

Spektroskopie

an π -konjugierten Molekülen



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

Vorgelegt von

Markus Johann Margraf

aus Neuburg a. d. Donau

Würzburg 2010

Eingereicht an der Fakultät für Chemie und Pharmazie

am

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter:

2. Gutachter:

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer:

2. Prüfer:

3. Prüfer:

Öffentliches Promotionskolloquium am

Doktorurkunde ausgehändigt am

Für meinen Bruder Jürgen

*Hoffnung ist eine Art von Glück; vielleicht das größte Glück, das diese Welt
bereit hält.*

Samuel Johnson

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	v
Einleitung	1
I Femtosekunden-zeitaufgelöste transiente Absorptionsspektroskopie einer neutralen organischen gemischtvalenten Verbindung	3
1 Einleitung	5
2 Methodisches	7
2.1 Gemischtvalente Verbindungen	7
2.1.1 Einführung	7
2.1.2 Gemischtvalente Verbindungen	10
2.2 Experimenteller Aufbau	14
2.2.1 Oszillator	16
2.2.1.1 Kerr-Effekt	16
2.2.1.2 Gruppengeschwindigkeitsdispersion und ihre Kontrolle	18
2.2.1.3 Selbstphasenmodulation	20
2.2.2 Verstärker	21
2.3 Marcus-Theorie	22
2.4 Theoretische Betrachtung der ET-Dynamik	28
2.5 Polarisationsabhängigkeit von Anrege-Abfrage-Experimenten	34
2.6 Bixon-Jortner-Theorie	39
2.7 Elektronische Kopplung	40

3	Experimentalteil	43
3.1	Gemischivalente Verbindung	43
3.2	Lösemittel	44
3.2.1	UV/Vis/NIR-Spektroskopie	44
3.2.2	Anrege-Abfrage-Experimente	44
3.3	Vorbereitung der Probe	45
3.3.1	UV/Vis/NIR-Spektroskopie	45
3.3.2	Zeitaufgelöste Spektroskopie	45
3.4	Bestimmung des Zeitnullpunkts	46
3.4.1	Anregepuls im „nahinfraroten“ Spektralbereich	46
3.4.2	Anregepuls im ultravioletten Spektralbereich	47
3.5	Autokorrelation	50
4	Ergebnisse	55
4.1	UV/Vis/NIR-Spektroskopie	55
4.1.1	Spektrum	55
4.1.2	Auswertung	55
4.2	Zeitaufgelöste Spektroskopie	58
4.2.1	Spektren	58
4.2.2	Ergebnisse	71
5	Diskussion der Ergebnisse	73
6	Zusammenfassung und Ausblick	81
II	Zeit- und frequenz aufgelöste Photoionisation des C²A₂- Zustandes des Benzylradikals	83
7	Einleitung	85
8	Methodisches	87
8.1	Benzyl	87
8.2	Experimenteller Aufbau	89
8.2.1	Frequenz aufgelöste Experimente	89
8.2.2	Zeitaufgelöste Experimente	89

9	Experimentalteil	93
9.1	Pyrolyse	93
9.2	Frequenz aufgelöste Experimente	94
9.3	Zeitaufgelöste Experimente	94
10	Ergebnisse	97
10.1	Massenspektren	97
10.2	[1+1] REMPI-Spektrum	100
10.3	Zeitaufgelöste Spektroskopie	105
11	Diskussion	115
11.1	[1+1] REMPI-Spektrum	115
11.2	Zeitaufgelöste Spektroskopie	117
12	Zusammenfassung und Ausblick	121
	Zusammenfassung	123
	Summary	125
	Literaturverzeichnis	127
	Abbildungsverzeichnis	139
	Tabellenverzeichnis	147

Abkürzungsverzeichnis

amu	atomic mass unit
a. u.	arbitrary unit
CCD	charge coupled device
CW	continuous wave
EOA	elektrooptische Absorptionsspektroskopie
ET	Elektronentransfer
FCWD	Franck-Condon factors weighted density of states
FWHM	full width at half maximum
GVD	group velocity dispersion
IE	Ionisierungsenergie
IR	Infrarot
IV-CT	intervalence-charge transfer
LED	light emitting diode
Nd:YAG	Neodym dotiertes Yttriumaluminiumgranat
NIR	Nahinfrarot
OLED	organic light emitting diode
OPG	optical parametric generator

PAK	polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff
REMPI	resonance-enhanced-multi-photon-ionization
R2PI	resonant two-photon ionization
SFG	sum-frequency generation
SHG	second harmonic generation
SPM	self-phase modulation
TA	Transiente Absorption
TOF-MS	time of flight mass spectrometry
TPEPICO spectroscopy	threshold photoelectron photoion coincidence spectroscopy
TPF	two-photon fluorescence
UV	Ultraviolett
Vis	Visible
VUV	Vakuumultraviolett

Einleitung

Ziel dieser Arbeit war es, die ultraschnelle Dynamik von π -konjugierten Molekülen zu studieren.

Im ersten Abschnitt der Arbeit wurde die Elektronentransferdynamik einer gemischtvalenten Verbindung mittels Femtosekunden-zeitaufgelöster Anrege-Abfrage-Spektroskopie untersucht. Die gemischtvalente Verbindung, welche im Arbeitskreis *Prof. Lambert* (Lehrstuhl für Physikalische Organische Chemie, *Universität Würzburg*) synthetisiert wurde, zeichnet sich durch eine Triarylamineinheit und durch eine perchlorierte Triphenylmethylradikaleinheit aus. Bei der Anregung findet ein Elektronentransfer von der Amineinheit als Donor zur Radikaleinheit, welche als Akzeptor fungiert, statt.^[1-3] Neben der Dynamik des ladungsgetrennten Zustandes in Abhängigkeit von der Polarität des Lösemittels wurde auch die Abhängigkeit der Polarisierung von Anrege- und Abfragepuls zueinander studiert. In einem weiteren Projekt wurde der C^2A_2 -Zustand des Benzylradikals mittels frequenz- und zeitaufgelöster Photoionisation untersucht.

Konjugierte Moleküle und Polymere sind wegen ihrer halbleitenden Eigenschaften besonders für optoelektronische Bauteile wie Transistoren, Solarzellen und Leuchtdioden interessant. Intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den π -Einheiten der Monomere, die ein organisches Material aufbauen, bestimmen im Wesentlichen die makroskopischen Eigenschaften wie Energie- und Ladungstransfer. Aus diesem Grunde ist es nicht nur von fundamentaler Bedeutung, die Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen zu quantifizieren und den Einfluss auf Energie- und Elektronentransferprozesse in aggregierten π -Elektronensystemen zu studieren, sondern die Eigenschaften der Monomere an sich genau zu eruieren. Ziel des Graduiertenkollegs 1221 „Steuerung elektronischer Eigenschaften von Aggregaten π -konjugierter Moleküle“ ist es, grundlegende Effekte zu verstehen und die elektronischen Eigenschaften von π -Aggregaten zu kontrollieren.^[4] Da viele grund-

gende Effekte und deren Auswirkung nur ansatzweise verstanden sind, erfolgte bisher die Optimierung der Materialien vorwiegend nach dem „trial and error“-Prinzip. Dennoch werden bereits Produkte wie OLED-Displays (OLED: organic light-emitting diode) in Smartphones, Digitalkameras und Fernsehern erfolgreich kommerziell vermarktet.^[5-10] In Solarzellen, welche auf organischen Halbleitermaterialien basieren, spielen konjugierte Moleküle eine wichtige Rolle. Im Gegensatz zu herkömmlichen anorganischen Bauelementen auf Siliziumbasis besitzen sie ein hohes Zukunftspotential, da sie billiger, vielseitiger, großflächiger und auch leichter sind. In besonderem Maße zeichnen die einfache Verarbeitung und die kostengünstige Herstellung die organischen Halbleitermaterialien aus. Besonders in den letzten Jahren hat die Photovoltaik einen bemerkenswerten Wachstumstrend erfahren. Im Jahr 2008 wurde aus Sonnenlicht mehr als fünfmal soviel Strom erzeugt als 2004.^[11] Aufgrund der wachsenden Bedeutung der Photovoltaik in den letzten Jahren wird die Forschung in diesem Bereich stark gefördert.^[12,13]

Teil I

Femtosekunden-zeitaufgelöste
transiente
Absorptionsspektroskopie einer
neutralen organischen
gemischtvalenten Verbindung

1 Einleitung

Elektronentransferprozesse spielen sowohl in der Natur als auch in der Technik eine bedeutende Rolle.^[14] Auf Elektronentransferreaktionen lassen sich nicht nur einfache Reaktionen, wie Oxidations- und Reduktionsreaktionen, sondern auch komplexe Reaktionen, wie die Stoffwechselreaktionen bei der Photosynthese oder Zellatmung, zurückführen.^[15–17] Die Untersuchung von Elektronentransferprozessen stellt somit eine wichtige Grundlage dar, um Phänomene in Chemie, Biologie, Physik und Nanowissenschaften verstehen zu können.^[18–20] Viele kommerzielle Anwendungen wie Leuchtdioden oder in den letzten Jahren besonders Solarzellen haben in hohem Maße von der Grundlagenforschung profitiert. Aufgrund ihrer zahlreichen Eigenschaften, wie in Kapitel 2.1 erläutert, werden gemischtvalente Verbindungen bei der Untersuchung von Elektronentransferprozessen herangezogen.^[18, 21–24] Die Relation zwischen optischen Eigenschaften und Elektronentransferraten macht sie zu besonders attraktiven Modelssystemen.^[24]

Im Rahmen früherer Arbeiten wurden bereits mehrere gemischtvalente Verbindungen, die im Arbeitskreis *Prof. Lambert* synthetisiert wurden, untersucht. Dabei wurde der Einfluss von Substitution, Verbrückung und der Polarität des Lösemittels auf die Dynamik des Elektronentransfers zu studiert (Kapitel 2.1.2).^[25, 26] Auf Basis spektroskopischer und elektrochemischer Daten konnte die Elektronentransferdynamik auch theoretisch behandelt werden.

In dieser Arbeit wurde die Elektronentransferdynamik der gemischtvalenten Verbindung (**a**) (Abbildung 3.1) in einem Femtosekunden-zeitaufgelösten Anrege-Abfrage-Experiment untersucht. Neben der Lebensdauer des ladungstrennten Zustandes in Abhängigkeit der Polarität des Lösemittels wurde auch die Abhängigkeit der Polarisierung von Anrege- und Abfragepuls zueinander untersucht. Die experimentell ermittelte Dynamik wurde anschließend mit berechneten ET-Raten verglichen.

2 Methodisches

2.1 Gemischtvalente Verbindungen

2.1.1 Einführung

Moleküle mit zwei oder mehr Redoxzentren unterschiedlicher Oxidationsstufe, die über eine gesättigte oder ungesättigte Brücke verknüpft sind, bezeichnet man als gemischtvalent.^[18,21,23] Dabei hat ein Redoxzentrum die Funktion des Donors und ein anderes die des Akzeptors inne.^[24] Der schematische Aufbau einer gemischtvalenten Verbindung ist in Abbildung 2.1 gezeigt.

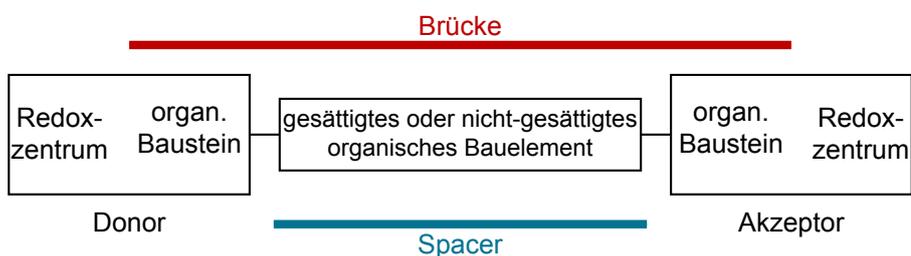


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer gemischtvalenten Verbindung.^[18]

Der Elektronentransfer vom Donor-Redoxzentrum zum Akzeptor-Redoxzentrum findet in gemischtvalenten Verbindungen über einen gesättigten oder nicht gesättigten Spacer statt. Während der Spacer eine austauschbare Einheit darstellt, bezeichnet man die Brücke als die den gesamten Zwischenraum zwischen den Redoxzentren überspannende Einheit.^[18] Anhand der in dieser Doktorarbeit untersuchten Klasse von Molekülen werden die Begriffe in Kapitel 3.1 näher erläutert. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen organischen und anorganischen gemischtvalenten Verbindungen. Im Gegensatz zu anorganischen gemischtvalenten Verbindungen

2.1 Gemischtvalente Verbindungen

dungen, die metallische Redoxzentren besitzen, sind organische metallfrei.^[18] Viele Vertreter basieren auf d^6 - d^5 -Metallzentren, meist Ru(II)/Ru(III).^[18,24] Das Creutz-Taube-Ion gilt als erster anorganischer Vertreter der gemischtvalenten Verbindungen (Abbildung 2.2). Dabei handelt es sich um einen Komplex mit zwei Rutheniumatomen mit der Gesamtladungszahl +5, der Ende der 1960er Jahre von *Creutz* und *Taube* entdeckt wurde.

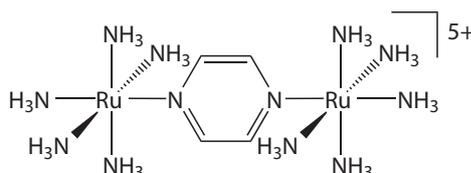


Abbildung 2.2: Creutz-Taube-Ion

Mit der Oxidation der +4-Verbindung ging das Auftauchen einer neuen Absorptionsbande einher; das Erscheinen dieser Bande erklärten die Forscher mit einem Elektronenübergang von einem Rutheniumzentrum zum anderen.^[27,28] Beim Creutz-Taube-Ion konnte keinem der beiden metallischen Zentren eine ganzzahlige Kernladung zugewiesen werden. Da viele organische gemischtvalente Moleküle Radikationen sind, die nur in polaren Lösemitteln löslich sind und in situ erzeugt werden, sind zeitaufgelöste Messungen schwer zu realisieren.^[21] Aus diesem Grund ist von vielen organischen Verbindungen nur wenig Wissen über die Dynamik der angeregten Zustände vorhanden, obwohl die photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften erforscht wurden. Dagegen wurden anorganische Verbindungen mit Metallredoxzentren in großem Maße zeitaufgelöst studiert. Der Grund ist darin zu sehen, dass anorganische Verbindungen in vielen Lösemitteln löslich sind und diese sich deshalb besser eignen, um Elektronentransferprozesse zu untersuchen. Trotz der Vielzahl von anorganischen mixed-valence Verbindungen wurden jedoch noch keine bedeutenden Anwendungen entdeckt. Die Bedeutung von organischen gemischtvalenten Verbindungen wird auf Seite 9 erläutert. Um Elektronentransferprozesse in gemischtvalenten Verbindungen zu untersuchen, werden inter valence-charge transfer-Übergänge (IV-CT-Übergänge) studiert.

In den letzten Jahren wurden vermehrt Triarylamminredoxzentren in organischen gemischtvalenten Verbindungen eingesetzt, um intramolekulare Elektronentransfer-

prozesse zu untersuchen.^[29] Durch Verbindung einer derartigen Triarylamineinheit mit einer perchlorierten Triarylmethyleinheit entstehen neutrale gemischtvalante Verbindungen, die gegenüber geladenen organischen gemischtvalenten Verbindungen eine Fülle von Vorteilen aufweisen. Sie sind nicht nur in polaren Lösemitteln gut löslich, sondern auch in unpolaren Solventien wie n-Hexan. Zudem beobachtet man kein Auftreten von Ionenpareffekten. Weil diese Art der gemischtvalenten Verbindungen ungeladen sind, eignen sie sich auch sehr gut für die elektrooptische Absorptionsspektroskopie (EOA) (beschrieben in Referenz^[30]), da hier keine Ionenwanderung im elektrischen Feld im Gegensatz zu geladenen Verbindungen zu beobachten ist. Diese Spektroskopiemethode wird herangezogen, um $\Delta\mu_{eg}$ (Differenz der adiabatischen Dipolmomente des Grundzustandes und des angeregten IV-CT-Zustandes) sehr genau zu bestimmen. $\Delta\mu_{eg}$ wird benötigt, um die elektronische Kopplung V_{ec} zwischen den beiden diabatischen Zuständen zu berechnen (Gleichungen (2.32) und (2.33) im Kapitel 2.7). Die elektronische Kopplung beschreibt das Maß der elektronischen Kommunikation zwischen den Zuständen und hat großen Einfluss auf die Dynamik von Elektronentransferprozessen (Kapitel 2.4).^[23,30]

Aufgrund der vielfältigen Eigenschaften von Triarylaminen haben organische gemischtvalente Verbindungen mit dieser Einheit viele Vorteile verglichen mit anorganischen oder metallorganischen gemischtvalenten Verbindungen.^[29] Triarylamine mit Substituenten in deren para-Position zeichnen sich durch reversibles Einelektron-Oxidationsverhalten aus.^[29] Durch die Variation der Substituenten an den Aryleinheiten der *Taras* (Triarylamine) lässt sich das Oxidationspotential dieser Moleküle einfach kontrollieren.^[29] Ein weiteres charakteristisches Merkmal von *Taras* und deren korrespondierenden Radikalkationen ist, dass beide eine sehr ähnliche, propellerartige Struktur besitzen.^[29] Da sich bei der Oxidation der Triarylamineinheit zum Triarylaminradikalkation die Struktur fast nicht ändert, führt dies zu einer relativ kleinen inneren Reorganisationsenergie.^[29] Aufgrund ihrer physikalischen, photochemischen und elektrochemischen Eigenschaften finden Triarylamine breite Anwendung. Als effiziente Lochleiter werden *Taras* als Photoleiter in Laserdruckern und Photokopierern der Firma *XEROX* eingesetzt. Aromatische Amine werden in LEDs, Polymerbatterien, optischen Datenspeichern und elektrochromatischen Polymeren eingesetzt.^[29] Eine inzwischen sehr beliebte Anwendung

von elektrochromatischen Polymeren stellt den Einsatz dieser in blendfreien elektrochromatischen Spiegeln dar. Bedingt durch die zahlreichen Anwendungen ist der Wissensstand über Triarylamine und deren Chemie sehr umfangreich. Aufgrunddessen haben organische neutrale gemischtvalente Verbindung mit einer Triarylamineinheit eine bedeutende Rolle bei der Untersuchung von Elektronentransferprozessen eingenommen. Perchlorierte Triarylmethylradikaleinheiten gelten als inert, da sie weder mit Sauerstoff in Lösung noch mit typisch radikalischen Reagenzien reagieren.^[31-33] Auch ihre Inertheit gegenüber reaktiven chemischen Verbindungen wie z.B. konzentrierter Schwefelsäure, Salpetersäure und Natriumhydroxid zeichnet sie aus.^[31,33] Als Grund für die chemische Inertheit und thermische Stabilität wird die sterische Abschirmung genannt; elektronische Effekte spielen hierbei eine untergeordnetere Rolle.^[31-33] Wird bei einem Elektronentransferprozess auf eine perchlorierte Triarylmethylradikaleinheit ein Elektron übertragen, so bildet sich das außerordentlich stabile Carbanion.^[31] Als isoelektronische Analoga der Triphenylaminradikalkationen und Triphenylaminsysteme eignen sich perchlorierte Triarylmethylradikaleinheiten als Bausteine in neutralen gemischtvalenten Verbindungen besonders gut.^[18] Strukturelle Effekte und Lösemittelabhängigkeiten lassen sich mit Hilfe von gemischtvalente Verbindungen gut studieren.^[14]

2.1.2 Gemischtvalente Verbindungen

Ziel in diesem Teil der Dissertation war es, die Elektronentransferdynamik der Dimethoxyverbindung (**a**) (Abbildung 2.3a) in den Lösemitteln n-Hexan, Toluol, Dibutylether, tert-Butylmethylether und Benzotrinitril auf dem Femtosekundenlasersystem zu studieren. Bei den Messungen sollte desweiteren eine Abhängigkeit der Dynamik von der relativen Polarisierung von Anrege- und Abfragepuls zueinander untersucht werden. Die experimentell bestimmte ET-Dynamik sollte mit berechneten Lebensdauern unter Annahme verschiedener Modelle verglichen werden.

Im Rahmen früherer Arbeiten, also der Diplomarbeit von *Markus Johann Margraf* und der Doktorarbeit von *Stefan Dümmler*, wurde eine Serie von sechs gemischtvalenten Verbindungen (Abbildungen 2.3a - 2.3f), die im Arbeitskreis *Prof. Lambert* (Lehrstuhl für Physikalische Organische Chemie, *Universität Würzburg*) von *Alexander Heckmann* synthetisiert wurden, zeitaufgelöst vermessen. In diesen Arbeiten

wurde systematisch die Abhängigkeit der Rückelektronentransferrate sowohl vom Lösemittel als auch vom Substitutionsmuster untersucht. Durch die Substitution der Reste R^1 und R^2 an der Triarylamineinheit konnte gezielt ΔG^0 einer Elektronentransferreaktion eingestellt werden. Als Reste für R^1 und R^2 wurden sowohl elektronenschiebende als auch elektronenziehende Gruppen verwendet. Da die Abstände zwischen den beiden Redoxzentren bei allen Verbindungen gleich groß war, wurde die Abstandsabhängigkeiten nicht studiert. Wie aus den Tabellen 2.1 und 2.2 ersichtlich, konnte von der Dimethoxyverbindung (**a**) (Abbildungen 2.3a) die Dynamik des ETs auf dem Pikosekunden-zeitaufgelösten Lasersystem nur in n-Hexan aufgelöst werden.

Die Pikosekunden-zeitaufgelösten Experimente zeigten, dass die Rückelektronentransferrate mit steigender Triebkraft der Reaktion kleiner wurde. Kleiner werdende Raten mit steigender Triebkraft sind das charakteristische Merkmal der Marcus-invertierten Region.^[3, 25, 26]

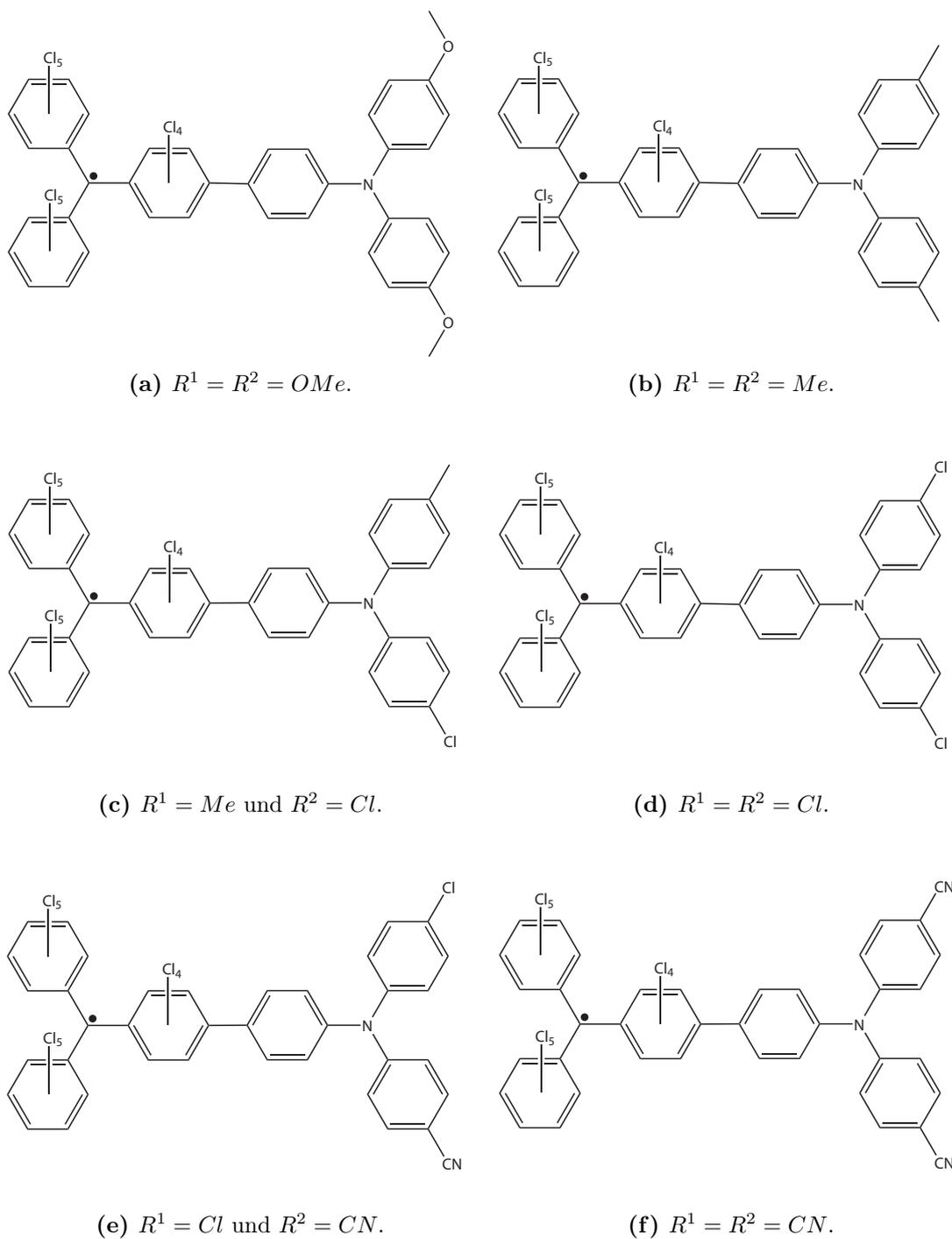


Abbildung 2.3: Sechs organische neutrale gemischtvalente Verbindungen (a) - (f); geordnet nach Elektronenreichtum der Aromaten der Triarylamin-einheiten.

Verbindung	n-Hexan	Toluol	Dibutylether	tert-Butylmethylether	Lebensdauer
a	292	-	-	-	τ /ps
b	1 428	92	70	< 50	τ /ps
c	3 073	-	-	-	τ /ps
d	2 379	1 198	622	92	τ /ps
e	> 3 000	2 047	874	177	τ /ps
f	-	2 367	1 271	283	τ /ps

Tabelle 2.1: Lebensdauer des ladungstrennten Zustandes der sechs gemischtvalenten Verbindungen (Analyse der Triarylmethylanionbande).

Verbindung	n-Hexan	Toluol	Dibutylether	tert-Butylmethylether	Lebensdauer
a	294	-	-	-	τ /ps
b	1 753	96	87	< 50	τ /ps
c	2 899	-	-	-	τ /ps
d	2 211	1 466	627	95	τ /ps
e	> 3 000	2 008	854	157	τ /ps
f	-	2 319	1 263	300	τ /ps

Tabelle 2.2: Lebensdauer des ladungstrennten Zustandes der sechs gemischtvalenten Verbindungen (Analyse der Triarylamminradikalkationbande).

Wie aus den Tabellen 2.1 und 2.2 ersichtlich, sinkt die Lebensdauer des ladungstrennten Zustandes mit steigender Polarität des Lösemittels; die Ratenkonstante des Rückelektronentransfer steigt also. Die Substitution an der Triarylamineinheit beeinflusst die Triebkraft ΔG^0 der Elektronentransferreaktion. Tabelle 2.3 zeigt die Abhängigkeit der Triebkraft von der Substitution.

Verbindung	R ¹	R ²	$\Delta G^0/\text{cm}^{-1}$
a	OMe	OMe	7 662
b	Me	Me	8 872
c	Me	Cl	10 082
d	Cl	Cl	11 292
e	Cl	CN	11 937
f	CN	CN	12 945

Tabelle 2.3: Freie Enthalpieänderung in Abhängigkeit der Reste R¹ und R².

Maksimenka et al. studierten die Elektronentransferdynamik der Dimethoxyverbindung (**a**) nach einer direkten Anregung in den IV-CT-Zustand in den Lösungsmitteln n-Hexan, Toluol, Dibutylether, tert-Butylmethylether und Benzonitril. Mit einem 760 nm-/850 nm-Puls erfolgt dabei die Anregung direkt in den gemischtvalenten Zustand, von dem aus das System in den Grundzustand relaxiert. Die Dynamik lässt sich bei diesen Arbeiten mit zwei Zeitkonstanten beschreiben. Die Lebensdauer τ_1 beschreibt die Umorientierung des Solvens im gemischtvalenten Zustand, die Lebensdauer τ_2 den Rückelektrotransfer.^[2]

2.2 Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel wird der experimentelle Aufbau des Femtosekundenlasersystems, an dem alle Messungen der untersuchten gemischtvalenten Verbindung (Abbildung 3.1) durchgeführt wurden, erläutert. Abbildung 2.4 zeigt den schematischen Aufbau des Femtosekundenlasersystems.

Das Femtosekundenlasersystem besteht aus folgenden Komponenten:

- Argon-Ionen-Pumplaser (*Coherent* Innova 310A)
- Ti: Saphir-Oszillator (*Coherent* Mira 900B)
- Pulsstretcher (*Clark* PS-1000)
- Frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser (*Clark* ORC-1000)

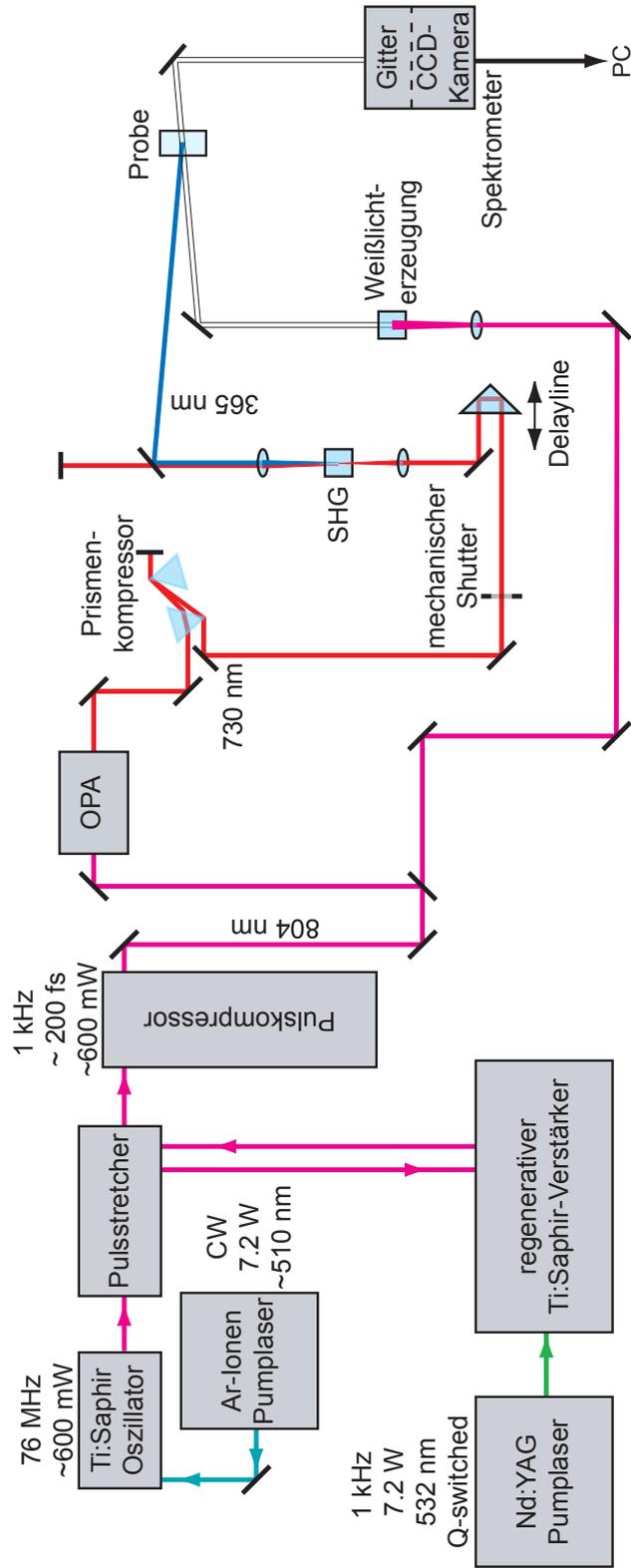


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau des Femtosekundenlasersystems

- Regenerativer Verstärker (*Clark* TRA-1000)
- Pulskompressor (*Clark* PC-1000)

Einzelne Komponenten und ihre Funktionsweise werden in den folgenden Kapiteln beschrieben.

2.2.1 Oszillator

2.2.1.1 Kerr-Effekt

Bei sehr intensivem Licht, wie z.B. gepulstem Laserlicht, besitzt der Brechungsindex neben einer feldfreien Komponente n_0 einen Anteil $n_2(I)$, der von der Intensität des Lichts abhängig ist. Der Brechungsindex kann also als Funktion der Intensität betrachtet werden (Glg. 2.1):

$$n(I) = n_0 + n_2(I)I \quad (2.1)$$

$n(I)$	Brechungsindex in Abhängigkeit der Lichtintensität
n_0	feldfreier Brechungsindex
$n_2(I)$	nichtlinearer Brechungsindex
I	Laserintensität

Diese Abhängigkeit des Brechungsindex von der Intensität bezeichnet man als Kerr-Effekt.

Befindet sich ein Puls hoher Intensität im Resonator, so ist bei Annahme einer gaußförmigen Intensitätsverteilung die Intensität in der Mitte des Strahls am größten und fällt nach außen zu den Rändern hin ab. Der intensitätsabhängige Brechungsindex $n(I)$ zeigt analoges Verhalten. Da die Phasengeschwindigkeit des Lichts im Medium definiert ist als $c = \frac{c_0}{n}$ wird die Mitte des Pulses aufgrund des nichtlinearen Anteils am meisten verzögert (Abbildung 2.5). Durch den Kerr-Effekt wird im Inneren des Kristalles eine Kerrlinse induziert (Abbildung 2.6), die zur Folge hat, dass die gepulste Mode verjüngt wird und die Blende passieren kann.

c	Lichtgeschwindigkeit im Medium; $[c] = \frac{m}{s}$
c_0	Vakuumlichtgeschwindigkeit; $c_0 = 299\,792\,458 \text{ m/s}$
n	Brechungsindex

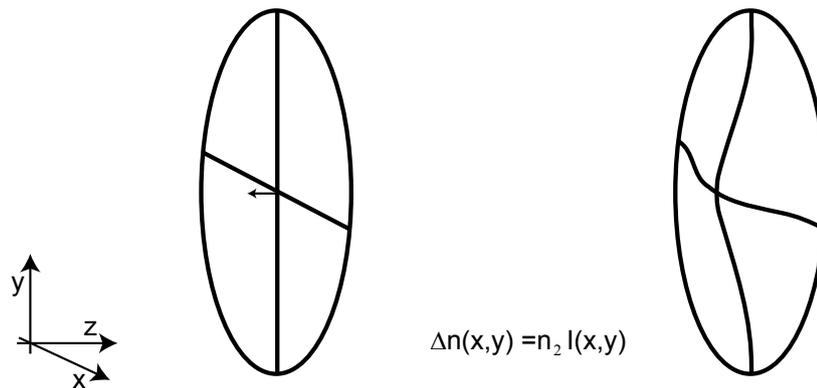


Abbildung 2.5: Kerr-Effekt: In den transversalen Moden entsteht aufgrund der hohen Lichtintensität eine nichtlineare Linse.

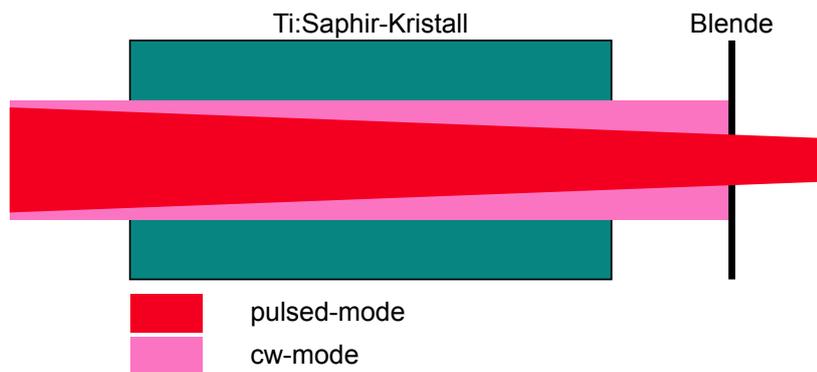


Abbildung 2.6: Modenkopplung durch den Kerr-Effekt: Hohe Strahlintensitäten werden im Laserkristall anfokussiert. Die Blende verhindert das Anschwingen des Lasers im cw-Mode.

Zur Erzeugung von Femtosekunden-Laserpulse müssen viele Moden des Resonators simultan und phasenrichtig zueinander anschwingen; die Moden müssen gekoppelt sein. Dieses Modelocking geschieht in heutigen Oszillatoren ausschließlich durch den Kerr-Effekt.

2.2.1.2 Gruppengeschwindigkeitsdispersion und ihre Kontrolle

Aufgrund der Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GVD: group velocity dispersion) wird ein Laserpuls beim Durchgang durch ein Medium wie z.B. einem Kristall zeitlich aufgeweitet. Bei normaler Dispersion ist der Wert der Ableitung $\frac{dn(\lambda)}{d\lambda}$ negativ; das heißt, dass die Brechzahl mit abnehmender Wellenlänge wächst (Die Brechzahl von kurzwelligem, blauen Licht ist größer als die von langwelligem, roten Licht.). Im sichtbaren Spektralbereich beobachtet man dieses Verhalten bei den meisten transparenten Stoffen, weshalb diese Art der Dispersion als „normal“ bezeichnet wird. Langwellige (rote) Strahlungsanteile des Pulses durchlaufen das Material schneller als kurzwellige (blaue), was zur Folge hat, dass die langwelligeren Frequenzanteile im zeitlichen Pulsprofil vorausseilen und die kurzwelligeren verzögert werden. Der Laserpuls läuft folglich zeitlich auseinander. Ein Frequenzanstieg im zeitlichen Pulsprofil wird als positiver Chirp bezeichnet. Um den Effekt der Pulsverlängerung zu kompensieren, muß eine zusätzliche Komponente, jedoch mit negativer Gruppengeschwindigkeitsdispersion eingeführt werden, welche die positive aufhebt. In der Praxis werden hierzu Prismen- oder Gitterpaare eingesetzt.

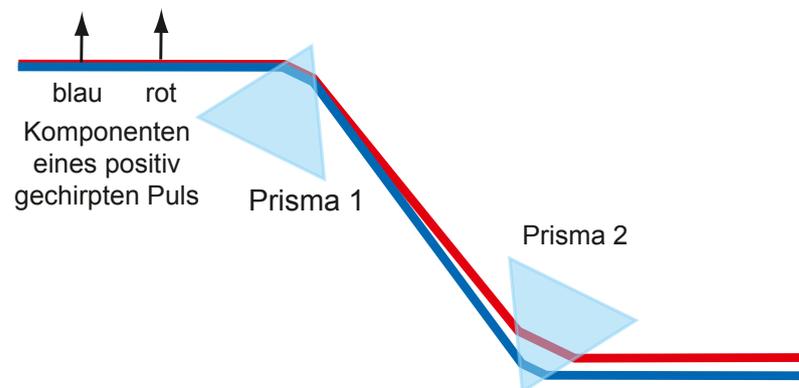


Abbildung 2.7: Mit Hilfe einer 2-Prismen-Sequenz lässt sich die Dispersion gezielt steuern. Sowohl der Abstand der Prismen als auch die Eindringtiefe des Laserstrahl beeinflussen den Betrag und das Vorzeichen der Dispersion.

Wie in Abbildung 2.7 zu sehen ist, wird der Laserstrahl mit einem positiven Chirp am ersten Prisma spektral zerlegt. Der spektral zerlegte Strahl durchläuft das zwei-

te Prisma. Aufgrund der spektralen Zerlegung durchlaufen die unterschiedlichen spektralen Anteile unterschiedliche optische Wege. Dabei haben sowohl der Abstand der beiden Prismen als auch die Eintauchtiefe des Strahles in die Prismen Einfluss auf die Dispersion. Prismenkompressoren werden zweifach in entgegengesetzter Richtung durchlaufen, da die Farben nach einem Durchlauf zwar parallel sind, aber nicht aufeinander liegen. Um die Farben in einem Strahl zu vereinen, muss der Kompressor zweifach durchlaufen werden, was sich in der Praxis auf zwei unterschiedliche Arten lösen lässt:

Nach dem zweiten Prisma trifft der Strahl auf einen Spiegel, der den Laserstrahl mit einem Höhenversatz durch die zwei Prismen zurückreflektiert. Am Femtosekunden-Lasersystem der Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie wurde ein Prismenkompressor bestehend aus zwei Prismen und einem Spiegel eingesetzt (Abbildung 2.8).

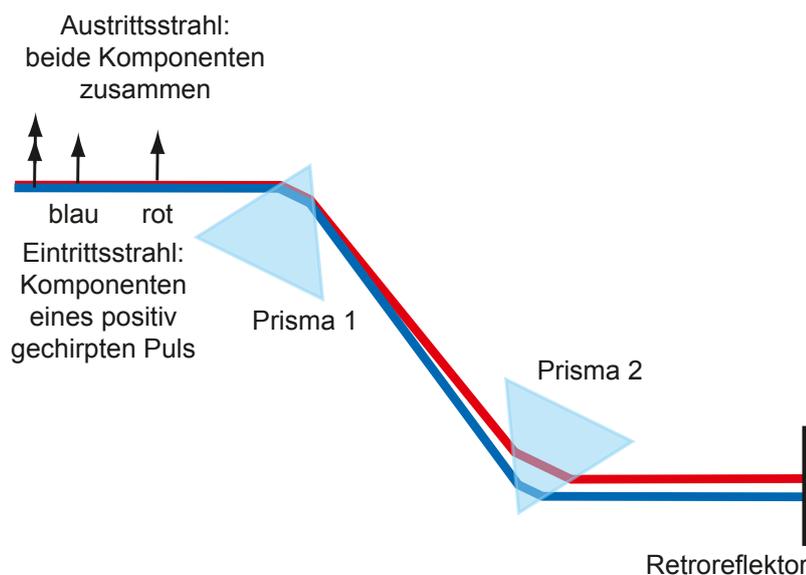


Abbildung 2.8: Skizze eines Prismenkompressors bestehend aus zwei Prismen und einem Retroreflektor (Spiegel).

Der Hauptvorteil eines Kompressors, der aus vier Prismen besteht, liegt darin, dass die Strahlrichtung des ursprünglichen Laserstrahls erhalten bleibt (Abbildung 2.9)

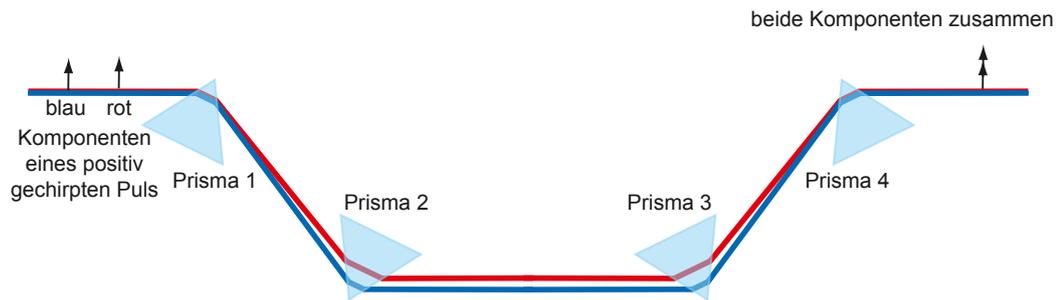


Abbildung 2.9: Skizze eines Prismenkompressors bestehend aus vier Prismen: die Strahlrichtung des ursprünglichen Laserstrahls bleibt erhalten.

2.2.1.3 Selbstphasenmodulation

Wie aus Gleichung 2.1 in Kapitel 2.2.1.1 ersichtlich, ist der Brechungsindex eines Mediums für hohe Intensitäten intensitätsabhängig. Aufgrund des nichtlinearen Brechungsindex erfährt ein Puls in einem Lasermedium eine spektrale Verbreiterung, da an der Vorderflanke des Laserpulses langwelligere und an der Rückseite kurzwelligere Spektralkomponenten erzeugt werden (Abbildung 2.10).

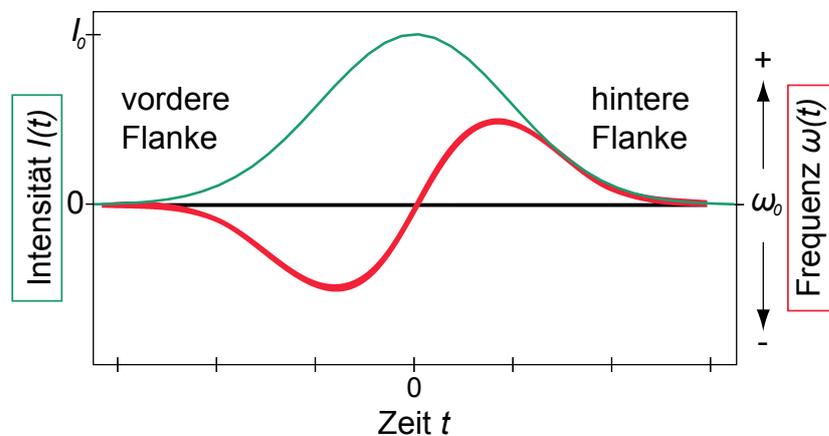


Abbildung 2.10: Die Selbstphasenmodulation ist die Ursache dafür, dass an der Vorderflanke des Laserpulses langwelligere und an der Rückseite kurzwelligere Spektralkomponenten erzeugt werden.

Neben der Gruppengeschwindigkeitsdispersion erfährt der Laserpuls einen zusätzlichen positiven Chirp. Im Gegensatz zur Gruppengeschwindigkeitsdispersion ver-

ändert der nichtlineare Effekt der Selbstphasenmodulation (SPM: self phase modulation) nicht die Pulsdauer eines Laserpulses, sondern das Spektrum. Die spektrale Breite eines zeitlich symmetrischen Laserpulses wird durch SPM symmetrisch zur Trägerfrequenz vergrößert. Die neu generierten Frequenzkomponenten lassen sich nutzen, um die zeitliche Dauer des Laserpulses zu verkürzen. Mittels Gitter- oder Prismenkompressoren lässt sich der Puls von seinem Chirp befreien.

2.2.2 Verstärker

Das Grundprinzip der Verstärkung von Laserpulsen ist seit der Verstärkung von Nano- und Pikosekundenlaserpulsen bekannt. Die zu verstärkenden Pulse werden durch ein laseraktives Medium mit einem entsprechenden Verstärkungsfaktor geschickt.

Bei Femtosekundenpulsen dagegen ist ein anderes Konzept nötig, um die Pulsdauer möglichst kurz zu halten und um ungewollte nichtlineare Effekte aufgrund der sehr hohen Intensitäten zu vermeiden. Disperse Elemente, die die Pulsdauer bis in die Pikosekundenzeitskala verlängern, sind vonnöten, um Probleme zu vermeiden, die von der hohen Peak Power herrühren. Im Verstärkersystem des CPA 1000 werden im Pulsstretcher PS 1000 sowohl Gitter als auch ein Teleskop eingesetzt. Nach der Verstärkung kann die ursprüngliche Pulsdauer durch die konjugierte Dispersionslinie (Pulsekompressor PC-1000) wiederhergestellt werden, wenn die Verstärkerbandbreite größer ist als die des Pulses und der Verstärker nicht gesättigt ist. Regenerative Verstärkung ist die effizienteste Verstärkungsmethode, um Energie auf einen Femtosekundenpuls zu übertragen.

Der Puls läuft im Resonator um und wird kontinuierlich verstärkt. Nach einer gewissen Anzahl von Umläufen dreht die Pockelszelle die Polarisation und der verstärkte Puls wird ausgekoppelt. Das Verstärkermedium des regenerativen Verstärkers wird durch einen frequenzverdoppelten Nd:YAG Laser (*Clark* ORC-1000) gepumpt. Das Pockelszellen-System (*Clark* DT-505) wird durch eine Photodiode am Oszillator synchronisiert, welches ebenso das Timing des Pumplaser des regenerativen Verstärkers als auch des Verstärker (selbst) so regelt, sodass eine Repetitionsrate von einem Kilohertz resultiert. Die Durchschnittsleistung des verstärkten Outputs nach dem Pulskompressor beträgt etwa 0.6 W; dies entspricht einer Puls-

energie von 0.6 mJ. Die Zentralwellenlänge von 804 nm wird durch den Oszillator bestimmt. Das zeitliche Profil der Pulse wurde mit einem Autokorrelator (AC 150) mittels nichtlinearer Summenfrequenzerzeugung charakterisiert und ist in Kapitel 3.5 beschrieben.

2.3 Marcus-Theorie

Eine geeignete Theorie, um Elektronentransferprozesse zu beschreiben, stellt die Marcus-Theorie dar. *Marcus'* bahnbrechenden Arbeiten bei der Beschreibung von Elektronentransferprozessen wurden im Jahr 1992 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet. Mittels Abbildung 2.11 lassen sich Elektronentransferprozesse beschreiben.

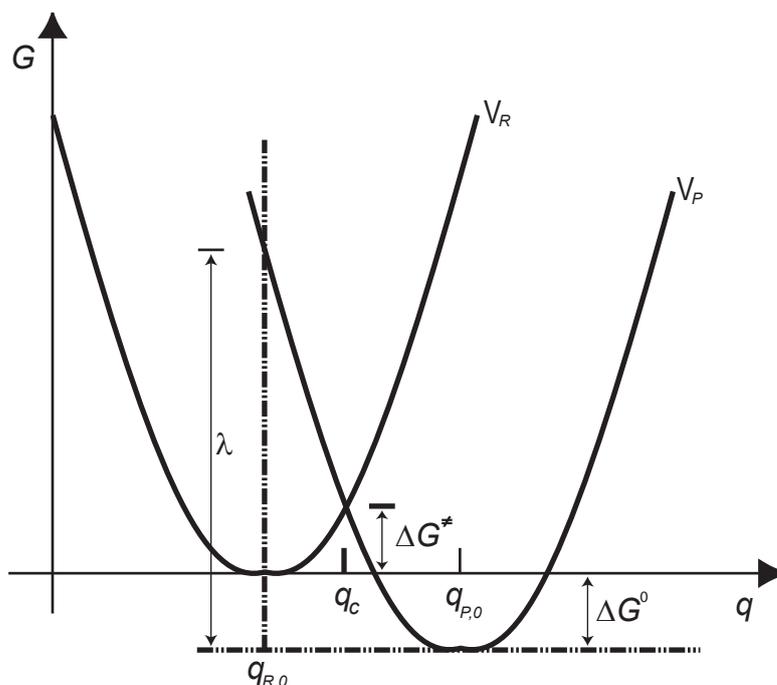


Abbildung 2.11: Diabatische Kurven der Freien Enthalpie für asymmetrische Elektronentransferreaktionen.

Wie aus der Abbildung ersichtlich, wurden hierbei drei Annahmen gemacht:

- Die Abszisse stellt die Reaktionskoordinate dar.

- Die Ordinate repräsentiert die Gibbs-Energie G des Systems
- Anfangs- und Endzustand sind nicht entartet, d.h. $\Delta G^0 \neq 0$.

Damit im klassischen Bild eine Elektronentransferreaktionen stattfinden kann, muss die Barriere zwischen dem Edukt und dem Produkt überwunden werden.^[14] Die Barriere der Freien Enthalpie ΔG^\ddagger ist die Differenz aus dem Schnittpunkt der beiden Parabeln und dem Minimum der Freien Enthalpie der Edukte. Beschreibt man die Potentialkurven der Reaktanden (R) und der Produkte (P) mit V_R und V_P , so erhält man durch Gleichsetzen dieser den Abszissenwert q_c für den Schnittpunkt (c steht für crossing).^[14]

$$V_R(q_c) = V_P(q_c) \quad (2.2)$$

Mit Hilfe der Definition der Potentialkurven, die in harmonischer Näherung beschrieben werden, ergibt sich aus (2.2) Gleichung (2.3):^[14]

$$\frac{1}{2}f(q_c - q_R)^2 = \Delta G^0 + \frac{1}{2}f(q_c - q_P)^2 \quad (2.3)$$

- f Kraftkonstante
 q_R Wert von q am Minimum der Parabel R
 q_P Wert von q am Minimum der Parabel P

Aus (2.3) lässt sich q_c berechnen:^[14]

$$q_c = \frac{\Delta G^0}{f} \frac{1}{q_P - q_R} + (q_P + q_R)/2 \quad (2.4)$$

Eine neue, fundamentale physikalische Größe, die Reorganisationsenergie λ ist definiert als:

$$\lambda = 1/2f(q_R - q_P)^2 \quad (2.5)$$

Anschaulich lässt sich die Reorganisationsenergie λ mit den Franck-Condon-Faktoren vergleichen. Da die Kerne verglichen mit den Elektronen relativ schwer sind,

ändert sich der Kernabstand bei einem elektronischen Übergang nicht. Auch während der Anregung der Moleküle mit dem Anrege-Puls ändert sich kein Kernabstand im Molekül. Es findet lediglich ein Übergang eines Elektrons von einem Redoxzentrum zum anderen (bei Nicht-Gleichgewichtsgeometrie) statt. Da mit dem Elektronentransfer eine Ladungsumverteilung einhergeht, müssen sich die Lösemittelmoleküle nach der Anregung neu orientieren. Diese Neuorientierung von Lösemittelmolekülen stellt eine zusätzliche Barriere dar. Bei der Barriere unterscheidet man zwischen Anteilen, die von Molekülschwingungen (intramolekulare Reorganisationsenergie λ_v) herrühren, und von Anteilen bedingt durch die Änderungen der Polarisierung in der dielektrischen Solvensumgebung (Solvensreorganisationsenergie λ_s).

Wie aus der Abbildung 2.11 oder der Gleichung (2.5) ersichtlich, steigt die Reorganisationsenergie λ mit größer werdendem Abstand der Minima von Anfangs- und Endzustand und mit steigender Kraftkonstante f . Die Barriere der Freien Enthalpie berechnet sich zu Gleichung (2.6):

$$\Delta G^\ddagger = G_R(q_c) - G_R(q_R) = V_R(q_c) - V_R(q_R) \quad (2.6)$$

Da es sich bei der Kurve V_R um eine Parabel handelt, ergibt sich für ΔG^\ddagger :^[14]

$$\Delta G^\ddagger = 1/2f(q_c - q_R)^2 \quad (2.7)$$

Substituiert man q_c aus (2.7) mit dem Ausdruck (2.4) und (2.5), so erhält man für ΔG^\ddagger folgenden Ausdruck:^[14]

$$\Delta G^\ddagger = \frac{1}{4\lambda}(\lambda + \Delta G^0)^2 \quad (2.8)$$

Dieser Ausdruck beschreibt die Barrierenhöhe oder die Freie Enthalpie der Aktivierung in Abhängigkeit von der Reorganisationsenergie λ und dem Unterschied der Minima der Potentiale der Produkte und Edukte ΔG^0 .^[14] Um quantitativ die Temperaturabhängigkeit der chemischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{ET} zu beschreiben, bedient man sich der Gleichung von *Svante Arrhenius* (2.9):^[34]

$$k_{ET} = A \exp \frac{-E_A}{k_B T} \quad (2.9)$$

A präexponentieller Faktor

E_A Aktivierungsenergie

k_B Boltzmann-Konstante ($k_B = 1.3806505 \cdot 10^{-23}$ J/K)

T absolute Temperatur

$$k_{ET} = A \exp \frac{-(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda k_B T} \quad (2.10)$$

Wie bereits erwähnt, beinhaltet die Reorganisationsenergie λ sowohl Anteile von Molekülschwingungen (intramolekulare Reorganisationsenergie) als auch von Änderungen der Polarisation in der dielektrischen Solvensumgebung (Solvensreorganisationsenergie). Gleichung (2.10) zeigt, dass die Elektronentransferrate von zwei Größen, der Reorganisationsenergie λ und der Änderung der Freien Enthalpie ΔG^0 , beeinflusst wird. λ ist die Summe aus einer äußeren und einer inneren Reorganisationsenergie.

Marcus postulierte bei der Ausarbeitung der Theorie eine sogenannte invertierte Region. Darunter versteht man einen Bereich, in welchem die Elektronentransferrate k_{ET} trotz größerer Triebkraft einer Reaktion innerhalb einer Serie von ähnlichen Reaktionen abnimmt, anstatt zunimmt.^[35] Dieser Sachverhalt erscheint zunächst widersprüchlich, kann jedoch relativ einfach anhand der folgenden Abbildung (2.12) erklärt werden.^[36,37]

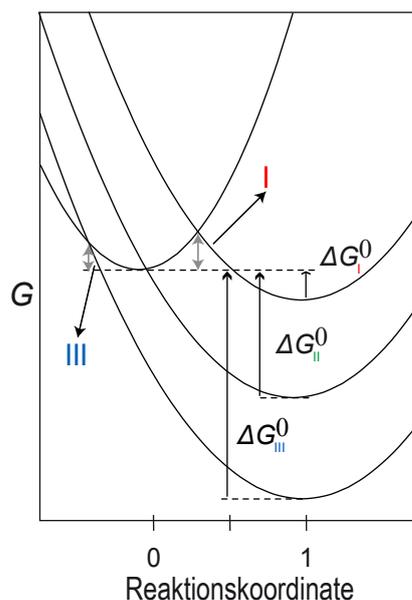


Abbildung 2.12: Auftragung von G gegen die Reaktionskoordinate q für die Eduktanden (R) und Produkte (P) für drei verschiedene Werte von ΔG^0 , gekennzeichnet von I bis III.

Verkleinert man ΔG^0 schrittweise, dargestellt durch ein vertikales Verschieben des Produktpotentials nach unten,¹ so verkleinert sich die Gibbs-Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger .^[36] Diese Energie ist durch den Schnittpunkt der Eduktanden- und Produktkurven und dem Minimum der Eduktkurve gegeben.^[36] In Abbildung 2.12 ist ersichtlich, dass die Gibbs-Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger von I zu II kleiner wird und bei II Null ist. Bei weiterer Verkleinerung von ΔG^0 , d.h. bei fortlaufender vertikaler Verschiebung der Produktpotentials nach unten, wird die Gibbs-Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger wieder größer. Eine immer größer werdende Gibbs-Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger führt zu immer kleiner werdenden Ratenkonstanten k . Schneidet die Produktparabel die Eduktparabel am Scheitelpunkt, so ist die Aktivierungsenergie gleich Null, d.h. die Geschwindigkeitskonstante k hat an diesem Punkt ihr Maximum.^[36] Es lässt sich mathematisch zeigen, dass k maximal ist, wenn $-\Delta G^0 = \lambda$ ist.^[36]

¹Da sich das Minimum der Produktparabel unterhalb des Minimums der Eduktparabel befindet, ist $\Delta G^0 < 0$. Durch ein vertikales Verschieben des Produktpotentials nach unten wird zwar der Betrag von ΔG^0 größer, der Wert jedoch kleiner.

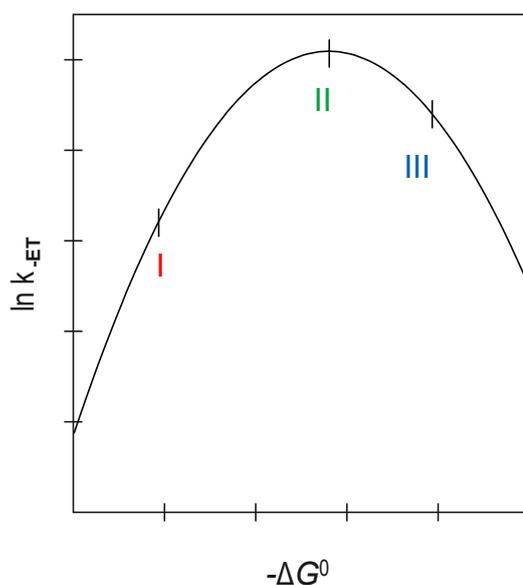


Abbildung 2.13: Auftragung von $\ln k$ gegen $-\Delta G^0$. Während sich der Punkt I im normalen Bereich befindet, ist der Punkt III in der invertierten Region. Punkt II mit dem Maximum von $\ln k$ entspricht der Stelle $-\Delta G^0 = \lambda$.

Die invertierte Region wird laut der Marcus-Theorie durch das Wiedererscheinen einer Aktivierungsenergie erklärt, wenn die negative Freie Enthalpie größer als die Reorganisationsenergie λ ist.^[38] Die Ursache für das Auftreten der invertierten Region ist folglich in der Reorganisationsenergie λ zu suchen.

Miller, Calcaterra und *Closs* untersuchten im Jahre 1984 die Reaktionsraten von Elektronentransferprozessen in Abhängigkeit von der Freien Enthalpie und dem Solvens.^[39,40] Trotz steigender Triebkraft innerhalb einer Serie von ähnlichen Reaktionen beobachteten sie abnehmende Elektronentransferraten k_{ET} . Deren Experiment war folglich der erste experimentelle Nachweis der von *Marcus* vorhergesagten invertierten Region.

2.4 Theoretische Betrachtung der ET-Dynamik

Gleichung 2.10 charakterisiert die Rate einer Elektronentransferreaktion in Abhängigkeit

- des Vorfaktors A ,
- der Triebkraft der Reaktion ΔG^0
- und der Reorganisationsenergie λ .^[14]

Wie bereits erwähnt, besteht die Reorganisationsenergie λ aus zwei Teilen, der inneren (λ_v) und der äußeren Reorganisationsenergie (λ_s) (2.11).

$$\lambda = \lambda_v + \lambda_s \quad (2.11)$$

Intramolekulare Schwingungen tragen zur intramolekularen Reorganisationsenergie λ_v bei; die Summation erfolgt über gekoppelte intramolekulare Schwingungen.

$$\lambda_v = \sum_l \lambda_{i,l} = \frac{1}{2} \sum_l f_l (\Delta q_{e,l})^2 \quad (2.12)$$

Der Beitrag der l -ten Normalmode zur Reorganisationsenergie wird als Term aus ihrer Kraftkonstante f_l und der Änderung der Gleichgewichtsposition zwischen Produkten und Reaktanden $\Delta q_e = q_{P,e} - q_{R,e}$ angegeben. Zwar werden durch obige Behandlung intramolekulare Effekte behandelt, doch Gleichung (2.10) sagt eine verschwindende Ratenkonstante für sehr niedrige Temperaturen voraus. Ein weiterer Nachteil liegt im starken Abfall der Rate k_{ET} mit der Triebkraft der Reaktion ΔG^0 und der überschätzten Temperaturabhängigkeit in der invertierten Region.^[14] Diese Unzulänglichkeiten treten auf, weil angenommen wird, dass die Barriere überwunden werden muss. Quantenmechanisch erlaubte Tunnelprozesse durch die Barriere wurden bisher außer Acht gelassen. Moden, welche an einen Elektronentransfer gekoppelt sind, müssen quantenmechanisch behandelt werden, falls der Abstand zwischen den Schwingungsniveaus verglichen zur thermischen Energie groß ist: $\hbar\omega \gg k_B T$.

Die Notwendigkeit der Einführung quantenmechanischer Phänomene wird deut-

lich, wenn man in die harmonischen Potentiale (Grafik 2.11) die Schwingungsniveaus und die Schwingungswellenfunktionen einzeichnet (Abbildung 2.14).

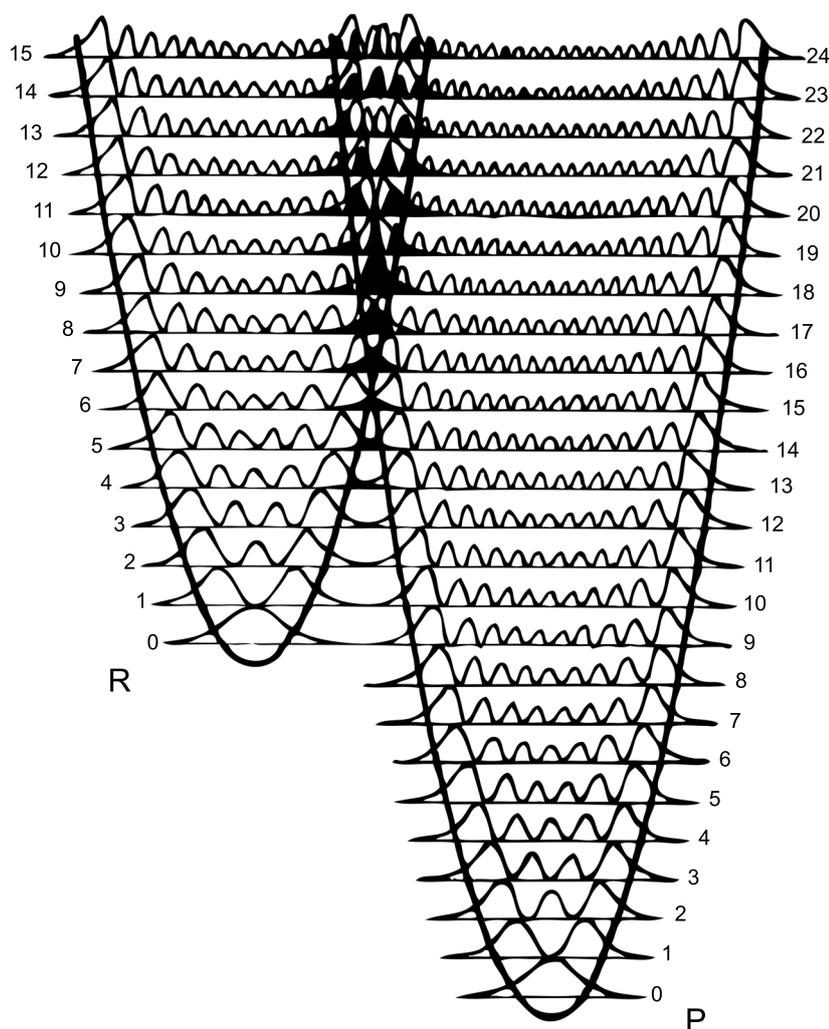


Abbildung 2.14: Darstellung des Überlapps der Schwingungswellenfunktionen im Ausgangs- und Endzustand. Das Schwingungsgrundzustandsniveau des Reaktandenpotentials R überlappt mit dem neunten Schwingungsniveau des Produktpotentials P am besten.

Wie in Abbildung 2.14 zu sehen ist, verläuft ein Tunnelprozess zwischen dem Schwingungsgrundzustand des Reaktandenpotentials und dem Schwingungsniveau mit der Quantenzahl 9 des Produktpotential am effizientesten. Tunnelprozesse

müssen bei der Berechnung der Rate berücksichtigt werden. Das Ausmaß, in dem Tunnelprozesse berücksichtigt werden müssen, hängt davon ab, wie groß der Schwingungsüberlapp zwischen den Ausgangs- und Endzuständen ist.^[14] Die Rate eines Übergangs kann nach Fermis Goldener Regel berechnet werden (2.13).

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle R|H|P\rangle|^2 |\langle r_{vib}|p_{vib}\rangle|^2 \rho(E_P) \quad (2.13)$$

Das Matrixelement $\langle R|H|P\rangle$ beschreibt die Wechselwirkung der beiden Zustände R und P und ist ein Maß für die Kommunikation. Die elektronische Kopplung wird mit V_{ec} abgekürzt (Kapitel 2.7). Der Faktor $|\langle r_{vib}|p_{vib}\rangle|$ wird als Franck-Condon-Faktor bezeichnet und beschreibt den Überlapp der Schwingungswellenfunktionen von Ausgangszustand und Endzustand. Dabei sind $|r_{vib}\rangle$ und $|p_{vib}\rangle$ die Schwingungswellenfunktionen der Reaktanden und der Produkte. Die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs ist proportional zur Anzahl der Möglichkeiten eines Übergangs, also zur Dichte der Energiezustände im Endzustand $\rho(E_b)$. Im nicht-adiabatischen Fall berechnet sich die Reaktionsrate k_{ET} eines ETs als das Produkt aus einem elektronischem Kopplungsmatrixelement V_{ec} und einer Franck-Condon gewichteten Zustandssumme $FCWD$ (Franck-Condon factors weighted density of states)(2.14).^[14,41,42]

$$k_{ET} = \frac{4\pi^2}{h} V_{ec}^2 FCWD \quad (2.14)$$

- h Plancksches Wirkungsquantum $h = 6.62607 \cdot 10^{-34}$ Js
- V_{ec} elektronisches Kopplungsmatrixelement
- $FCWD$ Franck-Condon gewichtete Zustandssumme

Wie bereits erwähnt lässt sich der Beitrag einer Mode zur intermolekularen Reorganisationsenergie schreiben als $\lambda_v = (f/2)(\Delta q_e)^2$. Der Huang-Rhys-Faktor S ist definiert als (2.15):

$$S = \frac{\lambda_v}{\hbar\omega} = \frac{f}{2\hbar\omega} (\Delta q_e)^2 = \frac{\mu\omega}{2\hbar} (\Delta q_e)^2 \quad (2.15)$$

Aus Gleichung (2.10) wird für einen nichtadiabatischen Elektronentransfer mit einer gekoppelten Schwingung ($\hbar\omega \gg k_B T$) Gleichung (2.16).

$$k_{ET} = 4\pi^2 hc^2 V_{ec}^2 \sqrt{\frac{1}{4\pi hc \lambda_s k_B T}} (FC) \quad (2.16)$$

$$(FC) = \sum_j \frac{e^{-S} S^j}{j!} \times \exp \left[-\frac{hc(j\tilde{\nu}_v + \lambda_s + \Delta G^0)^2}{4\lambda_s k_B T} \right] \quad (2.17)$$

Der Ausdruck vor (FC) in Gleichung (2.16) beschreibt die Frequenz des ET in Abwesenheit einer Barriere. Der Franck-Condon-Faktor besteht aus einer Summe über alle möglichen Überlappintegrale der Schwingungswellenfunktionen zwischen dem Ausgangsschwingungsniveau² und dem Endschwingungsniveau j . Jedes j beschreibt einen eigenen $a = 0 \rightarrow j$ -Reaktionskanal. Jeder eigene Exponentialterm in der Summe beschreibt die Population von Molekülen, die die nötige Energie haben, um einen Elektronentransfer unter Energieerhaltung auf dem Kanal $a = 0 \rightarrow j$ zu vollziehen. Die Summe wird dabei dominiert von Kanälen, die folgende Bedingung erfüllen: $|\Delta G^0| \sim \lambda_s + j\hbar\omega$. Gleichung (2.17) beschreibt neben der Besetzung der Schwingungsniveaus im Endzustand auch die Verteilung von ΔG^0 auf diese Zustände.

Im nichtadiabatischen Bild berechnet sich die Ratenkonstante des Elektronentransfers nach Gleichung (2.18).^[21,43]

$$k_{ET} = 4\pi^2 hc^2 V_{ec}^2 \sum_{j=0}^{\infty} \frac{e^{-S} S^j}{j!} \sqrt{\frac{1}{4\pi hc \lambda_s k_B T}} \times \exp \left[-\frac{hc(j\tilde{\nu}_v + \lambda_s + \Delta G^0)^2}{4\lambda_s k_B T} \right] \quad (2.18)$$

²Es wird davon ausgegangen, dass nur das Schwingungsniveau mit der Quantenzahl $a = 0$ des Ausgangszustandes besetzt ist.

h	Plancksches Wirkungsquantum; $h = 6.62607 \cdot 10^{-34}$ Js
c	Lichtgeschwindigkeit; $c = 299\,792\,458$ m/s
V_{ec}	Elektronische Kopplung (Maß für die elektronische Kommunikation zwischen den elektronischen Zuständen) zwischen dem Grundzustand und dem IV-CT-Zustand; ^[23, 30] $[V_{ec}] = \text{cm}^{-1}$
$S = \lambda_v/\tilde{\nu}_v$	Huang-Rhys-Faktor: Dieser berücksichtigt unter anderem auch die Franck-Condon-Faktoren.
λ_v	Innere Reorganisationsenergie; $[\lambda_v] = \text{cm}^{-1}$
λ_s	Solvensreorganisationsenergie; $[\lambda_s] = \text{cm}^{-1}$
$\tilde{\nu}_v$	durchschnittliche Schwingungsmode; $[\tilde{\nu}_v] = \text{cm}^{-1}$
j	Quantenzahl der $\tilde{\nu}_v$ -Mode
k	Boltzmann-Konstante; $k = 1.3806505 \cdot 10^{-23}$ J/K
T	thermodynamische Temperatur; $[T] = \text{K}$
ΔG^0	Unterschied der Freien Enthalpie zwischen dem IV-CT-Zustand und dem Grundzustand; $[\Delta G^0] = \text{cm}^{-1}$

Gleichung (2.18) beschreibt weder Änderungen von Bindungen noch den Einfluss des Solvens auf den Elektronentransfer. Besonders bei schnellen Elektronentransferprozessen beeinflusst das Lösemittel die Dynamik des ET. Der ET konkurriert mit der Relaxation des Solvens und läuft deshalb deutlich langsamer ab. *Joshua Jortner* und *Mordechai Bixon* präzisierten 1987 den Einfluss des Lösemittels auf die Dynamik des ET, indem sie die longitudinale Relaxationszeit des Solvens berücksichtigten.^[44]

$$k_{sa} = \frac{k_{na}}{1 + H_A} \quad (2.19)$$

k_{sa}	Ratenkonstante für den solvens-kontrollierten adiabatischen Grenzfall
k_{na}	Ratenkonstante für den nichtadiabatischen Grenzfall
H_A	adiabatischer Parameter (Gleichung (2.20))

$$H_A = \frac{8\pi^2 c V_{AB}^2 \tau_L}{\lambda_s} \quad (2.20)$$

τ_L	longitudinale Relaxationszeit des Solvens
----------	---

Sowohl die longitudinale Relaxationszeit τ_L als auch die Debye-Relaxationszeit τ_D sind makroskopische Größen.^[45]

$$\tau_L = \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_0} \cdot \tau_D \quad (2.21)$$

- τ_L longitudinale Relaxationszeit des Solvens
- ϵ_∞ optische Permittivität
- ϵ_0 statische Permittivität
- τ_D dielektrische (Debye-)Relaxationszeit

Die Debye-Relaxationszeit beschreibt die Antwort von idealen, nicht wechselwirkenden Dipolen auf ein sich änderndes elektrisches Feld. Die Relaxationszeit ist dabei abhängig von der Feldfrequenz ω . Da das Verhältnis $\epsilon_\infty/\epsilon_0$ zwischen $1/10$ (für apolare Lösemittel) und $1/50$ (für polare Lösemittel) liegt, ist die longitudinale Relaxationszeit des Solvens deutlich kürzer als die Debye-Relaxationszeit.^[46] Für nichtassoziiierende Flüssigkeiten ist die Debye-Relaxationszeit τ_D mit der Einteilchen-Rotationsdiffusionszeit vergleichbar. Die Solvatation ist folglich deutlich schneller als die Diffusion.

Gleichung (2.19) zeigt den Übergang vom nichtadiabatischen Grenzfall ($H_A \ll 1$) zum solvens-kontrollierten adiabatischen Grenzfall ($H_A \gg 1$). H_A beschreibt den adiabatischen Parameter in Gleichung (2.19), mit der sich Elektronentransferraten in polaren Lösemitteln zu sehr gut berechnen lassen.^[44]

2.5 Polarisationsabhängigkeit von Anrege-Abfrage-Experimenten

Damit Moleküle bei der transienten Absorptionsspektroskopie durch den Anregepuls angeregt werden, muss das Übergangsdipolmoment mit dem einfallenden linear polarisierten Licht wechselwirken. Ist das Übergangsdipolmoment zur Polarisation des Lichts parallel ausgerichtet, so ist die Absorption maximal. Bei einer senkrechten Ausrichtung beider Vektoren beobachtet man keine Absorption. Erfolgt eine Anregung, so beobachtet man im angeregten Zustand vorwiegend Moleküle, die parallel zur Polarisationssebene des anregenden Lichts orientiert sind. Da die Moleküle in Lösung nicht fixiert sind, können sich die Moleküle frei bewegen und somit aus der bzw. in die Ebene der Polarisation bewegen. Man spricht hier von Rotationsdiffusion.^[47,48] Da sich die Rotationsperiode großer organischer Moleküle zwischen 100 ps und 10 ns bewegt, ist die Rotation von Molekülen mit sehr kurzen Delayzeiten, also auf der Femtosekundenzeitskala, vernachlässigbar klein. Die Moleküle sind in diesem Fall ähnlich wie unmittelbar nach der Anregung ausgerichtet. Bei längeren Verzögerungszeiten zwischen Anrege- und Abfragepuls dagegen muss überprüft werden, ob eine Rotationsdiffusion stattfindet. Trifft der Abfragepuls verglichen zum Anregepuls in paralleler Ausrichtung ein, so beobachtet man eine höhere Intensität als beim Fall, dass der Abfragepuls senkrecht zum Anregepuls eintrifft. Die Dynamik der transienten Banden ist für verschiedene Polarisierungen unterschiedlich und somit abhängig von der relativen Orientierung der Polarisation von Anrege- und Abfragepuls. In der Praxis werden magic angle-Experimente durchgeführt, da die Ergebnisse von der Rotationsdiffusion unabhängig sind.^[49,50] Die Bedeutung der relativen Orientierung der Polarisation von Anrege- und Abfragepuls zueinander wurde in den frühen 60er Jahren unabhängig *Albrecht* diskutiert.^[51]

Abbildung 2.15 zeigt, wie ein Molekül einer Probe mit einem Anregepuls, dessen elektrisches Feld in Z-Richtung polarisiert ist, angeregt wird. Nach der Anregung rotiert das Molekül um den Winkel γ , ehe es mit einem in \hat{E} -Richtung polarisierten Abfragepuls detektiert wird. Die Intensität beider Absorptionsprozesse lässt sich nach den Gleichungen (2.22)/(2.23) berechnen. $\int \epsilon(\nu) d\nu$ ist dabei das Integral über die jeweilige Absorptionsbande.^[52]

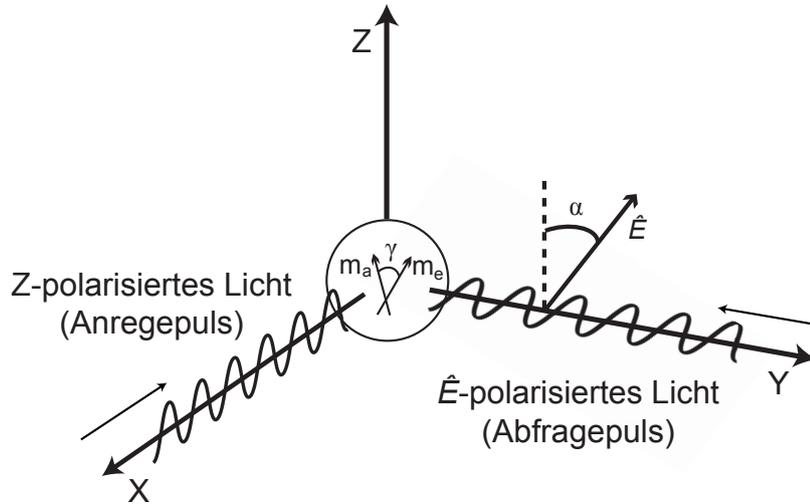


Abbildung 2.15: Die Sphäre am Ursprung repräsentiert ein Beispielmolekül mit den entsprechenden Übergangsdipolmomenten für den Anregepuls (m_a) und den Abfragepuls (m_e). Das Molekül wird mit einem Anregepuls, dessen elektrisches Feld in Z-Richtung polarisiert ist, angeregt und mit einem Abfragepuls, der in \hat{E} -Richtung polarisiert ist, detektiert.

$$\int \epsilon(\nu) d\nu = \frac{2\pi^2 N_A \nu}{\epsilon_0 h c \ln 10} \left(m_a \cdot \hat{Z} \right)^2 \quad (2.22)$$

$$\int \epsilon(\nu) d\nu = \frac{2\pi^2 N_A \nu}{\epsilon_0 h c \ln 10} \left(m_e \cdot \hat{E} \right)^2 \quad (2.23)$$

$\epsilon(\nu)$	Absorptionskoeffizient als Funktion der Frequenz
N_A	Avogadro-Zahl
ν	Frequenz
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante
h	Plancksches Wirkungsquantum; $h = 6.62607 \cdot 10^{-34}$ Js
c	Lichtgeschwindigkeit; $c = 299\,792\,458$ m/s
m_a	Übergangsdipolmoment
\hat{Z}	oszillierendes elektrisches Feld einer Lichtwelle
m_e	Übergangsdipolmoment
\hat{E}	oszillierendes elektrisches Feld einer Lichtwelle

Die absolute Intensität der transienten Absorption berechnet sich gemäß Gleichung (2.24).^[49] Sowohl die Intensitäten der einzelnen Übergänge als auch die Quantenausbeute der angeregten Moleküle haben Einfluss auf die Intensität der transienten Absorption.

$$I = A \left\langle \left(m_e \cdot \hat{E} \right)^2 \left(m_a \cdot \hat{Z} \right)^2 \right\rangle \quad (2.24)$$

Im Proportionalitätsfaktor A in Gleichung (2.24) sind der Vorfaktor aus Gleichung (2.22)/(2.23) und die Quantenausbeute enthalten. Sowohl durch den Anrege- als auch durch den Abfragepuls werden Absorptionsprozesse induziert. Die Ausrichtung der Übergangsdipolmomente m_a und m_e wird mit dem Brackets-Ausdruck beschrieben. Gleichung (2.24) beschreibt demnach die Intensität der transienten Absorption, die die Rotation der Moleküle berücksichtigt. Der Vektor \hat{E} des Abfragepuls kann mittels Vektorzerlegung als Summe einer X- und einer Z-Komponente beschrieben werden.

$$I = A \left\langle \left[m_e \cdot \left(\hat{Z} \cos \alpha + \hat{X} \sin \alpha \right) \right]^2 \left(m_a \cdot \hat{Z} \right)^2 \right\rangle \quad (2.25)$$

α	Winkel des polarisierten Lichts zwischen Anrege- und Abfragepuls
----------	--

Durch Umformen von Gleichung (2.25) erhält man Gleichung (2.26).

$$\begin{aligned}
 I &= A \left\langle \left(m_e \cdot \hat{Z} \right)^2 \left(m_a \cdot \hat{Z} \right)^2 \right\rangle \cos^2 \alpha + \\
 &+ A \left\langle \left(m_e \cdot \hat{X} \right) \left(m_e \cdot \hat{Z} \right) \left(m_a \cdot \hat{Z} \right)^2 \right\rangle \cos \alpha \sin \alpha + \\
 &+ A \left\langle \left(m_e \cdot \hat{X} \right)^2 \left(m_a \cdot \hat{Z} \right)^2 \right\rangle \sin^2 \alpha = \\
 &= I_{\parallel} \cos^2 \alpha + I_{\times} \cos \alpha \sin \alpha + I_{\perp} \sin^2 \alpha
 \end{aligned} \tag{2.26}$$

Der erste Summand I_{\parallel} in Gleichung (2.26) beschreibt die Intensität bei paralleler Polarisation ($\alpha = 0^\circ$) von Anrege- und Abfragestrahl. I_{\times} beschreibt den Anteil, der zur Intensität der transienten Absorption beiträgt, wenn das Übergangsdipolmoment m_e sowohl eine Komponente in X- als auch in Z-Richtung besitzt. Der letzte Summand I_{\perp} liefert einen Beitrag zur Intensität bei einer senkrechten Ausrichtung der Laserpulse zueinander ($\alpha = 90^\circ$). Die einzelnen Summanden in Gleichung (2.26) sind unabhängig voneinander und können folglich entkoppelt betrachtet werden. Der zweite Summand I_{\times} ist aufgrund des Orthogonalitätsprinzips gleich Null.^[49] Die Intensität der transienten Absorption unter Berücksichtigung der Rotationsbewegung aller Moleküle wird schließlich durch Gleichung (2.27) wiedergegeben.

$$\begin{aligned}
 I &= A \frac{|m_e|^2 |m_a|^2 + 2(|m_a| |m_e| \cos \gamma)^2}{15} \cos^2 \alpha \\
 &+ A \frac{2|m_e|^2 |m_a|^2 - (|m_a| |m_e| \cos \gamma)^2}{15} \sin^2 \alpha
 \end{aligned} \tag{2.27}$$

Nutzt man die trigonometrische Relation (2.28), so ist es möglich, die Intensität der transienten Absorption als Summe zweier Terme zu schreiben, von denen einer abhängig und der andere unabhängig von α ist. Der Winkel, den die beiden Übergangsdipolmomente m_a und m_e einschließen, wird γ genannt (Abbildung 2.15).

$$I_{\parallel} \cos^2 \alpha + I_{\perp} \sin^2 \alpha = \frac{I_{\parallel} + 2I_{\perp}}{3} + \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{3} (3 \cos^2 \alpha - 1) \tag{2.28}$$

$$I = A \frac{|m_a|^2 |m_e|^2}{9} \left[1 + \frac{1}{5} (3 \cos^2 \gamma - 1) (3 \cos^2 \alpha - 1) \right] \tag{2.29}$$

Gleichung (2.29) beschreibt die Intensität der transienten Absorption in Abhängig-

keit der Übergangsdipolmomente und der relativen Orientierung der Polarisation von Anrege- und Abfragepuls zueinander. Die Intensität ist direkt proportional zum Quadrat der Übergangsdipolmomente beider Absorptionsprozesse. Da es experimentell schwierig ist, den Winkel γ zwischen den beiden Übergangsdipolmomenten zu bestimmen, werden in der Praxis magic angle-Experimente durchgeführt. Der Vorteil ist darin zu sehen, dass der Winkel α so gewählt wird, dass der Ausdruck $3 \cos^2 \alpha - 1$ gleich Null ist und somit der letzte Summand der Klammer in Gleichung (2.29) verschwindet. Bei einem Winkel $\alpha = 54.7^\circ$ ist die Intensität der transienten Absorption unabhängig von der Rotationsdiffusion (Gleichung (2.30)).

$$I = A \frac{|m_a|^2 |m_e|^2}{9} \quad (2.30)$$

Um magic angle-Experimente in der Praxis durchzuführen, wird zunächst die relative Orientierung der Polarisation von Anrege- und Abfragepuls bestimmt. Es muss festgestellt werden, ob die beiden Pulse parallel oder vertikal zueinander polarisiert sind. Hierzu wird in den Strahlengang des Abfragepuls ein Polarisator eingebracht und solange gedreht, bis die gemessene Laserleistung maximal ist; diese Position wird anschließend markiert. Dieser Polarisator wird im Anschluss daran in den Strahlengang des Anregepuls gebracht, die Leistung maximiert und die Position ebenfalls markiert. Daraus wird dann der Drehwinkel ermittelt. Der Anregepuls mit der Wellenlänge von 365 nm ist im Vergleich zum Abfragepuls parallel polarisiert. Anschließend wird die Verzögerungsplatte in den Anregestrahl eingebracht und der Polarisator entfernt. Für die Experimente bei paralleler Polarisation wird an der $\lambda/2$ -Platte ein Winkel von $\Theta = 0^\circ$ eingestellt. Bei den magic angle-Experimenten wird die Verzögerungsplatte um $\Theta = 27.4^\circ$ gedreht. Da eine Drehung der $\lambda/2$ -Platte um den Winkel Θ eine Drehung der Polarisation um 2Θ bewirkt, verursacht eine Drehung der Platte um $\Theta = 27.4^\circ$ eine um 54.7° -gedrehte Polarisation.

2.6 Bixon-Jortner-Theorie

Um die Dynamik für Elektronentransferprozesse zu berechnen, ist es, wie in Kapitel 2.4 ersichtlich, von großer Bedeutung, die empirischen Werte für λ_v , λ_s , ΔG^0 und $\tilde{\nu}_v$ zu ermitteln. Optische CT-Absorptions- und Emissionsspektren zwischen $S_0(\text{DA})$ und $S_1(D^+A^-)$ enthalten dieselbe Information wie die Relation der Freien Enthalpie (Parabeln) für nichtstrahlende Prozesse.^[53] Analysiert man die Absorptions- oder Emissionsspektren, so kann man die Werte für λ_v , λ_s ($\lambda_v + \lambda_s = \lambda$), ΔG^0 , $\tilde{\nu}_v$ für Elektronentransferprozesse bestimmen.^[41,43] Bei der Bandenformanalyse nach *Bixon* und *Jortner* spielen sowohl die energetische Lage als auch die Form der Banden eine wichtige Rolle.^[43] Obwohl man aus den CT-Absorptions- und Emissionsspektren wichtige Daten zur Berechnung des Elektronentransfers erhalten kann, wurden in der Vergangenheit nur wenige Studien gemacht.^[43] Um die verschiedenen Parameter λ_v , λ_s , ΔG^0 , $\tilde{\nu}_v$ in der Praxis zu bestimmen, führt man eine Ausgleichsrechnung für die IV-CT-Banden gemäß dem Bixon-Jortner-Modell (Gleichung 2.31) durch.^[23] Ausgangspunkte sind dabei eine mittlere Schwingungsmode, die quantenmechanisch behandelt wird, und eine klassische Solvenskoordinate.^[23] Da man die vier genannten Größen (λ_v , λ_s , ΔG^0 , $\tilde{\nu}_v$) als freie Fitparameter variiert, sind die Größen nicht ganz unabhängig voneinander. Deshalb ist jede Größe mit einer gewissen numerischen Unsicherheit behaftet.^[53] Wichtig ist, dass die Bande, deren Form angefitet wird, eine möglichst asymmetrische Struktur aufweist. Ist dies nicht der Fall, sind die Parameter stark voneinander abhängig und die so erhaltenen Ergebnisse nicht eindeutig. Überlagert die IV-CT-Bande mit anderen Banden, ist eine Bandenformanalyse nach *Bixon-Jortner* nicht möglich.

$$\epsilon/\tilde{\nu} = \frac{2000N\pi^2}{3\epsilon_0 \ln 10} \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \mu_{eg}^2 \sum_{j=0}^{\infty} \frac{e^{-S} S^j}{j!} \sqrt{\frac{1}{4\pi hc \lambda_s k_B T}} \quad (2.31)$$

$$\times \exp \left[-\frac{(hc(j\tilde{\nu}_v + \lambda_s - \tilde{\nu} + \Delta G^0))^2}{4\lambda_s k_B T} \right]$$

Gleichung aus^[54]

ϵ	Extinktionskoeffizient; $[\epsilon] = \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1} = \text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl; $[\tilde{\nu}] = \text{cm}^{-1}$
N	Avogadro-Konstante; $N = 6.0221415 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
ϵ_0	elektrische Feldkonstante; $\epsilon_0 = 8.854187817 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Jm}$
n	Brechungsindex des Solvens
μ_{eg}	Übergangsmoment; $[\mu_{eg}] = \text{Debye}$; 1 Debye = $3.335641 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}^{[55]}$
$S = \lambda_v/\tilde{\nu}_v$	Huang-Rhys-Faktor: Dieser enthält unter anderem auch die Franck-Condon-Faktoren.
λ_v	Innere Reorganisationsenergie; $[\lambda_v] = \text{cm}^{-1}$
$\tilde{\nu}_v$	mittlere molekulare Schwingungsmode (quantenmechanisch behandelt); $[\tilde{\nu}_v] = \text{cm}^{-1}$
j	Quantenzahl der $\tilde{\nu}_v$ -Mode
h	Plancksches Wirkungsquantum; $h = 6.62607 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
c	Lichtgeschwindigkeit; $c = 299\,792\,458 \text{ m/s}$
λ_s	Äußere Reorganisationsenergie (Solvensreorganisationsenergie); $[\lambda_s] = \text{cm}^{-1}$
k_B	Boltzmann-Konstante; $k_B = 1.3806505 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
T	thermodynamische Temperatur; $[T] = \text{K}$
ΔG^0	Differenz der Freien Enthalpie zwischen diabatischem Grundzustand und angeregtem Zustand

2.7 Elektronische Kopplung

$$V_{ec} = \frac{\mu_{eg}}{\Delta\mu_{12}} \tilde{\nu}_{max} \quad (2.32)$$

V_{ec}	elektronische Kopplung
μ_{eg}	Übergangsdipolmoment
$\tilde{\nu}_{max}$	energetische Lage des Maximums der IV-CT-Bande
$\Delta\mu_{12}$	diabatische Dipolmomentsdifferenz der beiden Zustände; die diabatische Größe $\Delta\mu_{12}$ lässt sich auf rein adiabatische Größen zurückführen (Gleichung (2.33)). ^[23] Eine Abschätzung nach Gleichung (2.34) ist auch möglich. ^[23]

$$\Delta\mu_{12} = \sqrt{\Delta\mu_{eg}^2 + 4\mu_{eg}^2} \quad (2.33)$$

$\Delta\mu_{12}$	diabatische Dipolmomentsdifferenz der beiden Zustände
$\Delta\mu_{eg}$	Differenz der adiabatischen Dipolmomente des Grundzustandes und des angeregten IV-CT-Zustandes
μ_{eg}	Übergangsdipolmoment

$$\Delta\mu_{12} = e \cdot r \quad (2.34)$$

$\Delta\mu_{12}$	diabatische Dipolmomentsdifferenz der beiden Zustände
e	Elementarladung; $1.602176462 \cdot 10^{-19}$ As
r	Abstand der Redoxzentren

Mit Hilfe von quantenmechanischen Methoden lassen sich das Übergangsdipolmoment (μ_{eg}) sowie der Abstand der beiden Redoxzentren (r) berechnen.^[23] Da dies jedoch sehr ungenau ist, ist es ratsam, $\Delta\mu_{12}$ anhand der Gleichung (2.33) zu berechnen und die Differenz der adiabatischen Dipolmomente des Grundzustandes und des angeregten IV-CT-Zustandes ($\Delta\mu_{eg}$) aus EOAM-Experimenten zu entnehmen.^[23]

3 Experimentaltteil

Im Verlauf der Doktorarbeit wurde von der Dimethoxyverbindung aus der Serie der sechs gemischtvalenten Verbindungen (Kapitel 2.1.2, Abbildungen 2.3a - 2.3f) ein UV/Vis/NIR-Spektrum (Abbildung 4.1) und Femtosekunden-zeitaufgelöste transiente Absorptionsspektren in verschiedenen Lösemitteln (Kapitel 4.2) aufgenommen. Anhand des UV/Vis/NIR-Spektrums wurde entschieden, welche Wellenlänge für die optische Anregung des Moleküls am Besten geeignet ist. Nachdem das Molekül angeregt wurde, fand ein Elektronentransfer vom Triarylaminzentrum zur perchlorierten Triarylmethylradikaleinheit statt. Anschließend wurde der Rückelekttronentransfer, also die Ladungsrekombination gemessen. Während dieser Arbeit wurde systematisch die Abhängigkeit der Rückelekttronentransferrate sowohl vom Lösemittel als auch von der Polarisation von Anrege- und Abfragepuls zueinander untersucht.

3.1 Gemischtvalente Verbindung

Die in dieser Arbeit untersuchte neutrale organische gemischtvalente Verbindung (Abbildung 3.1) wurde von *Alexander Heckmann* aus dem Arbeitskreis *Prof. Lambert* (Lehrstuhl für Physikalische Organische Chemie, *Universität Würzburg*) synthetisiert. Charakteristisch für diese Serie der gemischtvalenten Verbindungen ist eine Triphenylmethylradikaleinheit, die als Akzeptor fungiert, sowie eine Triarylamineinheit, welche eine Donorfunktion inne hat.

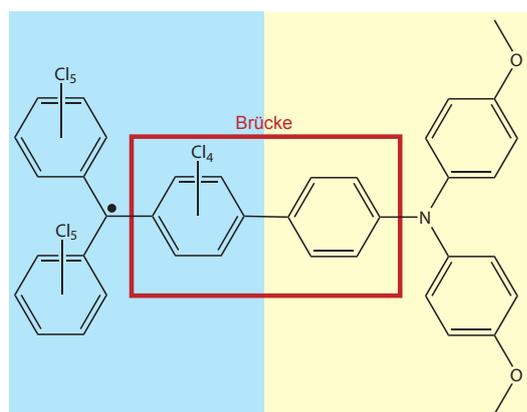


Abbildung 3.1: Die in dieser Arbeit untersuchte gemischtvalente Verbindung zeichnet sich durch eine Triphenylmethylenradikaleinheit, die als Akzeptor fungiert, sowie eine Triarylamineinheit, welche eine Donorfunktion inne hat, aus. Die Donoreinheit ist direkt, also ohne Spacer, mit der Akzeptoreinheit verbunden.

3.2 Lösemittel

3.2.1 UV/Vis/NIR-Spektroskopie

Für die UV/Vis/NIR-Spektroskopie wurde die Substanz in n-Hexan (*Merck*, $\geq 98.5\%$, Uvasol®) gelöst.

3.2.2 Anrege-Abfrage-Experimente

Für die Anrege-Abfrage-Experimente wurden neben unpolaren Lösemitteln wie n-Hexan (*Aldrich*, 95%, spectrophotometric grade) und Toluol (*Acros*, *VWR*, *Fisher*; Reinheitsgrad: pro analyse) auch mäßig polare Lösemittel wie Dibutylether (*Aldrich*, 99%, ReagentPlus®) und tert-Butylmethylether (*Merck*, 99%, Uvasol®, for spectroscopy) verwendet. Als polares Solvens wurde Benzonitril (*Aldrich*, 99%, CHROMASOLV®, for HPLC) eingesetzt. Alle Experimente an Stilben 3 erfolgten in einem 1:1-Gemisch aus vollentsalzten Wasser und Ethanol (unbekannter Hersteller: abs. pa).

3.3 Vorbereitung der Probe

3.3.1 UV/Vis/NIR-Spektroskopie

Das UV/Vis/NIR-Spektrum¹ der genannten Verbindung wurde mit einem *Jasco* V-570 UV/Vis/NIR-Spektrophotometer aufgenommen. Die Konzentrationen der Lösung war etwa $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Das UV/Vis/NIR-Spektrum von Stilben 3 wurde an einem *Perkin Elmer* UV/Vis/NIR-Spektrometer Lambda 19 gemessen. Als Probenhalter diente eine Küvette (Quarzglas SUPRASIL) der Firma *Hellma* (Katalognummer: 111; Material-Farbcode: QS; Schichtdicke: 10 mm \times 10 mm). Als Referenz wurde stets das reine Lösungsmittel verwendet.

3.3.2 Zeitaufgelöste Spektroskopie

Um Femtosekunden-zeitaufgelöste transiente Absorptionsspektren zu messen, wurden Lösungen der neutralen gemischtvalenten Verbindung (Abbildung 3.1) in den verwendeten Lösemitteln mit einer Konzentration von $2.5 \cdot 10^{-4}$ bis $5.0 \cdot 10^{-4}$ mol/l hergestellt. Bei unpolaren Lösemitteln wie n-Hexan und Toluol wurde der Lösevorgang im Ultraschallbad beschleunigt. Als Probenhalter dienen Fluoreszenzküvetten (Quarzglas SUPRASIL) der Firma *Hellma* (Katalognummer: 120; Material-Farbcode: QS; Schichtdicke: 2 mm). Um homogene Lösungen zu gewährleisten, wurde der Probenhalter mit arretierter Küvette während der Messungen rotiert.

¹gemessen von *Alexander Heckmann* (Arbeitskreis *Prof. Lambert*, Lehrstuhl für Physikalische Organische Chemie, *Universität Würzburg*)



Abbildung 3.2: Küvette aus Quarzglas SUPRASIL (Firma *Hellma*: Katalognummer: 120; Material-Farbcode: QS; Schichtdicke: 2 mm) (Bildquelle:^[56])

Die Energie des Anregepuls war $1.5 \mu\text{J}$. Einige Messlösungen wurden mit Stickstoff gespült. Da kein erkennbarer Unterschied zu nichtgespülten Lösungen festgestellt werden konnte, wurde auf das weitere Spülen mit Stickstoff verzichtet. Um zu überprüfen, ob sich die untersuchten Verbindungen bei den Messungen zersetzt haben, wurden einige Lösungen vor und nach der Messung mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Da sich die Intensität der Banden nur geringfügig verkleinerte und keine neue Banden im Spektrum erkennbar waren, konnte die Existenz von Zersetzungsprodukten ausgeschlossen werden.

3.4 Bestimmung des Zeitnullpunkts

Um den zeitlichen Nullpunkt zwischen Anrege- und Abfragepuls zu bestimmen, bedient man sich in der Praxis unterschiedlicher Methoden. Wie in Kapitel 2.2 erwähnt, wurde als Abfragepuls stets ein Weißlichtkontinuum verwendet.

3.4.1 Anregepuls im „nahinfraroten“ Spektralbereich

In einem Kristall werden sowohl der Anrege- als auch der Abfragestrahl räumlich zum Überlapp gebracht. Anschließend werden die beiden Laserstrahlen mittels einer Verzögerungsstrecke gegeneinander zeitlich verzögert. Wenn die beiden Laserstrahlen nicht nur räumlich, sondern auch zeitlich überlappen, beobachtet

man hinter dem Kristall nicht nur zwei Laserstrahlen in Richtung der einfallenden Strahlen, sondern einen dritten Laserstrahl in der Winkelhalbierenden der beiden Ursprungsstrahlen. Die Intensität dieses Signals ist proportional zu $\int I(t)I(t+\tau)dt$. Die Farbe des Signals ergibt sich aus der Summenfrequenzmischung (SFG: sum frequency generation). Diese Methode eignet sich besonders dann, wenn die Wellenlänge des erzeugten Strahls im sichtbaren Spektralbereich liegt. In einigen Experimenten wurde als Anregepuls ein Puls mit einer Wellenlänge von 730 nm verwendet. Wenn Anrege- und Abfragepuls sowohl räumlich als auch zeitlich überlappen, beobachtet man ein Summenfrequenzsignal im ultravioletten Spektralbereich. Am Zeitnullpunkt ist die Intensität des erzeugten Strahls mit der Summenfrequenz am größten.

3.4.2 Anregepuls im ultravioletten Spektralbereich

Um den zeitlichen Nullpunkt zwischen einem Anregepuls im ultravioletten Spektralbereich und einem Weißlichtkontinuum zwischen 500 nm und 900 nm zu ermitteln, eignet sich das Natriumsalz der 2,2'-([1,1'-Biphenyl]-4,4'-diyldi-2,1-ethenediyl)-bis-benzosulfonsäure, Stilben 3, (Abbildung 3.3) sehr gut.

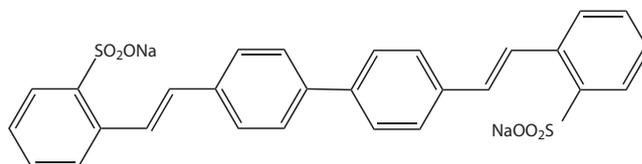


Abbildung 3.3: Stilben 3 - Natriumsalz der 2,2'-([1,1'-Biphenyl]-4,4'-diyldi-2,1-ethenediyl)-bis-benzosulfonsäure.

Das UV/Vis-Spektrum von Stilben 3 (Abbildung 3.4) ist geprägt von einer starken Absorption im Bereich von 225 nm bis 425 nm, so dass das Molekül in diesem Bereich sehr gut anregbar ist und somit zur Ermittlung des zeitlichen Nullpunkts herangezogen werden kann, wenn die Wellenlänge des Anregepuls im ultravioletten Spektralbereich liegt.^[57]

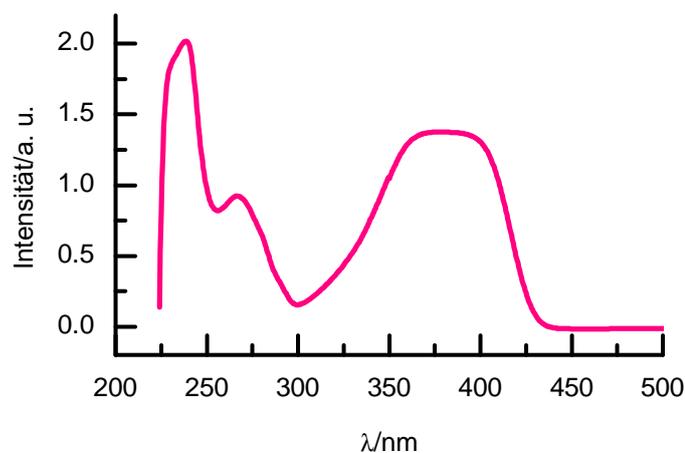


Abbildung 3.4: UV/Vis-Spektrum von Stilben 3 in Ethanol/Wasser

Ein weiterer Vorteil von Stilben 3 liegt darin, dass Banden aus dem stationären UV/Vis-Spektrum nicht mit Banden aus dem angeregten Zustand spektral überlagern. Das Absorptionsmaximum des transienten Spektrums des S_1 -Zustandes liegt bei etwa 740 nm (Abbildung 3.5) und ist somit verglichen zum stationären UV/Vis-Spektrum deutlich rotverschoben.

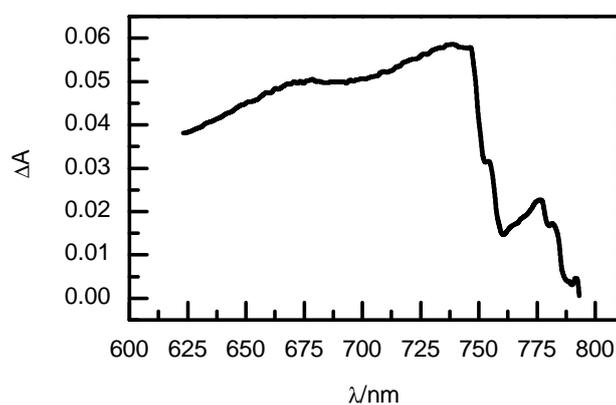


Abbildung 3.5: Stilben 3 in Ethanol/Wasser: Transientes Spektrum des S_1 -Zustandes am Zeitnullpunkt mit einem Absorptionsmaximum bei 740 nm.

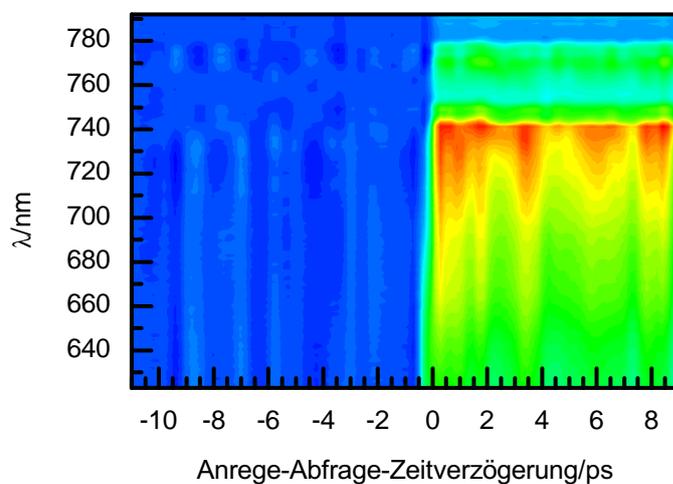


Abbildung 3.6: Transientes Spektrum des S₁-Zustandes von Stilben 3 in Ethanol/Wasser.

Wenn Anrege- und Abfragepuls örtlich überlappen, so beobachtet man erstmals eine starke Bevölkung des S₁-Zustandes (Abbildungen 3.6 und 3.7), wenn Anrege- und Abfragepuls auch zeitlich überlappen.

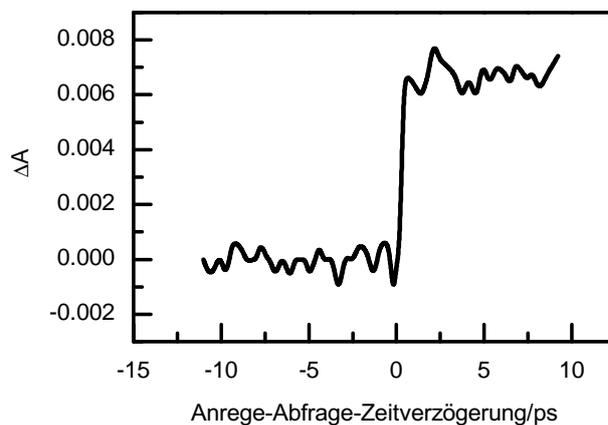


Abbildung 3.7: Stilben 3 in Ethanol/Wasser: Zeitprofil bei 740 nm: Sprunghafte Bevölkung des angeregten Zustands (S₁-Zustand) am Zeitnullpunkt.

Da die Lebensdauer des angeregten Zustandes von Stilben 3 auf der Zeitskala der Femtospektroskopie sehr lang ist ($\tau > 1$ ns), erscheint die Population des angeregten Zustand auf der hier gezeigten Zeitskala als konstant.^[57] Dies stellt einen Vorteil dar, da ein großes Zeitfenster mit wenigen Datenpunkten ausreicht, um den Zeitnullpunkt zu finden. Für lange Verzögerungszeiten von Anrege- und Abfragepuls zueinander ($\Delta t \gg 1$ ns) beobachtet man einen exponentiellen Zerfall des angeregten Zustandes. Die gute thermische Stabilität, die Lebensdauer des angeregten Zustandes von etwa einer Nanosekunde und die hohe Quanteneffizienz, die große strahlende Deaktivierungsraten und geringe Triplettbildung zur Folge haben, sorgen dafür, dass sich Stilben 3 als Laserfarbstoff sehr gut eignet.^[57]

3.5 Autokorrelation

Bei der Charakterisierung von gaußförmigen Laserpulsen spielt die Pulsbreite eine bedeutende Rolle. *Maier, Kaiser* und *Giordmaine* beschreiben 1966 erstmals die Messung der Pulsbreite von Laserpulsen mittels Autokorrelation in einem Verdopplerkristall.^[58,59] Die Tatsache, dass die Methode der Zweiphotonenfluoreszenz (TPF: two-photon fluorescence) bei gepulsten Lasern single-shot- und single-pulse-Messungen zulässt, während bei der SHG-Methode (SHG: second harmonic generation) dagegen mehrere Schüsse benötigt werden, um eine komplette Autokorrelation zu produzieren, sorgte lange Zeit dafür, dass die TPF-Technik bevorzugt wurde.^[58] Die Entwicklung von passiv Moden-gekoppelten Lasern ermöglichte es, extrem kurze Lichtpulse zu generieren, was das Interesse an der SHG-Autokorrelationstechnik deutlich stärkte.^[58,60] Ein Vorteil besteht nämlich darin, dass man mit Hilfe der SHG-Technik Probleme mit Bandbreitenbeschränkungen von optischen Detektionssystemen lösen kann;^[60] außerdem sind Zeitmessungen im Piko- und Femtosekundenbereich möglich.^[60,61] Durch den Gebrauch von kalibrierten Schrittmotoren zur Variation einer Strecke einerseits und von passiv Moden-gekoppelten Laserpulsen andererseits ist es möglich, die Laserpulsbreite einfach, sehr genau und in kurzer Zeit zu bestimmen.^[58] Um die Pulsbreite der Laserpulse zu bestimmen, verwendet man in der Praxis einen sogenannten Autokorrelator, dessen schematischen Aufbau Abbildung 3.8 zeigt.

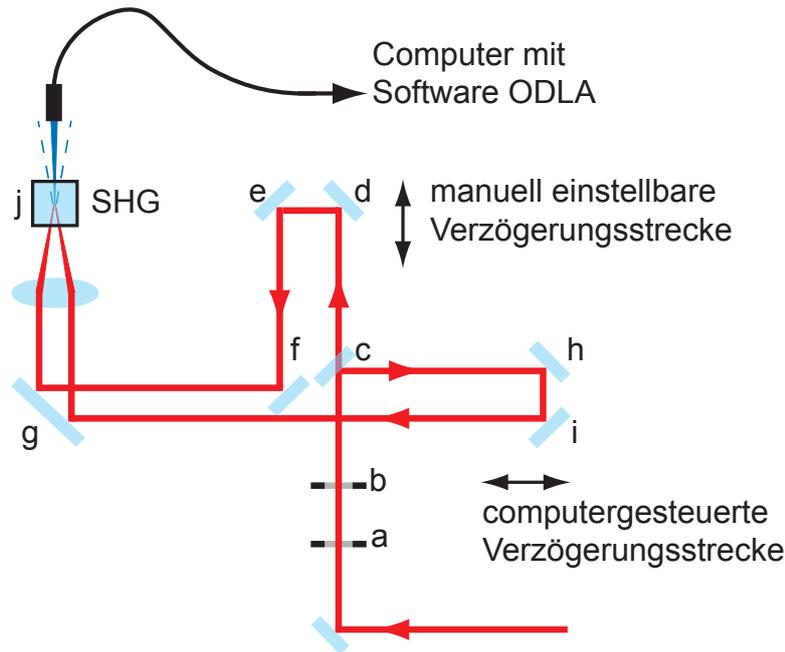


Abbildung 3.8: Schematischer Aufbau eines Autokorrelators.

Nachdem der Laserstrahl mit der Wellenlänge $\lambda = 804 \text{ nm}$ die beiden Pinholes **a** und **b** passiert hat, wird der Laserstrahl an einem Strahlteiler **c** in zwei Laserstrahlen gleicher Intensität aufgespalten.^[59–61] Einer wird über zwei Spiegel (**d**, **e**), welche auf einer manuell einstellbaren Verzögerungsstrecke montiert sind, und zwei weiteren Spiegeln (**f**, **g**) geleitet und auf einen Verdopplerkristall (**j**) fokussiert.^[60] Der andere Laserstrahl wird über zwei Spiegel (**h**, **i**), die auf einer computergesteuerten Verzögerungsstrecke montiert sind, und über den Spiegel (**g**) so auf den Verdopplerkristall (**j**) fokussiert, dass die beiden Teilstrahlen auf der Kristallebene räumlich überlappen.^[59–61] Wenn die beiden Laserstrahlen sowohl örtlich als auch zeitlich überlappen, beobachtet man nicht nur zwei Laserstrahlen mit einer Wellenlänge von 804 nm in Richtung der beiden einfallenden Strahlen, sondern einen weiteren Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 402 nm in der Winkelhalbierenden der beiden Ursprungsstrahlen. Wenn die beiden Vektoren \vec{k}_1 und \vec{k}_2 die beiden Strahlen vor dem Kristall beschreiben, so lässt sich die Richtung des resultierenden Laserstrahls mit der Wellenlänge $\lambda = 402 \text{ nm}$ als Vektorsumme $\vec{k} = \vec{k}_1 + \vec{k}_2$ der beiden Teilstrahlen beschreiben.^[59] Nachdem dieser Strahl das Pinhole passiert

hat, wird seine Lichtstärke mit Hilfe einer Photodiode bestimmt. Das detektierte Signal ist proportional zu $\int I(t)I(t+\tau)dt$, wobei $I(t)$ und $I(t+\tau)$ die Intensitäten der beiden Teilstrahlen beschreiben.^[59] Um zufällige Laserschwankungen auszugleichen, wird ein gemitteltes Signal des erzeugten Laserstrahls aufgenommen.^[60] Die Photodiode erzeugt eine Spannung, welche mit Hilfe der Laborsoftware ODLA ausgelesen wird. Um die Pulsbreite zu messen, bestimmt man die Intensität des erzeugten Laserstrahls als eine Funktion des Gangunterschieds beider Teilstrahlen.^[59-61]

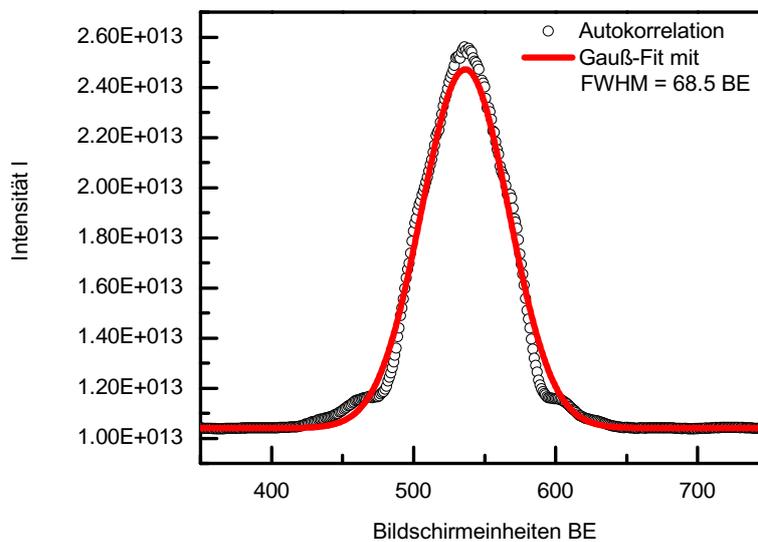


Abbildung 3.9: Autokorrelation

Wie aus der Abbildung 3.9 ersichtlich, wird die Halbwertsbreite in der Software ODLA in Bildschirmseinheiten BE angegeben. Um einen Bezug zwischen Bildschirmseinheiten und metrischen Einheiten herzustellen, bedient man sich der manuell einstellbaren Verzögerungsstrecke. Verkürzt/verlängert man die Länge des Laserstrahls, der über die manuell einstellbare Verzögerungsstrecke (Abbildung 3.8) geleitet wird, so verschiebt man das Maximum des gaußförmigen Laserpuls auf den linken/rechten Bildschirmrand. Eine Änderung der manuell einstellbaren Verzögerungsstrecke um 0.5 mm, was einer Änderung der Wegstrecke des Laserstrahls von 1 mm entspricht, sorgt für eine Verschiebung des Maximums um 752 Bildschir-

meinheiten. Die Breite des Produktpulses beträgt also $91.1 \mu\text{m}$ oder 304 fs . Da die Produktfunktion zweier gaußförmiger Laserpulse eine um den Faktor $\sqrt{2}$ größere Halbwertsbreite hat als die eigentliche Funktion, berechnet sich die Pulsbreite des Lasers gemäß Gleichung (3.1).^[58,60]

$$FWHM_{\text{Laserpuls}} = \frac{FWHM_{\text{Produktpuls}}}{\sqrt{2}} \quad (3.1)$$

Die Pulsbreite (FWHM) des in Kapitel 2.2 beschriebenen Lasersystems beträgt 215 fs .

4 Ergebnisse

4.1 UV/Vis/NIR-Spektroskopie

4.1.1 Spektrum

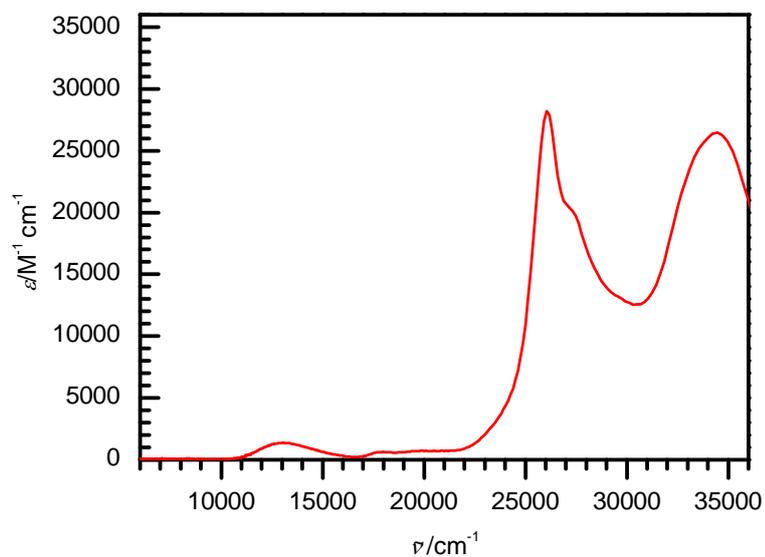


Abbildung 4.1: UV/Vis/NIR-Spektrum der Verbindung aus Abbildung 3.1 in n-Hexan

4.1.2 Auswertung

Zur Interpretation der UV/Vis/NIR-Spektren wurden folgende Informationen herangezogen:

Im Jahre 1970 untersuchten *M. Ballester, J. Riera, J. Castañer, C. Badía* und *José M. Monsó* eine Serie von Perchlorodiphenylmethyl- und Perchlorotriphenylmethylradikalen mittels UV/Vis-Spektroskopie.^[32] *M. Ballester, J. Castañer, J. Riera, A. Ibáñez* und *J. Pujadas* publizierten 1980 über monofunktionalisierte Tetradechlorotriphenylmethylradikale und verwandte Verbindungen.^[31] *O. Armet, J. Veciana, C. Rovira, J. Riera, J. Castañer, E. Molins, J. Rius, C. Miravittles, S. Olivella* und *J. Brichfeus* veröffentlichten 1987 ihre Erkenntnisse über Polychlorotriphenylmethylradikale.^[62] *A. Heckmann, C. Lambert, M. Goebel* und *R. Wortmann* beschrieben 2004 die Synthese und photophysikalischen Eigenschaften einer gemischtvalenten Verbindung, die aus denselben Untereinheiten aufgebaut ist wie die Verbindungen in Abbildung 3.1.^[23]

Im gemessenen UV/Vis/NIR-Spektrum (Abbildung 4.1) beobachtet man im Bereich von $17\,000\text{ cm}^{-1}$ bis $20\,000\text{ cm}^{-1}$ und bei etwa $26\,000\text{ cm}^{-1}$ Banden. Banden in diesem Bereich werden in der Literatur mit dem radikalischen Charakter, d. h. mit der perchlorierten Triarylmethylradikaleinheit assoziiert.^[23,31,32,62] Die Substitution hat sowohl auf die Lage als auch auf die Intensität beider Banden nur schwachen Einfluss.^[32] Bei einer Wellenzahl von ungefähr $34\,000\text{ cm}^{-1}$ findet man eine charakteristische Bande, die in der Literatur substituierten Benzolen zugeordnet wird.^[31,32,62] Nicht nur die Lage, sondern auch die Absorption ist stark abhängig von der Substitution.^[32] Intervallenz-Charge-Transfer-Banden (IV-CT-Banden) in den UV/Vis/NIR-Spektren, die einem photoinduzierten intramolekularen Elektronentransfer zwischen zwei Redoxzentren zuzuordnen sind, sind für mixed-valence-Verbindungen charakteristisch. Der neutrale Charakter der Verbindung erlaubt die Untersuchung der energetisch am niedrigsten liegenden Intervallenz-Ladungs-Transferbande (IV-CT) in einer Fülle von Lösemitteln; diese reichen von apolaren, wie n-Hexan und Toluol, zu stark polaren, wie Benzonitril.^[21] Die IV-CT-Bande dieser Klasse von Molekülen (Abbildungen 2.3a - 2.3f) liegt im Bereich von $13\,000\text{ cm}^{-1}$ - $19\,000\text{ cm}^{-1}$ und ist stark von der Substitution abhängig. Das Maximum der IV-CT-Bande verschiebt sich kontinuierlich zu höheren Energien, wenn man von Verbindung (**a**) zu Verbindung (**f**) geht. Die IV-CT-Bande beschreibt den Übergang eines Elektrons vom Aminredoxzentrum zum Triarylmethylredoxzentrum (Abbildung 4.4), der zur Bildung eines ladungstrennten Zustandes führt.^[21,63] Da als Anregepuls bei allen Pikosekunden-zeitaufgelösten Mes-

sungen in der Vergangenheit die dritte Harmonische eines YAG-Lasers mit einer Wellenlänge $\lambda = 355$ nm diente, wurden auch die Proben bei den Femtosekunden-zeitaufgelösten Messungen mit einem ultravioletten Puls mit einer Wellenlänge von $\lambda = 365$ nm angeregt. Für die Anregung im ultravioletten Spektralbereich sprechen mehrere Gründe. Um die Femtosekunden-zeitaufgelösten Experimente mit den Pikosekunden-zeitaufgelösten vergleichen und im Gesamtzusammenhang interpretieren zu können, ist es zwingend notwendig, die experimentellen Bedingungen soweit wie möglich konstant zu halten. Für die Energien des Anregungspuls gilt beim Pikosekundenlasersystem in Abhängigkeit von der Wellenlänge folgendes: $E(\lambda = 1064 \text{ nm}) \approx 33 \text{ mJ}$; $E(\lambda = 532 \text{ nm}) \approx 14 \text{ mJ}$; $E(\lambda = 355 \text{ nm}) \approx 2 \text{ mJ}$; $E(\lambda = 266 \text{ nm}) < 0.5 \text{ mJ}$. Desweiteren sind alle UV/Vis/NIR-Spektren bei einer Wellenlänge $\lambda = 355$ nm (entspricht $\tilde{\nu} = 28 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$) geprägt von einem Maximum für den Extinktionskoeffizienten ϵ verglichen mit den anderen potentiellen Anregungswellenlängen ($\lambda = 1064$ nm entspricht $\tilde{\nu} = 9 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$; $\lambda = 532$ nm entspricht $\tilde{\nu} = 19 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$; $\lambda = 266$ nm entspricht $\tilde{\nu} = 38 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$). Aufgrund dieser Überlegungen wurden bei den Pikosekunden-zeitaufgelösten Experimenten die gemischtvalenten Verbindungen mit einem Puls mit einer Wellenlänge $\lambda = 355$ nm optisch angeregt. Bei einem Anregepuls im ultravioletten Spektralbereich findet die Anregung sowohl an der Triarylamin- als auch an der Triarylmethylradikaleinheit statt.^[21] Abbildung 4.2 zeigt, dass die Anregung nicht direkt in den IV-CT-Zustand erfolgt, sondern in einen höheren Zustand, von dem aus das Molekül in den IV-CT-Zustand relaxiert.

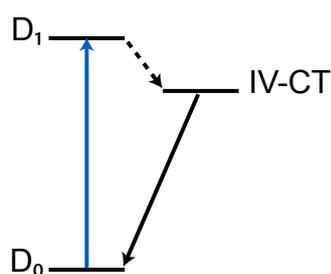


Abbildung 4.2: Bei einem Anregepuls im ultravioletten Spektralbereich erfolgt die Anregung nicht direkt in den IV-CT-Zustand, sondern in einen höheren Zustand, von dem aus das Molekül in den IV-CT-Zustand relaxiert. Gemessen wird die Rate des Rückelektronentransfers vom IV-CT-Zustand in den Grundzustand.

4.2 Zeitaufgelöste Spektroskopie

4.2.1 Spektren

Nachdem mit dem Anregepuls ein Molekül angeregt und ein Ereignis ausgelöst wird, erfolgt mit dem Abfragepuls die Detektion des Ereignisses. Durch die systematische Verzögerung von Anrege- und Abfragepuls zueinander erhält man für jede Verzögerungszeit ein Abbild. Die Gesamtheit aller Abbilder geben Auskunft über den angeregten Zustand und werden als transientes Spektrum bezeichnet.

Abbildung 4.3 zeigt das transiente Absorptionsspektrum der Verbindung aus Abbildung 3.1 in n-Hexan, das auf dem Pikosekundenlasersystem gemessen wurde. Da TA-Spektrum ist von zwei charakteristischen Banden im sichtbaren Spektralbereich geprägt: eine Bande im Bereich von 450 nm bis 550 nm mit mittlerer Intensität und eine weitere Bande im Bereich von 600 nm bis 800 nm mit starker Intensität.

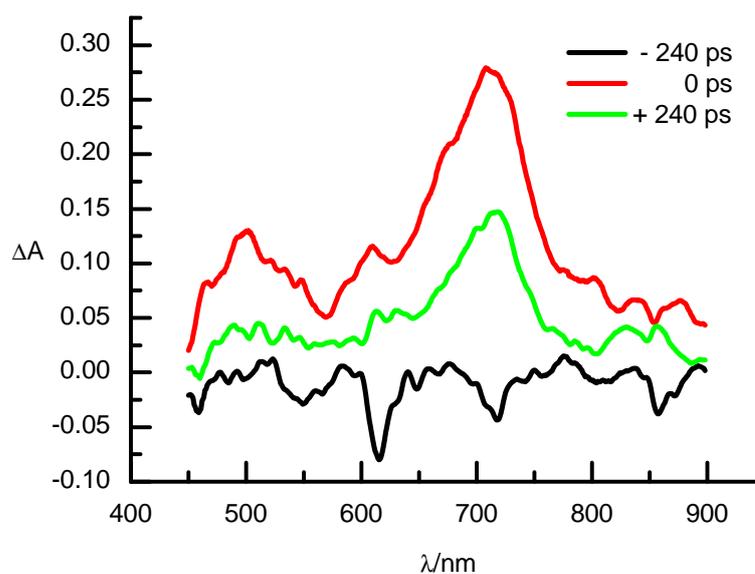


Abbildung 4.3: Transientes Absorptionsspektrum von Verbindung **a** (Abbildung 3.1) (gemessen am Pikosekundenlasersystem).

Banden im Bereich von 600 nm bis 800 nm sind charakteristisch für Triarylaminradikalkationen, welche in diesem Bereich absorbieren.^[21, 22, 63–65] Arbeiten von *S. Dümmler et al.* an vergleichbaren Systemen zeigen dies deutlich.^[21] Die erste Absorptionsbande des Triphenylaminradikalkations wird durch jede p-Substitution, egal ob Elektronendonator- oder Elektronenakzeptorsubstituent, bathochrom verschoben.^[66] Diese Tatsache wurde neben Walter im Jahre 1966 auch von *F. A. Neugebauer, S. Bamberger* und *W. R. Groh* im Jahre 1975 aufgezeigt.^[67] Vermutlich führt die Substitution zu einer Vergrößerung des π -Elektronensystems, die eine Verringerung des Termabstandes zwischen Grund- und erstem Anregungszustand zur Folge hat.^[66, 67] Die Bande im Bereich von 450 nm bis 550 nm ist auf ein Kohlenstoff-zentriertes Tritylanion zurückzuführen. Ähnliche Anionen absorbieren bei einer Wellenlänge von 510 nm.^[21, 32, 65, 68] Aufgrund der Stabilität lassen sich derartige Anionen gut mittels UV/Vis/NIR-Spektroskopie untersuchen.^[31–33] Das Spektrum in Abbildung 4.3 zeigt eine schwache Bande bei 510 nm, die einem Carbanion zugeordnet werden kann. In der Literatur wird berichtet, dass die Absorption auch relativ schwach sein kann.^[21] Zu bedenken gilt es aber, dass die Absorptionbande, welche vom Carbanion verursacht wird, unter der blauen Seite der relativ starken Triarylaminradikalkationsabsorptionsbande sein kann.^[21] Es kann davon ausgegangen werden, dass die Signale von einem ladungstrennten Zustand herrühren, der darauf hindeutet, dass bei der Anregung ein Elektronenübergang von der Stickstoffseite zur Kohlenstoffseite stattgefunden hat und somit ein Triarylaminradikal und ein Kohlenstoff-zentriertes Tritylanion generiert wurde (Abbildung 4.4).^[21]

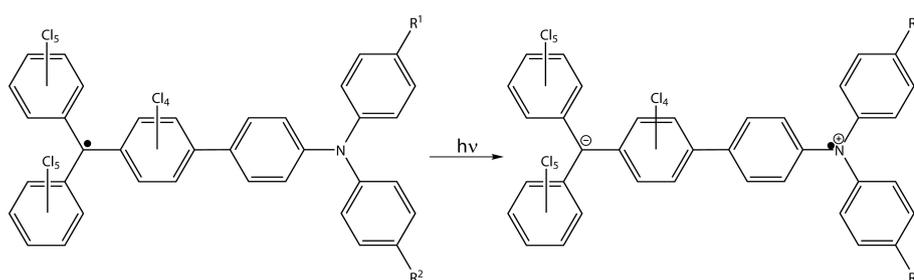


Abbildung 4.4: Photoanregung führt zu einem Elektronentransfer vom Amin- zum Triarylmethylredoxzentrum.

Die Dynamik der Signale wird auf eine Ladungsrekombination (Elektronenrücktransfer) zurückgeführt, der als eine interne Konversion von einem ladungsgetrennten Zustand zum neutralen Grundzustand des Moleküls betrachtet werden kann (Abbildung 4.5).^[21] Besonders dasselbe Abklingverhalten beider Banden deuten auf die Existenz eines ladungsgetrennten Zustandes hin.

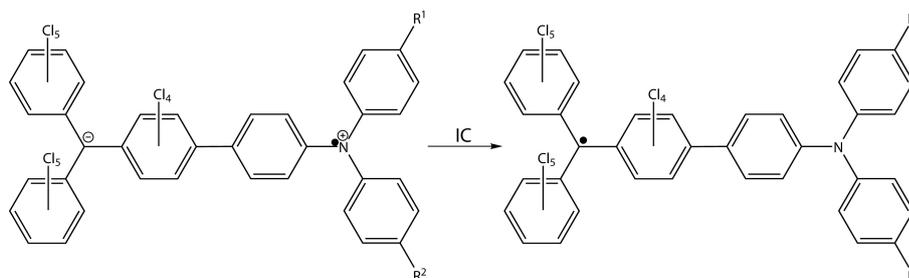


Abbildung 4.5: Die Dynamik der Signale wird auf eine Ladungsrekombination (Rückelektronentransfer) zurückgeführt, der als eine interne Konversion von einem ladungsgetrennten Zustand zum neutralen Grundzustand des Moleküls betrachtet werden kann. Besonders dasselbe Abklingverhalten beider Banden deuten auf die Existenz eines ladungsgetrennten Zustandes hin.

Da im Femtosekunden-zeitaufgelösten Experiment aufgrund der Gitterspezifikationen nur ein Bereich von 200 nm gleichzeitig detektiert werden kann, wurde die Dynamik anhand der deutlich intensiveren Triarylradikalkationbande untersucht. Die transienten Absorptionsspektren (Abbildungen 4.6, 4.9, 4.12, 4.15, 4.18) weisen zwischen 690 nm und 730 nm eine Kante auf. Um die Probe durch den Anregestrahle nicht zu zerstören, wird dieser geblockt, wenn der Abfragestrahl in das Spektrometer eingekoppelt wird. Da die Proben nach einer Anregung transparenter sind, ist der CCD-Sensor gesättigt.

Abbildung 4.6 zeigt das transiente Spektrum von Verbindung (a) (Abbildung 3.1) in n-Hexan. Man beobachtet eine starke Absorption des Triarylaminkations im Bereich von 620 nm bis 750 nm, die bei etwa 710 nm ein Maximum besitzt. Die Dynamik der transienten Banden bei 700 nm wird in den Grafiken 4.7 für das Experiment mit magic angle-Polarisation und in 4.8 für das Experiment mit paralleler Polarisation aufgezeigt.

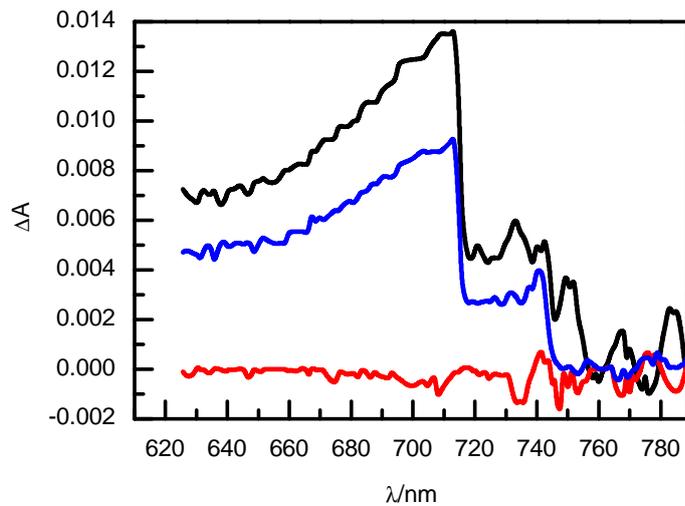


Abbildung 4.6: Transiente Absorptionsspektren von Verbindung (a) (Abbildung 3.1) in n-Hexan vor der Anregung (■), kurz nach der Anregung (■) und zu einem späteren Zeitpunkt (■).

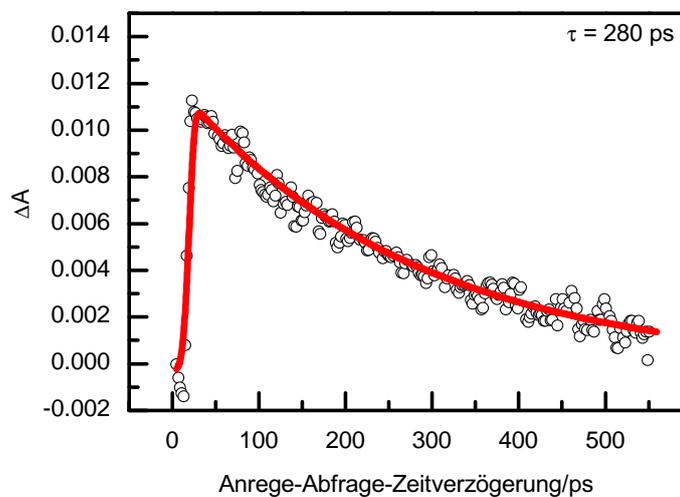


Abbildung 4.7: Abklingverhalten der Verbindung (a) (Abbildung 3.1) in n-Hexan bei magic angle-Polarisation

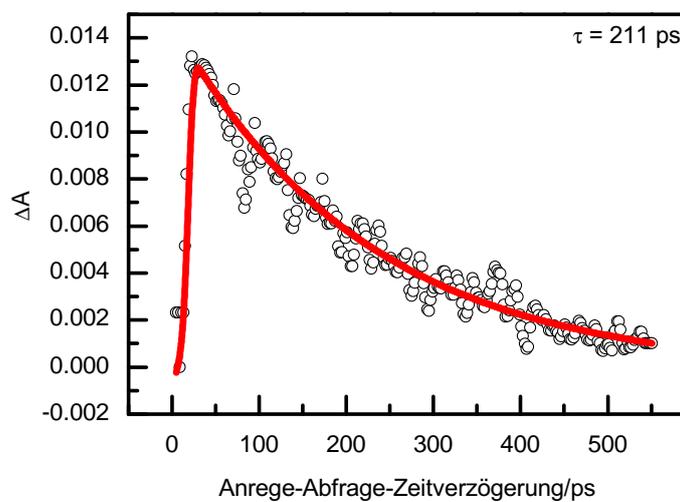


Abbildung 4.8: Abklingverhalten der Verbindung (a) (Abbildung 3.1) in n-Hexan bei paralleler Polarisation

In Abbildung 4.9 ist das transiente Absorptionsspektrum von Verbindung (a) (Abbildung 3.1) in Toluol zu sehen, das eine breite Absorptionsbande des Triarylamminradikalkations im Bereich von 620 nm bis 700 nm zeigt. Das Maximum der Absorptionsbande bei etwa 690 nm relativ schwach ausgeprägt. Die Dynamik der transienten Banden wird in den Grafiken 4.10 bei 690 nm für das Experiment mit magic angle-Polarisation und in 4.11 bei 680 nm für das Experiment mit paralleler Polarisation aufgezeigt.

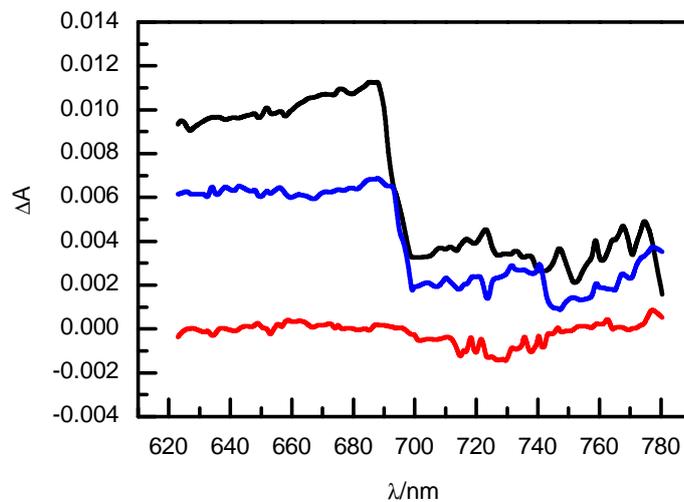


Abbildung 4.9: Transiente Absorptionsspektren von Verbindung (a) (Abbildung 3.1) in Toluol vor der Anregung (■), kurz nach der Anregung (■) und zu einem späteren Zeitpunkt (■).

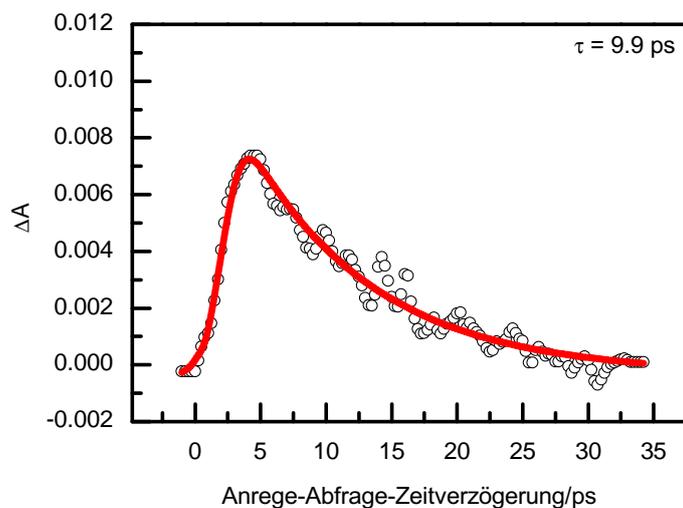


Abbildung 4.10: Abklingverhalten der Verbindung (a) (Abbildung 3.1) in Toluol bei magic angle-Polarisation

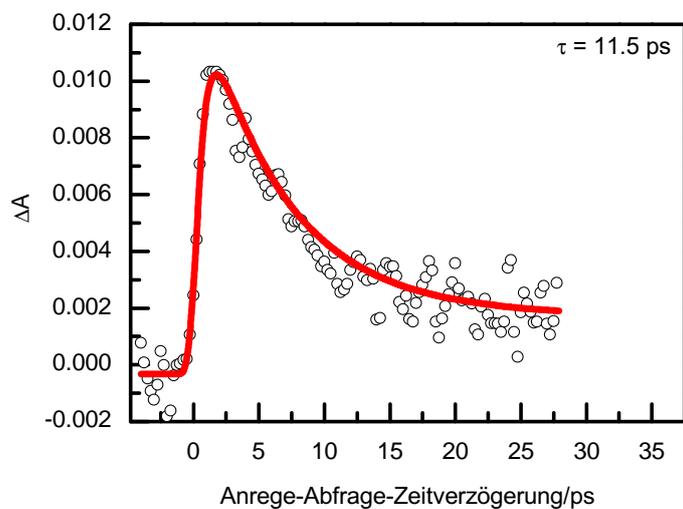


Abbildung 4.11: Abklingverhalten der Verbindung (a) (Abbildung 3.1) in Toluol bei paralleler Polarisation

Abbildung 4.12 zeigt das transiente Absorptionsspektrum von Verbindung (a) (Abbildung 3.1) in Dibutylether, das von einer breiten Triarylaminradikalkationbande im Bereich von 620 nm bis 740 nm geprägt ist. Das Maximum der Absorptionsbande ist rotverschoben und liegt bei etwa 720 nm. Die Dynamik der transienten Banden wird in den Grafiken 4.13 bei 700 nm für das Experiment mit magic angle Polarisation und in 4.14 bei 690 nm für das Experiment mit paralleler Polarisation aufgezeigt.

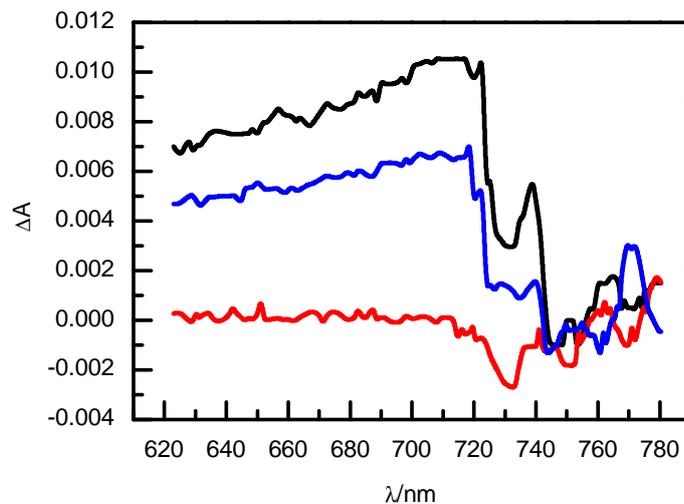


Abbildung 4.12: Transiente Absorptionsspektren von Verbindung (a) (Abbildung 3.1) in Dibutylether vor der Anregung (■), kurz nach der Anregung (■) und zu einem späteren Zeitpunkt (■).

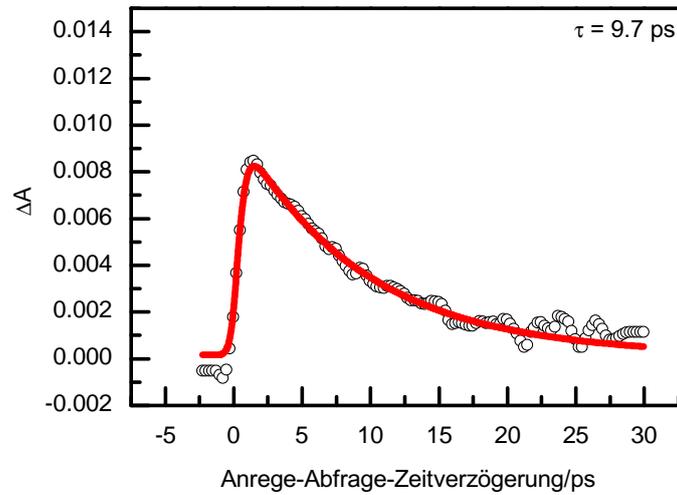


Abbildung 4.13: Abklingverhalten der Verbindung (a) (Abbildung 3.1) in Dibutylether bei magic angle-Polarisation

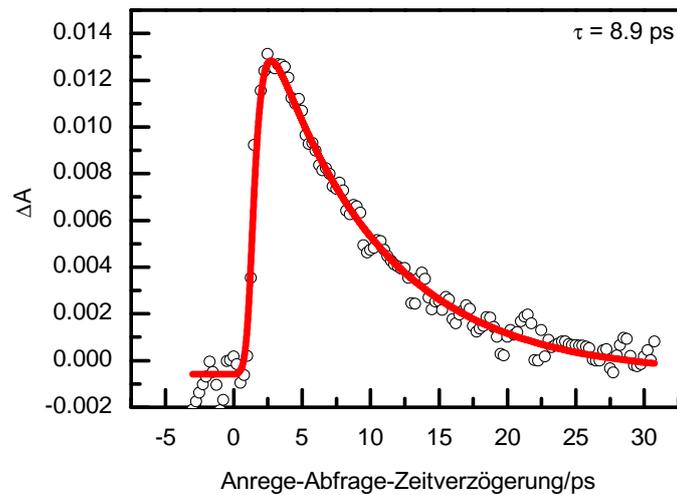


Abbildung 4.14: Abklingverhalten der Verbindung (a) (Abbildung 3.1) in Dibutylether bei paralleler Polarisation

Abbildung 4.15 zeigt das transiente Absorptionsspektrum von Verbindung (a) (Abbildung 3.1) in tert-Butylmethylether. Eine breite Bande im Bereich von 620 nm bis 720 nm, welche dem Triarylaminradikal zuzuordnen ist, dominiert das TA-Spektrum. Es ist anzunehmen, dass die Bande über den detektierten Bereich hinaus im Blauen absorbiert. Das Maximum der Triarylaminradikalbande liegt bei etwa 710 nm. Die Dynamik der transienten Banden bei 665 nm wird in den Grafiken 4.16 für das Experiment mit magic angle-Polarisation und in 4.17 für das Experiment mit paralleler Polarisation aufgezeigt.

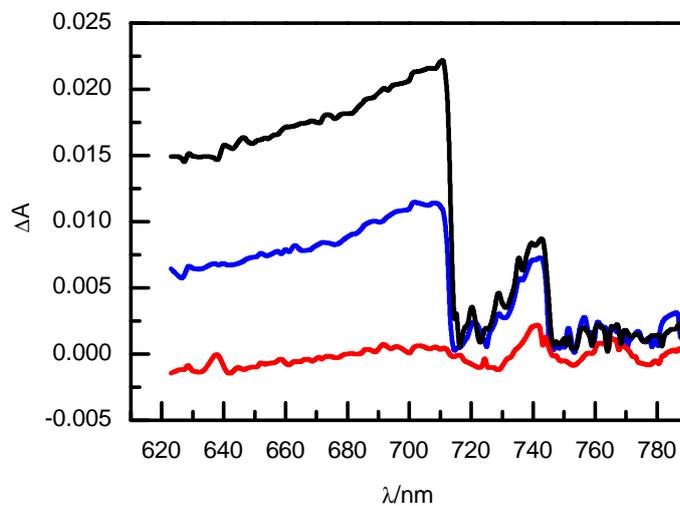


Abbildung 4.15: Transiente Absorptionsspektren von Verbindung (a) (Abbildung 3.1) in tert-Butylmethylether vor der Anregung (■), kurz nach der Anregung (■) und zu einem späteren Zeitpunkt (■).

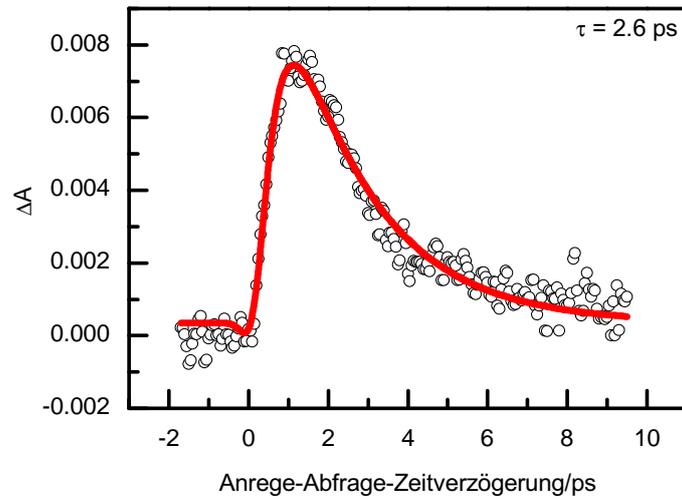


Abbildung 4.16: Abklingverhalten der Verbindung (a) (Abbildung 3.1) in tert-Butylmethylether bei magic angle-Polarisation

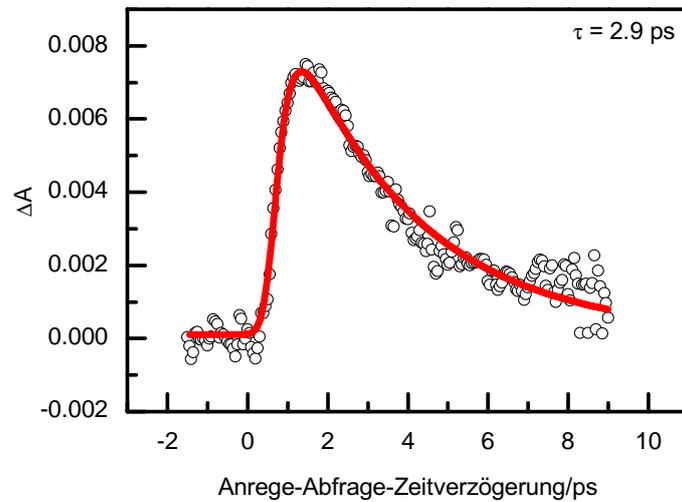


Abbildung 4.17: Abklingverhalten der Verbindung (a) (Abbildung 3.1) in tert-Butylmethylether bei paralleler Polarisation

Wie in Abbildung 4.18 zu sehen, ist das transiente Absorptionsspektrum von Verbindung (**a**) (Abbildung 3.1) in Benzotrifluorid von einer breiten Bande von 620 nm bis 720 nm geprägt, welche ebenso dem Triarylamminradikalkationen zuzuordnen ist. Es ist anzunehmen, dass das Radikalkation auch bei kleineren Wellenlängen als 620 nm absorbiert. Im Gegensatz zu den bisher gezeigten TA-Spektren der Verbindung (**a**) (Abbildung 3.1) in den Lösemitteln n-Hexan, Toluol, Dibutylether und tert-Butylmethylether zeigt die Triarylamminradikalkationbande in Benzotrifluorid kein Maximum. Die Dynamik der transienten Banden wird in den Grafiken 4.19 bei 690 nm für das Experiment mit magic angle-Polarisation und in 4.20 bei 670 nm für das Experiment mit paralleler Polarisation aufgezeigt.

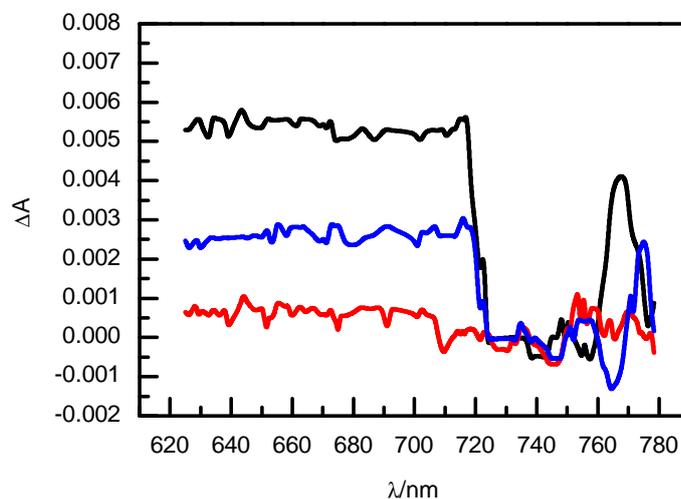


Abbildung 4.18: Transiente Absorptionsspektren von Verbindung (**a**) (Abbildung 3.1) in Benzotrifluorid vor der Anregung (■), kurz nach der Anregung (■) und zu einem späteren Zeitpunkt (■).

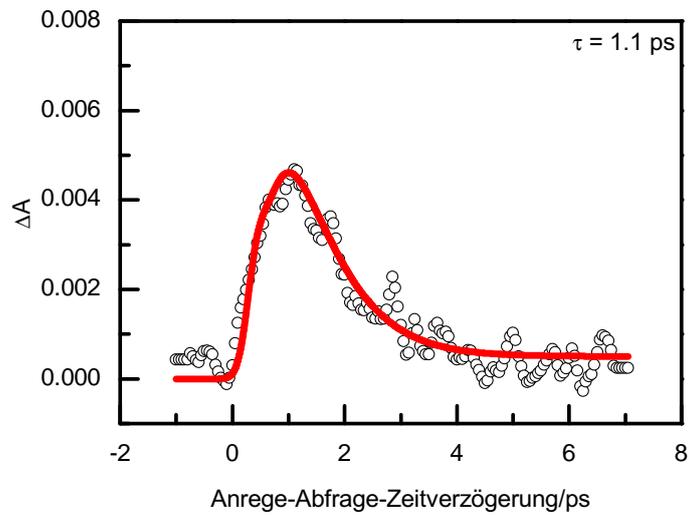


Abbildung 4.19: Abklingverhalten der Verbindung (a) (Abbildung 3.1) in Benzonitril bei magic angle-Polarisation

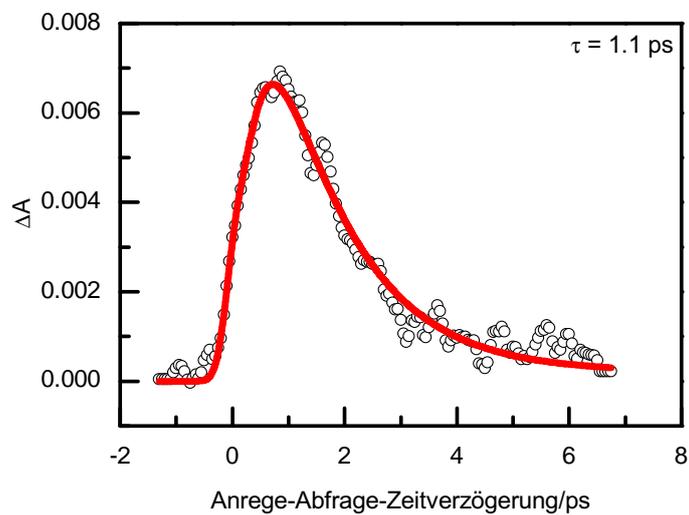


Abbildung 4.20: Abklingverhalten der Verbindung (a) (Abbildung 3.1) in Benzonitril bei paralleler Polarisation

4.2.2 Ergebnisse

Um die Lebensdauer der angeregten Zustände und somit die Dynamik des Rückelektronentransfers zu bestimmen, wurde eine Ausgleichsrechnung unter Minimierung der Fehlerquadrate nach der Methode von *Levenberg* und *Marquardt* bestimmt.^[69,70] Der Fit der experimentellen Daten erfolgte mit dem Analyseprogramm Origin.^[71] Um qualitativ hochwertigere Werte für die Lebensdauern zu erhalten, wurde die Triarylaminradikalkation-Bande einer global fitting-Routine unterzogen. Tabelle 4.1 zeigt die Lebensdauern des angeregten Zustandes in Abhängigkeit des Lösemittels und der relativen Orientierung von Anrege- und Abfragepuls zueinander.

Lösemittel	$\tau(\text{parallel})/\text{ps}$	R^2	$\tau(\text{magic angle})/\text{ps}$	R^2
n-Hexan	226 ± 31	0.96	288 ± 14	0.96
Toluol	10.4 ± 0.8	0.89	9.9	0.84
Dibutylether	9.0 ± 0.5	0.97	9.8 ± 0.4	0.97
tert-Butylmethylether	3.0 ± 0.5	0.97	2.5 ± 0.2	0.97
Benzonitril	1.2 ± 0.2	0.94	1.2 ± 0.2	0.91

Tabelle 4.1: Lebensdauer des ladungstrennten Zustandes bei unterschiedlicher Polarisation von Anrege- und Anfragepuls zueinander bei einer Anregung von 365 nm. Die Dynamik des Rückelektronentransfers wurde mittels einer global-fitting-Routine der Triarylaminradikalkation-Bande bestimmt.

5 Diskussion der Ergebnisse

Einen wesentlichen Aspekt der zeitaufgelösten Experimente stellt die Abhängigkeit der Elektronentransferdynamik von der relativen Polarisierung von Anrege- und Abfragepuls zueinander dar. Ein Vergleich der ermittelten Lebensdauern für die zeitaufgelösten Experimente mit paralleler und magic angle-Polarisation (Tabelle 4.1) zeigt lediglich geringe Unterschiede innerhalb eines Lösemittels auf. Bei genauer Betrachtung stellt man fest, dass die angegebenen Lebensdauern für die angeregten Zustände bei den Lösemitteln Toluol, Dibutylether, tert-Butylmethylether und Benzotrinitril innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Lediglich bei n-Hexan beobachtet man hierbei keine Übereinstimmung. Die bei n-Hexan ermittelten Lebensdauern von 226 ps bei paralleler bzw. 288 ps bei magic angle-Polarisation können fehlerbehaftet sein, da aufgrund der limitierten Länge der Delayline nur eine maximale Verzögerung von Anrege- und Abfragepuls zueinander von bis zu 600 ps eingestellt werden kann. Um aussagekräftige Lebensdauern zu erhalten, sollte die Verzögerung zwischen den beiden Pulsen jedoch mindestens das Dreifache der ermittelten Lebensdauer sein. Am Pikosekundenlasersystem wurde die Verbindung **(a)** (Abbildung 3.1) in n-Hexan ebenso untersucht und ergab eine Lebensdauer von 294 ps, die mit den Werten, die am Femtosekundenlasersystem gemessen wurden, recht gut übereinstimmt. Eine Abhängigkeit des ET von der relativen Polarisierung von Anrege- und Abfragepuls zueinander und damit auch von der Rotationsdiffusion kann somit ausgeschlossen werden.

Neben der Polarisationsabhängigkeit der ET-Dynamik von Verbindung **(a)** (Abbildung 3.1) wurde in diesem Teilprojekt auch die Solvensabhängigkeit der Dynamik studiert.

Um die Polarität eines Solvens zu beschreiben, bedient man sich des Onsager-Solvensparameters $(D - 1)/(2D + 1) - 0.5(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$ (D : Dielektrizitätskonstante; n : Brechungsindex des Solvens)^[23,64] Während ein größerer Wert ei-

ne stärkere Polarität zum Ausdruck bringt, beschreiben kleine Werte eine geringe Polarität. In der folgenden Tabelle 5.1 sind die Onsager-Solvensparameter für die Lösemittel dargestellt, welche bei den zeitaufgelösten Experimenten eingesetzt wurden.

Lösemittel	Dielektrizitätskonstante ^[55, 72]	Brechungsindex ^[73]	Onsager-Solvensparameter
n-Hexan	1.8865	1.375	0.093
Toluol	2.379	1.4961	0.126
Dibutylether	3.083	1.3992	0.193
tert-Butylmethylether	4.5	1.3756	0.257
Benzonitril	25.900	1.5289	0.354

Tabelle 5.1: Der Onsager-Solvensparameter $(D-1)/(2D+1) - 0.5(n^2-1)/(2n^2+1)$ (D : Dielektrizitätskonstante; n : Brechungsindex des Solvens) beschreibt die Solvenspolarität.^[23, 64] Je größer der Wert, desto polarer ist das Solvens.

Tabelle 5.2 zeigt die Lebensdauern des ladungstrennten Zustandes, die daraus berechneten ET-Raten und den Onsager-Solvensparameter in Abhängigkeit des verwendeten Lösemittels. Aufgrund der Gleichheit der Lebensdauern aus dem Experiment mit paralleler Polarisation und dem mit magic angle-Polarisation, wurde hier der Mittelwert der Lebensdauer angegeben.

Lösemittel	Lebensdauer τ /ps	ET-Rate k_{-ET} /s ⁻¹	Onsager-Solvensparameter
n-Hexan	257	$3.89 \cdot 10^9$	0.093
Toluol	10.2	$9.80 \cdot 10^{10}$	0.126
Dibutylether	9.4	$1.06 \cdot 10^{11}$	0.193
tert-Butylmethylether	2.8	$3.57 \cdot 10^{11}$	0.257
Benzonitril	1.2	$8.33 \cdot 10^{11}$	0.354

Tabelle 5.2: Übersicht experimentell bestimmter Lebensdauern (Mittelwert aus den Experimenten paralleler und magic angle-Polarisation), die daraus berechnete Geschwindigkeitskonstante des Rückelektronentransfers k_{-ET} sowie der Onsager-Solvensparameter für die verschiedenen Lösungsmittel.

Mit steigender Polarität des Lösemittels beobachtet man kürzer werdende Lebens-

dauern und steigende ET-Raten. Diese ET-Dynamik scheint atypisch zu sein, da man intuitiv erwartet, dass ein polarer ladungsgetrennter Zustand durch ein polares Solvens deutlich besser stabilisiert wird als durch ein unpolares und infolgedessen stabiler und langlebiger sein sollte.

Die Lösemittelpolarität hat entscheidenden Einfluss auf die Lebensdauer der angeregten Zustände; polare bzw. unpolare Lösemittel stabilisieren den polaren ladungsgetrennten Zustand unterschiedlich stark. Um die Dynamik des IV-CT-Zustandes zu beschreiben, bedient man sich der diabatischen Freien Enthalpiekurven (Abbildung 5.1). Während die unteren Kurven das Potential des elektronischen Grundzustandes für ein polares (gestrichelte Linie) und ein unpolares (durchgezogene Linie) Solvens beschreiben, repräsentieren die beiden oberen die entsprechenden Potentiale des charge transfer Zustandes.^[21] Da die Freie Enthalpiedifferenz ΔG^0 deutlich größer als λ_v ist, beschreibt die Grafik ein System in der Marcus-invertierten Region.^[21]

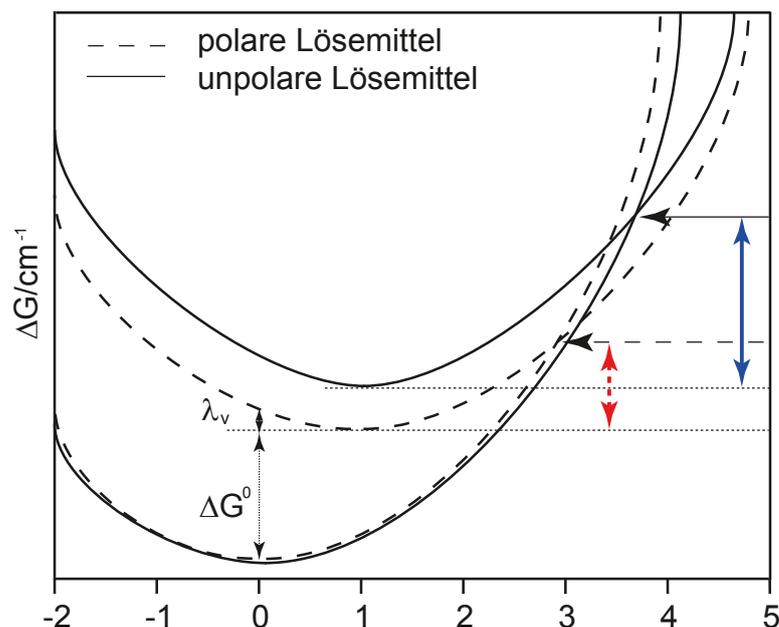


Abbildung 5.1: Diabatische Freie Enthalpienkurven des elektronischen Grundzustands und des ladungstrennten Zustandes als eine Funktion der Elektronentransferkoordinate. Die horizontalen Pfeile beschreiben die Lage des Landau-Zener-Schnittpunkts. Um von der Potentialkurve des ladungstrennten Zustandes in die Potentialkurve des Grundzustandes zu gelangen, muss eine Barriere überwunden werden. Da in polaren Lösemitteln (gestrichelte Linien) die zu überwindende Barriere (roter Pfeil: \updownarrow) kleiner ist als die (blauer Pfeil: \updownarrow) bei unpolaren Lösemitteln (durchgezogene Linie), erfolgt der Rückelektroentransfer im polaren Solvens schneller als im unpolaren.

Da polare Lösemittel verglichen zu unpolaren den polaren IV-CT-Zustand stärker stabilisieren, wird die Potentialkurve des ladungstrennten Zustandes bei einem polaren Solvens stärker abgesenkt als bei einem unpolaren. In polaren Lösemitteln (gestrichelte Linien) beobachtet man deshalb eine Wechselwirkung der diabatischen Kurven bei relativ kleiner Freier Enthalpie bezüglich des Potentialminimums des ladungstrennten Zustandes.^[21] Da die zu überwindende Barriere (roter Pfeil: \updownarrow) relativ klein ist, führt dies zu einem relativ schnellen Rückelektroentransfer.^[21] Im unpolaren Lösemitteln dagegen (durchgezogene Linien) befindet sich der Landau-Zener-Schnittpunkt bei wesentlich größerer Freier Enthalpie bezüglich des Poten-

tialminimums des IV-CT-Zustandes.^[21] Die Barriere für den Elektronenrücktransfer (blauer Pfeil: \Downarrow) ist somit relativ groß und sorgt dafür, dass der ET in unpolaren Lösemitteln verhältnismäßig langsam abläuft.^[21]

Um die experimentell gefundene ET-Dynamik zu bestätigen, wurde die Ratenkonstanten für den ET k_{-ET} unter Zuhilfenahme der golden rule-Gleichung, die im Kapitel 2.4 erklärt wird, berechnet.

Um die ET-Raten k_{-ET} für verschiedene Lösemittel berechnen zu können, wurden die Werte für λ_v , λ_s , $\tilde{\nu}_v$ und ΔG^0 mittels Bandenformanalyse der IV-CT-Bande in Cyclohexan nach *Jortner*, wie in Kapitel 2.6 näher ausgeführt, bestimmt.^[1] Da die Bandenformanalyse in Cyclohexan die geringste Standardabweichung zeigt, wurden zur Berechnung der Rate k_{-ET} und der Lebensdauer τ des ladungsgetreunten Zustandes diese Werte herangezogen. Mittels Bandenformanalyse kann die elektronische Kopplung V_{ec} nicht direkt bestimmt werden. Wie in Kapitel 2.7 erläutert, kann die elektronische Kopplung nach Gleichung (2.32), (2.33) und (2.34) ermittelt werden. Für einige strukturell ähnliche gemischtvalente Verbindungen wurde die elektronische Kopplung auf diese Weise bestimmt und brachte Werte zwischen 500 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} hervor. Die Differenz der adiabatischen Dipolmomente für Grund- und angeregten Zustand $\Delta\mu_{eg}$ wurde bei diesen Molekülen mittels elektrooptischer Absorptionsspektroskopie bestimmt.^[23]

Tabelle 5.3 zeigt die Rate k_{-ET} und die Lebensdauer τ des ladungsgetreunten Zustandes in Abhängigkeit von den Parametern ΔG^0 , λ_s , λ_v , $\tilde{\nu}_v$, und V_{ec} . Dabei wurden für die elektronische Kopplung V_{ec} Werte aus ähnlichen Verbindungen verwendet. Unter Annahme einer relativ kleinen Kopplung V_{ec} von 500 cm^{-1} stimmt die Lebensdauer τ des berechnetem und experimentellen Werts sehr gut überein.

$\Delta G^0/\text{cm}^{-1}$	λ_s/cm^{-1}	λ_v/cm^{-1}	$\tilde{\nu}_v/\text{cm}^{-1}$	V_{ec}/cm^{-1}	τ_{cal}/ps	τ_{exp}/ps
10 600	1 600	900	1 250	500	238	257
10 600	1 600	900	1 250	1 000	59	257

Tabelle 5.3: Die Werte für ΔG^0 , λ_s , λ_v , $\tilde{\nu}_v$, und V_{ec} wurden mittels Bandenformanalyse der IV-CT-Bande in Cyclohexan nach *Jortner* ermittelt. In Abhängigkeit der elektronischen Kopplung konnte die Lebensdauer des ladungsgetreunten Zustandes τ_{cal} berechnet werden. Die experimentelle Lebensdauer τ_{exp} in n-Hexan ist der letzten Spalte zu entnehmen.

Aufgrund der Größe der Triphenylmethylradikal- und der Triarylamineinheit ist die untersuchte gemischtvalente Verbindung nicht planar, sondern stark verdrillt. Es ist anzunehmen, dass die Verdrillung dafür sorgt, dass die beiden Redoxzentren nur in geringen Maße kommunizieren können und folglich die elektronische Kopplung V_{ec} klein ist. Um die Raten k_{-ET} und die Lebensdauern τ des ladungsgetrenten Zustandes in anderen Lösemitteln berechnen zu können, müssen die Parameter ΔG^0 , λ_s , λ_v , $\tilde{\nu}_v$, und V_{ec} in den entsprechenden Lösemitteln bestimmt werden. Aufgrund der starken Solvensabhängigkeit der IV-CT-Bande ist eine Bandenformanalyse in anderen Lösemitteln nur bedingt möglich oder ergibt Werte, die (stark) fehlerbehaftet sind.

Um die Dynamik des ET in den anderen Lösemitteln dennoch theoretisch behandeln zu können, müssen einige Näherungen gemacht werden, um die Werte für die genannten Parameter zu erhalten:

- Da die Werte für die innere Reorganisationsenergie λ_v , die mittlere Schwingungsenergie $\tilde{\nu}_v$ und die elektronische Kopplung V_{ec} , nur schwach vom Lösungsmittel abhängig sind, wurden vereinfachend die für Cyclohexan bestimmten Parameter auch bei allen anderen Lösungsmitteln genutzt (Tabelle 5.3).
- Die Summe aus der Freien Enthalpie des Systems ΔG^0 und der Solvensreorganisationsenergie λ_s ist konstant (Gleichung 5.1).

$$\Delta G^0 + \lambda_s = 12\,200 \text{ cm}^{-1} \quad (5.1)$$

- Fits für chemisch äquivalente Verbindungen in den Lösemitteln Benzonnitril, tert-Butylmethylether und Dibutylether ergab ΔG^0 .

	$\Delta G^0/\text{cm}^{-1}$	λ_s/cm^{-1}	τ_L/ps	τ_{na}/ps	τ_{sa}/ps	τ_{exp}/ps
n-Hexan	10 600	1 600	-	238	-	257
Toluol	-	-	-	-	-	10.2
Dibuthylether	9 000	3 200	3.3	0.7	5.3	9.4
t-Butylmethylether	8 500	3 700	3.3	0.2	3.2	2.8
Benzonitril	7 000	5 200	5.8	$1.8 \cdot 10^{-2}$	3.0	1.2

Tabelle 5.4: Angegeben sind die Werte für ΔG^0 und λ_s für unterschiedliche Lösemitteln unter Annahme der obig genannten Näherungen. τ_L beschreibt die longitudinale Relaxationszeit. τ_{na} beschreibt die Lebensdauer im Fall eines nicht-adiabatischen ETs, τ_{sa} im Fall eines solvenskontrollierten adiabatischen ETs und τ_{exp} stellt die experimentell bestimmte Lebensdauer dar. Für Toluol können keine theoretischen Lebensdauern berechnet werden, da die benötigten Parameter aus der Bandenformanalyse nicht zugänglich sind.

Ein Vergleich der experimentellen Lebensdauern mit den berechneten Lebensdauern unter Annahme eines nicht-adiabatischen ETs (0.7 ps in Dibutylether, von 0.2 ps in t-Butylmethylether, 18 fs in Benzonitril) zeigt, dass die Theorie die Elektronentransferdynamik nicht hinreichend beschreibt. Die berechneten Raten sind bei den polaren Lösemitteln mindestens eine Größenordnung zu groß. Außerdem ist zu beobachten, dass der Fehler mit der Polarität des Solvens wächst. Um die Dynamik des ET adäquat zu beschreiben, muss die Relaxation des Lösungsmittels, die in den polaren Lösungsmitteln auf der gleichen Zeitskala abläuft, berücksichtigt werden. Die longitudinale Relaxationszeit τ_L beschreibt die Zeit, die ein Lösemittel benötigt, um sich neu zu orientieren. Tabelle 5.4 zeigt die Werte für τ_L . Da von vielen Lösemitteln τ_L nicht zugänglich ist, wurde sowohl für Dibutylether als auch für t-Butylmethylether die longitudinale Relaxationszeit aus dem Wert für Tetrahydrofuran abgeleitet. Vergleicht man die berechneten Lebensdauern für den nicht-adiabatischen ET (τ_{na}) und die für den solvenskontrollierten adiabatischen ET (τ_{sa}) mit den experimentell ermittelten Lebensdauern (Tabelle 5.4), so stellt man fest, dass bei einem langsamen ET die gemessene Lebensdauer sehr gut mit der Lebensdauer für den nichtadiabatischen Fall übereinstimmt und demnach die Relaxation des Solvens außer Acht gelassen werden kann. Bei einem schnellen ET dagegen ist die Größenordnung der longitudinalen Relaxationzeit des Solvens und der Lebensdauer des ladungstrennten Zustandes vergleichbar. Die Solvensneu-

orientierung muss deswegen einbezogen werden, da sie den ET hemmt und somit die Lebensdauer des ladungstrennten Zustandes vergrößert. Die Lebensdauern, die auf Basis eines nicht-adiabatischen ET berechnet wurden, sind deutlich zu klein. Dagegen beschreibt die Theorie für den solvenskontrollierten adiabatischen ET die Dynamik gut.

Aufgrund des neutralen Charakters der gemischtvalenten Verbindung (**a**) (Abbildung 3.1) war es möglich, diese sowohl in polaren als auch unpolaren Lösemitteln zeitaufgelöst zu spektroskopieren. In einer Vielzahl von Lösemitteln konnte die Polarisationsabhängigkeit von Anrege- und Abfragepuls zueinander und die Solvensabhängigkeit der ET-Dynamik studiert werden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Teilprojekt wurde die Elektronentransferdynamik der gemischtvalenten Verbindung (**a**) (Abbildung 3.1) in einem Femtosekunden-zeitaufgelösten Anrege-Abfrage-Experiment untersucht. Neben der Dynamik des ladungstrennten Zustandes in Abhängigkeit der Polarität des Lösemittels wurde auch die Abhängigkeit der Polarisierung von Anrege- und Abfragepuls zueinander untersucht.

Hierzu wurden Messreihen in verschiedenen Lösemitteln unterschiedlicher Polarität (n-Hexan, Toluol, Dibutylether, tert-Butylmethylether, Benzotrinitril) mit definierter Polarisierung von Anrege- und Abfragepuls zueinander (parallele/magic angle-Polarisierung) durchgeführt. Der Vergleich der Raten bei unterschiedlicher Polarisierung von Anrege- und Abfragepuls zueinander zeigte nur marginale Unterschiede. Eine Rotationsdiffusion konnte somit nicht beobachtet werden. Jedoch konnte eine starke Abhängigkeit der ET-Dynamik von der Polarität des Lösemittels beobachtet werden. Während der ET in nicht polaren Lösemitteln relativ langsam verläuft, beobachtet man deutlich schnellere ET-Raten mit steigender Polarität des Lösemittels. Der Trend von steigenden Raten bei steigender Polarität, der bei Pikosekunden-zeitaufgelösten Messungen erstmals beobachtet wurde, konnte hier bestätigt werden.

Theoretisch bestimmte Raten auf Basis des nicht-adiabatischen ET (Gleichung (2.18)) stimmen nur unzureichend mit den experimentellen Daten überein. Die theoretisch ermittelten Lebensdauern erweisen sich um mindestens eine Dimension zu klein. Berücksichtigt man die Relaxation des Solvens, so konnten ET-Raten für den solvenskontrollierten adiabatischen Fall (Gleichung (2.19)) berechnet werden, die sehr gut mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Der Einfluss des Solvens wird durch die Einführung der longitudinalen Relaxationszeit berücksichtigt.

Eine Möglichkeit, die Zeit zu ermitteln, die die Lösungsmittelmoleküle benötigen, um auf die neue Ladungsverteilung zu reagieren und sich neu zu orientieren, besteht darin, den Anstieg der transienten Banden zu studieren. Um die Dynamik der Neuorientierung der Solvensmoleküle experimentell qualitativ hochwertig zu beschreiben, müsste der Anstieg der Radikalkationen- sowie der Anionenbande zusammen ausgewertet werden.

Wie bereits erwähnt, wurde die Dynamik des ladungstrennten Zustandes aufgrund der höheren Intensität der Triarylradikalkationbande an selbiger untersucht. Die Untersuchung der Dynamik des ladungstrennten Zustandes anhand der Triarylmethylanionbande im Bereich um 500 nm war aufgrund limitierender Substanzmengen an Verbindung (**a**) (Abbildung 3.1) nicht möglich. Eine Auswertung beider Banden mittels einer global fit-Routine lässt vermutlich noch fundiertere Daten hervorbringen.

Teil II

Zeit- und frequenz aufgelöste Photoionisation des C^2A_2 -Zustandes des Benzylradikals

7 Einleitung

Benzyl ist ein aromatisches Radikal, das durch ein delokalisiertes π -System stabilisiert wird.^[74,75] Aufgrund des π -Systems wird das Radikal auf mehreren sekundären Kohlenstoffatomen delokalisiert, was energetisch deutlich bevorzugt ist als die Lokalisierung auf einem primären Kohlenstoffatom.^[74] Abbildung 7.1 zeigt die mesomeren Grenzstrukturen des Benzylradikals.

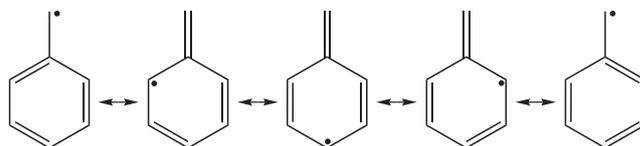


Abbildung 7.1: Mesomere Grenzstrukturen des Benzylradikals.

Bei der Verbrennung von aromatischen Verbindungen spielt dieses Radikal eine Rolle.^[76-78] Aus Benzylradikalen können durch Folgereaktionen polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) entstehen, die eine Vorstufe von Ruß sind.^[79] Nach dem HACA-Mechanismus (H-abstraction acetylene addition) wird der aromatische Grundkörper aktiviert, indem ein Proton abstrahiert wird. Anschließend wird an das gebildete Radikal Acetylen angelagert. Wiederholt man diese Sequenz mehrmals, lassen sich auf diese Weise PAKs aufbauen. *Colket* und *Seery* schlagen das resonanzstabilisierte Benzylradikal als Baustein für PAKs vor.^[80] Aufgrund der kanzerogenen und mutagenen Wirkung von PAKs ist es wichtig, die Emission zu reduzieren. Sowohl das Verständnis der Vorgänge, die bei Verbrennungsprozessen ablaufen, als auch Wissen über die elektronischen Zustände von Radikalen ist von Nöten, da diese in Flammen angeregt werden und entscheidenden Einfluss auf den Reaktionsverlauf haben. Da dieses Radikal bei der Verbrennung von aromatischen Verbindungen^[76-78] relevant ist, hat es eine beachtliche Bedeutung in der Spektroskopie und Kinetik erlangt.^[81-83]

Wie in Kapitel 8.1 näher erläutert, wurde von *Ward* bereits im Jahr 1963 vom C^2A_2 -Zustand des Benzylradikals ein Absorptionsspektrum gemessen.^[84] Da dieses Spektrum des Benzyl, welches photolytisch erzeugt wurde, auf Photoplatten aufgenommen wurde, ist es schwer, die Halbwertsbreite der einzelnen Schwingungsbanden abzulesen. Die Lebensdauer der entsprechenden Zustände kann somit nur schwer bestimmt werden. Ein weiterer Nachteil des Absorptionsspektrums aus dem Jahr 1963 liegt in der fehlenden Massenselektivität. Da neben dem Benzyl ein weiteres Molekül derselben Masse existiert, ist es theoretisch möglich, dass bei der Pyrolyse das Benzylradikal zum Cycloheptatrienylradikal (Tropylnradikal) isomerisiert. Im Rahmen der Messungen sollte überprüft werden, ob eine derartige Isomerisierung stattfindet.

In diesem Teilprojekt wurde der C^2A_2 -Zustand des Benzylradikals mittels zeit- und frequenz aufgelöster Photoionisation studiert. Die massenselektive Detektion von Radikalsignalen und eine hohe Sensitivität zeichnen diese Methode aus.

8 Methodisches

8.1 Benzyl

Das Benzylradikal besitzt viele energetisch tiefliegende elektronische Zustände, die in Abbildung 8.1 dargestellt sind. Die Ionisationsenergie des Benzyls, die mittels resonanter 2-Photonen-Ionisation (R2PI) bestimmt wurde, beträgt 7.249 eV.^[85]

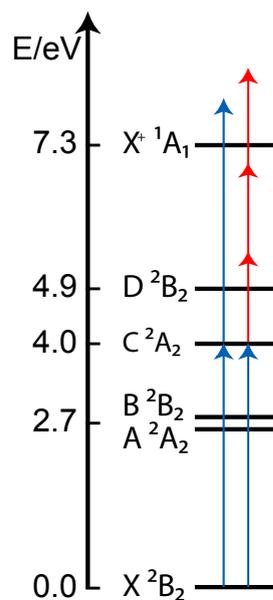


Abbildung 8.1: Die elektronischen Zustände des Benzylradikals. Im frequenz aufgelösten Experiment wurde ein [1+1]-Anregungs-Ionisations-Schema verwendet. Im Femtosekunden-zeitaufgelösten Experiment wurde der angeregte Zustand mittels Multiphotonenionisation geprobt. Die Energien wurden experimentell bestimmt und sind den Referenzen^[84-90] entnommen.

Ein [1+1]-Anregungs-Ionisations-Schema wurde verwendet, um das REMPI-Spektrum des Benzylradikals zu messen. Im Femtosekunden-zeitaufgelösten Experiment wurde der angeregte Zustand C 2A_2 mittels Multiphotonenionisation geprobt.

Die beiden niedrigsten elektronischen Zustände, A 2A_2 und B 2B_2 , wurden mittels Laser-induzierter Fluoreszenz und Multiphotonenionisation studiert.^[87,91–93]

Das Absorptionsspektrum des Benzylradikals im Bereich von 445 nm bis 455 nm (2.72 eV – 2.79 eV), welches mittels cavity ring-down-Spektroskopie gemessen wurde, wurde von *Tonokura* und *Koshi* im Jahr 2003 veröffentlicht.^[87] *Lin et al.* konnten mittels Laser-induzierter Fluoreszenzspektroskopie die Rotation der A¹- und der 6a₀¹-Bande des im Molekularstrahl gekühlten Benzylradikals auflösen.^[91] Da die Rotation aufgelöst werden konnte, deutet dies auf eine lange Lebensdauer hin. *Fabrizia Negri et al.* zeigten 1990, dass der A 2A_2 - und der B 2B_2 -Zustand sehr stark über b_1 -Moden koppeln.^[92] Aufgrund der Nähe der beiden wechselwirkenden Zustände können Übergänge, die für das Spektrum verantwortlich sind, nicht mehr im Bild der Born-Oppenheimer-Näherung betrachtet werden.^[92] Die Lebensdauer der Zustände ist lang.

Über höher liegende elektronische Zustände dagegen ist weniger bekannt. Neben dem Absorptionsspektrum von *Ward* konnte ein Emissionsspektrum in einer 77 K Cyclohexanmatrix gemessen werden.^[94] Für den D 2B_2 -Zustand wurde eine Lebensdauer von etwa 150 fs gefunden. Die Arbeiten hierzu wurden von *M. Zierhut* aus dem Arbeitskreis *Fischer* am selben Setup (Kapitel 8.2.2) durchgeführt wie die zeitaufgelösten Messungen.^[95]

8.2 Experimenteller Aufbau

8.2.1 Frequenz aufgelöste Experimente

Die frequenz aufgelösten Studien am Benzylradikal wurden im Nanosekundenlaserlabor des Arbeitskreises realisiert. Der schematische Aufbau der Apparatur ist in den Abbildungen 8.2 und 8.3 zu sehen. Das verwendete Lasersystem und die Vakuumanlage sind in der Literatur im Detail beschrieben.^[96-99]

8.2.2 Zeitaufgelöste Experimente

Die zeitaufgelösten Messungen am Benzylradikal wurden in einem Applikationslabor des *Max-Born-Instituts* in Berlin durchgeführt. Der schematische Aufbau der Apparatur zur Messung der Dynamik ist der Abbildung 8.4 zu entnehmen. Die theoretischen Grundlagen des Lasersystems sind in Kapitel 2.2 beschrieben.

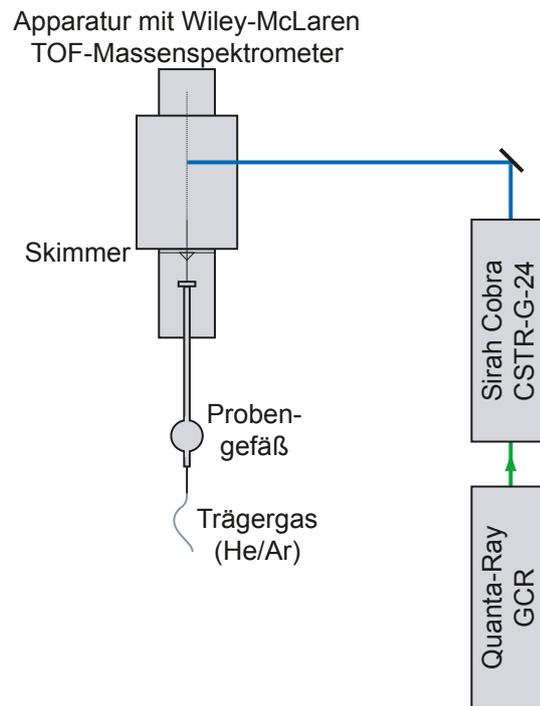


Abbildung 8.2: Schematische Aufsicht der Apparatur zur Messung des [1+1]-REMPI-Spektrums des Benzyls

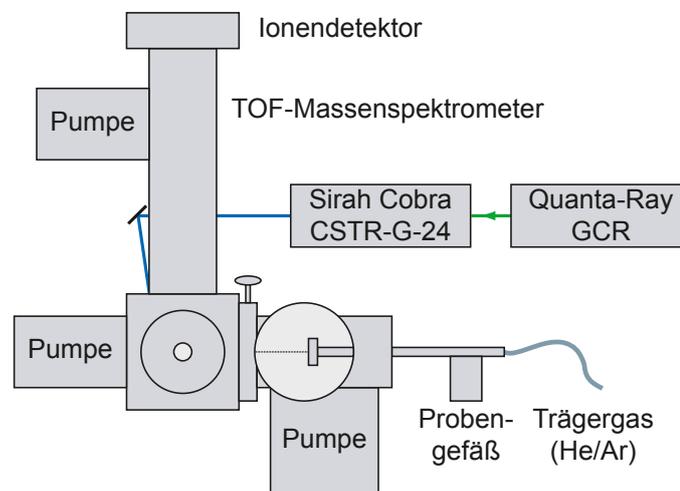


Abbildung 8.3: Schematischer Aufbau der Apparatur zur Messung des [1+1]-REMPI-Spektrums des Benzyls.

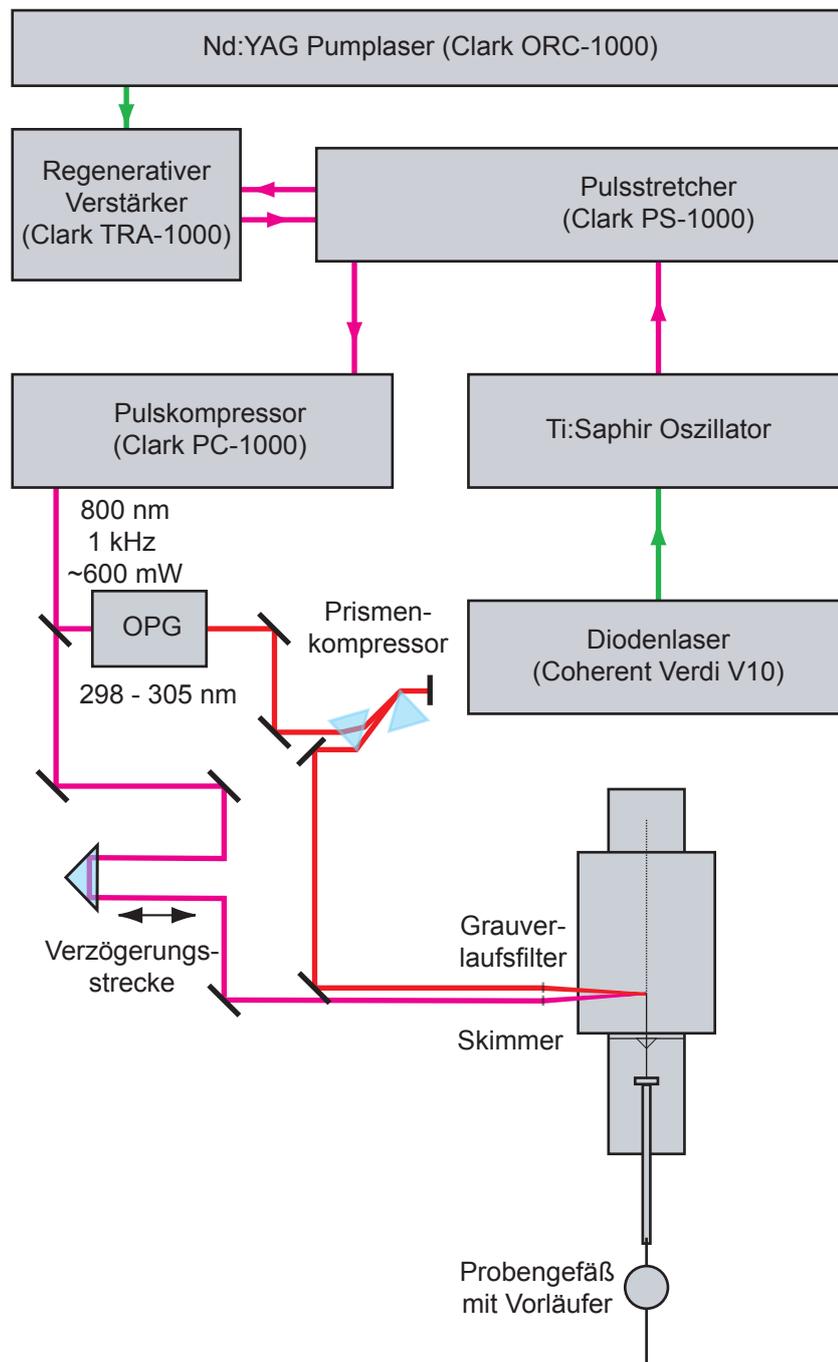


Abbildung 8.4: Schematische Aufsicht der Apparatur zur Messung der Dynamik. Die zeitaufgelösten Messungen am Benzylradikal wurden in einem Applikationslabor des *Max-Born-Instituts* in Berlin durchgeführt.

9 Experimentaltteil

9.1 Pyrolyse

Um das Benzylradikal zu erzeugen, wurden geeignete Vorläufer mit Hilfe von Helium (oder Argon) als Trägergas durch ein gepulstes Magnetspulenventil (General Valve, Series 9) mit einem elektrisch beheiztem Siliziumcarbidröhrchen, das an der Ventilöffnung montiert ist, ins Vakuum expandiert. Beim Durchtritt durch das heiße Pyrolyseröhrchen kommt es dabei zu einer homolytischen Bindungsspaltung der schwächsten Bindung im Precursor. Um beständige Arbeitsweise bei den hohen Pyrolysetemperaturen zu gewährleisten, wurde das Ventil mit Wasser gekühlt. Die Wasserkühlung der Pyrolysequelle wurde von *Dr. Noller* entwickelt und ist in der Literatur im Detail beschrieben.^[96] Sowohl Toluol (Abbildung 9.1) als auch 2-Phenylethylnitrit (Abbildung 9.2) eignen sich als Vorläufer für das Benzylradikal. Toluol (*Aldrich*) wurde ohne weitere Reinigung verwendet. 2-Phenylethylnitrit wurde in Anlehnung an Literatur^[100] synthetisiert.

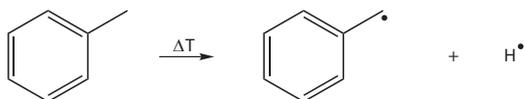


Abbildung 9.1: Pyrolyse von Toluol ($\Delta_R H^0 = 375 \text{ kJ/mol}$ ^[86])

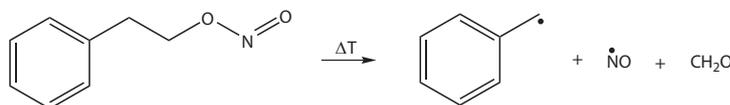


Abbildung 9.2: Pyrolyse von 2-Phenylethylnitrit ($\Delta_R H^0 = 165 \text{ kJ/mol}$ ^[86])

Bei den frequenz aufgelösten Messungen arbeitete das Ventil mit einer Frequenz

von 10 Hz, bei den zeitaufgelösten Messungen dagegen mit 100 Hz. Alle Experimente wurden in einer Molekularstahlapparatur ($p(\text{Vorkammer}) \approx 1 \cdot 10^{-5}$ mbar, $p(\text{Hauptkammer}) \approx 2 \cdot 10^{-6}$ mbar) durchgeführt. Nachdem der Molekularstrahl den Skimmer mit einem Durchmesser von einem Millimeter passiert, befindet er sich in der Wechselwirkungsregion eines Wiley-McLaren-Flugzeitmassenspektrometers.

9.2 Frequenz aufgelöste Experimente

Das [1+1]-REMPI-Experiment (Abbildung 8.1) wurde am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der *Universität Würzburg* durchgeführt. Der schematische Aufbau der Apparatur ist in Kapitel 8.2.1 gezeigt. Der Laserpuls des Nanosekundenfarbstofflasers (*Sirah Cobra CSTR-G-24*), der durch die zweite Harmonische eines Nd:YAG Lasers (*Quanta-Ray GCR*) gepumpt wird, erzeugte je nach verwendetem Farbstoff Laserpulse mit einer Wellenlänge von 580 nm bis 614 nm, die anschließend frequenzverdoppelt wurden (290 nm - 307 nm). Nichtfokussierte Laserpulse mit einer mittleren Energie von 1.5 mJ wurden für die Photoanregung als auch -ionisation in einem [1+1]-Prozess verwendet. Die gemessenen Wellenzahlen in Luft wurden in Wellenzahlen im Vakuum umgerechnet.

9.3 Zeitaufgelöste Experimente

Die Femtosekunden-zeitaufgelösten Experimente wurden in einem Applikationslabor des *Max-Born-Instituts* in Berlin durchgeführt. Der schematische Aufbau der Messsystems ist in Kapitel 8.2.2 gezeigt. In einem kommerziellen Femtosekundenlasersystem mit einem Ti:Saphir-Oszillator mit einer Pulsdauer von 60 fs wurden die Pulse regenerativ bis auf einige Hundert Milliwatt Leistung bei einer Repetitionsrate von 1 kHz verstärkt. Aufgrund des gepulst-betriebenen Molekularstrahls (100 Hz) war die experimentelle Repetitionsrate durch das Pulsventil begrenzt; nur jeder zehnte Puls wurde zur spektroskopischen Untersuchung verwendet. Verglichen zum kontinuierlich betriebenen Molekularstrahl wird beim gepulst-betriebenen die Probe nicht nur auf tiefere Temperaturen abgekühlt, sondern auch

weniger Vorläufer verbraucht. Als Anregepuls diente die zweite Harmonische eines OPG mit einer Energie von 0.2 bis 1.8 μJ in einem Wellenlängenbereich von 298 nm bis 305 nm. Als Abfragepuls wurde ein kleiner Teil der Fundamentale bei 800 nm verwendet. Um den Anrege-Abfrage-Kontrast des $[1+3']$ -Photoanregungs-Ionisations-Prozesses (Abbildung 8.1) zu optimieren, wurden die Laserstrahlen mit Hilfe von Grauverlaufsfiltern um einen Faktor zwischen 3 und 30 abgeschwächt. Die beiden Strahlen wurden mit Hilfe eines sphärischen Spiegels mit einer Brennweite von 750 mm zu Punkten einer Größe von etwa 100 μm fokussiert. Die Kreuzkorrelation des Pulses wurde bestimmt zu 140 fs (FWHM). Eine Delayline mit einer sub-Mikrometer Auflösung wurde zur zeitlichen Verzögerung von Anrege- und Abfragepuls zueinander verwendet. In einer Vakuumapparatur mit Wiley-McLaren TOF-Massenspektrometer wurden der Molekularstrahl, Anrege- und Abfragepuls zum Überlapp gebracht. Mittels einer in LabVIEW geschriebenen Software, die die Signalstärke durch Ansteuerung von piezoelektrischen Spiegeln optimierte, konnte der optimale Überlapp gefunden werden.^[101] Bei allen Verzögerungszeiten wurde das Ionensignal über mindestens 200 Schüsse aufsummiert. Um die Dynamik des angeregten Zustandes zu studieren, wurden einerseits kurze Messungen mit kleinen Zeitdelays und lange Messungen mit größeren Zeitdelays durchgeführt.

Um den Nullpunkt von Anrege- und Abfragepuls zu bestimmen, müssen die beiden Pulse sowohl räumlich als auch zeitlich überlappen. Aufgrund der durchdachten Strahlführung außerhalb der Apparatur konnten die beiden Pulse im Inneren der Vakuumapparatur relativ einfach räumlich überlappt werden. Der zeitliche Überlapp von Anrege- und Abfragepuls wurde mit Hilfe eines langen Scans mit großer Schrittweite gesucht. Dabei wurde das zeitabhängige Signal eines Peaks bei $m/z > 200$ amu betrachtet. Während vor dem Zeitnullpunkt das detektierte Ionensignal sehr klein war, beobachtete man am Zeitnullpunkt einen sprunghaften Anstieg. Anschließend wurde ein kurzer Scan mit kleiner Schrittweite in dem Bereich gestartet, bei dem das Ionensignal abrupt angestiegen ist. Die Verunreinigung im Öl der Vakuumpumpen, die das Signal bei $m/z > 200$ amu zur Folge hat, konnte somit zur Bestimmung des Nullpunkts herangezogen werden.

10 Ergebnisse

10.1 Massenspektren

Abbildung 10.1 zeigt die Massenspektren von pyrolysiertem und nicht-pyrolysiertem Toluol, welches in einem [1+3']-Prozess am Zeitnullpunkt mit einem Anregepuls der Wellenlänge 305 nm und einem Abfragepuls der Wellenlänge 800 nm ionisiert wurde. Anrege- und Abfragepuls wurden mit Grauverlaufsfilter so abgeschwächt, dass das Einfarbensignal ein Minimum zeigte. Das Massenspektrum zeigt bei abgeschalteter Pyrolyse ein kleines Benzylsignal, welches von einer Photolyse oder einer dissoziativer Ionisation stammt/stammen könnte. Bei angeschalteter Pyrolyse beobachtet man ein intensives Benzylsignal bei $m/z = 91$ amu. Aufgrund einer resonanten Zweiphotonenionisation beobachtet man bei einer Wellenlänge von 305 nm auch ein signifikantes Signal, das nur durch den Anregepuls verursacht wird. Ein Signal, das nur durch den Abfragepuls hervorgerufen wird, ist vernachlässigbar klein. Das Zweifarben-Anrege-Abfrage-Signal ist etwa um den Faktor 3 größer als die Einfarbensignale. Sowohl bei $m/z = 89$ amu als auch bei $m/z = 92$ amu beobachtet man ein kleines Signal. Das Signal bei $m/z = 89$ amu lässt sich auf eine C_7H_5 -Spezies zurückführen. Das Signal bei $m/z = 92$ amu lässt sich auf ^{13}C Isotopomere zurückführen, da Toluol bei einer Wellenlänge von 305 nm nicht absorbiert. Ein weiteres Indiz hierfür ist das Intensitätsverhältnis der Signale bei $m/z = 91$ amu und $m/z = 92$ amu. Da das ^{13}C Isotop in der Natur mit einer Häufigkeit von 1.1 % anzufinden ist, sollte die Intensität des Signals bei $m/z = 92$ amu etwa 8 % der Signalsintensität von $m/z = 91$ amu sein.

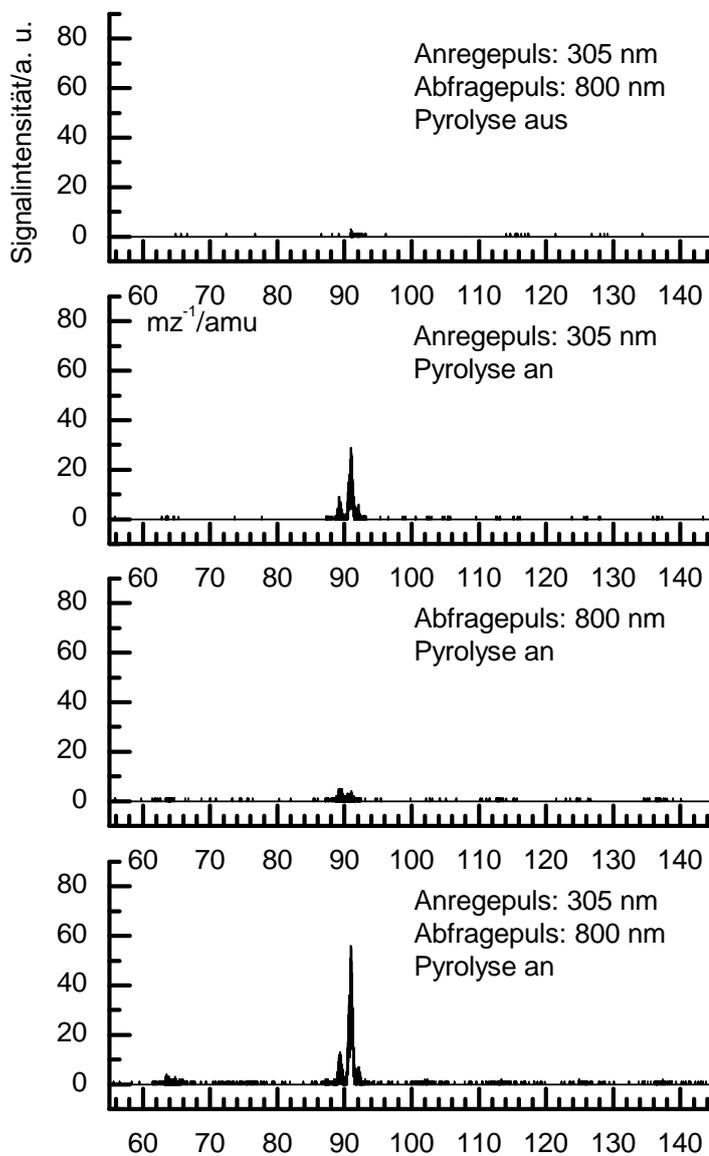


Abbildung 10.1: Massenspektren von pyrolysiertem Toluol, welches mit einem 305 nm-Puls angeregt und mit einem 800 nm-Puls am Zeitnullpunkt ionisiert wurde. Bei abgeschalteter Pyrolyse beobachtet man kein Benzylsignal bei $mz^{-1} = 91$ amu (oberste Grafik). Bei aktivierter Pyrolyse dagegen sieht man ein Signal bei $mz^{-1} = 91$ amu, das ausschließlich durch den Anregepuls oder Abfragepuls hervorgerufen wird (mittlere Grafiken). Mit Anrege- und Abfragepuls ist das Benzylsignal am deutlichsten ausgeprägt (unterste Grafik). Desweiteren beobachtet man ein Signal bei $mz^{-1} = 89$ amu.

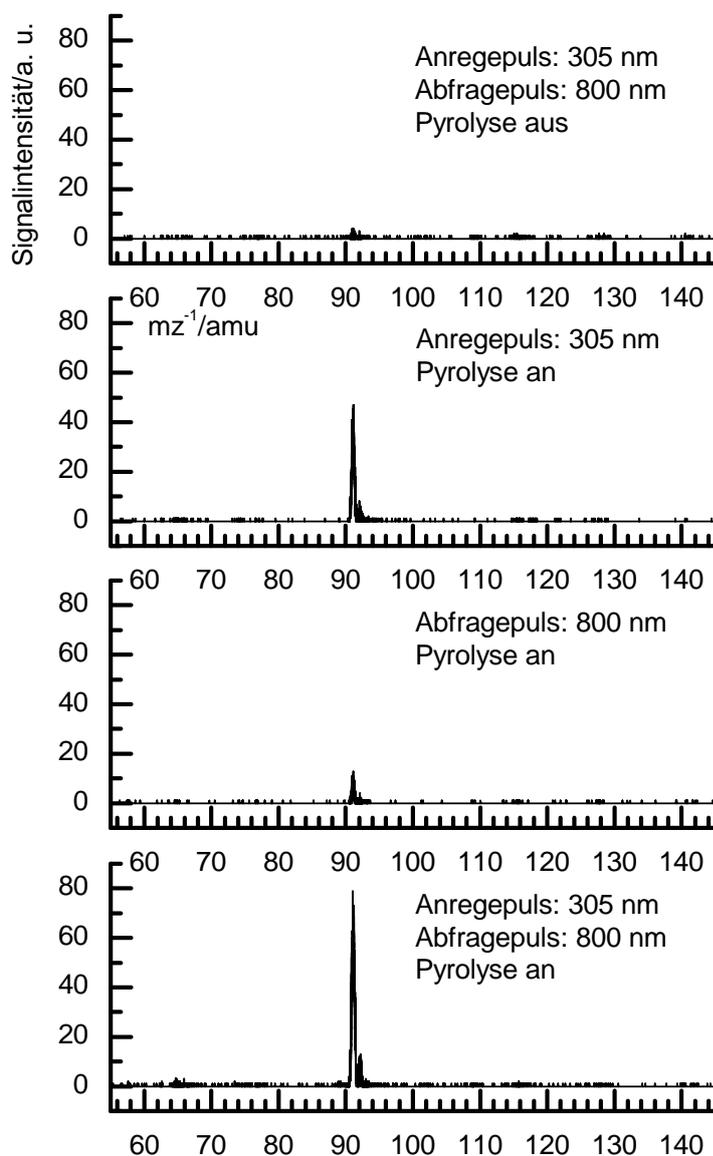


Abbildung 10.2: Massenspektren von pyrolysiertem 2-Phenylethylnitrit, welches mit einem 305 nm-Puls angeregt und mit einem 800 nm-Puls am Zeitnullpunkt ionisiert wurde. Bei abgeschalteter Pyrolyse beobachtet man kein Benzylsignal bei $mz^{-1} = 91$ amu (oberste Grafik). Bei aktivierter Pyrolyse dagegen sieht man ein Signal bei $mz^{-1} = 91$ amu, das ausschließlich durch den Anregepuls oder Abfragepuls hervorgerufen wird (mittlere Grafiken). Mit Anrege- und Abfragepuls ist das Benzylsignal am deutlichsten ausgeprägt (unterste Grafik). Im Gegensatz zu Toluol als Vorläufer beobachtet man bei 2-Phenylethylnitrit kein Signal bei $mz^{-1} = 89$ amu bei aktivierter Pyrolyse.

Die Massenspektren von pyrolysiertem und nicht-pyrolysiertem 2-Phenylethylnitrit (Abbildung 10.2), die unter gleichen Bedingungen wie die von Toluol aufgenommen wurden, sind den Massenspektren von Toluol sehr ähnlich. Im Gegensatz zu Toluol als Vorläufer beobachtet man bei 2-Phenylethylnitrit bei angeschalteter Pyrolyse jedoch kein Signal bei $m/z = 89$ amu. Dies deutet stark darauf hin, dass C_7H_5 nicht aus einer dissoziativen Photoionisation von Benzyl stammt.

10.2 [1+1] REMPI-Spektrum

In Abbildung 10.3 ist das [1+1] REMPI-Spektrum des $C^2A_2 \leftarrow X^2B_2$ zu sehen; als Vorläufer für das Benzylradikal diente 2-Phenylethylnitrit. Das Spektrum zeigt einige breite Schwingungsbanden, die auch Banden im Absorptionsspektrum von *Ward* widerspiegeln.^[84] Tabelle 10.1 zeigt ausgewählte Banden des gemessenen REMPI-Spektrums im Vergleich zum Absorptionsspektrum. Da sich das Benzylradikal und Toluol sehr ähnlich sind, kann davon ausgegangen werden, dass sich viele Schwingungen nur marginal voneinander unterscheiden. Die Nomenklatur und die Zuordnung der Schwingungsbanden basiert deshalb auf einem Vergleich mit dem Spektrum von Toluol und wird hier entsprechend fortgesetzt.^[94] Um die Banden im gemessenen REMPI-Spektrum zuzuordnen, wurde neben dem Absorptionsspektrum von *Ward* auch ein Matrixemissionsspektrum von *Grajcar* und *Leach* herangezogen.^[94] Aus dem Emissionsspektrum können die Frequenzen von Grundzustandsschwingungen ermittelt werden, die sich mit Moden im angeregten Zustand vergleichen lassen.

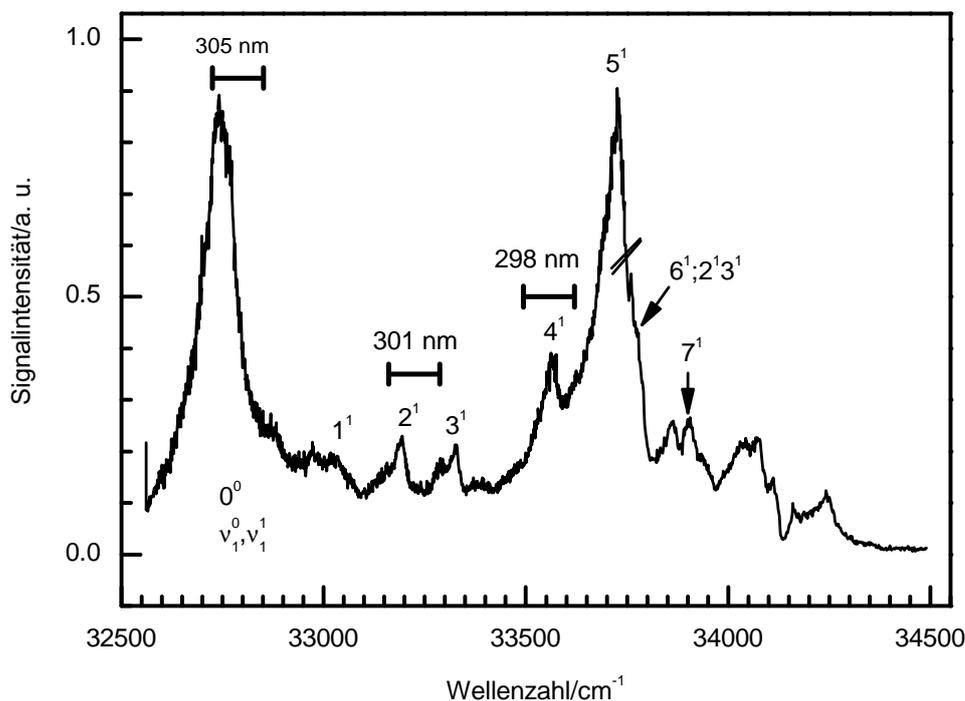


Abbildung 10.3: Das [1+1] REMPI-Spektrum des $C\ ^2A_2 \leftarrow X\ ^2B_2$ Übergangs in Benzyl besteht aus zwei Scans ($32570 - 33900\text{ cm}^{-1}$; $\Delta\tilde{\nu} = 1\text{ cm}^{-1}$; Laserfarbstoff: Rhodamine B; 2-Phenylethylnitrit als Vorläufer; Aufsummierung über 50 Schüsse; 3 bar gegen Vakuum; Trägergas: Helium; $33700 - 34500\text{ cm}^{-1}$; $\Delta\tilde{\nu} = 2\text{ cm}^{-1}$; Laserfarbstoff: Pyrromethene 597; 2-Phenylethylnitrit als Vorläufer; Aufsummierung über 50 Schüsse; 3 bar gegen Vakuum; Trägergas: Helium; unfokussierter Laserpuls mit einer Energie von $1.0 - 1.5\text{ mJ}$).

In einem weiteren Experiment wurde der Ursprung des REMPI-Spektrums im Detail untersucht. Da das Ionensignal über 100 Schüsse aufsummiert wurde und vier Scans gemittelt wurden, ist das Signal-Rausch-Verhältnis größer und eine Struktur des Ursprungs erkennbar. Die Abbildungen 10.4 und 10.5 zeigen den Ursprung des Spektrums für 2-Phenylethylnitrit und Toluol als Vorläufer für Benzyl.

Nomenklatur	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{Literatur}}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{Literatur}}/\text{cm}^{-1}$	Mode	Schwingung
0 ⁰	32 760	0	32 760	0		Ursprung
1 ¹	33 035	275	33 036	276	18b	CC-Deformation
2 ¹	33 190	430	33 192	432	6a	CC-Deformation
3 ¹	33 288	528	33 285	525	6b	CC-Deformation
4 ¹	33 565	805	33 564	804	12	CC-/CCH ₂ -Valenz
5 ¹	33 693	933	33 691	931	1	CC-Valenz
6 ¹	33 722	962	33 728	968	18a	CH-Deformation
7 ¹	33 904	1 144	33 905	1 145	7a	CC-/CCH ₂ -Valenz

Tabelle 10.1: Ausgewählte Banden des REMPI-Spektrums des Benzylradikals. Als Vorläufer wurde 2-Phenylethylnitrit eingesetzt.

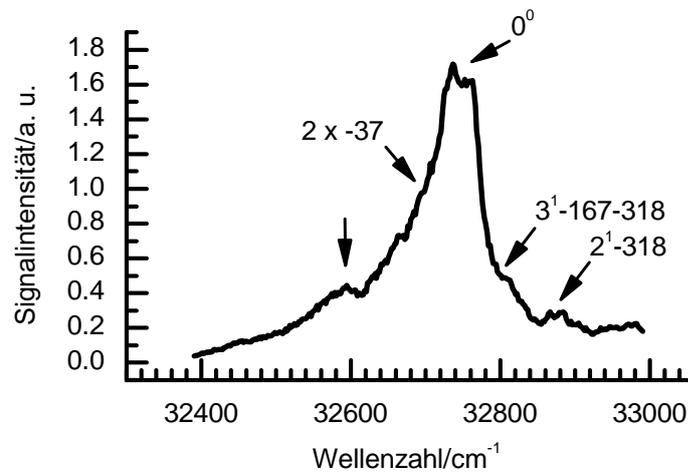


Abbildung 10.4: Ursprung des REMPI-Spektrums ($\Delta\tilde{\nu} = 2 \text{ cm}^{-1}$; Laserfarbstoff: Rhodamine B/Rhodamine 101; 2-Phenylethylnitrit als Vorläufer; Aufsummierung über 100 Schüsse; Mittelung von vier Scans; 1.6 bar gegen Vakuum; Trägergas: Helium; unfokussierter Laserpuls mit einer Energie von 1.0 – 1.5 mJ)

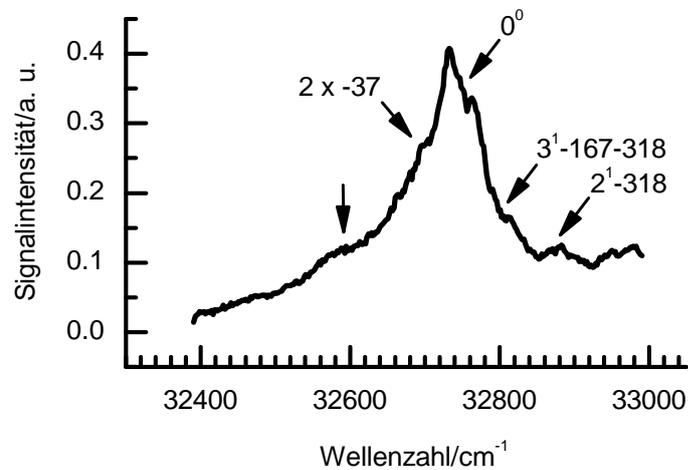


Abbildung 10.5: Ursprung des REMPI-Spektrums ($\Delta\tilde{\nu} = 2 \text{ cm}^{-1}$; Laserfarbstoff: Rhodamine B/Rhodamine 101; Toluol als Vorläufer; Aufsummierung über 100 Schüsse; Mittelung von vier Scans; 1.7 bar gegen Vakuum; Trägergas: Helium; unfokussierter Laserpuls mit einer Energie von 1.0 – 1.5 mJ)

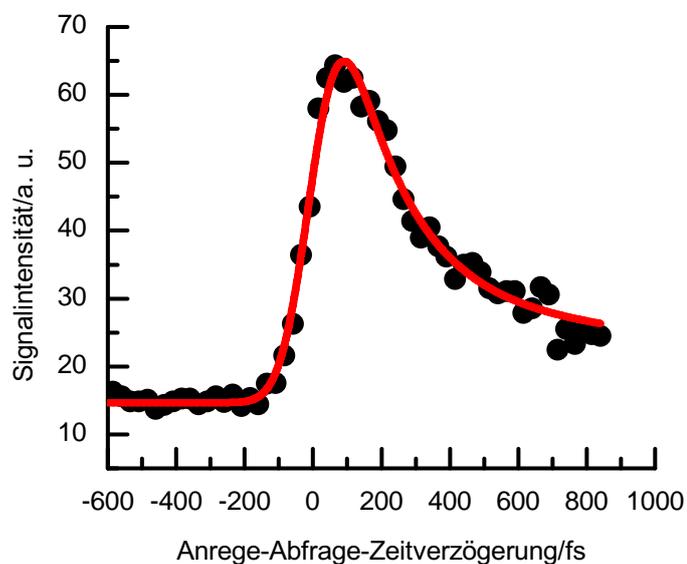
	Toluol		2-Phenylethylnitrit		Literatur		
Nomenklatur	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Schwingung
?	32 592	-168	32 593	-167	32 593	-167	-
2×-37	32 681	-79	32 684	-76	32 686	-74	-
0^0	32 760	0	32 760	0	32 760	0	Ursprung
$3^1 - 167 - 318$	32 811	51	32 806	46	32 807	47	-
$2^1 - 318$	32 881	121	32 881	121	32 879	119	-

Tabelle 10.2: Ursprung des REMPI-Spektrums: Das Ionensignal wurde über 100 Scans aufsummiert und anschließend wurden 4 Scans gemittelt. Aufgrund des größeren Signal-Rausch-Verhältnisses ist eine Struktur des Ursprungs erkennbar.

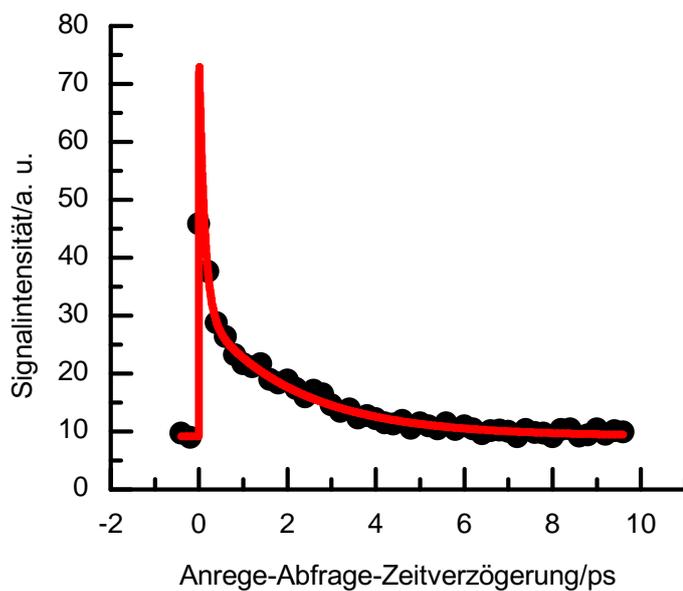
In Einklang mit dem Absorptionsspektrum von *Ward* konnten charakteristische Schwingungsbanden im gemessenen REMPI-Spektrum dem Benzylradikal zugeordnet werden.

10.3 Zeitaufgelöste Spektroskopie

Um die Dynamik des C 2A_2 -Zustandes in Abhängigkeit der Überschussenergie zu studieren, wurde das Benzylradikal mit drei Laserpulsen unterschiedlicher Wellenlänge (298 nm, 301 nm, 305 nm) angeregt. Bei einer Anregung mit einem Laserpuls der Wellenlänge von 305 nm erfolgte die Anregung in den Ursprung, während bei den Anregungswellenlängen 301 nm und 298 nm die Schwingungen 2^1 und 4^1 angeregt waren. Aufgrund der großen Bandbreite von Femtosekundenpulsen wurde nicht nur selektiv eine Bande, sondern auch auch benachbarte Banden zu einem gewissen Anteil angeregt. Die spektrale Breite der Anregungspulse von 120 cm^{-1} ist den Balken in Grafik 10.3 zu entnehmen. Die temporären Profile des Benzylmassensignals bei $m/z = 91\text{ amu}$ sind den Abbildungen 10.6, 10.7 und 10.8 zu entnehmen.



(a) $\tau_1 = 180$ fs



(b) $\tau_2 = 2.1$ ps

Abbildung 10.6: Zeitaufgelöstes Ionensignal des Benzyl ($m/z = 91$ amu) bei einer Anregungswellenlänge $\lambda = 298$ nm; als Vorläufer diente 2-Phenylethylnitrit.

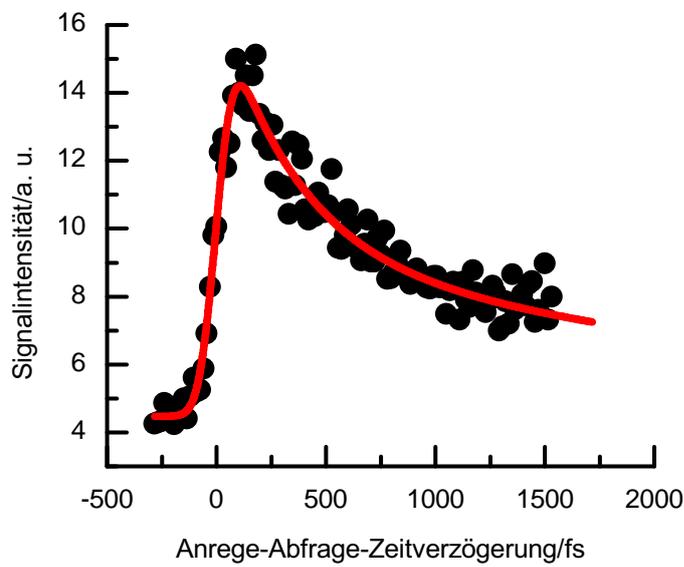
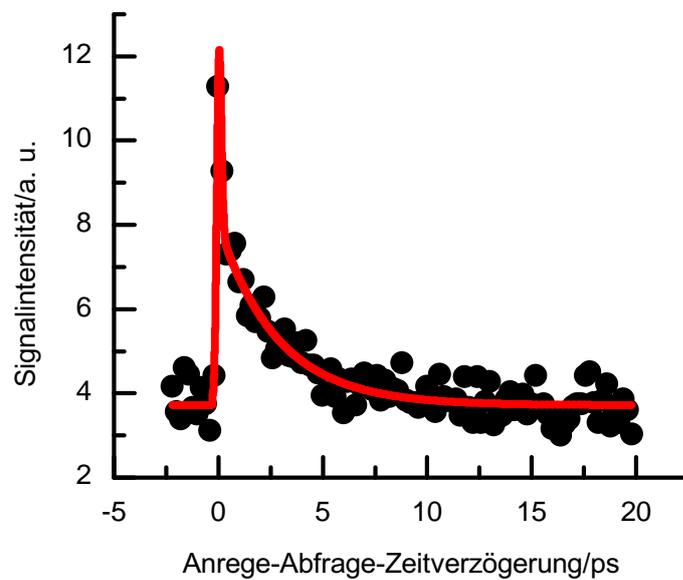
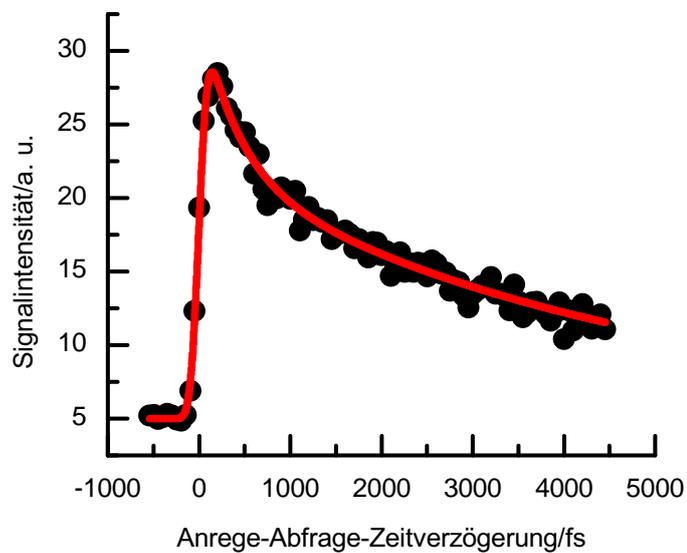
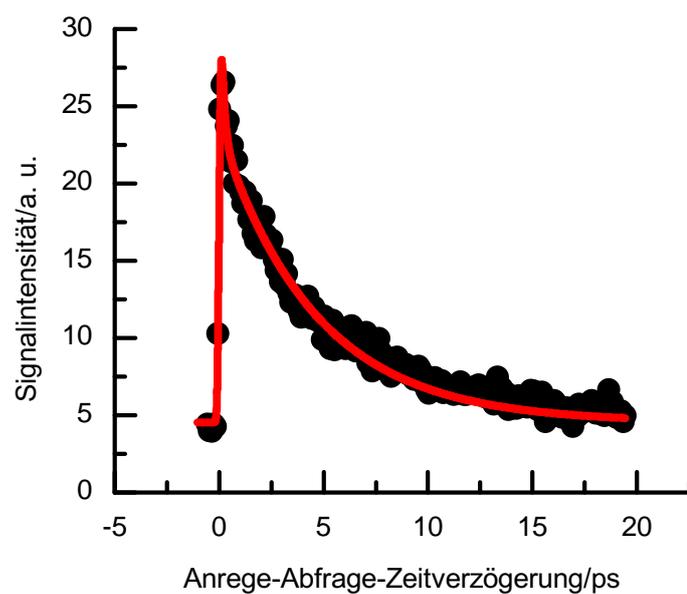
(a) $\tau_1 = 350$ fs(b) $\tau_2 = 2.8$ ps

Abbildung 10.7: Zeitaufgelöstes Ionensignal des Benzyl ($m/z = 91$ amu) bei einer Anregungswellenlänge $\lambda = 301$ nm; als Vorläufer diente Toluol.



(a) $\tau_1 = 400$ fs



(b) $\tau_2 = 4.5$ ps

Abbildung 10.8: Zeitaufgelöstes Ionensignal des Benzyl ($m/z = 91$ amu) bei einer Anregungswellenlänge $\lambda = 305$ nm; als Vorläufer diente 2-Phenylethylnitrit.

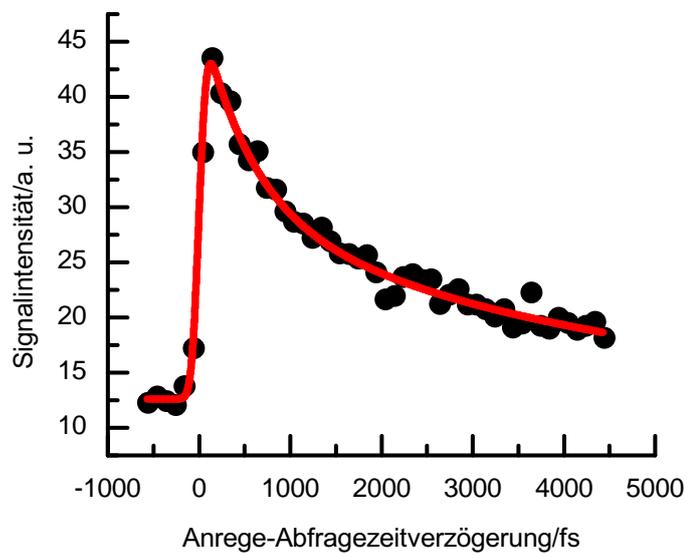
Aus den kurzen Messungen mit kleinen Zeitdelays wurden die schnellen Lebensdauern τ_1 extrahiert und aus den langen Messungen mit größeren Zeitdelays die langen τ_2 . Die zeitabhängigen Signale wurden mit der Software Origin mit der Gleichung (10.1) gefittet.^[71] Eine detaillierte Beschreibung unterschiedlicher analytischer Modelle ist der Literatur zu entnehmen.^[96]

$$\begin{aligned}
 S = & \left[c_1 \exp \left[\frac{\sigma^2 - 2(t-t_0)\tau_1}{2\tau_1^2} \right] \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{(t-t_0) - \frac{\sigma^2}{\tau_1}}{\sqrt{2}\sigma} \right) \right] \right. \\
 & + c_2 \exp \left[\frac{\sigma^2 - 2(t-t_0)\tau_2}{2\tau_2^2} \right] \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{(t-t_0) - \frac{\sigma^2}{\tau_2}}{\sqrt{2}\sigma} \right) \right] \\
 & \left. - c_2 \exp \left[\frac{\sigma^2 - 2(t-t_0)\tau_1}{2\tau_1^2} \right] \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{(t-t_0) - \frac{\sigma^2}{\tau_1}}{\sqrt{2}\sigma} \right) \right] \right] A_g + y_0
 \end{aligned} \tag{10.1}$$

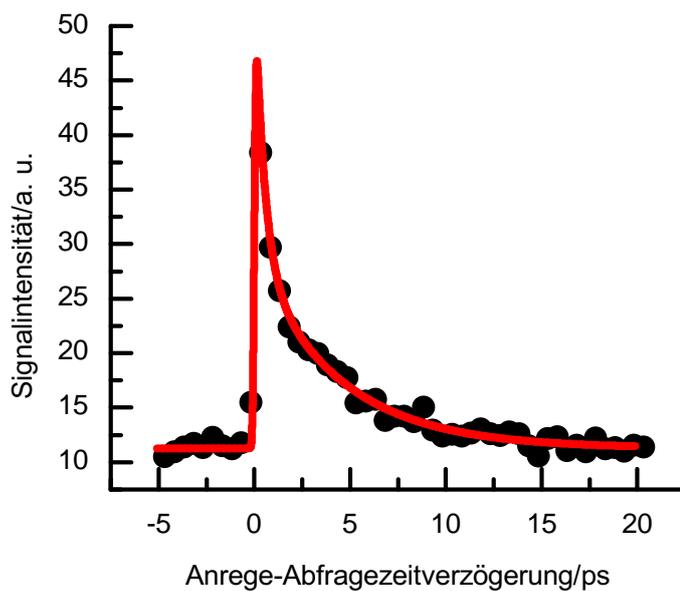
Für alle drei Anregungswellenlängen (298 nm, 301 nm, 305 nm) beobachtet man eine biexponentielle Dynamik des angeregten Zustandes. Wie aus den Zeitprofilen gut zu erkennen ist, fällt das Zweifarbensignal für große Verzögerungszeiten (10 - 20 ps) nahezu auf Null ab. Tabelle 10.3 zeigt die Lebensdauern τ_1 und τ_2 in Abhängigkeit der Wellenlänge des Anregungspulses. Beide Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 nehmen mit zunehmender Anregungsenergie ab.

Bei einer Anregungswellenlänge von 305 nm wurde die Dynamik beider Vorläufer untersucht. Ein Vergleich der Abklingkurven (2-Phenylethylnitrit als Vorläufer: Abbildung 10.8; Toluol als Vorläufer: Abbildung 10.9) zeigt keine Unterschiede in der Dynamik.

Wie bereits bei der Diskussion der Massenspektren in Kapitel 10.1 erwähnt, beobachtet man ein Signal bei $m/z = 92$ amu. Die Dynamik dieses Signals (Abbildung 10.10) verhält sich analog wie die des Signals bei $m/z = 91$ amu (Abbildung 10.9). Gleiche Lebensdauern der angeregten Zustände sind somit ein weiteres Indiz dafür, dass sich das Signal bei $m/z = 92$ amu auf ^{13}C Isotopomere zurückführen lässt.



(a) $\tau_1 = 400$ fs



(b) $\tau_2 = 4.5$ ps

Abbildung 10.9: Zeitaufgelöstes Ionensignal des Benzyl ($m/z = 91$ amu) bei einer Anregungswellenlänge $\lambda = 305$ nm; als Vorläufer diente Toluol.

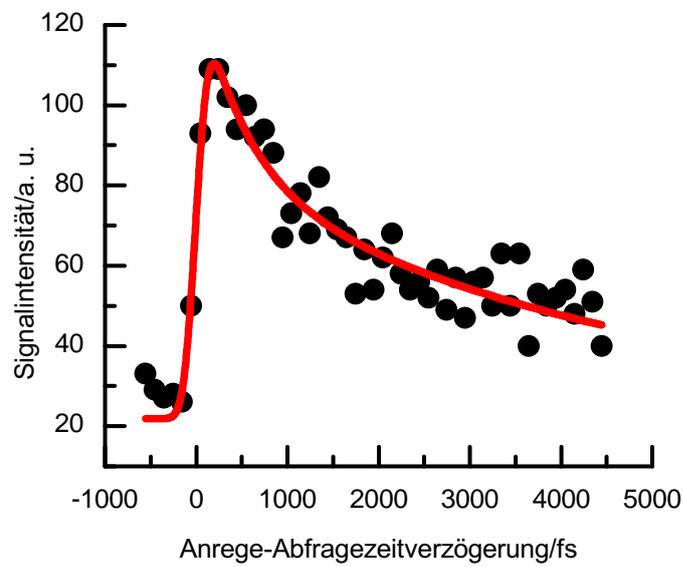
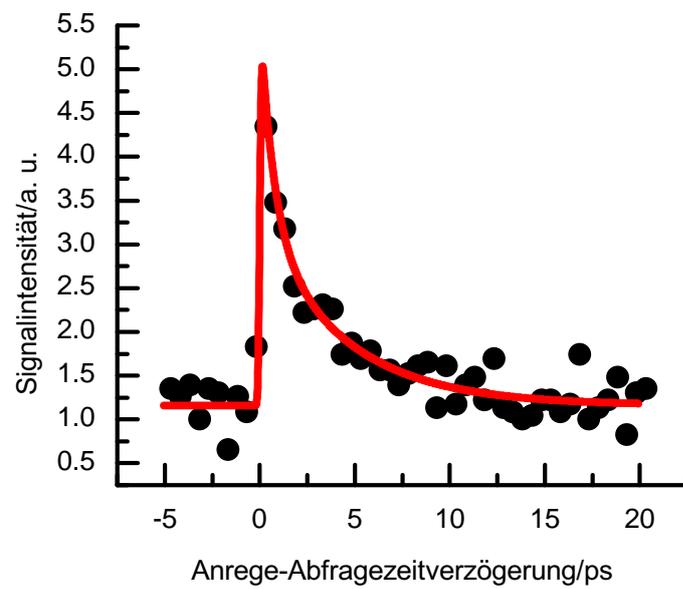
(a) $\tau_1 = 400$ fs(b) $\tau_2 = 4.5$ ps

Abbildung 10.10: Zeitaufgelöstes Ionensignal des Benzyl ($m/z = 92$ amu) bei einer Anregungswellenlänge $\lambda = 305$ nm; als Vorläufer diente Toluol.

Anregungswellenlänge/nm	τ_1 /fs	τ_2 /ps	Vorläufer
298	180	2.1	2-Phenylethylnitrit
301	350	2.8	Toluol
305	400	4.5	2-Phenylethylnitrit

Tabelle 10.3: Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 von Benzyl ($m/z = 91$ amu) in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge

Wie bereits bei der Diskussion der Massenspektren in Kapitel 10.1 erwähnt, beobachtet man, sofern Toluol als Vorläufer eingesetzt wird, bei $m/z = 89$ amu ein zeitabhängiges Signal, welches von einem C_7H_5 -Isomer herrührt. Abbildung 10.11 zeigt die Abklingkurven für das Signal $m/z = 89$ amu bei einer Anregungswellenlänge von 301 nm. Die Dynamik dieses Signals kann ebenso mit einem biexponentiellen Abfall beschrieben werden. Eine dissoziative Photoionisation als Ursache für das Auftreten des Massenpeaks kann ausgeschlossen werden, da sich die Lebensdauern von denen des Benzylradikals ($\tau_1 = 350$ fs und $\tau_2 = 2.8$ ps) unterscheiden.

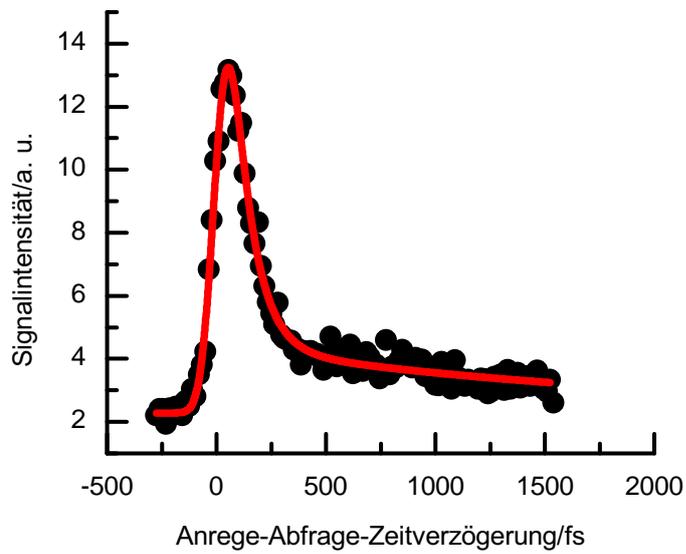
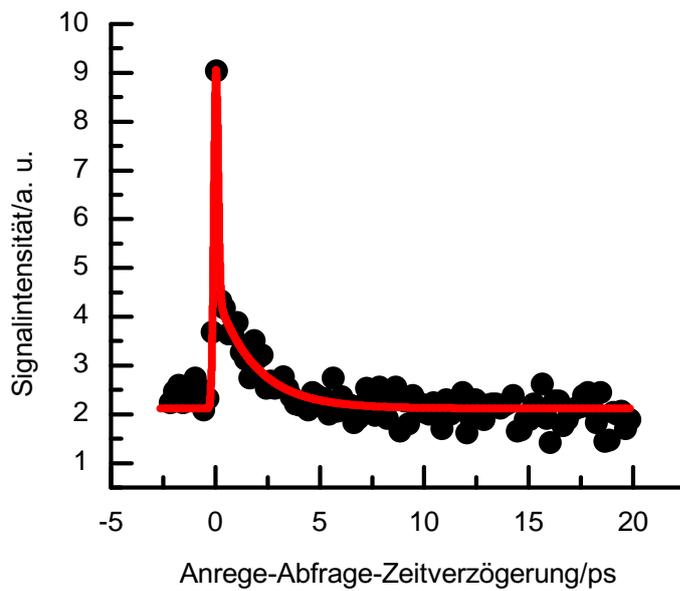
(a) $\tau_1 = 100$ fs(b) $\tau_2 = 1.9$ ps

Abbildung 10.11: Zeitaufgelöstes Ionensignal bei $m/z = 89$ amu bei einer Anregungswellenlänge $\lambda = 301$ nm; als Vorläufer diente Toluol.

11 Diskussion

11.1 [1+1] REMPI-Spektrum

Wie bereits in Kapitel 8.1 erwähnt, wurde das Absorptionsspektrum von Benzyl, welches von *Ward* gemessen wurde, auf Photoplatten aufgenommen. Anhand des veröffentlichten Spektrums lassen sich die Halbwertsbreiten der Absorptionsbanden nicht oder nur mit großer Fehlerbehaftung bestimmen. *Ward* berichtet in der Veröffentlichung über Banden mit einer Halbwertsbreite von 10 cm^{-1} bis 20 cm^{-1} .^[84] Für die Banden 2^1 und 3^1 konnte dies ebenso am gemessenen REMPI-Spektrum, welches in Abbildung 10.3 gezeigt ist, beobachtet werden. Die Halbwertsbreiten der anderen Banden dagegen scheinen deutlich größer zu sein. Die Ursache hierfür ist am Überlapp von benachbarten Banden zu suchen. Während *Ward* das Benzylradikal mittels Photolyse erzeugte, wurde in diesen Experimenten das Benzylradikal pyrolytisch erzeugt. Aufgrund der Pyrolyse kann nicht ausgeschlossen werden, dass das Benzylradikal, welches spektroskopiert wurde, ungewöhnlich warm war.

In einem weiteren Experiment wurde der Ursprung des REMPI-Spektrums genauer untersucht. Dabei wurde das Ionensignal über 100 Schüsse aufsummiert und der zu messende Bereich viermal gescannt und anschließend gemittelt. Die Abbildungen 10.4 und 10.5 zeigen den Ursprung des REMPI-Spektrums für 2-Phenylethylnitrit und Toluol als Vorläufer. Wie aus den beiden Abbildung ersichtlich, lassen sich aufgrund des besseren Signal-Rausch-Verhältnisses heiße Banden¹ oder Sequenzbanden² erkennen, die ebenfalls im Absorptionsspektrum von *Ward* erkennbar sind. Neben dem Benzylradikal existiert ein weiteres C_7H_7 -Isomer (Tropyradikal), wel-

¹Der Übergang von einem angeregten Zustand in einen anderen, höher angeregten Zustand wird als heiße Bande bezeichnet.

²Eine Gruppe von Übergängen mit demselben Wert für Δv wird als Sequenz bezeichnet.

ches jedoch D_{7h} -Symmetrie aufweist. Laut Rechnungen auf Basis Störungstheorie zweiter Ordnung liegt das Tropyradikal zufolge 71.8 kJ/mol höher als das Benzylradikal.^[102] Aufgrund der hohen Temperaturen bei der Pyrolyse kann eine Isomerisierung von Benzyl zum Tropyradikal aber nicht ausgeschlossen werden. Abbildung 11.1 zeigt, wie eine Isomerisierung des Benzylradikals zum Tropyradikal mechanistisch verlaufen könnte.^[102,103] *Satink et al.* konnten sowohl vom Benzylradikal als auch von Tropyradikal UV/IR-Lochbrennspektren aufnehmen. Das Infrarotspektrum vom isolierten Benzyl bestätigt die Zuordnung des 305 nm-Übergangs zum Benzyl. Die Schwingungsfrequenzen einiger Moden im UV/IR-Lochbrennspektrum lassen sich sowohl im Absorptionsspektrum von *Ward* und als auch im gemessenen REMPI-Spektrum finden (Abbildung 10.3). Besonders die CC-/CCH₂-Valenzschwingung bei einer Wellenzahl von 805 cm^{-1} im REMPI-Spektrum (Absorptionsspektrum von *Ward*: 804 cm^{-1}) tritt im Infrarotspektrum von *Satink et al.* besonders intensiv hervor. Im Infrarotspektrum des Tropyradikals beobachtet man dagegen bei 800 cm^{-1} keine Schwingungsbanden.^[103] *Pino et al.* veröffentlichten im Jahr 2002 das elektronische Spektrum des Tropyradikals, welches mittels elektrischer Entladung erzeugt wurde. Bei 854 cm^{-1} beobachtet man hier eine totalsymmetrische Mode, die der Ringatmung eines 7-Rings zugeordnet wird. Im gemessenen REMPI-Spektrum wurde diese Mode nicht detektiert, was als sicherer Hinweis gewertet werden kann, dass nur das Benzylradikal und nicht das Tropyradikal vorliegt. *Pino et al.* konnten auch im Rahmen dieser Arbeiten zeigen, dass bei Toluol als Vorläufer ausschließlich das Benzylradikal gebildet wird. Aufgrund der übereinstimmenden Daten ist anzunehmen, dass bei der Pyrolyse ausschließlich das Benzylradikal entsteht. Eine Isomerisierung des Benzylradikals zum Tropyradikal, wie in Abbildung 11.1 gezeigt, kann demnach bei der Pyrolyse ausgeschlossen werden, nicht jedoch nach der Anregung.

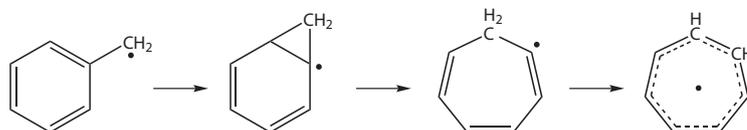


Abbildung 11.1: Isomerisierung des Benzylradikals zum Tropyradikal.^[102]

11.2 Zeitaufgelöste Spektroskopie

Wie aus Tabelle 10.3 in Kapitel 10.3 ersichtlich, beobachtet man bei einer Anregung am Ursprung des elektronischen Spektrums mit $\lambda_{Anregung} = 305 \text{ nm}$ eine biexponentielle Dynamik mit den Lebensdauern $\tau_1 = 400 \text{ fs}$ und $\tau_2 = 4.5 \text{ ps}$. Mit steigender Anregungsenergie nehmen beide Lebensdauern um mehr als den Faktor 2 ($\lambda_{Anregung} = 298 \text{ nm}$: $\tau_1 = 180 \text{ fs}$ und $\tau_2 = 2.1 \text{ ps}$) ab. Sowohl die Breiten der Banden im Absorptionsspektrum von *Ward* als auch im gemessenen REMPI-Spektrum (Abbildung 10.3) stehen im Einklang mit den gemessenen Abklingzeiten τ_1 . Die Abbildung 11.2 beschreibt die Dynamik des Benzylradikals. Die Schwingungsniveaus werden aufgrund der verbesserten Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

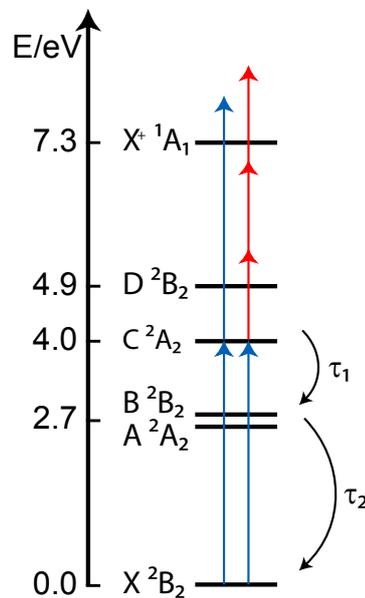


Abbildung 11.2: Die Zeitkonstante τ_1 beschreibt die Entvölkerung des ursprünglich angeregten Zustandes. Das Abklingverhalten kann durch eine interne Konversion (IC) zu schwingungsangeregten Zuständen der stark koppelnden Zustände A/B erklärt werden. Die Zeitkonstante τ_2 korrespondiert mit einer zweiten internen Konversion in den elektronischen Grundzustand, was zu hochschwingungsangeregtem Benzyl führt. Die Schwingungsniveaus werden aufgrund der verbesserten Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Zeitkonstante τ_1 beschreibt die Entvölkerung des ursprünglich angeregten Zu-

standes. Das Abklingverhalten kann durch eine interne Konversion (IC) zu schwingungsangeregten Zuständen der stark koppelnden Zustände A/B erklärt werden. Die kürzer werdenden Lebensdauern τ_1 mit wachsenden Anregungsenergien deuten auf eine zunehmende Dichte von Schwingungszuständen der elektronischen Zustände A/B hin. Ganz besonders die Anregung von Ringdeformationsschwingungen in aromatischen Verbindungen könnte für einen größeren Überlapp zwischen elektronischen Zuständen unterschiedlicher Symmetrie sorgen und somit den strahlungslosen Zerfall beschleunigen. Bei einigen heteroaromatischen Systemen und DNA-Basen konnte dies gezeigt werden.^[104,105] Die Zeitkonstante τ_2 korrespondiert mit einer zweiten internen Konversion in den elektronischen Grundzustand, was zu hochschwingungsangeregtem Benzyl führt. Es wird also eine biexponentielle Dynamik angenommen. Parallelprozesse wie $C \rightarrow A/B$ und $C \rightarrow X$ hätten eine einzige Abklingzeit zur Folge. Diese Interpretation steht mit Arbeiten von *Troe*, *Hippler* und Mitarbeitern im Einklang. *Troe et al.* beschäftigten sich mit bimolekularen Reaktionen von heißen Benzylradikalen, die durch direkte Photoanregung von Benzyl erzeugt wurden.^[82,106] Mit der zweiten internen Konversion fällt das Ionensignal für lange Delayzeiten nahezu auf Null ab. In zeitaufgelösten Spektren beobachtet man dieses Verhalten häufig nach einer internen Konversion in den Grundzustand, weil die Franck-Condon-Faktoren zwischen schwingungsangeregten Zuständen des elektronischen Grundzustands und niedrig liegenden ionischen Zuständen im Allgemeinen klein sind. Frühere Arbeiten des Arbeitskreises *Fischer* am D 2B_2 -Zustand ergaben eine Zeitkonstante von 150 fs für die Desaktivierung bei einer Anregung mit einem 255 nm-Puls. Das zeitabhängige Signal für Benzyl fällt bis zu einer Anrege-Abfrage-Verzögerung von 1.25 ps nicht auf Null ab. Aufgrund der geringen Scanlänge und des Signal-Rausch-Verhältnisses war es nicht möglich, eine zweite Zeitkonstante oder Information über den Endzustand zu ermitteln.^[95] Die Dynamik des D-Zustandes ist mit den vorgestellten Ergebnissen des C-Zustandes stimmig.

Theoretisch lässt sich die Zeitkonstante τ_2 auf zwei alternative Wege deuten:

- photochemische Isomerisierung des Benzyl zum Trophyl (Abbildung 11.1)
- Photodissoziation von Benzyl C_7H_7 zu Fulvenallen C_7H_6 im angeregten Zustand

Da eine photochemische Isomerisierung des Benzylradikals zum Tropyldradikal natürlich zu Ionen derselben Masse führt, kann diese aufgrund der experimentellen Ergebnisse nicht ganz ausgeschlossen werden. Um mehr Informationen über den Endzustand der zweiten internen Konversion zu erhalten, sollte die Methode der zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie herangezogen werden.^[107,108]

Eine Photodissoziation des Benzylradikals (C_7H_7) zu Fulvenallen (C_7H_6) ist mit 355 kJ/Mol (3.69 eV) endotherm.^[109] Bei einer Anregung mit einem Lichtpuls im Wellenlängenbereich von 298 bis 305 nm wird das Molekül mit mehr als 4 eV Energie angeregt, sodass eine Photodissoziation denkbar wäre. Im Experiment wurden bis zu Verzögerungszeiten von 20 ps von Anrege- und Abfragepuls zueinander keine Ionensignale bei der Masse von 90 amu für C_7H_6 beobachtet. Demnach ist eine photochemische Reaktion aus dem elektronisch angeregten Zustand unwahrscheinlich, da diese schnell verlaufen sollte. Eine Photodissoziation im elektronischen Grundzustand dagegen sollte auf der Nanosekundenzeitskala stattfinden.

Wie bereits bei der Diskussion der Massenspektren in Kapitel 10.1 erwähnt, beobachtet man bei Toluol als Vorläufer bei $m/z = 89$ amu ein zeitabhängiges Signal, welches von einem C_7H_5 -Isomer herrührt. Die Dynamik dieses Signals (Abbildung 10.11) kann ebenso wie das zeitliche Verhalten des Signals bei $m/z = 91$ amu mit einem biexponentiellen Abfall beschrieben werden. Bei einem Anregungspuls mit der Wellenlänge 301 nm beobachtet man einen biexponentiellen Abfall mit den Zeitkonstanten $\tau_1 = 90 \text{ fs}$ und $\tau_2 = 2.2 \text{ ps}$. Da sich diese Lebensdauern von denen des Benzylradikals ($\tau_1 = 350 \text{ fs}$ und $\tau_2 = 2.8 \text{ ps}$.) unterscheiden, kann eine dissoziative Photoionisation als Ursache für das Auftreten des Massenpeaks ausgeschlossen werden. Es ist anzunehmen, dass C_7H_5 als Nebenprodukt bei der Pyrolyse entsteht, wenn als Vorläufer für das Benzylradikal Toluol eingesetzt wird. Eine Vielzahl an Isomeren mit der Summenformel C_7H_5 (Abbildung 11.3) mit vergleichbar geringen Isomerisierungsbarrieren zwischen ihnen erschwert die Charakterisierung des Signals bei $m/z = 89$ amu.^[108,110] Spezies der Zusammensetzung C_7H_n sind bekannte Intermediate bei Verbrennungsprozessen.^[111,112]

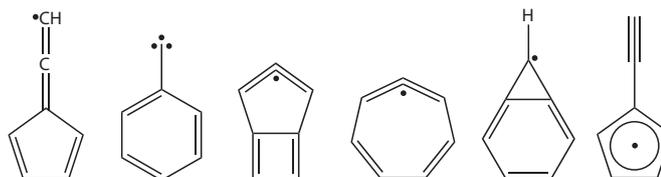


Abbildung 11.3: Isomere mit der Summenformel C_7H_5 .

Bei der Pyrolyse von Phthalid entsteht neben Fulvenallen ($m/z = 90$ amu) auch das Fulvenallenylradikal ($m/z = 89$ amu).^[113] Mittels TPEPICO-Spektroskopie (threshold photoelectron photoion coincidence spectroscopy) können Massen-selektierte Schwellenphotoelektronenspektren aufgenommen werden.^[114,115] Bei kürzlich durchgeführten Messungen an der VUV-Beamline (VUV: Vakuumultraviolett) der *Swiss Light Source (SLS)* wurden von *Steinbauer et al.* die adiabatischen Ionisierungsenergien der beiden Spezies bestimmt: $IE_{ad}(\text{Fulvenallen}) = 8.22$ eV und $IE_{ad}(\text{Fulvenallenylradikal}) = 8.19$ eV. Theoretische Studien auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie ergaben dabei adiabatische Ionisierungsenergien von $IE_{ad(cal)}(\text{Fulvenallen}) = 7.93$ eV und $IE_{ad(cal)}(\text{Fulvenallenylradikal}) = 8.17$ eV.^[116] In einem weiteren Experiment wurde als Vorläufer nicht Phthalid, sondern Toluol eingesetzt. Das Massen-selektierte Photoelektronenspektren für $m/z = 89$ amu ist von einem starken Signal bei 8.2 eV geprägt. Wegen der geringen Abweichung bei der adiabatischen Ionisierungsenergie verglichen zum Photoelektronenspektren, bei dem Phthalid als Vorläufer eingesetzt wurde, kann das Spektrum dem Fulvenallenylradikal zugeordnet werden. Die geringe Abweichung ist darin zu suchen, dass das Photoelektronenspektren, bei dem Toluol als Vorläufer verwendet wurde, ein schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis hat und die Auflösung nicht so gut ist. Diese theoretischen Studien zeigen auch, dass die Ionisierungsenergien der anderen C_7H_5 -Spezies kleiner als 7.5 eV sind.^[117] Es kann also davon ausgegangen, dass der Träger des Signals bei $m/z = 89$ amu das Fulvenallenylradikal ist, wenn man Toluol als Vorläufer einsetzt. Da das Fulvenallenylradikal ein resonanzstabilisiertes Radikal ist, wird angenommen, dass es langlebig ist und bei Bildung von Ruß und polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen sehr bedeutend ist.^[118,119] Trotz dieses Stellenwerts ist sehr wenig Wissen über das Radikal vorhanden.

12 Zusammenfassung und Ausblick

Bei den zeitaufgelösten Experimenten konnte die Lebensdauer des C 2A_2 -Zustandes des Benzylradikals in Abhängigkeit der Überschussenergie bestimmt werden. Bei den Messungen diente sowohl 2-Phenylethylnitrit als auch Toluol als Vorläufer für Benzyl, das pyrolytisch erzeugt wurde. Die zeitabhängigen Ionensignale des Massenpeaks $m/z = 91$ amu konnten dabei mit einer biexponentiellen Dynamik beschrieben werden. Bei einer Anregung am Ursprung (305 nm) betragen die Lebensdauern $\tau_1 = 400$ fs und $\tau_2 = 4.5$ ps. Bei einer Anregung der Schwingung 2^1 mit einem Puls der Wellenlänge von 301 nm beobachtet man deutlich kürzere Lebensdauern mit $\tau_1 = 350$ fs und $\tau_2 = 2.8$ ps. Erfolgt die Anregung der Schwingung 4^1 mit einem Puls der Wellenlänge von 298 nm, betragen die Zeitkonstanten $\tau_1 = 180$ fs und $\tau_2 = 2.1$ ps. Mit steigender Anregungsenergie beobachtet man eine stete Abnahme beider Lebensdauern um mehr als den Faktor 2. Die kürzere Lebensdauer τ_1 beschreibt die interne Konversion vom C-Zustand zu den stark koppelnden A/B-Zuständen, die längere Lebensdauer τ_2 die interne Konversion von den A/B-Zuständen in den elektronischen Grundzustand. Das zeitabhängige Ionensignal des Massenpeaks $m/z = 89$ amu, das man ausschließlich bei Toluol als Vorläufer beobachtet, kann einem Fulvenallenylradikal zugeordnet werden. Um eine photochemische Isomerisierung von Benzyl zu Tropyll komplett ausschließen zu können, müsste die zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie herangezogen werden. Somit wäre es möglich, den Endzustand der zweiten internen Konversion zu klassifizieren.

Zusammenfassung

Femtosekunden-zeitaufgelöste transiente Absorptionsspektroskopie einer neutralen organischen gemischtvalenten Verbindung

In einem Femtosekunden-zeitaufgelösten Anrege-Abfrage-Experiment wurde die Dynamik des Elektronentransfers einer neutralen organischen gemischtvalenten Verbindung untersucht. Neben der Abhängigkeit des Rückelektronentransfers von der Solvenspolarität wurde auch die Rotationsdiffusion in n-Hexan, Toluol, Dibutylether, t-Butylmethylether und Benzotrifluorid studiert. Die transiente Dynamik lässt sich mit einer Lebensdauer τ beschreiben, verursacht durch einen Rückelektronentransfer. Während dieser in unpolaren Lösemitteln relativ langsam verläuft, beobachtet man deutlich schnellere ET-Raten mit steigender Polarität des Lösemittels. Die Lebensdauer τ variiert von 1.2 ps für Benzotrifluorid bis 260 ps für n-Hexan. Rotationsdiffusion konnte nicht beobachtet werden. Die gemessenen Raten wurden mit theoretischen Raten verglichen. Für unpolare Lösemittel konnte eine gute Übereinstimmung gefunden werden. In polaren Lösemitteln bewirkt eine Korrektur, die die Solvensrelaxationszeit berücksichtigt, eine sehr gute Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Rückelektronentransferraten.

Zeit- und frequenz aufgelöste Photoionisation des C^2A_2 -Zustandes des Benzylradikals

Die Lebensdauer des C^2A_2 -Zustandes des Benzylradikals wurde in Abhängigkeit der Überschussenergie bestimmt. Die zeitabhängigen Ionensignale konnten dabei mit einer biexponentiellen Dynamik beschrieben werden. Bei einer Anregung am Ursprung (305 nm) betragen die Lebensdauern $\tau_1 = 400$ fs und $\tau_2 = 4.5$ ps. Die

kürzere Lebensdauer τ_1 beschreibt die interne Konversion vom C-Zustand zu den stark koppelnden A/B-Zuständen, die längere Lebensdauer τ_2 die interne Konversion von den A/B-Zuständen in den elektronischen Grundzustand. Mit steigender Anregungsenergie beobachtet man eine stete Abnahme beider Lebensdauern. Bei einer Anregung der Schwingung 2^1 mit einem Puls der Wellenlänge von 301 nm beobachtet man deutlich kürzere Lebensdauern mit $\tau_1 = 350$ fs und $\tau_2 = 2.8$ ps. Erfolgt die Anregung der Schwingung 4^1 mit einem Puls der Wellenlänge von 298 nm, betragen die Zeitkonstanten $\tau_1 = 180$ fs und $\tau_2 = 2.1$ ps. Desweiteren konnte ein zeitabhängiges Ionensignal für eine Spezies mit der Zusammensetzung C_7H_5 beobachtet werden. Der Träger des Signals ist das Fulvenallenylradikal.

Summary

Femtosecond time-resolved transient absorption spectroscopy of a neutral organic mixed-valenced compound

The dynamics of electron transfer of a neutral organic mixed-valence compound was investigated by femtosecond transient absorption spectroscopy. Both dependence of back-electron transfer on solvent polarity and rotational diffusion was studied in n-hexane, toluene, dibutylether, methyl-tert-butyl ether and benzonitrile. The transient kinetics is governed by one time constant τ which is assigned to back-electron transfer. It ranges from 1.2 ps in benzonitrile to 260 ps in n-hexane. While back electron transfer is slow in non-polar solvents increasing back-electron transfer rates with increasing solvent polarity are observed. No rotational diffusion was observed. The measured rates for back-electron transfer were compared to rates derived from a Golden rule-type expression. Good agreement was achieved with non-polar solvents. In polar solvents, a correction using the solvent relaxation times yielded an excellent agreement between computed and observed back-electron transfer rates.

Time- and frequency-resolved photoionization of the C ²A₂ state of the benzyl radical

The excited state lifetime of the C ²A₂ state of the benzyl radical was determined as a function of excess energy. Time-dependent ion traces were fitted using a biexponential decay. At the origin of the C-state, excited state lifetimes of 400 fs and 4.5 ps were assigned to sequential internal conversion processes from the C-state to the A/B states and to the ground state. With increasing excitation, the lifetimes shorten considerably. With 301 nm excitation, mostly the 2¹ vibronic band is

excited. Time constants of 350 fs and 2.8 ps are observed in this case. At 298 nm the time constants are 180 fs and 2.1 ps and predominately the 4^1 mode is excited. In addition we observed a decay trace for a species with the composition C_7H_5 . The carrier of the signal is fulvenallenyl.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Heckmann, C. Lambert, Neutral organic mixed-valence compounds: synthesis and all-optical evaluation of electron-transfer parameters, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, (2007), 5515 – 5527.
- [2] R. Maksimenka, M. Margraf, J. Köhler, Alexander, Heckmann, C. Lambert, I. Fischer, Femtosecond dynamics of electron transfer in a neutral organic mixed-valence compound, *Chem. Phys.*, **347**, (2008), 436 – 445.
- [3] A. Heckmann, S. Dümmler, J. Pauli, M. Margraf, J. Köhler, D. Stich, C. Lambert, I. Fischer, U. Resch-Genger, Highly Fluorescent Open-Shell NIR Dyes: The Time-Dependence of Back Electron Transfer in Triarylamine-Perchlorotriphenylmethyl Radicals, *J. Phys. Chem. C*, **113**, (2009), 20958 – 20966.
- [4] <http://www.grk1221.de/> (1. Oktober 2010).
- [5] <http://www.htc.com/de/> (1. Oktober 2010).
- [6] <http://www.samsung.de/de/default.aspx> (1. Oktober 2010).
- [7] http://www.nikon.de/de_DE/ (1. Oktober 2010).
- [8] <http://www.benq.com/> (1. Oktober 2010).
- [9] <http://www.mitsubishielectric.de/> (1. Oktober 2010).
- [10] <http://www.sony.de/section/home> (1. Oktober 2010).
- [11] *Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft (BDEW), Berlin.*
- [12] <http://spp1355.de/> (1. Oktober 2010).
- [13] <http://www.bmbf.de/de/10413.php> (1. Oktober 2010).

- [14] P. F. Barbara, T. J. Meyer, M. A. Ratner, Contemporary Issues in Electron Transfer Research, *J. Phys. Chem.*, **100**, (1996), 13148 – 13168.
- [15] R. Harrer, Aus Licht wird Leben - Proteine der Photosynthese, *Chem. Unserer Zeit*, **37**, (2003), 234 – 241.
- [16] P. L. Dutton, X. Chen, C. C. Page, S. Huang, T. Ohnishi, C. C. Moser, Biological electron transfer chains: genetics, composition and mode of operation, *NATO ASI Ser. C*, **512**, (1998), 3 – 8.
- [17] E. C. Slater, Keilin, Cytochrome, and the Respiratory Chain, *J. Biol. Chem.*, **278**, (2003), 16455 – 16461.
- [18] J.-P. Launay, Long-distance intervalance electron transfer, *Chem. Soc. Rev.*, **30**, (2001), 386 – 397.
- [19] G. L. Closs, J. R. Miller, Intramolecular Long-Distance Electron Transfer in Organic Molecules, *Science*, **240**, (1988), 440 – 447.
- [20] J. R. Reimers, J. Ulstrup, T. J. Meyer, G. C. Solomon, The molecules and methods of chemical, biochemical, and nanoscale electron transfer, *Chem. Phys.*, **324**, (2006), 1 – 2.
- [21] S. Dümmler, W. Roth, I. Fischer, A. Heckmann, C. Lambert, Excited-state dynamics in a neutral organic mixed-valence compound, *Chem. Phys. Lett.*, **408**, (2005), 264 – 268.
- [22] W. Schmidt, E. Steckhan, Elektrochemische und spektroskopische Untersuchung bromsubstituierter Triarylamin-Redoxsysteme, *Chem. Ber.*, **113**, (1980), 577 – 585.
- [23] A. Heckmann, C. Lambert, M. Goebel, R. Wortmann, Synthese und photophysikalische Eigenschaften einer neutralen organischen gemischtvalenten Verbindung, *Angew. Chem.*, **116**, (2004), 5976 – 5981.
- [24] B. S. Brunschwig, C. Creutz, N. Sutin, Optical transitions of symmetrical mixed-valence systems in the Class II-III transition regime, *Chem. Soc. Rev.*, **31**, (2002), 168 – 184.
- [25] S. Dümmler, *Pikosekunden-zeitaufgelöste Spektroskopie an gemischtvalenten Verbindungen* (Universität Würzburg, Dissertation, 2007).

-
- [26] M. J. Margraf, *Transiente Absorptionsspektroskopie an gemischtvalenten Verbindungen - Substituenten- und Lösemittelabhängigkeit* (Universität Würzburg, Diplomarbeit, 2006).
- [27] C. Creutz, H. Taube, Direct Approach to Measuring the Franck-Condon Barrier to Electron Transfer Between Metal Ions, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, (1969), 3988 – 3989.
- [28] C. Creutz, H. Taube, Binuclear complexes of ruthenium ammines, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, (1973), 1086 – 1094.
- [29] S. Amthor, B. Noller, C. Lambert, UV/ Vis/ NIR spectral properties of triarylaminos and their corresponding radical cations, *Chem. Phys.*, **316**, (2005), 141 – 152.
- [30] R. Wortmann, P. Krämer, C. Glania, S. Lebus, N. Detzer, Deviations from Kleinman symmetry of the second-order polarizability tensor in molecules with low-lying perpendicular electronic bands, *Chem. Phys.*, **173**, (1993), 99 – 108.
- [31] M. Ballester, J. Castañer, J. Riera, A. Ibáñez, J. Pujadas, Inert Carbon Free Radicals. 2. Monofunctionalized Tetradecachlorotriphenylmethyl Radicals and Related Compounds, *J. Org. Chem.*, **47**, (1982), 259 – 264.
- [32] M. Ballester, J. Riera, J. Castañer, C. Badía, J. M. Monsó, Inert Carbon Free Radicals. I. Perchlorodiphenylmethyl and Perchlorotriphenylmethyl Radical Series, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, (1971), 2215 – 2225.
- [33] M. Ballester, C. Miravittles, E. Molins, C. Carreras, Oxidation of the Perchlorotriphenylmethyl Radical to the Carbocation, and Its Unique Abrupt Reversion, *J. Org. Chem.*, **68**, (2003), 2748 – 2751.
- [34] G. M. Barrow, *Physikalische Chemie* (Bohmann Verlag, 1984).
- [35] R. A. Marcus, Relation between Charge Transfer Absorption and Fluorescence Spectra and the Inverted Region, *J. Phys. Chem.*, **93**, (1989), 3078 – 3086.
- [36] R. A. Marcus, Elektronentransferreaktionen in der Chemie – Theorie und Experiment (Nobel-Vortrag), *Angew. Chem.*, **105**, (1993), 1161 – 1172.

- [37] I. R. Gould, S. Farid, Dynamics of Bimolecular Photoinduced Electron-Transfer Reactions, *Acc. Chem. Res.*, **29**, (1996), 522 – 528.
- [38] N. Liang, J. R. . Miller, G. L. Closs, Temperature-Independent Long-Range Electron Transfer Reactions in the Marcus Inverted Region, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, (1990), 5353 – 5354.
- [39] J. R. Miller, L. T. Calcaterra, G. L. Closs, Intramolecular Long-Distance Electron Transfer in Radical Anions. The Effects of Free Energy and Solvent on the Reaction Rates, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, (1984), 3047 – 3049.
- [40] G. L. Closs, L. T. Calcaterra, N. J. Green, K. W. Penfield, J. R. Miller, Distance, Stereoelectronic Effects, and the Marcus Inverted Region In Intramolecular Electron Transfer in Organic Radical Anions, *J. Phys. Chem.*, **90**, (1986), 3673 – 3683.
- [41] I. R. Gould, D. Noukakis, L. Gomez-Jahn, J. L. Goodman, S. Farid, Explanation of the Driving-Force Dependence of Return Electron Transfer in Contact Radical-Ion Pairs, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, (1993), 4405 – 4406.
- [42] I. R. Gould, D. Noukakis, J. L. Goodman, R. H. Young, S. Farid, A Quantitative Relationship between Radiative and Nonradiative Electron Transfer in Radical-Ion Pairs, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, (1993), 3830 – 3831.
- [43] I. R. Gould, D. Noukakis, L. Gomez-Jahn, R. H. Young, J. L. Goodman, S. Farid, Radiative and nonradiative electron transfer in contact radical-ion pairs, *Chem. Phys.*, **176**, (1993), 439 – 456.
- [44] J. Jortner, M. Bixon, Intramolecular vibrational excitations accompanying solvent-controlled electron transfer reactions, *J. Chem. Phys.*, **88**, (1988), 167 – 170.
- [45] D. Kivelson, H. Friedman, Longitudinal dielectric relaxation, *J. Phys. Chem.*, **93**, (1989), 7026 – 7031.
- [46] G. R. F. Mark Maroncelli, Jean Macinnins, Polar Solvent Dynamics and Electron-Transfer Reactions, *Science*, **243**, (1989), 1674 – 1681.
- [47] G. Fleming, J. Morris, G. Robinson, Direct observation of rotational diffusion by picosecond spectroscopy, *Chem. Phys.*, **17**, (1976), 91 – 100.

- [48] H. E. Lessing, Transient absorption and rotational relaxation in the liquid state, *IEEE J. Quantum Electron.*, **8**, (1976), 309 – 315.
- [49] S. S. Andrews, Using Rotational Averaging To Calculate the Bulk Response of Isotropic and Anisotropic Samples from Molecular Parameters, *J. Chem. Educ.*, **81**, (2004), 877 – 885.
- [50] J. W. Lewis, D. S. Kliger, Rotational diffusion effects on absorbance measurements: limitations to the magic-angle approach, *Photochem. Photobiol.*, **54**, (1991), 963 – 968.
- [51] A. C. Albrecht, Polarizations and assignments of transitions: The method of photoselection, *J. Mol. Spectrosc.*, **6**, (1961), 84 – 108.
- [52] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics* (revised ed., Addison-Wesley: Reading, MA, 1995).
- [53] J. Cortés, H. Heitele, J. Jortner, Band-Shape Analysis of the Charge-Transfer Fluorescence in Barrelene-Based Electron Donor-Acceptor Compounds, *J. Phys. Chem.*, **98**, (1994), 2521 – 2536.
- [54] *Persönliche Unterlagen von Prof. Lambert, Lehrstuhl für Physikalisch Organische Chemie, Universität Würzburg.*
- [55] D. R. Lide, *HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS* (CRC Press, 2002 – 2003).
- [56] <http://www.hellma.com> (29. April 2010).
- [57] R. Bauer, A. Balter, A. Kowalczyk, C. Jung, Some luminescence properties of the laser dye stilbene 3, *Z. Naturforsch.*, **35A**, (1980), 1319 – 1324.
- [58] K. L. Sala, G. A. Kenney-Wallace, G. E. Hall, CW Autocorrelation Measurements of Picosecond Laser Pulses, *IEEE J. Quantum Electron.*, **16**, (1980), 990 – 996.
- [59] M. Maier, W. Kaiser, J. A. Giordmaine, Intense light bursts in the stimulated Raman effect, *Phys. Rev. Lett.*, **17**, (1966), 1275 – 1277.
- [60] J. A. Armstrong, Measurement of picosecond laser pulse widths, *Appl. Phys. Lett.*, **10**, (1967), 16 – 18.

- [61] G. Steinmeyer, Wie misst man kurze Laserpulse? Welche Verfahren gibt es?, *Laser Technik Journal*, **4**, (2005), 34 – 39.
- [62] O. Armet, J. Veciana, C. Rovira, J. Riera, J. Castañer, E. Molins, J. Ri-us, C. Miravittles, S. Olivella, J. Brichfeus, Inert Carbon Free Radicals. 8. Polychlorotriphenylmethyl Radicals. Synthesis, Structure, and Spin-Density Distribution, *J. Phys. Chem.*, **91**, (1987), 5608 – 5616.
- [63] C. Lambert, G. Nöll, Ein- und zweidimensionale Elektronentransfer-Prozesse in Oligo(triarylaminen) mit mehreren Redoxzentren, *Angew. Chem.*, **110**, (1998), 2239 – 2242.
- [64] S. Amthor, C. Lambert, S. Dümmler, I. Fischer, J. Schelter, Excited Mixed-Valence States of Symmetrical Donor–Acceptor–Donor π Systems, *J. Phys. Chem. A*, **110**, (2006), 5204 – 5214.
- [65] J. Bonvoisin, J.-P. Launay, W. Verbouwe, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, Organic Mixed Valence Systems. II. Two-Centers and Three-Centers Compounds with Meta Connections around a Central Phenylene Ring, *J. Phys. Chem.*, **100**, (1996), 17079 – 17082.
- [66] R. I. Walter, Substituent Effects on the Properties of Stable Aromatic Free Radicals. The Criterion for Non-Hammett Behavior, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, (1966), 1923 – 1930.
- [67] F. A. Neugebauer, S. Bamberger, W. R. Groh, Über Mono-, Di- und Triarylammin-Radikalkationen, *Chem. Ber.*, **108**, (1975), 2406 – 2415.
- [68] M. Ballester, I. Pascual, “Spin-charge exchange“ in a stable radical-carbanion, and related intermolecular one-electron transfers, *Tetrahedron Lett.*, **26**, (1985), 5589 – 5590.
- [69] D. Marquardt, An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters, *SIAM J. Appl. Math.*, **11**, (1963), 431 – 441.
- [70] K. Levenberg, A Method for the Solution of Certain Problems in Least Squares, *Quart. Appl. Math.*, **2**, (1944), 164 – 168.
- [71] <http://www.originlab.de/>.

-
- [72] <http://www.umweltbundesamt.de/altlast/web1/berichte/tanklager/tankan78.htm> (26. Juli 2006).
- [73] <http://www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/safety/chemsafety.html> (26. Juli 2006).
- [74] A. E. Dorigo, Y. Li, K. N. Houk, Theoretical studies of the rotational barriers of benzyl cation, radical, and anion and of singlet and triplet phenylcarbene, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, (1989), 6942 – 6948.
- [75] D. A. Hrovat, W. T. Borden, Ab Initio Calculations of the Relative Resonance Stabilization Energies of Allyl and Benzyl Radicals, *J. Phys. Chem.*, **98**, (1994), 10460 – 10464.
- [76] A. Alexiou, A. Williams, Soot formation in shock-tube pyrolysis of toluene, toluene-methanol, toluene-ethanol, and toluene-oxygen mixtures, *Combust. Flame*, **105**, (1996), 51 – 65.
- [77] A. D’Anna, A. Violi, A. D’Alessio, Modeling the rich combustion of aliphatic hydrocarbons, *Combust. Flame*, **121**, (2000), 418 – 429.
- [78] Y. Li, L. Zhanga, T. Yuana, K. Zhanga, J. Yanga, B. Yanga, F. Qia, C. K. Law, Investigation on fuel-rich premixed flames of monocyclic aromatic hydrocarbons: Part I. Intermediate identification and mass spectrometric analysis, *Combust. Flame*, **157**, (2010), 143 – 154.
- [79] H. Richter, J. Howard, Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot - a review of chemical reaction pathways, *Progress in Energy and Combustion Science*, **26**, (2000), 565 – 608.
- [80] M. B. Colket, D. J. Seery, *Twenty-fifth Symposium (International) on Combustion* (The Combustion Institute, Pittsburgh, 1994).
- [81] U. Brand, H. Hippler, L. Lindemann, J. Troe, Carbon-carbon and carbon-hydrogen bond splits of laser-excited aromatic molecules. 1. Specific and thermally averaged rate constants, *J. Phys. Chem.*, **94**, (1990), 6305 – 6316.
- [82] M. Damm, F. Deckert, H. Hippler, G. Rink, Specific rate constants for the fragmentation of vibrationally excited benzyl radicals, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, (1999), 81 – 90.

- [83] H. Hippler, C. Reihs, J. Troe, Elementary Steps in the Pyrolysis of Toluene and Benzyl Radicals, *Z. Phys. Chem. NF*, **167**, (1990), 1 – 16.
- [84] B. Ward, Absorption spectra of aromatic free radicals: a vibrational analysis of the 3050 Å absorption spectrum of benzyl and a new transition of phenoxy, *Spectrochim. Acta, Part A*, **24**, (1968), 813 – 818.
- [85] G. C. Eiden, J. C. Weisshaar, Adiabatic ionization potential of benzyl radical by two-color resonant two-photon ionization, *J. Phys. Chem.*, **95**, (1991), 6194 – 6197.
- [86] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [87] K. Tonokura, M. Koshi, Cavity Ring-Down Spectroscopy of the Benzyl Radical, *J. Phys. Chem. A*, **107**, (2003), 4457 – 4461.
- [88] J. Yao, E. R. Bernstein, On the formation and vibronic spectroscopy of α -halobenzyl radicals in a supersonic expansion, *J. Chem. Phys.*, **107**, (1997), 3352 – 3362.
- [89] G. C. Eiden, J. C. Weisshaar, Vibronic coupling mechanism in the $\tilde{A} \ ^2A_2 - \tilde{B} \ ^2B_2$ excited states of benzyl radical, *J. Chem. Phys.*, **104**, (1996), 8896 – 8912.
- [90] M. A. Hoffbauer, J. W. Hudgens, Multiphoton ionization detection of gas-phase benzyl radicals, *J. Phys. Chem.*, **89**, (1985), 5152 – 5154.
- [91] T.-Y. D. Lin, X.-Q. Tan, T. M. Cerny, J. M. Williamson, D. W. Cullin, T. A. Miller, High-resolution fluorescence excitation spectra of jet-cooled benzyl and p-methylbenzyl radicals, *Chem. Phys.*, **167**, (1992), 203 – 214.
- [92] F. Negri, G. Orlandi, F. Zerbetto, M. Z. Zgierski, Quantum chemical and vibronic analysis of the $1 \ ^2B_2 \leftrightarrow 1 \ ^2A_2, 2 \ ^2B_2$ transition in benzyl- h_7 and benzyl- d_7 radicals, *J. Chem. Phys.*, **93**, (1990), 600 – 608.
- [93] L. J. Butler, D. M. Neumark, Photodissociation Dynamics, *J. Phys. Chem.*, **100**, (1996), 12801 – 12816.
- [94] L. Grajcar, S. Leach, Analyse du spectre d'émission du radical benzyle et de certains de ses isotopes deutérés, *J. Chim. Phys.*, **61**, (1964), 1523 – 1530.

- [95] M. Zierhut, B. Noller, T. Schultz, I. Fischer, Excited-state decay of hydrocarbon radicals, investigated by femtosecond time-resolved photoionization: Ethyl, propargyl, and benzyl, *J. Chem. Phys.*, **122**, (2005), 094302 (7 Seiten).
- [96] B. Noller, *Excited-State Dynamics of Organic Intermediates* (Universität Würzburg, Dissertation, 2009).
- [97] P. Hemberger, *Photoionisation reaktiver Moleküle mit Synchrotronstrahlung* (Universität Würzburg, Diplomarbeit, 2008).
- [98] K. Fischer, *Untersuchung von Ethyl, Propadienyliden, Aceton und Dichlorcarben mittels Synchrotron- und Laserstrahlung* (Universität Würzburg, Diplomarbeit, 2009).
- [99] M. Steinbauer, *Untersuchung von C_9H_7 und C_3H_2 -Isomeren mittels Synchrotron- und Laserstrahlung* (Universität Würzburg, Diplomarbeit, 2009).
- [100] W. Noyes, *Organic Synthesis Collection* (Wiley, New York, 1943).
- [101] <http://www.ni.com/labview/d/>.
- [102] B. J. Smith, N. E. Hall, G2(MP2,SVP) study of the relationship between the benzyl and tropyli radicals, and their cation analogues, *Chem. Phys. Lett.*, **279**, (1997), 165 – 171.
- [103] R. G. Satink, G. Meijer, G. von Helden, Infrared Spectroscopy of Neutral C_7H_7 Isomers: Benzyl and Tropyli, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, (2003), 15714 – 15715.
- [104] A. L. Sobolewski, W. Domcke, On the mechanism of nonradiative decay of DNA bases: ab initio and TDDFT results for the excited states of 9H-adenine, *Eur. Phys. J. D*, **20**, (2002), 369 – 374.
- [105] M. Z. Zgierski, S. Patchkovskii, E. C. Lim, Ab initio study of a biradical radiationless decay channel of the lowest excited electronic state of cytosine and its derivatives, *J. Chem. Phys.*, **123**, (2005), 081101 (4 Seiten).
- [106] K. Luther, K. Oum, K. Sekiguchi, J. Troe, Recombination of benzyl radicals:

- dependence on the bath gas, temperature, and pressure, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, (2004), 4133 – 4141.
- [107] V. Blanchet, S. Lochbrunner, M. Schmitt, J. P. Shaffer, J. J. Larsen, M. Z. Zgierski, T. Seideman, A. Stolow, Towards disentangling coupled electronic-vibrational dynamics in ultrafast non-adiabatic processes, *Faraday Discuss.*, **115**, (2000), 33 – 48.
- [108] A. Stolow, A. E. Bragg, D. M. Neumark, Femtosecond Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy, *Chem. Rev.*, **104**, (2004), 1719 – 1757.
- [109] G. da Silva, J. A. Cole, J. W. Bozzelli, Thermal Decomposition of the Benzyl Radical to Fulvenallene (C_7H_6) + H, *J. Phys. Chem. A*, **113**, (2009), 6111 – 6120.
- [110] H. F. Bettinger, P. v. R. Schleyer, H. F. Schaefer, P. R. Schreiner, R. I. Kaiser, Y. T. Lee, The reaction of benzene with a ground state carbon atom, $C(^3P_j)$, *J. Chem. Phys.*, **113**, (2000), 4250 – 4264.
- [111] N. Hansen, T. Kasper, S. Klippenstein, P. Westmoreland, M. Law, C. Taatjes, K. Kohse-Höinghaus, J. Wang, T. Cool, Initial steps of aromatic ring formation in a laminar premixed fuel-rich cyclopentene flame, *J. Phys. Chem. A*, **111**, (2007), 4081 – 4092.
- [112] V. Detilleux, J. Vandooren, Experimental and Kinetic Modeling Evidences of a C_7H_6 Pathway in a Rich Toluene Flame, *J. Phys. Chem. A*, **113**, (2009), 10913 – 10922.
- [113] D. W. Kohn, H. Clauberg, P. Chen, Flash pyrolysis nozzle for generation of radicals in a supersonic jet expansion, *Rev. Sci. Instrum.*, **63**, (1992), 4003 – 4005.
- [114] A. H. Zewail, Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond, *J. Phys. Chem. A*, **104**, (2000), 5660 – 5694.
- [115] A. Bodi, B. Sztáray, T. Baer, M. Johnson, T. Gerber, Data acquisition schemes for continuous two-particle time-of-flight coincidence experiments, *Rev. Sci. Instrum.*, **78**, (2007), 084102 (7 Seiten).

- [116] M. Steinbauer, P. Hemberger, I. Fischer, A. Bodi, Photoionization of C_7H_6 and C_7H_5 : Observation of the Fulvenallenyl Radical, *ChemPhysChem* (eingereicht).
- [117] Gespräch mit Michael Steinbauer (*Arbeitskreis Fischer*) (11. Oktober 2010).
- [118] G. da Silva, J. W. Bozzelli, The C_7H_5 Fulvenallenyl Radical as a Combustion Intermediate: Potential New Pathways to Two- and Three-Ring PAHs, *J. Phys. Chem. A*, **113**, (2009), 12045 – 12048.
- [119] K. Kohse-Höinghaus, B. Atakan, A. Lamprecht, G. G. Alatorre, M. Kamphus, T. Kasper, N.-N. Liu, Contributions to the investigation of reaction pathways in fuel-rich flames, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, (2002), 2056–2062.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematischer Aufbau einer gemischtvalenten Verbindung. ^[18]	7
2.2	Creutz-Taube-Ion	8
2.3	Sechs organische neutrale gemischtvalente Verbindungen (a) - (f); geordnet nach Elektronenreichtum der Aromaten der Triarylamin- einheiten.	12
2.4	Schematischer Aufbau des Femtosekundenlasersystems	15
2.5	Kerr-Effekt: In den transversalen Moden entsteht aufgrund der ho- hen Lichtintensität eine nichtlineare Linse.	17
2.6	Modenkopplung durch den Kerr-Effekt: Hohe Strahlintensitäten wer- den im Laserkristall an fokussiert. Die Blende verhindert das An- schwingen des Lasers im cw-Mode.	17
2.7	Mit Hilfe einer 2-Prismen-Sequenz lässt sich die Dispersion gezielt steuern. Sowohl der Abstand der Prismen als auch die Eindringtie- fe des Laserstrahl beeinflussen den Betrag und das Vorzeichen der Dispersion.	18
2.8	Skizze eines Prismenkompressors bestehend aus zwei Prismen und einem Retroreflektor (Spiegel).	19
2.9	Skizze eines Prismenkompressors bestehend aus vier Prismen: die Strahlrichtung des ursprünglichen Laserstrahls bleibt erhalten.	20
2.10	Die Selbstphasenmodulation ist die Ursache dafür, dass an der Vor- derflanke des Laserpulses langwelligere und an der Rückseite kurz- welligere Spektralkomponenten erzeugt werden.	20
2.11	Diabatische Kurven der Freien Enthalpie für asymmetrische Elek- trontransferreaktionen.	22

2.12	Auftragung von G gegen die Reaktionskoordinate q für die Reaktanden (R) und Produkte (P) für drei verschiedene Werte von ΔG^0 , gekennzeichnet von I bis III.	26
2.13	Auftragung von $\ln k$ gegen $-\Delta G^0$. Während sich der Punkt I im normalen Bereich befindet, ist der Punkt III in der invertierten Region. Punkt II mit dem Maximum von $\ln k$ entspricht der Stelle $-\Delta G^0 = \lambda$	27
2.14	Darstellung des Überlapps der Schwingungswellenfunktionen im Ausgangs- und Endzustand. Das Schwingungsgrundzustandsniveau des Reaktandenpotentials R überlappt mit dem neunten Schwingungsniveau des Produktpotentials P am besten.	29
2.15	Die Sphäre am Ursprung repräsentiert ein Beispielmolekül mit den entsprechenden Übergangsdipolmomenten für den Anregepuls (m_a) und den Abfragepuls (m_e). Das Molekül wird mit einem Anregepuls, dessen elektrisches Feld in Z-Richtung polarisiert ist, angeregt und mit einem Abfragepuls, der in \hat{E} -Richtung polarisiert ist, detektiert.	35
3.1	Die in dieser Arbeit untersuchte gemischtvalente Verbindung zeichnet sich durch eine Triphenylmethylradikaleinheit, die als Akzeptor fungiert, sowie eine Triarylamineinheit, welche eine Donorfunktion inne hat, aus. Die Donoreinheit ist direkt, also ohne Spacer, mit der Akzeptoreinheit verbunden.	44
3.2	Küvette aus Quarzglas SUPRASIL (Firma <i>Hellma</i> : Katalognummer: 120; Material-Farbcode: QS; Schichtdicke: 2 mm) (Bildquelle: ^[56])	46
3.3	Stilben 3 - Natriumsalz der 2,2'-([1,1'-Biphenyl]-4,4'-diyldi-2,1-ethendiyl)-bis-benzosulfonsäure.	47
3.4	UV/Vis-Spektrum von Stilben 3 in Ethanol/Wasser	48
3.5	Stilben 3 in Ethanol/Wasser: Transientes Spektrum des S_1 -Zustandes am Zeitnullpunkt mit einem Absorptionsmaximum bei 740 nm.	48
3.6	Transientes Spektrum des S_1 -Zustandes von Stilben 3 in Ethanol/Wasser.	49
3.7	Stilben 3 in Ethanol/Wasser: Zeitprofil bei 740 nm: Sprunghafte Bevölkerung des angeregten Zustands (S_1 -Zustand) am Zeitnullpunkt.	49

3.8	Schematischer Aufbau eines Autokorrelators.	51
3.9	Autokorrelation	52
4.1	UV/Vis/NIR-Spektrum der Verbindung aus Abbildung 3.1 in n-Hexan	55
4.2	Bei einem Anregepuls im ultravioletten Spektralbereich erfolgt die Anregung nicht direkt in den IV-CT-Zustand, sondern in einen hö- heren Zustand, von dem aus das Molekül in den IV-CT-Zustand relaxiert. Gemessen wird die Rate des Rückelektronentransfers vom IV-CT-Zustand in den Grundzustand.	57
4.3	Transientes Absorptionsspektrum von Verbindung a (Abbildung 3.1) (gemessen am Pikosekundenlasersystem).	58
4.4	Photoanregung führt zu einem Elektronentransfer vom Amin- zum Triarylmethylredoxzentrum.	59
4.5	Die Dynamik der Signale wird auf eine Ladungsrekombination (Rück- elektronentransfer) zurückgeführt, der als eine interne Konversion von einem ladungsgetrennten Zustand zum neutralen Grundzustand des Moleküls betrachtet werden kann. Besonders dasselbe Abkling- verhalten beider Banden deuten auf die Existenz eines ladungsge- trennten Zustandes hin.	60
4.6	Transiente Absorptionsspektren von Verbindung (a) (Abbildung 3.1) in n-Hexan vor der Anregung (■), kurz nach der Anregung (■) und zu einem späteren Zeitpunkt (■).	61
4.7	Abklingverhalten der Verbindung (a) (Abbildung 3.1) in n-Hexan bei magic angle-Polarisation	62
4.8	Abklingverhalten der Verbindung (a) (Abbildung 3.1) in n-Hexan bei paralleler Polarisation	62
4.9	Transiente Absorptionsspektren von Verbindung (a) (Abbildung 3.1) in Toluol vor der Anregung (■), kurz nach der Anregung (■) und zu einem späteren Zeitpunkt (■).	63
4.10	Abklingverhalten der Verbindung (a) (Abbildung 3.1) in Toluol bei magic angle-Polarisation	64
4.11	Abklingverhalten der Verbindung (a) (Abbildung 3.1) in Toluol bei paralleler Polarisation	64

4.12	Transiente Absorptionsspektren von Verbindung (a) (Abbildung 3.1) in Dibutylether vor der Anregung (■), kurz nach der Anregung (■) und zu einem späteren Zeitpunkt (■).	65
4.13	Abklingverhalten der Verbindung (a) (Abbildung 3.1) in Dibutylether bei magic angle-Polarisation	66
4.14	Abklingverhalten der Verbindung (a) (Abbildung 3.1) in Dibutylether bei paralleler Polarisation	66
4.15	Transiente Absorptionsspektren von Verbindung (a) (Abbildung 3.1) in tert-Butylmethylether vor der Anregung (■), kurz nach der Anregung (■) und zu einem späteren Zeitpunkt (■).	67
4.16	Abklingverhalten der Verbindung (a) (Abbildung 3.1) in tert-Butylmethylether bei magic angle-Polarisation	68
4.17	Abklingverhalten der Verbindung (a) (Abbildung 3.1) in tert-Butylmethylether bei paralleler Polarisation	68
4.18	Transiente Absorptionsspektren von Verbindung (a) (Abbildung 3.1) in Benzonitril vor der Anregung (■), kurz nach der Anregung (■) und zu einem späteren Zeitpunkt (■).	69
4.19	Abklingverhalten der Verbindung (a) (Abbildung 3.1) in Benzonitril bei magic angle-Polarisation	70
4.20	Abklingverhalten der Verbindung (a) (Abbildung 3.1) in Benzonitril bei paralleler Polarisation	70
5.1	Diabatische Freie Enthalpiekurven des elektronischen Grundzustands und des ladungstrennten Zustandes als eine Funktion der Elektronentransferkoordinate. Die horizontalen Pfeile beschreiben die Lage des Landau-Zener-Schnittpunkts. Um von der Potentialkurve des ladungstrennten Zustandes in die Potentialkurve des Grundzustandes zu gelangen, muss eine Barriere überwunden werden. Da in polaren Lösemitteln (gestrichelte Linien) die zu überwindende Barriere (roter Pfeil: \uparrow) kleiner ist als die (blauer Pfeil: \uparrow) bei unpolaren Lösemitteln (durchgezogene Linie), erfolgt der Rückelektronentransfer im polaren Solvens schneller als im unpolaren.	76
7.1	Mesomere Grenzstrukturen des Benzylradikals.	85

8.1	Die elektronischen Zustände des Benzylradikals. Im frequenzauflösten Experiment wurde ein [1+1]-Anregungs-Ionisations-Schema verwendet. Im Femtosekunden-zeitaufgelösten Experiment wurde der angeregte Zustand mittels Multiphotonenionisation geprobt. Die Energien wurden experimentell bestimmt und sind den Referenzen ^[84–90] entnommen.	87
8.2	Schematische Aufsicht der Apparatur zur Messung des [1+1]-REMPI-Spektrums des Benzyls	90
8.3	Schematischer Aufbau der Apparatur zur Messung des [1+1]-REMPI-Spektrums des Benzyls.	90
8.4	Schematische Aufsicht der Apparatur zur Messung der Dynamik. Die zeitaufgelösten Messungen am Benzylradikal wurden in einem Applikationslabor des <i>Max-Born-Instituts</i> in Berlin durchgeführt. .	91
9.1	Pyrolyse von Toluol ($\Delta_R H^0 = 375 \text{ kJ/mol}^{[86]}$)	93
9.2	Pyrolyse von 2-Phenylethylnitrit ($\Delta_R H^0 = 165 \text{ kJ/mol}^{[86]}$)	93
10.1	Massenspektren von pyrolysiertem Toluol, welches mit einem 305 nm-Puls angeregt und mit einem 800 nm-Puls am Zeitnullpunkt ionisiert wurde. Bei abgeschalteter Pyrolyse beobachtet man kein Benzylsignal bei $mz^{-1} = 91 \text{ amu}$ (oberste Grafik). Bei aktivierter Pyrolyse dagegen sieht man ein Signal bei $mz^{-1} = 91 \text{ amu}$, das ausschließlich durch den Anregepuls oder Abfragepuls hervorgerufen wird (mittlere Grafiken). Mit Anrege- und Abfragepuls ist das Benzylsignal am deutlichsten ausgeprägt (unterste Grafik). Desweiteren beobachtet man ein Signal bei $mz^{-1} = 89 \text{ amu}$	98

- 10.2 Massenspektren von pyrolysiertem 2-Phenylethylnitrit, welches mit einem 305 nm-Puls angeregt und mit einem 800 nm-Puls am Zeitnullpunkt ionisiert wurde. Bei abgeschalteter Pyrolyse beobachtet man kein Benzylsignal bei $mz^{-1} = 91$ amu (oberste Grafik). Bei aktivierter Pyrolyse dagegen sieht man ein Signal bei $mz^{-1} = 91$ amu, das ausschließlich durch den Anregepuls oder Abfragepuls hervorgehoben wird (mittlere Grafiken). Mit Anrege- und Abfragepuls ist das Benzylsignal am deutlichsten ausgeprägt (unterste Grafik). Im Gegensatz zu Toluol als Vorläufer beobachtet man bei 2-Phenylethylnitrit kein Signal bei $mz^{-1} = 89$ amu bei aktivierter Pyrolyse. 99
- 10.3 Das [1+1] REMPI-Spektrum des $C^2A_2 \leftarrow X^2B_2$ Übergangs in Benzyl besteht aus zwei Scans ($32570 - 33900 \text{ cm}^{-1}$; $\Delta\tilde{\nu} = 1 \text{ cm}^{-1}$; Laserfarbstoff: Rhodamine B; 2-Phenylethylnitrit als Vorläufer; Aufsummierung über 50 Schüsse; 3 bar gegen Vakuum; Trägergas: Helium; $33700 - 34500 \text{ cm}^{-1}$; $\Delta\tilde{\nu} = 2 \text{ cm}^{-1}$; Laserfarbstoff: Pyrromethene 597; 2-Phenylethylnitrit als Vorläufer; Aufsummierung über 50 Schüsse; 3 bar gegen Vakuum; Trägergas: Helium; unfokussierter Laserpuls mit einer Energie von $1.0 - 1.5 \text{ mJ}$). 101
- 10.4 Ursprung des REMPI-Spektrums ($\Delta\tilde{\nu} = 2 \text{ cm}^{-1}$; Laserfarbstoff: Rhodamine B/Rhodamine 101; 2-Phenylethylnitrit als Vorläufer; Aufsummierung über 100 Schüsse; Mittelung von vier Scans; 1.6 bar gegen Vakuum; Trägergas: Helium; unfokussierter Laserpuls mit einer Energie von $1.0 - 1.5 \text{ mJ}$) 103
- 10.5 Ursprung des REMPI-Spektrums ($\Delta\tilde{\nu} = 2 \text{ cm}^{-1}$; Laserfarbstoff: Rhodamine B/Rhodamine 101; Toluol als Vorläufer; Aufsummierung über 100 Schüsse; Mittelung von vier Scans; 1.7 bar gegen Vakuum; Trägergas: Helium; unfokussierter Laserpuls mit einer Energie von $1.0 - 1.5 \text{ mJ}$) 103
- 10.6 Zeitaufgelöstes Ionensignal des Benzyl ($m/z = 91$ amu) bei einer Anregungswellenlänge $\lambda = 298 \text{ nm}$; als Vorläufer diente 2-Phenylethylnitrit. 106
- 10.7 Zeitaufgelöstes Ionensignal des Benzyl ($m/z = 91$ amu) bei einer Anregungswellenlänge $\lambda = 301 \text{ nm}$; als Vorläufer diente Toluol. 107

10.8 Zeitaufgelöstes Ionensignal des Benzyl ($m/z = 91$ amu) bei einer Anregungswellenlänge $\lambda = 305$ nm; als Vorläufer diente 2-Phenylethyl- nitrit.	108
10.9 Zeitaufgelöstes Ionensignal des Benzyl ($m/z = 91$ amu) bei einer Anregungswellenlänge $\lambda = 305$ nm; als Vorläufer diente Toluol.	110
10.10 Zeitaufgelöstes Ionensignal des Benzyl ($m/z = 92$ amu) bei einer Anregungswellenlänge $\lambda = 305$ nm; als Vorläufer diente Toluol.	111
10.11 Zeitaufgelöstes Ionensignal bei $m/z = 89$ amu bei einer Anregungswellenlänge $\lambda = 301$ nm; als Vorläufer diente Toluol.	113
11.1 Isomerisierung des Benzylradikals zum Tropyradikal. ^[102]	116
11.2 Die Zeitkonstante τ_1 beschreibt die Entvölkerung des ursprünglich angeregten Zustandes. Das Abklingverhalten kann durch eine interne Konversion (IC) zu schwingungsangeregten Zuständen der stark koppelnden Zustände A/B erklärt werden. Die Zeitkonstante τ_2 korrespondiert mit einer zweiten internen Konversion in den elektronischen Grundzustand, was zu hochschwingungsangeregtem Benzyl führt. Die Schwingungsniveaus werden aufgrund der verbesserten Übersichtlichkeit nicht dargestellt.	117
11.3 Isomere mit der Summenformel C_7H_5	120

Tabellenverzeichnis

2.1	Lebensdauer des ladungstrennten Zustandes der sechs gemischt-valenten Verbindunge (Analyse der Triarylmethylanionbande). . . .	13
2.2	Lebensdauer des ladungstrennten Zustandes der sechs gemischt-valenten Verbindunge (Analyse der Triarylaminradikalkationbande). . . .	13
2.3	Freie Enthalpieänderung in Abhängigkeit der Reste R ¹ und R ²	14
4.1	Lebensdauer des ladungstrennten Zustandes bei unterschiedlicher Polarisierung von Anrege- und Anfragepuls zueinander bei einer Anregung von 365 nm. Die Dynamik des Rückelektronentransfers wurde mittels einer global-fitting-Routine der Triarylaminradikalkation-Bande bestimmt.	71
5.1	Der Onsager-Solvensparameter $(D-1)/(2D+1) - 0.5(n^2-1)/(2n^2+1)$ (D : Dielektrizitätskonstante; n : Brechungsindex des Solvens) beschreibt die Solvenspolarität. ^[23,64] Je größer der Wert, desto polarer ist das Solvens.	74
5.2	Übersicht experimentell bestimmter Lebensdauern (Mittelwert aus den Experimenten paralleler und magic angle-Polarisation), die daraus berechnete Geschwindigkeitskonstante des Rückelektronentransfers k_{-ET} sowie der Onsager-Solvensparameter für die verschiedenen Lösungsmittel.	74

5.3	Die Werte für ΔG^0 , λ_s , λ_v , $\tilde{\nu}_v$, und V_{ec} wurden mittels Bandenformanalyse der IV-CT-Bande in Cyclohexan nach <i>Jortner</i> ermittelt. In Abhängigkeit der elektronischen Kopplung konnte die Lebensdauer des ladungstrennten Zustandes τ_{cal} berechnet werden. Die experimentelle Lebensdauer τ_{exp} in n-Hexan ist der letzten Spalte zu entnehmen.	77
5.4	Angegeben sind die Werte für ΔG^0 und λ_s für unterschiedliche Lösemitteln unter Annahme der obig genannten Näherungen. τ_L beschreibt die longitudinale Relaxationszeit. τ_{na} beschreibt die Lebensdauer im Fall eines nicht-adiabatischen ETs, τ_{sa} im Fall eines solvenskontrollierten adiabatischen ETs und τ_{exp} stellt die experimentell bestimmte Lebensdauer dar. Für Toluol können keine theoretischen Lebensdauern berechnet werden, da die benötigten Parameter aus der Bandenformanalyse nicht zugänglich sind.	79
10.1	Ausgewählte Banden des REMPI-Spektrums des Benzylradikals. Als Vorläufer wurde 2-Phenylethylnitrit eingesetzt.	102
10.2	Ursprung des REMPI-Spektrums: Das Ionensignal wurde über 100 Schüsse aufsummiert und anschließend wurden 4 Scans gemittelt. Aufgrund des größeren Signal-Rausch-Verhältnisses ist eine Struktur des Ursprungs erkennbar.	104
10.3	Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 von Benzyl ($m/z = 91$ amu) in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge	112

Dank

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen herzlich bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- *Prof. Dr. Ingo Fischer* danke ich ganz besonders für abwechslungsreiche Themen, anregende Diskussionen und das angenehme Arbeitsklima. Dass Du in „schweren“ Zeiten stets die richtigen Worte gefunden hast, zeichnet Dich nicht nur als Chef, sondern ganz besonders als Mensch aus.
- Desweiteren danke ich *Prof. Dr. Christoph Lambert* und *Alexander Heckmann* für die Synthese und Bereitstellung der gemischtvalenten Verbindungen und für die Einführung in das spannende Arbeitsgebiet der Elektronentransferdynamik.
- Bei *Dr. Raman Maksimenka* möchte ich mich für die „knackige“ Einführung in das Femtosekundenlasersystem bedanken. Seine Unterstützung, auch nach dem Umzug aus Würzburg, war von großem Wert.
- Bei *Dr. Stefan Dümmler* möchte ich mich für den fachlichen Austausch, die zahlreichen Diskussionen und die gute Atmosphäre im Büro bedanken. Die Zeit mit Dir als ersten Senordoktoranden des Arbeitskreises Fischer und als Mitbewohner möchte ich nicht missen.
- Bei *Dr. Michael Schneider* möchte ich mich ganz besonders für die Einführung in die REMPI-Spektroskopie im Würzburger Gasphasenlabor bedanken. Unsere zahlreichen Diskussionen über die IT-Welt, Politik, ... haben einige Abende gefüllt.
- *Dr. Wolfgang Roth* danke ich für zahllose Diskussionen fachlicher und fachfremder Art.

- *Dr. Roland Colditz* sei gedankt für die zahlreichen und interessanten Gespräche am Mittagstisch.
- Meinem Weggefährten vom ersten Semester an, *Dr. Bastian Noller*, möchte ich für die schöne gemeinsame Zeit in Würzburg danken. Wir konnten uns immer blind aufeinander verlassen. Ich möchte Dir meinen ganz besonderen Dank dafür aussprechen, dass ich das Benzyl-Projekt fortführen durfte.
- Bei *Juliane Köhler*, der ersten Diplomandin des Arbeitskreises *Fischer*, möchte ich mich für die schöne Zeit im Femtosekundenlaserlabor und Büro bedanken. Als Verantwortliche für den Kaffeevollautomaten hast Du ausnahmslos jeden Deine Autorität spüren lassen.
- Bei *Christof Jürgen Schon* möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit bedanken. Für die zahlreichen Kuchen und Muffins spreche ich großes Lob aus.
- Mit *Jörg Herterich* habe ich neben einem tollen Kollegen auch einen sehr engagierten Nachfolger für das Demo-Praktikum der Lehramtsstudenten erhalten.
- *Kathrin Fischer* sei gedankt für die gute Büroatmosphäre. Für die Lehrveranstaltung „Weinlese bei den Fischers“ möchte ich Dir großes Lob aussprechen.
- Bei *Patrick Hemberger* möchte ich mich für die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen, für die gute Stimmung im Arbeitskreis und vor allem im Demo-Praktikum bedanken.
- *Michael Steinbauer* sei für zahlreiche Diskussionen über das C_7H_5 und über fotografische Themen gedankt.
- Bei *Melanie* möchte ich mich für die Einführung in die *Lang*'sche Farblehre bedanken.
- Dank gilt ebenfalls meinen ehemaligen F-Praktikanten *Ina Krebs* und *Christoph Mann*; dass *Christoph* den Weg in die Physikalische Chemie gefunden hat, freut mich sehr.
- *Fabian Holzmeier* danke ich für das gute Klima im „Mädels“-Büro. Er verstand es stets, zur rechten Zeit angemessene Worte von sich zu geben.

- *Prof. Dr. Volker Engel* danke ich für zahlreiche Unterhaltungen über Fußball. Den Kaffeevollautomaten, den *Volker* und *Ingo* zusammen finanziert haben, habe ich, gerade beim Zusammenschreiben dieser Arbeit, in mein Herz geschlossen.
- Ebenso geht Dank an die restlichen, teils ehemaligen Mitglieder des Arbeitskreises *Engel*, namentlich *Dr. Stefanie Gräfe*, *Dr. Philipp Marquetand*, *Dr. Joachim Seibt*, *Anu Schaumlöffel*, *Klaus Renziehausen*, *Robert Kritzer*, *Mirjam Falge*, *Alex Schubert*, *Kilian Hader*, *Jost Henkel* und *Christoph Brüning*.
- Zur tollen Atmosphäre im zweiten Stock des Instituts haben im Verlauf der Zeit neben den bereits genannten noch viele Andere beigetragen. Hierfür möchte ich mich noch bei *Carolin Sobotta*, *Sonja Lindenmeier*, *Barbara Buchner*, *Christoph Groß*, dem jungen Bachelor *Christian Eck* und *Jens Giegerich* bedanken.
- Bei den den den Mitarbeitern der Elektronik- und Feinmechanikwerkstätten möchte ich mich für die technische Unterstützung danken.
- Für die lehrreiche und erfolgreiche, aber auch schöne Zeit in Berlin möchte ich mich bei den Mitarbeitern des *Max-Born-Instituts Berlin*, *Dr. Thomas Schultz*, *Dr. F. Noack* und *Christian Schröter*, bedanken.
- Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie für die Unterstützung während des Studiums und der Doktorarbeit. Auf Euch kann ich mich stets verlassen.

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation „Spektroskopie an π -konjugierten Molekülen“ selbständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher oder anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, 10. November 2010