *37*, 111.
2. Armstrong, J. A.; Bloembergen, N.; Ducuing, J.; Pershan, P. S. *Phys. Rev.* **1962**, *127*, 1918.
3. Maker, P. D.; Terhune, R. W. *Phys. Rev.* **1965**, *137*, A801.
4. Akhmanov, S. A.; Bunkin, A. F.; Ivanov, S. G.; Koroteev, N. I. *Sov. Phys. JETP* **1978**, *47*, 667.
5. Levenson, M. D. *Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy*; Academic Press: New York, **1982**.
6. Kiefer, W. In *Infrared and Raman Spectroscopy*; Schrader, B., Hrsg.; VCH: Weinheim, **1995**; Kap. 3.6, S. 162.
7. Weissbluth, M. *Photon-Atom Interactions*; Academic Press: London, **1989**.
8. Bischof, T. Diplomarbeit, Universität Würzburg, **1993**.
9. Hellwarth, R. W. *Progr. Quant. Electron.* **1977**, *5*, 1.
10. Feynman, R. P. *Quantum Electrodynamics*; Benjamin Inc.: New York, **1961**.
11. Bloembergen, N.; Lotem, H.; Lynch, Jr., R. T. *Indian J. Pure Appl. Phys.* **1978**, *16*, 151.
12. Prior, Y. *IEEE J. Quantum Electron.* **1984**, *QE-20*, 37.
13. Funk, J.-M. Dissertation, Universität Würzburg, **1999**.
14. Lau, A.; Werncke, W.; Pfeiffer, M. *Spectrochim. Acta Rev.* **1990**, *13*, 191.

15. Nibler, J. W.; Pubanz, G. A. In *Advances in Spectroscopy*; Clark, R. J. H., Hester, R. E., Hrsg., Bd. 15; John Wiley: Chichester, **1988**; Kap. 1, S. 1.
16. Druet, S. A. J.; Taran, J. P. *Progr. Quant. Electron.* **1981**, *7*, 1.
17. Materny, A. Dissertation, Universität Würzburg, **1992**.
18. Lucassen, G. W. Dissertation, Universität Twente (Niederlande), **1992**.
19. Voroshilov, A. Dissertation, Universität Twente (Niederlande), **1997**.
20. Maeda, S.; Kamisuki, T.; Adachi, Y. In *Advances in Spectroscopy*; Clark, R. J. H., Hester, R. E., Hrsg., Bd. 15; John Wiley: Chichester, **1988**; Kap. 6, S. 253.
21. Kiefer, W. In *Non-Linear Raman Spectroscopy and its Applications*; Kiefer, W., Long, D. A., Hrsg.; D. Reidel: Dordrecht, **1982**; S. 83.
22. Beckmann, A.; Fietz, H.; Kiefer, W.; Laane, J. *Phys. Rev.* **1981**, *24A*, 2518.
23. Toleutaev, B. N.; Tahara, T.; Hamaguchi, H. *Appl. Phys. B* **1994**, *59*, 369.
24. Lau, A.; Pfeiffer, M.; Lenz, K.; Weigmann, H.-J. *Opt. Commun.* **1981**, *38*, 139.
25. Lucassen, G. W.; de Boeij, W. P.; Greve, J. *J. Raman Spectrosc.* **1993**, *24*, 383.
26. Zinth, W.; Laubereau, A.; Kaiser, W. *Opt. Commun.* **1978**, *26*, 457.
27. Kamga, F. M.; Sceats, M. G. *Opt. Lett.* **1980**, *5*, 126.
28. Akhmanov, S. A.; Koroteev, N. I. *Sov. Phys. JETP* **1975**, *40*, 650.
29. Oudar, J.-L.; Smith, R. W.; Shen, Y. R. *Appl. Phys. Lett.* **1979**, *34*, 758.
30. Yuratich, M. A.; Hanna, D. C. *J. Phys. B* **1976**, *9*, 729.
31. Monson, P. R.; McClain, W. M. *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 29.
32. Kleinman, D. A. *Phys. Rev.* **1962**, *126*, 1977.
33. Yuratich, M. A.; Hanna, D. C. *Mol. Phys.* **1977**, *33*, 671.
34. Brakel, R.; Schneider, F. W. In *Advances in Spectroscopy*; Clark, R. J. H., Hester, R. E., Hrsg., Bd. 15; John Wiley: Chichester, **1988**; Kap. 4, S. 149.
35. Kamisuki, T.; Takeuchi, S.; Akamatsu, N.; Adachi, Y.; Maeda, S. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 4592.

36. Lotem, H.; Lynch, Jr., R. T.; Bloembergen, N. *Phys. Rev. A* **1976**, *14*, 1748.
37. Otto, C.; Voroshilov, A.; Kruglik, S. G.; Greve, J. *J. Raman Spectrosc.* **2001**, *32*, 495.
38. Igarashi, R.; Adachi, Y.; Maeda, S. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 4308.
39. McClain, W. M. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 2789.
40. Li, X.-Y.; Zgierski, M. Z. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4268.
41. Druet, S. A. J.; Attal, B.; Gustafson, T. K.; Taran, J. P. *Phys. Rev. A* **1978**, *18*, 1529.
42. Voroshilov, A.; Otto, C.; Greve, J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 2589.
43. Koroteev, N. I.; Endemann, M.; Byer, R. L. *Phys. Rev. Lett.* **1979**, *43*, 398.
44. Kruglik, S. G.; Subramaniam, V.; Greve, J.; Otto, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10992.
45. Gouterman, M. *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 1139.
46. Gouterman, M. In *The Porphyrins*; Dolphin, D., Hrsg., Bd. 3; Academic Press: New York, **1978**; Kap. 1, S. 1.
47. Radziszewski, J. G.; Waluk, J.; Michl, J. *J. Mol. Spectrosc.* **1990**, *140*, 373.
48. Moffitt, W. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1820.
49. Sato, S.; Aoyagi, K.; Haya, T.; Kitagawa, T. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7766.
50. Plus, R.; Lutz, M. *Spectrosc. Lett.* **1974**, *7*, 133.
51. Plus, R.; Lutz, M. *Spectrosc. Lett.* **1975**, *8*, 119.
52. Shelnut, J. A.; O'Shea, D. C. *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*, 5361.
53. Serrano-Andrés, L.; Merchán, M.; Rubio, M.; Roos, B. O. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *295*, 195.
54. van Gisbergen, S. J. A.; Rosa, A.; Ricciardi, G.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 2499.
55. Sundholm, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2275.

56. Albrecht, A. C. *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 1476.
57. Johnson, B. B.; Peticolas, W. L. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1976**, *27*, 465.
58. Sato, S.; Kitagawa, T. *Appl. Phys. B* **1994**, *59*, 415.
59. Blazej, D. C.; Peticolas, W. L. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 3134.
60. Carreira, L. A.; Goss, L. P.; Malloy, T. B. In *Chemical Applications of Nonlinear Raman Spectroscopy*; Harvey, A. B., Hrsg.; Academic Press: New York, **1981**; Kap. 8, S. 321.
61. Maeda, S.; Kamisuki, T.; Kataoka, H.; Adachi, Y. *Appl. Spectrosc. Rev.* **1985**, *23*, 211.
62. Kircheva, P. P.; Pfeiffer, M.; Lau, A.; Werncke, W. *J. Raman Spectrosc.* **1989**, *20*, 183.
63. Perrin, M. H.; Gouterman, M.; Perrin, C. L. *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 4137.
64. Jensen, F. *Computational Chemistry*; John Wiley: Chichester, **1999**.
65. Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; VCH: Weinheim, **2000**.
66. Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864.
67. Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133.
68. Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265.
69. Stevens, P. J.; Devlin, J. F.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
70. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
71. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
72. Becke, A. D. *Phys. Rev. B* **1988**, *38*, 3098.
73. Pulay, P. *Mol. Phys.* **1969**, *17*, 197.
74. Pople, J. A.; Krishnan, R.; Schlegel, H. B.; Binkley, J. S. *J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.* **1979**, *13*, 225.

75. Wilson, J. E. B.; Decius, J. C.; Cross, P. C. *Molecular Vibrations*; McGraw-Hill: New York, **1955**.
76. Schlegel, H. B. In *Encyclopedia of Computational Chemistry*; v. R. Schleyer, P., Hrsg., Bd. 2; John Wiley: Chichester, **1998**; S. 1136.
77. Stewart, J. J. P. In *Encyclopedia of Computational Chemistry*; v. R. Schleyer, P., Hrsg., Bd. 4; John Wiley: Chichester, **1998**; S. 2579.
78. Kogelnik, H. W.; Ippen, E. P.; Dienes, A.; Shank, C. V. *IEEE J. Quantum Electron.* **1972**, *QE-8*, 373.
79. Kiefer, W.; Bernstein, H. J. *Appl. Spectrosc.* **1971**, *25*, 500.
80. Knoll, P.; Singer, R.; Kiefer, W. *Appl. Spectrosc.* **1990**, *44*, 776.
81. Materny, A.; Leuchs, M.; Michelis, T.; Schaschek, K.; Kiefer, W. *J. Raman Spectrosc.* **1992**, *23*, 99.
82. Funk, J.-M.; Michelis, T.; Eck, R.; Materny, A. *Appl. Spectrosc.* **1998**, *52*, 1541.
83. Hänsch, T. W. *Appl. Opt.* **1972**, *11*, 895.
84. Astinov, V. H. *Opt. Commun.* **1995**, *118*, 297.
85. Astinov, V. H.; Georgiev, G. M. *Spectrosc. Lett.* **1996**, *29*, 1.
86. Voroshilov, A.; Otto, C.; Greve, J. *Appl. Spectrosc.* **1996**, *50*, 78.
87. Kiefer, W.; Topp, J. A. *Appl. Spectrosc.* **1974**, *28*, 26.
88. Scholten, T. A. H. M.; Lucassen, G. W.; de Mul, F. F. M.; Greve, J. *Opt. Commun.* **1989**, *5*, 328.
89. Saito, Y.; Ishibashi, T.; Hamaguchi, H. *J. Raman Spectrosc.* **2000**, *31*, 725.
90. Pulay, P.; Fogarasi, G.; Pongor, G.; Boggs, J. E.; Vargha, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7037.
91. Rauhut, G.; Pulay, P. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3093.
92. Kozłowski, P. M.; Zgierski, M. Z.; Pulay, P. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *247*, 379.
93. Kozłowski, P. M.; Jarzęcki, A. A.; Pulay, P. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7007.

94. Kozłowski, P. M.; Jarzęcki, A. A.; Pulay, P.; Li, X.-Y.; Zgierski, M. Z. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13985.
95. Jarzęcki, A. A.; Spiro, T. G. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 421.
96. Schlücker, S. Dissertation, Universität Würzburg, **2001**.
97. Gaussian 98, Revision A.7. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, Jr., J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. Gaussian, Inc., Pittsburg, PA, **1998**.
98. Lauher, J. W.; Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5148.
99. Spiro, T. G.; Kozłowski, P. M.; Zgierski, M. Z. *J. Raman Spectrosc.* **1998**, *29*, 869.
100. Koster, J. Diplomarbeit, Universität Würzburg, **2000**.
101. Schlücker, S.; Koster, J.; Nissum, M.; Popp, J.; Kiefer, W. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9482.
102. Gaussian 03, Revision C.02. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.;

- Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2004**.
103. Little, R. G.; Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5363.
104. Lutz, M. In *Advances in Spectroscopy*; Clark, R. J. H., Hester, R. E., Hrsg., Bd. 11; Wiley Heyden: London, **1984**; Kap. 5, S. 211.
105. Schick, G. A.; Bocian, D. F. *Biochem. Biophys. Acta* **1987**, *895*, 127.
106. Schweitzer-Stenner, R. *Q. Rev. Biophys.* **1989**, *22*, 381.
107. Spiro, T. G.; Czernuszewicz, R. S.; Li, X.-Y. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 541.
108. Kitagawa, T.; Mizutani, Y. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *135/136*, 685.
109. Shelnut, J. A.; Song, X.-Z.; Ma, J.-G.; Jia, S.-L.; Jentzen, W.; Medforth, C. *J. Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 31.
110. Lau, A.; Werncke, W.; Klein, J.; Pfeiffer, M. *Opt. Commun.* **1977**, *21*, 399.
111. Dallinger, R. F.; Nestor, J. R.; Spiro, T. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6251.
112. Apanasevich, P. A.; Kvach, V. V.; Orlovich, V. A. *J. Raman Spectrosc.* **1989**, *20*, 125.
113. de Boeij, W. P.; Lucassen, G. W.; Otto, C.; Greve, J. *J. Raman Spectrosc.* **1993**, *24*, 383.
114. Voroshilov, A.; Lucassen, G. W.; Otto, C.; Greve, J. *J. Raman Spectrosc.* **1995**, *26*, 443.
115. Nissum, M.; Funk, J.-M.; Kiefer, W. *J. Raman Spectrosc.* **1999**, *30*, 605.
116. Ligon, E.; Ujj, L.; Weidlich, O.; Popp, A.; Atkinson, G. H. *J. Raman Spectrosc.* **1997**, *28*, 347.
117. Terentis, A. C.; Zhou, Y.; Atkinson, G. H.; Ujj, L. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 10787.
118. Hamaguchi, H. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 5757.

119. Nestor, J. R. *J. Raman Spectrosc.* **1978**, *7*, 90.
120. Brakel, R.; Mudogo, V.; Schneider, F. W. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 2451.
121. Akhmanov, S. A.; Ivanov, A. A.; Koroteev, N. I.; Mironov, S. F.; Fishman, A. I. *J. Mol. Liq.* **1992**, *53*, 111.
122. Zheltikov, A. M. *J. Raman Spectrosc.* **2000**, *31*, 653.
123. Ujj, L.; Atkinson, G. H. In *Handbook of Vibrational Spectroscopy*; Chalmers, J. M., Griffiths, P. R., Hrsg., Bd. 1; John Wiley: Chichester, **2002**; S. 585.
124. Venkatesh Rao, S.; Yin, J.; Jarzęcki, A. A.; Schultz, P. G.; Spiro, T. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16361.
125. Cochran, A. G.; Schultz, P. G. *Science* **1990**, *249*, 781.
126. Verma, A. L.; Bernstein, H. J. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1974**, *57*, 255.
127. Solov'ev, K. N.; Gladkov, L. L.; Gradyushko, A. T.; Ksenofontova, N. M.; Shulga, A. M.; Starukhin, A. S. *J. Mol. Struct.* **1978**, *45*, 267.
128. Heid, M.; Chen, T.; Schmitt, U.; Kiefer, W. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *334*, 119.
129. Heid, M.; Schlücker, S.; Schmitt, U.; Chen, T.; Schweitzer-Stenner, R.; Engel, V.; Kiefer, W. *J. Raman Spectrosc.* **2001**, *32*, 771.
130. Schmitt, M.; Heid, M.; Schlücker, S.; Kiefer, W. *Biopolymers* **2002**, *67*, 226.
131. Kano, H.; Hamaguchi, H. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 4298.
132. Kano, H.; Hamaguchi, H. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 121113/1.
133. Khalil, M.; Golonzka, O.; Demirdöven, N.; Fecko, C. J.; Tokmakoff, A. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *321*, 231.
134. Zumbusch, A.; Holtom, G. R.; Xie, X. S. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 4142.
135. Cheng, J.-X.; Xie, X. S. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 827.
136. Wurfel, G. W. H.; Schins, J. M.; Müller, M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3400.
137. Volkmer, A. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2005**, *38*, R59.
138. Koster, J.; Popp, J.; Schlücker, S. *J. Raman Spectrosc.* **2006**, *37*, 384.

139. Koster, J.; Popp, J.; Kiefer, W.; Schlücker, S. *J. Phys. Chem. A* **2006**, eingereicht.
140. Logan, D. E. *Chem. Phys.* **1986**, *103*, 215.
141. Li, X.-Y.; Czernuszewicz, R. S.; Kincaid, J. R.; Su, Y. O.; Spiro, T. G. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 31.
142. Li, X.-Y.; Czernuszewicz, R. S.; Kincaid, J. R.; Stein, P.; Spiro, T. G. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 47.
143. Mortensen, O. S.; Hassing, S. In *Advances in Spectroscopy*; Clark, R. J. H., Hester, R. E., Hrsg., Bd. 6; Heyden: London, **1980**; Kap. 1, S. 1.
144. Lee, D.; Albrecht, A. C. In *Advances in Spectroscopy*; Clark, R. J. H., Hester, R. E., Hrsg., Bd. 12; Wiley Heyden: London, **1985**; Kap. 4, S. 179.
145. Unger, E.; Bobinger, U.; Dreybrodt, W.; Schweitzer-Stenner, R. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 9956.
146. Solov'ev, K. N.; Gradyushko, A. T.; Tsvirko, M. P. *Iz. Akad. Nauk SSSR Ser. Fiz.* **1972**, *36*, 1107.
147. Udal'tsov, A. V.; Kazarin, L. A.; Sweshnikov, A. A. *J. Mol. Struct.* **2001**, *562*, 227.
148. Martin, P. C.; Arnold, J.; Bocian, D. F. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1332.
149. Parthasarathi, N.; Hansen, C.; Yamaguchi, S.; Spiro, T. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3865.
150. Sparks, L. D.; Anderson, K. K.; Medforth, C. J.; Smith, K. M.; Shelnutt, J. A. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2297.
151. Abe, M.; Kitagawa, T.; Kyogoku, Y. *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*, 4526.
152. Choi, S.; Spiro, T. G.; Langry, K. C.; Smith, K. M.; Budd, L. D.; La Mar, G. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4345.
153. Hoard, J. L. In *Porphyrins and Metalloporphyrins*; Smith, K. M., Hrsg.; Elsevier: New York, **1975**; S. 317.
154. Sazanovich, I. V.; Galievsky, V. A.; van Hoek, A.; Schaafsma, T. J.; Malinovskii, V. L.; Holten, D.; Chirvony, V. S. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7818.
155. Baker, J.; Jarzęcki, A. A.; Pulay, P. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1412.

Danksagung

Danken möchte ich an erster Stelle meinen fachlichen Betreuern, die es mir ermöglicht haben, diese interessante und auch herausfordernde Themenstellung über einen langen Zeitraum hinweg zu bearbeiten; hier sei besonders Herr Prof. Dr. Wolfgang Kiefer genannt, desweiteren Prof. Dr. Jürgen Popp, Dr. Michael Schmitt und Dr. Sebastian Schlücker.

Bei Sebastian möchte ich mich nochmals ausdrücklich für eine besonders enge und freundschaftliche Zusammenarbeit vom Beginn bis zum Ende der Arbeitsphase bedanken; angefangen von seinen ersten Einführungen zum Themengebiet, über eine allgemein ertragreiche Arbeit auf dem Gebiet der Porphyrine, v. a. für seine Unterstützung bei der Durchführung der DFT-Rechnungen, bis hin zum Korrekturlesen der Arbeit. Ich bedanke mich auch bei all meinen Vorgängern im CARS-Labor, die eine hervorragend gepflegte Apparatur hinterlassen haben und aus deren Diplom- und Doktorarbeiten ich viel Wissen übernehmen konnte. Leider ist es mir als bislang letztem Aktivisten an der CARS-Apparatur nicht mehr vergönnt gewesen, mit einem dieser Vorgänger persönlich zusammenarbeiten zu können. Für ein ausgesprochen unkompliziertes und abwechslungsreiches, paralleles Arbeiten in Labor 5 zu Beginn meiner Arbeit möchte ich mich an dieser Stelle bei Claudiu Dem bedanken.

Für die Möglichkeit der Mitarbeit an einem weiteren Themengebiet, nämlich dem der Raman-Spektroskopie an binären Flüssigkeitsmischungen, möchte ich mich bei Prof. Kiefer sowie Prof. Dr. Birendra P. Asthana bedanken. Im Rahmen dieser Kooperation konnte auch ein DAAD/DST-geförderter Studentenaustausch zwischen Würzburg und Varanasi (Indien) stattfinden. Für die großartige Unterstützung während meines einmonatigen Indienaufenthalts, v. a. bei der Bewerkstelligung der praktischen Lebensumstände, aber auch für entspannte fachliche Diskussionen danke ich Prof. Asthana sowie seinen Doktoranden Sunil K. Srivastava und Animesh K. Ojha.

Für eine gute Arbeitsatmosphäre bedanke ich mich bei allen Mitgliedern des Arbeitskreises und besonders bei Adriana Szeghalmi und Bernd Küstner, mit denen ich bis zum Ende meiner Anwesenheit am Institut das Arbeitszimmer teilen durfte. Für kurzweilige Kaffeepausen bedanke ich mich bei Cristina und Claudiu Dem sowie Nicolae Tarcea.

Bei der Lösung experimenteller Schwierigkeiten im Labor war auf die Hilfe der Feinmechanik- und der Elektronikwerkstatt immer Verlaß. Insbesondere bedanke ich mich bei dem Experten fürs CARS-Labor Rainer Eck, der eine Reihe technischer Probleme umgehend lösen konnte, sowie bei Peter Lang, der u. a. bei der Umstrukturierung des CARS-Labors, die durch den Einzug einer neuen Arbeitsgruppe notwendig geworden war, wesentlich beteiligt war. Außerdem sei unseren technischen Assistentinnen Belinda

Böhm und *in memoriam* Melanie Grom gedankt. Für die Instandhaltung der Computeranlage ist Peter Popp zu danken und für die unkomplizierte Erledigung sämtlicher Formalangelegenheiten unserer Sekretärin Frau Ursula Müller.

Schließlich gebührt ein großer Dank meinen Eltern, die meine ausführlichen Studien zu jeder Zeit unterstützt haben.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Joachim Koster
Geburtsdatum: 26.08.1972
Geburtsort: Dahn
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Ausbildung und Beruf

Schulausbildung	1979–1983	Grundschule Dahn
	1983–1992	Otfried-von-Weißenburg-Gymnasium, Dahn
Zivildienst	1992–1993	Ausbildung zum Rettungssanitäter beim Deutschen Roten Kreuz
Studium	ab WS 93/94	Studium der Chemie an der Universität Würzburg
	11/99	Mündliche Diplomprüfungen
Diplomarbeit	01/00–09/00	Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Universität Würzburg bei Prof. Dr. W. Kiefer, Thema: Lineare und nichtlineare Raman- spektroskopische Untersuchungen sowie Dichte- funktionalrechnungen an Octaethylporphin
Promotion	ab 10/00	Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Universität Würzburg bei Prof. Dr. W. Kiefer
Anstellungen	01/00–09/00	Studentische Hilfskraft der Universität Würzburg
	10/00–06/01	Nebenberuflicher wissenschaftlicher Mitarbeiter der Universität Würzburg
	07/01–06/04	Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Universität Würzburg