

DYNAMIK
DER ANGEREGTEN ZUSTÄNDE
BOR-HALTIGER π -SYSTEME UND
DONOR-SUBSTITUIERTER TRUXENONE



DISSERTATION ZUR ERLANGUNG
DES NATURWISSENSCHAFTLICHEN DOKTORGRADES DER
JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

Vorgelegt von
Juliane Miriam Köhler
aus Suhl

Würzburg 2011

Eingereicht am:

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter:

2. Gutachter:

der Dissertation

1. Prüfer:

2. Prüfer:

3. Prüfer:

des öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Wer Visionen hat, sollte zum Arzt gehen.

Helmut Schmidt

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
I Transiente Absorptionsspektroskopie Donor-substituierter Truxenone	5
1 Einleitung	7
1.1 Triarylamin-substituierte Truxenone	7
1.2 Marcus-Theorie des Elektronentransfers	11
1.2.1 Beschreibung der Dynamik von ET-Reaktionen	13
1.3 Die elektronische Kopplung	17
2 Piko- und Femtosekunden zeitaufgelöste Spektroskopie	19
2.1 Pikosekunden zeitaufgelöste Spektroskopie	20
2.1.1 Aufbau des Systems im Überblick	20
2.1.2 Aufbau des Resonators & Erzeugung von Pikosekunden-Pulsen	22
2.1.3 Weißlichterzeugung	26
2.1.4 Detektion des Signals & Steuerung der Apparatur	28
2.2 1,4-Di[2-(5-phenyloxazolyl)]benzol (POPOP)	28
2.2.1 UV/Vis-Spektroskopie	29
2.2.2 Transiente Absorptionsspektroskopie	30
2.3 <i>Trans</i> -4-Dimethylamino-4'-nitrostilben (<i>trans</i> -DANS)	38
2.3.1 UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie	39
2.3.2 Transiente Absorptionsspektroskopie	40
2.4 Femtosekunden zeitaufgelöste Spektroskopie	47
2.4.1 Aufbau des Oszillator/Verstärker-Systems	48

2.4.2	Aufbau des Nichtkollearen Optisch Parametrischen Verstärkers (NOPA)	51
2.4.3	Aufbau des Experiments	53
2.4.4	Signaldetektion	56
2.5	Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie	58
2.5.1	<i>Velocity Map Imaging</i>	58
2.5.2	Experimenteller Aufbau	62
3	Ergebnisse & Diskussion	65
3.1	Zweidimensionale A- π -D-Systeme: Donor-substituierte Truxenone	65
3.1.1	UV/Vis/NIR-Spektroskopie	65
3.1.2	Transiente Absorptionsspektroskopie	66
3.2	Modellsystem für den Truxenon-Akzeptor: 9-Fluorenon	94
3.2.1	UV/Vis-Spektroskopie	96
3.2.2	Zeitaufgelöste Massenspektroskopie	98
3.2.3	Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie	100
3.3	Beschreibung der Reaktionskinetik	105
3.3.1	Allgemeine Beschreibung	105
3.3.2	<i>Global analysis</i>	107
3.3.3	<i>Target analysis</i>	108
4	Zusammenfassung & Ausblick	111
4.1	Zusammenfassung	111
4.2	Ausblick	113
4.3	Summary	114
5	Experimentalteil	117
5.1	Substanzen	117
5.2	UV/Vis-Spektroskopie	117
5.3	Fluoreszenzspektroskopie	118
5.4	Transiente Absorptionsspektroskopie	118
5.5	Photoelektronenspektroskopie und TOF-Massenspektroskopie . .	119
5.6	Lösungsmittel	120

Literatur I	121
II Resonanz-Ramanspektroskopie π-konjugierter Borole	133
6 Einleitung	135
7 Theoretische Grundlagen der Resonanz-Ramanspektroskopie	141
7.1 Der Raman-Effekt	141
7.1.1 Klassische Betrachtung des Raman-Effekts	143
7.1.2 Einfache quantenmechanische Betrachtung von Schwingungsübergängen	148
7.2 Resonanz-Ramanspektroskopie	149
7.2.1 Das Modell des <i>sum-over-state picture</i>	151
7.2.2 Die A-Term Streuung	153
7.2.3 Die B-Term Streuung	154
7.3 Experimenteller Aufbau	155
7.3.1 Mikro-Ramanspektrometer	155
7.3.2 Hochauflösendes Ramanspektrometer	156
7.3.3 FT-Ramanspektrometer	157
8 Ergebnisse & Diskussion	159
8.1 UV/Vis-Spektroskopie	159
8.2 DFT-Rechnungen	160
8.3 Ramanspektroskopie	164
8.3.1 Mikro-Ramanmessungen	164
8.3.2 Messungen am hochauflösenden Ramanspektrometer	168
8.3.3 Nichtresonante Messungen am FT-Raman	172
9 Zusammenfassung & Ausblick	175
9.1 Zusammenfassung	175
9.2 Ausblick	176
9.3 Summary	178

10 Experimentalteil	181
10.1 Substanzen	181
10.2 UV/Vis-Spektroskopie	181
10.3 Ramanspektroskopie	182
10.4 Lösungsmittel	182
Literatur II	183
Abkürzungsverzeichnis	190
Danksagung	193

Einleitung

Viele der fundamentalen Prozesse in der Natur werden durch Absorption und Emission von Licht gesteuert. Das Paradebeispiel für einen photoinduzierten Prozess ist die Photosynthese der Pflanzen, bei der durch die Absorption eines breiten Teils des Sonnenspektrums Sauerstoff und energiereiche Kohlenhydrate entstehen.^[1-4] Beide Produkte sind lebensnotwendig, da Sauerstoff zum einen für die Zellatmung^[5,6] verwendet wird. Zum anderen entsteht mit den Kohlenhydraten eine für Lebewesen gut nutzbare Energieform, die zusätzlich regenerativ ist. Wichtigster Schritt bei der Umwandlung von Licht in Energie ist hierbei der photoinduzierte Elektronentransfer (ET). Angefangen in der lichtabsorbierenden „Sammelantenne“ bestehend aus Chlorophyll a und b des Photosynthesekomplexes erfolgt eine ganze Elektronentransferkaskade über das ausgedehnte π -System der beteiligten Moleküle bis hin zum Photosystem I und Photosystem II, wo die eigentliche Umwandlung stattfindet.^[7] Bemerkenswert ist dabei die Effizienz der Ladungstrennung über sehr große Distanzen hinweg und ohne bedeutenden Verlust durch Elektronenrücktransfer und Ladungsrekombination. Es ist daher unbedingt notwendig die Prinzipien des Elektronentransfers zu verstehen, um in Zukunft auch in künstlichen Systemen Solarenergie effizient umwandeln und speichern zu können.

In der Praxis werden dazu verschiedene Ansätze verfolgt. Eine Strategie ist der an der Natur orientierte Aufbau komplizierter ET-Kaskaden mit drei und mehr Untereinheiten. Auf diese Weise können langlebige ladungsgetrennte Zustände generiert werden, an denen der prinzipielle Ablauf im Photosynthesekomplex im Kleinen studiert werden kann.^[8] Eine Herausforderung ist dabei die aufwendige und meist mehrstufige Synthese dieser ausgedehnten π -Systeme. Al-

ternativ kann der ET an kleinen Systemen untersucht werden, die synthetisch leichter zugänglich sind.^[9] In diesem Fall werden die Elektronendonoren direkt oder über einen aliphatischen oder aromatischen Spacer mit dem Akzeptor verbunden. Viele Parameter, die den ET beeinflussen, wie etwa die Substituenten^[10]- und Solvensabhängigkeit^[11] oder die Brücke selbst,^[12] können so charakterisiert werden. Meist ist der ET in kleinen Systemen aufgrund des kleineren Abstands zwischen Donor und Akzeptor und der daraus resultierenden größeren elektronischen Kopplung jedoch reversibel. Dies macht sie zwar zu potentiellen Kandidaten für die Entwicklung optischer Schalter, eine effiziente Ladungstrennung ist in vielen Fällen jedoch nicht möglich. Um aber ein System z. B. als Solarzelle^[13-15] betreiben zu können, müssen auch die dem ET nachfolgenden Schritte optimiert werden. Diese Prozesse sind, in Anlehnung an die Originalgrafik von *J.-L. Brédas*, im unteren Teil von Abbildung I skizziert.^[16]

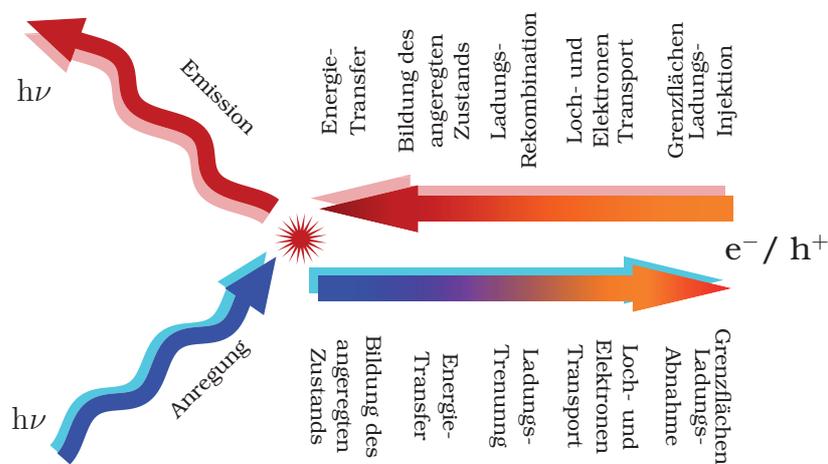


Abbildung I: Prozesse, die bei der Umwandlung von Photonen in elektrische Energie und deren Rückwandlung beteiligt sind.

Nach der Absorption eines Photons wird zunächst der angeregte Zustand bevölkert und es folgt ein ET von der Donor-Einheit zum Akzeptor. Anschließend müssen die Ladungen getrennt werden und ohne zu rekombinieren unter dem Einfluss eines elektrischen Potentials zu den Grenzflächen wandern, um dort an den Elektroden „eingesammelt“ zu werden. Im oberen Teil von Abbildung I ist ausgehend von der injizierten Ladung der umgekehrte Pfad zurück zum

Photon dargestellt, wobei nicht nur Elektronen transferiert werden, sondern auch der Energietransfer durch Lochleitung zur Effizienz beiträgt. Der Pfad zeigt das Wirkungsprinzip von technischen Anwendungen wie zum Beispiel OLEDs (organic light emitting diodes) oder PLEDs (polymer light emitting diodes), die ähnlich wie Solarzellen aus einer aktiven organischen Schicht zweier Komponenten zwischen zwei gleichen oder unterschiedlichen Elektroden aufgebaut sind.^[16-18] Auch für diese Art der Anwendung spielt der ladungsgetrennte Zustand (charge transfer, CT) bzw. in diesem Fall die Rekombination der Ladungen eine entscheidende Rolle.

Die Systeme, die im ersten Teil dieser Arbeit untersucht wurden, bilden nach optischer Anregung im sichtbaren Spektralbereich einen solchen CT-Zustand aus. Als Donor fungiert hier eine Triarylamin-Einheit (TARA), deren optische Eigenschaften schon weitreichend untersucht wurden. Dieses System wurde auf unterschiedliche Weise an eine Truxenon-Einheit gekuppelt, die sich dabei als sehr gut koppelnder Akzeptor erwies. Desweiteren lässt es die geometrische Struktur des Moleküls aufgrund der D_{3h} -Symmetrie zu, drei Donor-Einheiten an den Truxenon-Akzeptor zu koppeln und damit die Dimension des ET von eins auf zwei zu erhöhen. Mittels zeitaufgelöster transienter Absorptionsspektroskopie wurde die Lebensdauer des CT-Zustands für die verschiedenen Systeme bestimmt. Dabei wurde die Rate für den Elektronenrücktransfer in Abhängigkeit von der elektronischen Kopplung zwischen Akzeptor und Donor untersucht. Um die elektronische Kopplung einzustellen wurden zwei Strategien verfolgt. Zum einen wurde der Abstand zwischen Donor und Akzeptor variiert und zum anderen die Position, an der beide Einheiten aneinander gekuppelt wurden. Ziel war es, Einfluss auf den Elektronenrücktransfer zu nehmen, da dies die Konkurrenzreaktion zur Ladungstrennung ist, die wiederum ein Schlüsselschritt auf dem Weg vom Photon zur elektrischen Energie darstellt (Abbildung I).

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden mehrere Derivate einer π -konjugierten Borverbindung untersucht. Der Einbau von Bor als Elektronenmangelverbindung in den fünfgliedrigen Zyklus macht die Systeme zu guten Elektronen-

akzeptoren und damit zu interessanten Molekülen für den Aufbau zuvor genannter Donor-Akzeptor-Verbindungen. Auch für die Verwendung in der Optoelektronik sind die borhaltigen Materialien von Interesse, da sie im Vergleich zu den Kohlenstoffverbindungen ein Valenzelektron weniger besitzen und somit als potentielle Lochleiter dienen können ohne vorher oxidiert werden zu müssen. Zudem ist das sogenannte Borol mit seinen vier π -Elektronen im Fünfring nominell ein Antiaromat und deshalb ein gutes Modellsystem für die Untersuchung von Aromatizität und Antiaromatizität. Das Hauptaugenmerk der Experimente lag dabei zunächst auf der Dynamik des ersten angeregten Zustands nach optischer Anregung. Dazu wurden die Systeme in Lösung mittels Resonanz-Ramanspektroskopie untersucht. Diese Methode macht es möglich, die strukturellen Änderungen innerhalb der ersten 20 Femtosekunden nach der Anregung und unabhängig vom Grundzustandsspektrum zu detektieren.

Teil I

Transiente

Absorptionsspektroskopie

Donor-substituierter Truxenone

1 Einleitung

1.1 Triarylamin-substituierte Truxenone

Elektronentransferprozesse finden auf beliebigen Zeitskalen statt.^[11, 19, 20] Ein Beispiel für einen sehr langsamen ET ist der Ladungstransport in einigen Halbleitern, der bis zu Monaten dauert.^[21] Auch in den inneren Membranen der Mitochondrien läuft der durch Stoß induzierte ET alle 5 bis 20 Millisekunden noch auf makroskopischen Zeitskalen ab.^[21] Der ET kann jedoch auch auf ultrakurzen Skalen stattfinden. Ist die elektronische Kopplung groß genug, kann der ET innerhalb weniger Femtosekunden optisch angeregt werden. Auch die Raten für die Rekombination können dann extrem schnell sein. Die Dynamik kann aber nicht nur über die elektronische Kopplung, sondern auch über den Unterschied in der Freien Enthalpie zwischen Grund- und CT-Zustand oder der Aktivierungsbarriere gesteuert werden. Aus diesem Grund wurde im Rahmen früherer Arbeiten hier im Arbeitskreis die Dynamik des CT-Zustands mehrerer Donor-Akzeptor-Verbindungen untersucht.^[22-24] Dabei erwies sich die para-substituierte Triarylamin-Einheit als hervorragender Donor.^[25-28] Zunächst einmal kann sie reversibel oxidiert werden, wobei sich die Struktur des entstehenden Radikalkations nicht wesentlich ändert. Dies wiederum resultiert in einer kleinen Reorganisationsenergie. Desweiteren lässt sich das Oxidationspotential der TARA-Einheit durch Substitution an der para-Position sehr leicht einstellen. Dabei ist es möglich, TARA-Einheiten mit einer ganzen Bandbreite von sehr elektronenschiebenden Substituenten wie z. B. einer Methoxygruppe bis zu extrem elektronenziehenden Gruppen wie z. B. einer Nitrogruppe herzustellen. Als Akzeptor wurde eine zum TARA

isoelektronische perchlorierte Triphenylmethyl-Einheit gewählt, die als Radikal vorliegt.^[25, 29] Vorteil dieser neutralen gemischtvalenten Verbindungen ist ihre Löslichkeit in sehr polaren Medien wie Benzonitril bis hin zu sehr unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Hexan. So konnten in einer detaillierten Studie zur Solvens- und Substituentenabhängigkeit die Raten für den Rücktransfer von etwa 700 fs für die Dimethoxy-Verbindung in Benzonitril bis etwa 23 ns für die Dinitro-Verbindung in Cyclohexan variiert und im Rahmen der Marcus-Theorie (Kapitel 1.2) interpretiert werden.^[19, 22, 30-32]

In dieser Arbeit wurde der Einfluss der elektronischen Kopplung auf den ET untersucht. Dazu wurden die Raten des Rücktransfers in den in Abbildung 1.1

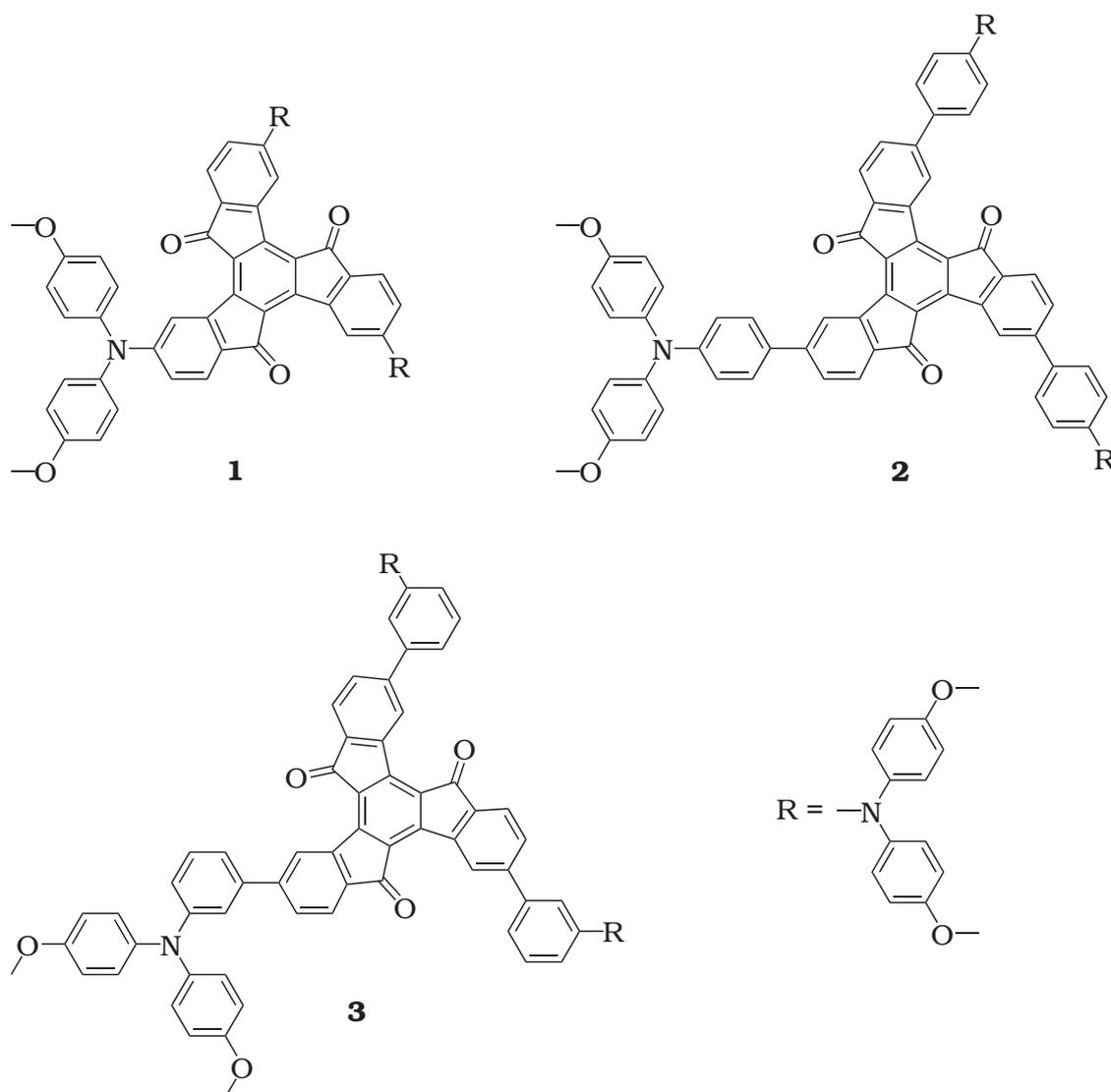


Abbildung 1.1: Die untersuchten Triarylamin-substituierten Truxenone **1**, **2** und **3**.

dargestellten Donor-Akzeptor-Verbindungen mittels transients Absorptionsspektroskopie bestimmt, die von *Dr. Gilbert Nöll (1)* und *Dr. Barabara Geiß (2, 3)* im Arbeitskreis von *Prof. Dr. Christoph Lambert*, Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg, synthetisiert wurden.^[33,34] Als Donor fungierte aufgrund der bereits erwähnten positiven Eigenschaften die TARA-Einheit. Das Triphenylmethyl-Radikal wurde allerdings durch ein Truxenon als Akzeptor ersetzt. Dabei erwies sich die Truxenon-Einheit als sehr gut koppelnder Akzeptor, die in ihrer Eigenschaft als Elektronenakzeptor vergleichsweise stärker als eine Nitrogruppe ist.^[35] Zudem lässt es der C_{3h} -symmetrische Aufbau des Moleküls zu, drei Donor-Einheiten an das Truxenon-Gerüst zu binden und so die Dimension des ET auf zwei zu erhöhen. Bei einer Kopplung der angeregten Zustände sollte dies zu einer merklich verstärkten Hyperpolarisierbarkeit führen, weswegen die Systeme für die Anwendung in der nichtlinearen Optik diskutiert werden.^[35] Der ET selbst kann direkt im sichtbaren Spektralbereich angeregt werden, wobei der in Abbildung 1.2 gezeigte ladungstrennte Zustand entsteht.

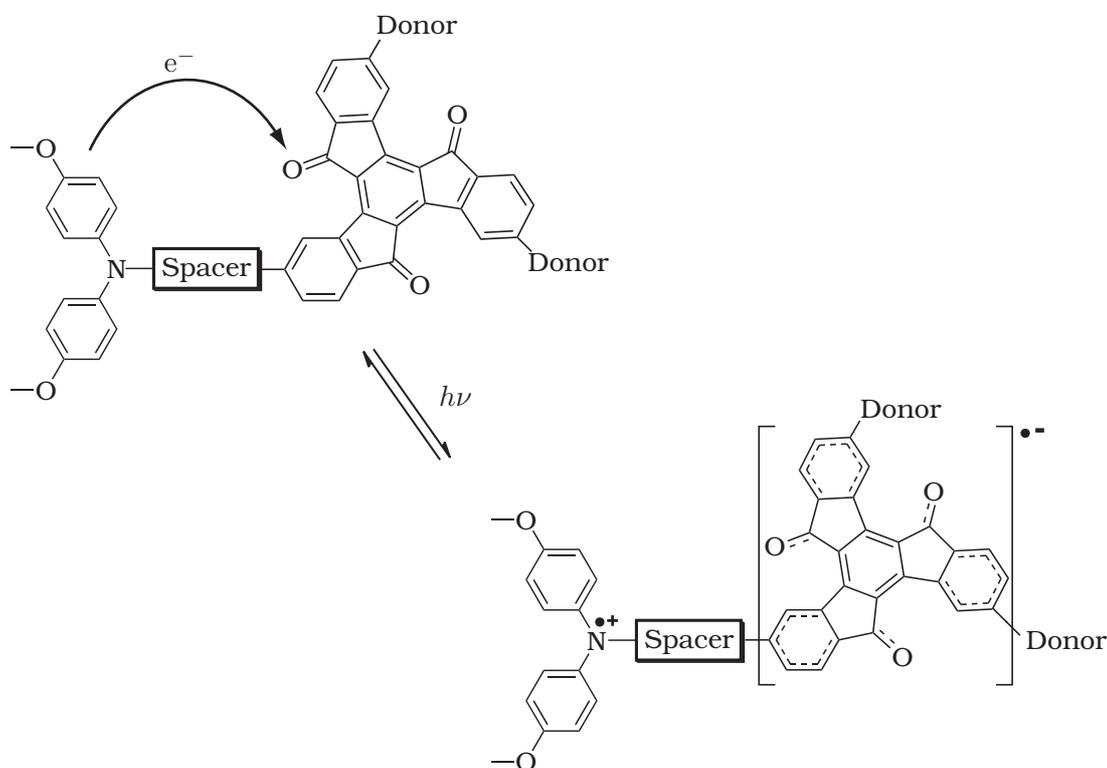


Abbildung 1.2: Das erwartete ET-Verhalten der TARA-substituierten Truxenone.

Um Einblick in die Abstandsabhängigkeit des Rücktransfers zu erlangen, wurden zunächst Truxenon **1** und Truxenon **2** im Vergleich untersucht. In **1** ist der Stickstoff der Donor-Einheit direkt an das Truxenon-Gerüst gekuppelt, weshalb es sich bei diesem Donor nicht mehr um ein Triarylamin im eigentlichen Sinn handelt. Der Abstand zwischen Donor und Akzeptor ist jedoch wesentlich kleiner als bei **2**, in welchem der Stickstoff über einen Phenyl-Spacer am Truxenon bindet. Da die elektronische Kopplung mit dem Abstand korreliert, sollte diese für **1** größer sein als für **2**. Dies lässt sich auch durch cyclovoltammetrische Messungen belegen. Das Halbstufenpotential der Oxidation wird für Truxenon **1** bei etwa 450 mV gemessen, wohingegen das Halbstufenpotential der ersten Reduktion bei -1310 mV auftritt¹. Die daraus resultierende Potentialdifferenz ist mit 1760 mV sehr groß und deutet auf eine gute Kopplung zwischen Donor und Akzeptor hin.^[33] Zwar kann aus der Differenz der Halbstufenpotentiale für Truxenon **2** mit 1680 mV auch auf eine starke Kopplung geschlossen werden ($E_{1/2}(\text{Ox}) = 280 \text{ mV}$, $E_{1/2}(\text{Red}) = -1400 \text{ mV}$), jedoch ist diese wie angenommen merklich kleiner als für Truxenon **1**.^[33]

Auch die Position, an der Donor und Akzeptor aneinander gebunden sind, sollte Einfluss auf die elektronische Kopplung haben. Aus diesem Grund wurden die spektroskopischen Eigenschaften der Truxenone **2** und **3** miteinander verglichen. Während in Truxenon **2** die TARA-Einheit in para-Position an den Akzeptor bindet, wurde in Truxenon **3** der Donor in der weniger resonanzstabilisierten meta-Position an das Truxenon-Gerüst gekuppelt. Aufgrund fehlender Resonanzstrukturen sollte auch die Kopplung in Truxenon **3** abnehmen. Dies lässt sich wiederum mit der Cyclovoltammetrie belegen. Die Potentialdifferenz beträgt für **3** 1650 mV und ist demnach geringer als in **2** ($E_{1/2}(\text{Ox}) = 270 \text{ mV}$, $E_{1/2}(\text{Red}) = -1380 \text{ mV}$).^[34] Alle drei Verbindungen zeigen zusätzlich noch eine weitere Reduktion, die lediglich bei **1** quasireversibel verläuft. Die Differenz zwischen erster und zweiter Reduktion mit 410 mV bis 600 mV zeigt,

¹Die Cyclovoltammogramme für Verbindung **1** wurden von Dr. Gilbert Nöll an der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg gemessen. Dazu wurde die Verbindung in DCM gelöst und gegen Fc/Fc^+ als Referenz vermessen. Als Leitsalz diente eine 0.1 M TBAHFP-Lösung. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 250 mV/s.

dass die Truxenon-Einheit selbst ein gut koppelnder Akzeptor ist. Zusätzlich zu der zweiten Reduktion zeigen **2** und **3** noch eine dritte, quasireversible Reduktion.^[33,34]

Da die Ratenkonstante des Rücktransfers proportional zur elektronischen Kopplung ist, werden für **1** die schnellsten Raten und für **3** die langsamsten erwartet.

1.2 Marcus-Theorie des Elektronentransfers

Der intramolekulare ET zwischen Donor und dem daran kovalent gebundenen Akzeptor kann nach optischer Anregung auf zwei verschiedene Arten erfolgen. In den meisten Fällen wird das Molekül dabei zunächst in einen höheren elektronischen Zustand angeregt, aus dem das System durch interne Konversion in den CT-Zustand relaxiert. Hierbei sollte die Relaxation in den niederenergetischsten Zustand den schnellsten Prozess darstellen. Alternativ kann der CT-Zustand durch eine geeignete Wahl der Anregungswellenlänge direkt populiert werden. Dieser Vorgang ist aber oft weniger effizient, da die Oszillatorstärken für CT-Übergänge meist sehr klein sind. Ist kein weiterer Reaktionspfad, wie z. B. der erneute ET in einer ET-Kaskade, vorhanden, gelangt das System schließlich unter Ladungsrekombination zurück in den Grundzustand. Um diese Prozesse zu beschreiben, entwickelte *R. A. Marcus* in den 50er Jahren die nach ihm benannte *Marcus-Theorie* des ET,^[36-38] die die Ratenkonstante k_{ET} mit Molekül- sowie Solvensparametern verbindet. Die Abhängigkeit des ET von eben diesen Faktoren führt zu einer multidimensionalen Potentialhyperfläche. Zur Vereinfachung werden im Bild der *Marcus-Theorie* die Solvens- und Molekülkoordinaten nicht mehr unabhängig voneinander betrachtet. Es wird vielmehr eine Reaktionskoordinate eingeführt, die von beiden Parametern abhängt und es erlaubt, die ET-Prozesse im eindimensionalen Bild zu betrachten. Desweiteren werden nur der Grundzustand und der ladungstrennte Zustand (CT) für die Beschreibung herangezogen. Die harmonisch genäherten, diabatischen Potentiale sind in Abbildung 1.3 in gestrichelten Linien unter

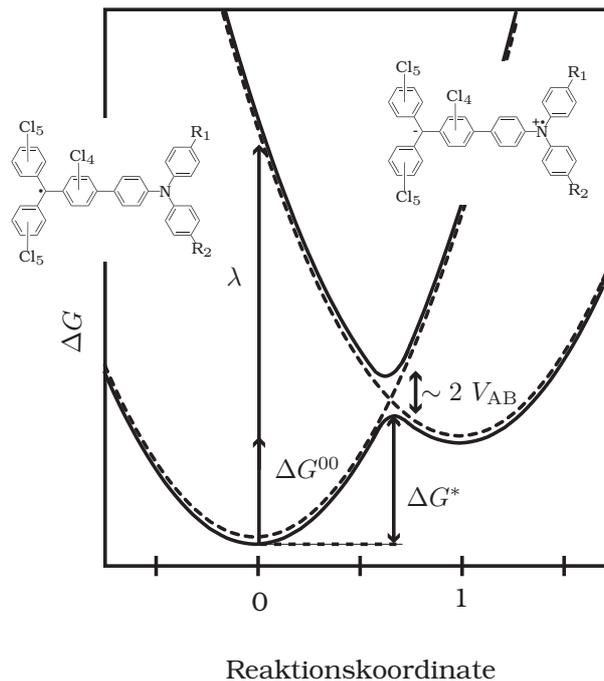


Abbildung 1.3: Die diabatischen Potentialkurven (gestrichelte Linien) und adiabatischen Potentialkurven (durchgezogene Linien) für ein typisches Donor-Akzeptor-System.

Annahme einer sehr schwachen elektronischen Kopplung dargestellt.^[39, 40] Die Potentiale sind dabei nicht entartet, sondern unterscheiden sich in der Freien Enthalpie um den Faktor ΔG^{00} . Ein ET kann auf zwei verschiedene Arten erfolgen. Zum einen kann er thermisch entlang der Reaktionskoordinate induziert werden, wobei die Aktivierungsbarriere ΔG^* überwunden werden muss. Zum anderen erfolgt der ET nach optischer Anregung vom Minimum des Grundzustands vertikal in ein angeregtes Schwingungsniveau des CT-Zustands. Die Frequenz $\tilde{\nu}_{\max}$, die dabei aufgebracht werden muss, setzt sich im diabatischen Fall aus der Differenz der Potentiale ΔG^{00} und der sogenannten Marcus-Reorganisationsenergie λ zusammen (Gleichung (1.1)).

$$\tilde{\nu}_{\max} = \Delta G^{00} + \lambda \quad (1.1)$$

Die Reorganisationsenergie wiederum ist die Summe aus einem inneren Anteil λ_v und einem äußeren λ_o . Dabei ist der innere Part hauptsächlich von Molekülparametern wie den Bindungsabständen und -winkeln abhängig und entspricht der Energie, die nach dem ET für die strukturelle Umorientierung

des Moleküls aufgewendet werden muss.^[41] Der äußere Anteil λ_o hingegen beschreibt die Neuorientierung der Solvathülle des Moleküls nach dem ET. λ_o kann nach Gleichung (1.2) berechnet werden.^[42]

$$\lambda_o = e^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon} \right) \left(\frac{1}{2a_A} + \frac{1}{2a_B} - \frac{1}{r} \right) \quad (1.2)$$

Aus (1.2) ist ersichtlich, dass die äußere Reorganisationsenergie nicht nur von Lösungsmittelbeiträgen wie dem Brechungsindex n oder der Dielektrizitätskonstante ϵ abhängt, sondern auch von den Radien der Redoxzentren a_A und a_B sowie deren Abstand r voneinander, die reine Molekülparameter sind, e ist die Elementarladung.

Bei einer elektronischen Wechselwirkung von Donor und Akzeptor koppeln die beiden diabatischen Potentiale zu zwei adiabatischen, wie sie in Abbildung 1.3 skizziert sind (durchgezogene Linien). Die elektronische Wechselwirkung wird hierbei durch das Kopplungsmatrixelement V_{AB} wiedergegeben und wird im Abschnitt 1.3 genauer betrachtet. Anhand der Größe von V_{AB} können die betrachteten Systeme in verschiedene Klassen eingeteilt werden, die von *Robin* und *Day* definiert wurden.^[43, 44] Für ein System der Klasse II ist beispielsweise V_{AB} zwar deutlich größer als null, jedoch kleiner als die Reorganisationsenergie und der Grundzustand kann durch ein Doppelminimumpotential beschrieben werden. Ein System der Klasse II ist in Abbildung 1.3 dargestellt.

1.2.1 Beschreibung der Dynamik von ET-Reaktionen

Neben der Reorganisationsenergie beeinflusst auch die Differenz in der Gibbs-Energie zwischen den Potentialen die Dynamik des ET. Aus der *Arrhenius*-Gleichung, die die Aktivierungsenergie sowie die Temperaturabhängigkeit mit der ET-Rate in Verbindung setzt, wird Gleichung (1.3) erhalten, die den ET mit Parametern aus der *Marcus*-Theorie beschreibt.^[21]

$$k_{ET} = A \cdot \exp \left[-\frac{(\Delta G^{00} + \lambda)^2}{4\lambda k_B T} \right] \quad (1.3)$$

Dabei ist k_B die *Boltzmann*-Konstante und A ein Vorfaktor, der unter anderem die elektronische Wechselwirkung zwischen den Systemen berücksichtigt.

In Gleichung (1.3) wird die Aktivierungsenergie ΔG^* durch die Reorganisationsenergie und ΔG^{00} wiedergegeben. Sie kann im diabatischen Bild aus Gleichung (1.4) berechnet werden.

$$\Delta G^* = \frac{1}{4\lambda} (\lambda + \Delta G^{00})^2 \quad (1.4)$$

In Abbildung 1.4 ist die Aktivierungsbarriere in Abhängigkeit von der Größe der Potentialdifferenz ΔG^{00} skizziert. Sind die Zustände entartet ($\Delta G^{00} = 0$), ergibt sich aus Gleichung (1.4) eine Aktivierungsbarriere von $\lambda/4$. Wird die Ent-

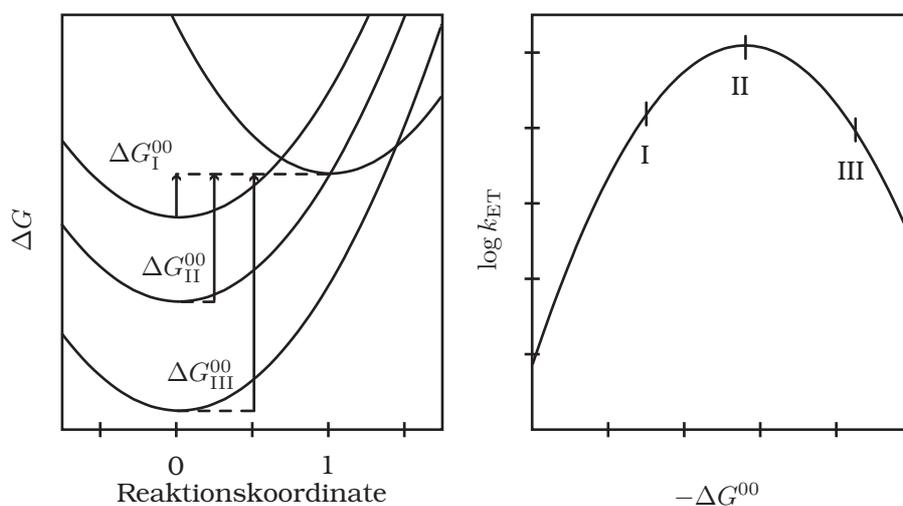


Abbildung 1.4: Potentialdiagramme für drei Systeme mit verschiedenen Werten für ΔG^{00} (links). Die Geschwindigkeitskonstante k_{ET} ist von ΔG^{00} abhängig (rechts).

artung aufgehoben und existiert eine Triebkraft $-\Delta G^{00}$, die im Betrag kleiner als die Reorganisationsenergie ist, wird die Aktivierungsbarriere mit wachsender Differenz zwischen den Potentialminima herabgesetzt. Demzufolge steigt auch die Geschwindigkeit des Elektronentransfers. Dieses Verhalten wird in der normalen Marcus-Region (Fall I) beobachtet. Ist $-\Delta G^{00}$ vom Betrag genauso groß wie die Reorganisationsenergie, so kann der ET barrierelos erfolgen ($\Delta G^* = 0$), wie es in Fall II gezeigt ist ((1.4)). Die Geschwindigkeit wird in diesem Fall maximal. Für sehr exergonische Reaktionen, bei denen $-\Delta G^{00}$ größer als die Reorganisationsenergie ist, tritt erneut eine Barriere auf und der ET verlangsamt sich mit steigender Triebkraft. Dieser Bereich wird als Marcus-invertierte Region bezeichnet,^[45] deren Existenz erst etwa 30 Jahre später von

Miller, Calcaterra und *Closs* experimentell nachgewiesen wurde.^[46]

Der ET kann nach Gleichung (1.3) jedoch nur unzureichend berechnet werden. Um genauere Werte für die Raten zu erhalten, müssen eine Reihe weiterer Prozesse in Betracht gezogen werden. Da diese bereits in früheren Arbeiten^[22–24] ausführlich diskutiert wurden, wird hier nur eine kurze Zusammenfassung gegeben.

Bevor das vorhergesagte Verhalten in der invertierten Region im Experiment bestätigt wurde, beobachteten *Rehm* und *Weller* in einer Reihe von Systemen mit steigender Triebkraft, dass die Raten für den ET sich einer Konstanten annäherten.^[47] Diese Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment erklärten *Efrima* und *Bixon* durch die Anregung von Schwingungsniveaus, die bis dahin nicht berücksichtigt wurden.^[48] So können die konstant hohen ET-Raten bei steigender Triebkraft durch eine barrierefreie Reaktion in ein höher angeregtes Schwingungsniveau erklärt werden. Da große organische Moleküle tatsächlich eine Vielzahl von energetisch naheliegenden Schwingungsniveaus besitzen, ist diese Betrachtungsweise legitim.

Desweiteren wird die Temperaturabhängigkeit des ET nicht ausreichend beschrieben. Zwar stimmen Theorie und Experiment für hohe Temperaturen meist gut überein, bei tiefen Temperaturen wird für einige ET-Prozesse nicht der erwarteter Rückgang der ET-Raten beobachtet.^[49] Die Abweichungen der experimentellen Beobachtungen lassen sich auf die klassische Annahme zurückführen, dass die Aktivierungsbarriere überwunden werden muss und nicht durchtunnelt werden kann. Folglich gilt Gleichung (1.3) nur, wenn Tunnelprozesse vernachlässigt werden können. Nach *Jortner* können die Schwingungsmoden demnach nur klassisch behandelt werden, wenn der Abstand zwischen den Schwingungsniveaus im Vergleich zur thermischen Energie sehr klein ist ($\hbar\omega_1/k_B T \ll 1$).^[50] Im Fall von $\hbar\omega_1/k_B T \gg 1$ ist es nötig, die Moden quantenmechanisch zu behandeln.

Ein nicht klassischer Ansatz ist die Berechnung der ET-Raten nach *Fermis* Goldener Regel, einem Ansatz der Störungstheorie erster Ordnung. Wird zusätzlich die *Franck-Condon*-Näherung berücksichtigt, lassen sich alle

Größen nach Gleichung (1.5) verkürzt zusammenfassen.

$$k_{\text{ET}} = \frac{2\pi}{\hbar} V_{\text{AB}}^2 (DWFC) \quad (1.5)$$

Mit Hilfe von Gleichung (1.5) werden die ET-Raten für den nichtadiabatischen Fall beschrieben. Dabei steht der Ausdruck *DWFC* für *density of states weighted Franck-Condon factors*. Dies bedeutet, dass die *Franck-Condon-Faktoren*, die den Überlapp der Schwingungsniveaus von elektronischen Ausgangs- und Endzustand wiedergeben, mit der Dichte der Energiezustände im Endzustand gewichtet sind. Desweiteren stellt Gleichung (1.5) einen Zusammenhang des Kopplungsmatrixelements V_{AB} mit der ET-Rate her, die proportional mit dem Quadrat von V_{AB} korreliert.

Um einen ET im nichtadiabatischen Bild noch detaillierter zu beschreiben, wird außerdem angenommen, dass jeder elektronische Zustand nach dem Polaronmodell mit mehreren Schwingungen gekoppelt ist.^[50–52] Bei einem Polaron handelt es sich dabei um ein Quasiteilchen, bei dem die durch die elektrische Ladung des Elektrons induzierte Polarisierbarkeit mit den Gitterschwingungen eines Kristalls gekoppelt ist. Alle Annahmen sind in Gleichung (1.6) zusammengefasst. Durch die Umrechnung der Energien in cm^{-1} können die spektroskopisch gemessenen Größen direkt eingesetzt werden.

$$k_{\text{ET}} = 4\pi^2 hc^2 V_{\text{AB}}^2 \sqrt{\frac{1}{4\pi hc \lambda_0 k_{\text{B}} T}} \sum_{j=0}^{\infty} \exp(-S) \frac{S^j}{j!} \exp\left[-\frac{hc(\lambda_0 + j\tilde{\nu}_v + \Delta G^{00})^2}{4\lambda_0 k_{\text{B}} T}\right] \quad (1.6)$$

Der erste Teil der Gleichung vor der Summe enthält neben der elektronischen Kopplung die klassische Zustandsdichte des Systems. Aus diesen beiden Größen wird die Frequenz für einen barrierefreien ET erhalten. Die *Franck-Condon-Faktoren* werden durch die Summe im hinteren Teil ausgedrückt. Dabei ist S der *Huang-Rhys-Faktor*, der ein Maß für die Kopplung der elektronischen Zustände mit den einzelnen Schwingungsniveaus darstellt. Genauer entspricht S dem Quotient aus der Energie einer Schwingung und dem Abstand der Schwingungsniveaus. Mit j ist die Quantenzahl der jeweiligen Mode $\tilde{\nu}_v$ gegeben.

Der Exponentialterm selbst beschreibt die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang vom Schwingungsgrundzustand des Ausgangszustands in ein Niveau v' des Endzustands, wobei v' jeweils einen separaten Zustand beschreibt. Für einen ET aus einem angeregten Schwingungszustand muss Gleichung (1.6) erweitert werden.^[53,54] Desweiteren entspricht c der Lichtgeschwindigkeit, h ist das *Planck'sche* Wirkungsquantum.

1.3 Die elektronische Kopplung

Eine direkte Verbindung von spektroskopisch messbaren Größen und der *Marcus*-Theorie wurde als erstes von *Hush* hergestellt.^[55-57] Aus der Analyse der mit dem $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang assoziierten Absorptionsbande, der CT-Bande, können einige Parameter der *Marcus*-Theorie wie λ_0 , λ_v , ΔG^{00} , $\tilde{\nu}_v$ sowie V_{AB} extrahiert werden.^[58-60] So lässt sich V_{AB} nach Gleichung (1.7) berechnen.^[61,62]

$$V_{AB} = \frac{\mu_{eg}}{er} \tilde{\nu}_{\max} \quad (1.7)$$

Aus Gleichung (1.7) ist ersichtlich, dass das Kopplungsmatrixelement direkt proportional zum Maximum der CT-Bande $\tilde{\nu}_{\max}$ ist. Desweiteren verknüpft (1.7) den Abstand r mit der elektronischen Kopplung, die mit größerer Distanz zwischen Donor und Akzeptor abnimmt.^[63] Das Übergangsdipolmoment μ_{eg} ist ebenfalls aus der Analyse der CT-Bande zugänglich und kann nach Gleichung (1.8) berechnet werden.

$$\mu_{eg} = 0.09584 \sqrt{\frac{\int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_{\max}}} \quad (1.8)$$

Das Integral $\int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ entspricht dabei der Fläche unter der CT-Bande.

Um den Abstand r zu bestimmen, werden meist quantenchemische Methoden verwendet. Dies führt aber nur für kleine Werte von V_{AB} zu sinnvollen Ergebnissen. Koppeln die Systeme sehr stark, kann r im Rahmen der *Mulliken-Hush*-Theorie berechnet werden (Gleichung (1.9)).^[64,65]

$$er = \sqrt{(\Delta\mu_{eg})^2 + 4(\mu_{eg})^2} \quad (1.9)$$

Zur Berechnung von r wird neben dem Übergangsmoment auch noch die Differenz der adiabatischen Dipolmomente des Grund- und des angeregten Zustands $\Delta\mu_{eg}$ benötigt. Theoretisch ist dieser Wert jedoch schwer zugänglich. In der Praxis kann $\Delta\mu_{eg}$ mittels elektrooptischer Absorptionsspektroskopie bestimmt werden. Diese Methode kann aber nur bei neutralen Verbindungen angewendet werden, da in diesem Fall keine Ionenwanderung im elektrischen Feld stattfindet.

2 Piko- und Femtosekunden zeitaufgelöste Spektroskopie

Viele biologische und chemische Prozesse, wie z. B. Bindungsbrüche, strukturelle Umorientierungen oder teilweise auch der Elektronentransfer, finden auf sehr kleinen Zeitskalen statt. Um die Dynamik dieser Vorgänge zu erfassen, ist man auf die hohe zeitliche Auflösung der zur Verfügung stehenden Technik angewiesen. Durch einfache Aufbauten mit mechanischen Shuttern können z. B. Reaktionen im Millisekunden-Bereich beobachtet werden, wohingegen durch Blitzlampenphotolyse bereits eine Auflösung von etwa 10^{-5} s erreicht werden kann.^[66] Mit letzterem werden z. B. „langlebige“ Triplett-Zustände über die T_1 - T_n -Absorption untersucht. Einblicke in schnellere Prozesse kann diese Technik jedoch nicht gewähren. Mit der Entwicklung des Lasers Anfang der 60er Jahre und dessen gepulsten Betriebs wenige Jahre später war es schließlich möglich bis in den Pikosekunden-Bereich vorzudringen. Die Pulsdauer der Farbstofflaser konnte bis Mitte der 80er Jahre auf wenige Femtosekunden komprimiert werden. Der Durchbruch in der Ultrakurzzeitspektroskopie gelang jedoch erst Anfang der 90er Jahre mit der Entwicklung des Ti:Sa-Lasers. Dieser Festkörperlaser wird mittlerweile standardmäßig für die Femtosekunden-Spektroskopie eingesetzt.^[67-69]

Die zeitaufgelösten Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden auf zwei verschiedenen Zeitskalen durchgeführt. Im ersten Teil von Kapitel 2 steht ein Pikosekunden-Experiment im Vordergrund, während im zweiten Teil die verwendeten Femtosekunden-Systeme beschrieben werden. Mittels Pump-Probe-Technik wurde an allen Systemen die Dynamik elektronisch angeregter

Zustände bestimmt. Bei diesem Verfahren werden zwei Laserpulse verwendet, die zum einen die Probe anregen und anschließend die dadurch resultierende Änderung in der Absorption des Moleküls abfragen.^[70] Alternativ kann das System durch den zweiten Puls auch ionisiert werden. Die Abfrage des angeregten Zustands erfolgt dann über die ionisierten Moleküle durch Massenspektroskopie oder aber über die Detektion der herausgeschlagenen Photoelektronen.

Im Ultrakurzen Bereich ($\leq 10^{-10}$ s) stammen beide Pulse vom gleichen Laser. Dabei wird der Laserstrahl im gepulsten Betrieb durch einen Strahlteiler geteilt. Beide Teilstrahlen werden nun auf unterschiedlichem Weg zur Probe geleitet, wobei die Strecke eines der beiden Strahlen über eine Delayline variiert werden kann. So treffen beide Pulse zeitlich verzögert auf die Probe und die zeitliche Auflösung der Messung ist gewährleistet. Während im Femtosekunden-Experiment die maximale Verzögerung etwa 3 ns beträgt, kann am Pikosekunden-System ein Delay beider Strahlen von 10 ns eingestellt werden. Damit können Prozesse aufgelöst werden, die in etwa einem Drittel dieser Zeit abklingen.

2.1 Pikosekunden zeitaufgelöste Spektroskopie

2.1.1 Aufbau des Systems im Überblick

Die im Folgenden beschriebene Apparatur für die Pikosekunden zeitaufgelöste Absorptionsspektroskopie wurde von *Dr. Gagik G. Gurzadyan* und *Prof. Dr. Steen Steenken* am Max-Planck Institut für Strahlenchemie in Mühlheim an der Ruhr aufgebaut.^[71, 72] In Abbildung 2.1 ist der schematische Aufbau des Systems gezeigt.

Zuerst werden im Resonator des Nd:YAG-Lasers (Kapitel 2.1.2) Pikosekundenpulse mit einer fundamentalen Wellenlänge von 1064 nm und einer Energie von 40 bis 60 mJ erzeugt.^[73] Anschließend wird der Strahl mittels eines dielektrischen Strahlteiler mit 50 % Transmission und 50 % Reflexion in Pump- und Probe-Strahl aufgespalten. Der Probe-Strahl wird unverändert über eine

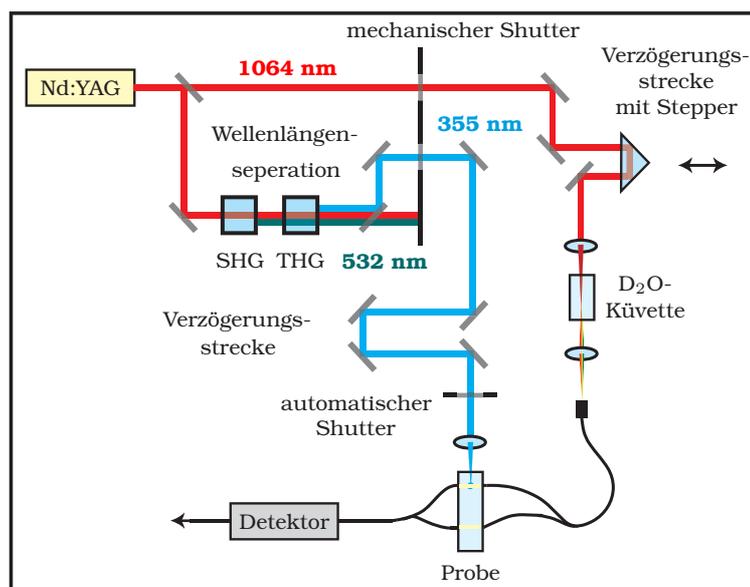


Abbildung 2.1: Aufbau der Versuchsanordnung für Pikosekunden zeitaufgelöste Messungen.

variable Verzögerungsstrecke geleitet und in eine mit D₂O gespülte Küvette fokussiert. Dadurch entsteht ein Weißlichtkontinuum, das es erlaubt, die transienten Spezies über einen breiten Bereich abzufragen. Alternativ kann als Probe-Strahl auch die zweite Harmonische (532 nm) verwendet werden, die beim Durchlauf durch einen KDP-(Kaliumdiphosphat)-Kristall erzeugt wird. Vorteil der Abfrage mit nur einer Wellenlänge liegt in der Stabilität des Probe-Signals im Vergleich zum Kontinuum, wobei eine Messung mit Weißlicht ungleich mehr Informationen enthält. Der Probe-Strahl wird schließlich in eine Glasfaser fokussiert und nochmal in Abfrage- und Referenzstrahl geteilt. Der zweite Teil des Strahls wird als Pump-Puls verwendet. Aus der Fundamentalen wurde dazu zunächst mittels weiterer KPD-Kristalle die zweite Harmonische (6 bis 8 mJ) sowie die dritte Harmonische (355 nm, 2 bis 3 mJ) generiert, je nach Grundzustandsabsorption des untersuchten Moleküls. Der Anregepuls wird schließlich derart auf die Probe fokussiert, dass er in einem Winkel von 90° mit dem Abfragepuls überlappt. Nachdem Abfrage- und Referenzpuls die Probe durchdrungen haben, werden beide Strahlen mittels einer weiteren Glasfaser in ein Spektrometer geleitet. Die Differenz ΔAbs zwischen Anrege- und Referenzstrahl, die durch die Anregung hervorgerufen wird, kann nach Gleichung (2.1) berechnet werden.

$$\Delta Abs = -\log\left(\frac{E_1}{E_2} \cdot \frac{E_2^0}{E_1^0}\right) \quad (2.1)$$

Dabei ist E_1 die Energie des Abfragestrahls und E_2 die Energie des Referenzstrahls, der nur die Wechselwirkung mit dem Abfragepuls beinhaltet. Der Unterschied in der Intensität beider Strahlen wird durch den Faktor E_2^0/E_1^0 berücksichtigt, wobei E_1^0 und E_2^0 die Energien der beiden Probe-Pulse ohne Anregepuls sind.

Während der Messung wurde beim Verfahren des Retroreflektors auf der Delayline der Pump-Strahl durch einen mechanischen Shutter geblockt, um eine Zersetzung der Probe zu minimieren.

2.1.2 Aufbau des Resonators & Erzeugung von Pikosekunden-Pulsen

Als Strahlungsquelle für die Pump-Probe-Spektroskopie wurde ein Nd:YAG-Laser des Modells PY61C-10 der Firma *Continuum* verwendet. Dabei handelt es sich um ein Ein-Box-System mit zwei Blitzlampen, die den Oszillator und den Verstärker pumpen. Das System ist für eine Taktfrequenz von 10 Hz optimiert. Das Strahlprofil der TEM₀₀-Mode ist annähernd Gauß-förmig mit einer Halbwertsbreite von 30 ps. In Abbildung 2.2 ist der schematische Aufbau

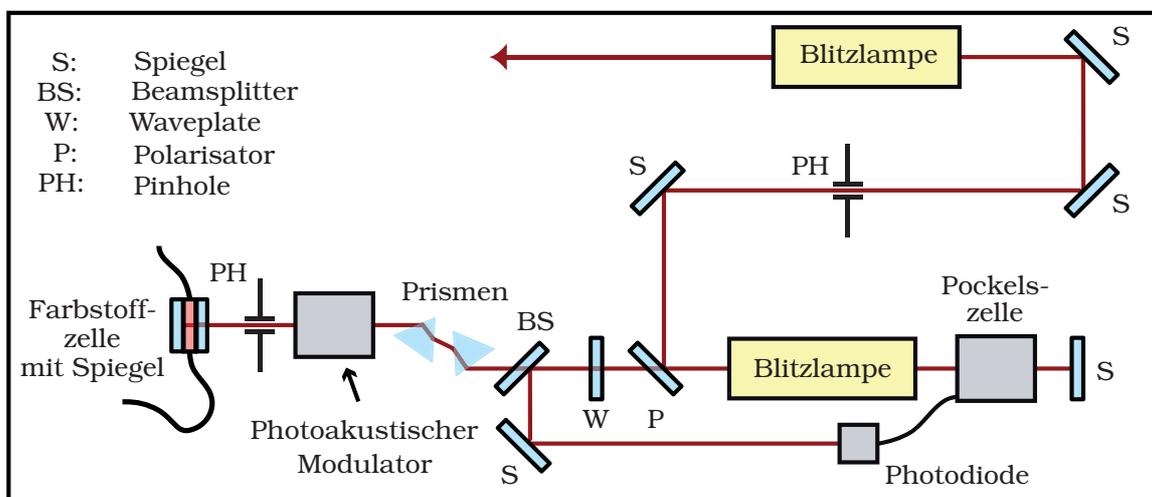


Abbildung 2.2: Aufbau des Resonators des Pikosekunden-Systems.

des PY61 dargestellt. Die ultrakurzen Laserpulse werden dabei im Resonator durch einen sogenannten Gain-Loss-Aufbau erzeugt.^[74] Bei jedem Umlauf wird das Laserlicht durch das laseraktive Material verstärkt. Gleichzeitig wird ein Verlustmodulator in den Resonator eingebracht, der periodisch mit der Umlaufzeit T_r die Resonatormoden um das Verlustminimum „sammelt“. Als Modulator wird im PY61 eine Farbstofflösung von Q-Switch I oder auch Eastman A 9740 in Dichlorethan (DCE) verwendet. Die Struktur dieses Polymethinfarbstoffs sowie das Vis/NIR-Spektrum sind in Abbildung 2.3 dargestellt.

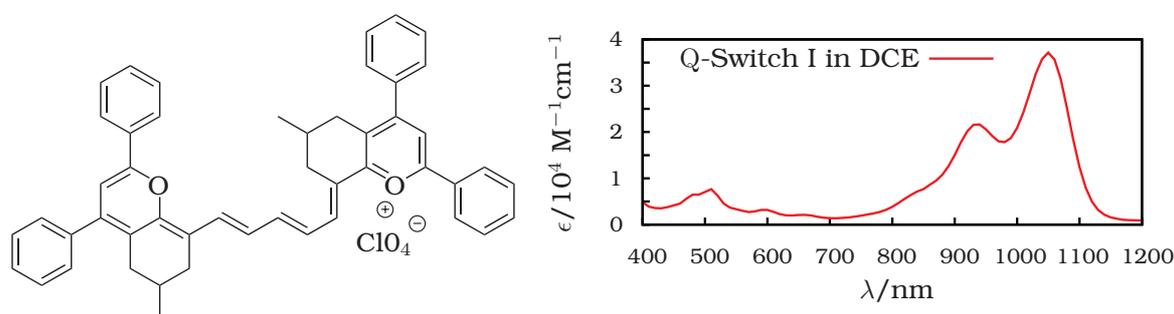


Abbildung 2.3: Struktur von Q-Switch I (links) und dessen Absorptionsspektrum (rechts).

Es ist ersichtlich, dass der Farbstoff bei einer Wellenlänge von 1064 nm, bei welcher der Puls im Resonator propagiert, eine intensive Absorption aufweist. Moden mit niedriger Intensität werden demnach vollständig vom Farbstoff absorbiert und können nicht weiterpropagieren. Hat ein Puls jedoch genug Intensität, wird die Absorption gesättigt und die Lösung wird für diese Moden durchlässig. In diesem Fall wird von einem sättigbaren Absorber gesprochen. Idealerweise führt der Modulator etwas weniger Verlust ein als durch die stimulierte Emission des laseraktiven Materials kompensiert werden kann. Diese Form der Modulation wird auch als passive Modenkopplung bezeichnet. Die Verstärkungs- bzw. Verlustkurve eines sättigbaren Absorbers ist im unteren Teil der Abbildung 2.4 gezeigt.^[74] Da die Breite des Verlustminimums hauptsächlich von der Zeit abhängt, die für die Entvölkerung des angeregten Zustands benötigt wird, können mit dieser Methode sehr kurze Pulse erzeugt werden. Ein Nachteil eines sättigbaren Absorbers ist jedoch Schwankungen in der Intensität von Puls zu Puls, da es sich bei der Anregung des Farbstoffs um

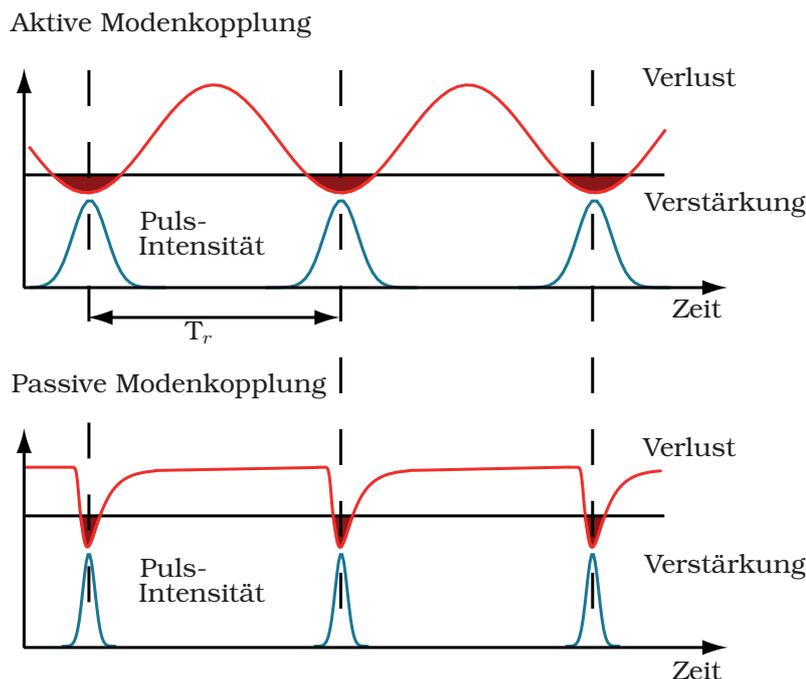
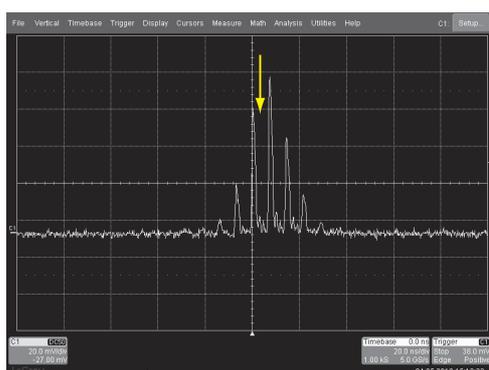


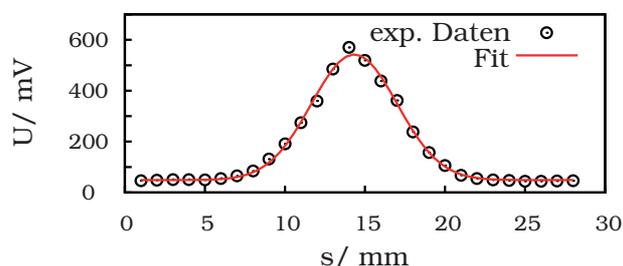
Abbildung 2.4: Verlust- bzw. Verstärkungskurven für die aktive und passive Modenkopplung.

einen statistischen Prozess handelt.^[75] Im Vergleich dazu ist im oberen Teil der Abbildung 2.4 die Verlustkurve eines Elements zur aktiven Modenkopplung skizziert. Durch eine akusto-optische Komponente wird ein externes Signal angelegt, dass die Verlustkurve sinusförmig und somit gleichmäßig moduliert. Auf diese Weise können Intensitätsunterschiede zwischen den Pulsen vermieden werden. Es ist damit jedoch nicht möglich, ebenso kurze Pulse wie bei der passiven Modenkopplung zu generieren. Im PY61 wurde sowohl ein passives Element, der Q-Switch I, für möglichst kurze Laserpulse, als auch eine aktive Komponente, der photoakustische Modulator, der die Stabilität des Laserbetriebs gewährleisten soll, verbaut.^[76]

In der rechten Hälfte von Abbildung 2.5 ist der Verstärkungsaufbau des Pulses (Pulszug) beim Umlauf im Resonator gezeigt. Wie zu erkennen ist, erreicht der Puls nach dem dritten Umlauf seine maximale Intensität und wird zu diesem Zeitpunkt aus dem Resonator ausgekoppelt. Dazu wird die Verstärkung mittels einer Photodiode erfasst. Bei einem bestimmten Schwellenwert der Intensität erhält die Pockelszelle ein Signal, die dann beim nächsten Umlauf des Pulses dessen Polarität dreht. Die Photodiode ist demnach auf die In-



(a) Pulszug.



(b) Autokorrelation.

Abbildung 2.5: Verstärkungsaufbau der Moden im Resonator (a) sowie die Autokorrelation der Fundamentalen (b).

intensität des zweiten Umlaufs getriggert (gelber Pfeil). Über einen Polarisator verlässt der Puls den Resonator und wird in den Verstärker eingekoppelt. Der verstärkte Puls kann schließlich für das jeweilige Experiment modifiziert werden.

Da die an diesem System untersuchten elektronischen Prozesse auf sehr kurzen Zeitskalen von wenigen Piko- bis mehreren Nanosekunden ablaufen, ist es notwendig, die Breite der jeweiligen Pulse genau bestimmen zu können. Dazu wird in der Praxis, neben der Zweiphotonenfluoreszenzmessung (TPF), die nichtlineare Autokorrelation verwendet, bei der der Puls mit sich selbst abgefragt wird.^[77,78] Diese Methode wurde erstmals 1966 von *Maier, Kaiser* und *Giordmaine*^[79] und wenig später auch von *Armstrong*^[80] beschrieben. Der verwendete optische Aufbau wird als Autokorrelator bezeichnet. Nachdem der Strahl in den Autokorrelator eingekoppelt wurde, werden mit Hilfe eines Strahlteilers zwei gleiche Abbilder des Pulses erzeugt. Während ein Teilstrahl über eine festgesetzte Strecke propagiert, wird der andere über eine variable Delayline geleitet, die es ermöglicht beide Pulse gegeneinander zu verzögern. Schließlich werden beide Strahlen in einem Verdopplungskristall zum Überlapp gebracht, in dem durch den nichtlinearen Prozess der Frequenzmischung (SFG) das Produkt der beiden Pulse erzeugt wird.^[81] Die Intensität dieses Signals, das die doppelte Frequenz der einzelnen Pulse aufweist, wird mit Hilfe einer Photodiode in der Winkelhalbierenden der SHG-

Signale der einzelnen Teilstrahlen detektiert. Die gemessene Intensität ist dabei proportional zu $\int I(t)I(t+\tau)$, wobei $I(t)$ und $I(t+\tau)$ die Intensitäten der einzelnen Teilstrahlen beschreiben und τ den Gangunterschied über die Verzögerungsstrecke markiert.^[79] Letztendlich wird die Breite des zu charakterisierenden Pulses über die Messung einer Wegstrecke bestimmt.

In Abbildung 2.5(b) ist die für den PY61C-10 gemessene Autokorrelation dargestellt. Dabei wird die Intensität gegen die longitudinale Verschiebung des Endspiegels auf der Delayline aufgetragen. Um das Signal/Rausch-Verhältnis zu minimieren und Laserschwankungen auszugleichen werden an jedem Messpunkt über 500 Laserpulse gemittelt. Die bestimmte Kurve wurde anschließend mit einer Gaußfunktion gefittet, deren Halbwertsbreite 6.4 mm beträgt. Das verzögerte Abbild des Pulses hat somit eine Wegstrecke von 12.8 mm mehr zurückgelegt, da sowohl Hin- als auch Rückweg zum Endspiegel der Verzögerungsstrecke berücksichtigt werden müssen. Über die Geschwindigkeit des Lichts wurde schließlich die Zeitverzögerung zwischen beiden Pulsen mit 42.7 ps berechnet. Dabei handelt es sich aber nicht um die eigentliche Pulsbreite, da das Produkt zweier gleicher Gaußfunktionen wiederum eine Gaußfunktion ergibt, deren Halbwertsbreite jedoch um den Faktor $\sqrt{2}$ größer ist.^[80] Die korrigierte Halbwertsbreite des PY61 beträgt demnach 30 ps.

2.1.3 Weißlichterzeugung

Für die Absorptionsspektroskopie angeregter Moleküle wird meist die Anregungs-Abfrage Technik mit zwei Pulsen verwendet. Dazu wird zunächst der angeregte Zustand des Moleküls mit Hilfe des ersten Pulses bevölkert. Durch Projektion dieses Zustands auf einen nächst höheren mittels des zweiten Pulses lässt sich letztendlich auf die Eigenschaften des angeregten Moleküls schließen. Da der zweite Prozess vor allem vom energetischen Unterschied zwischen S_1 und S_n abhängt und diese Differenz für jedes Molekül unterschiedlich sein kann, ist es von Vorteil mit mehreren Frequenzen gleichzeitig abzufragen. In der Laserspektroskopie wird hierbei der nichtlineare Effekt der Weißlichterzeugung ausgenutzt, der bereits 1970 von *Shapiro* und *Alfano* beschrieben wurde.^[82-84]

Dazu wird die hochenergetische Laserstrahlung in ein geeignetes Material, wie zum Beispiel einen nichtzentrosymmetrischen Kristall oder, wie hier verwendet, eine D_2O -Küvette, fokussiert. Durch die Wechselwirkung von Licht und Materie wird der Puls schließlich um mehrere Frequenzkomponenten erweitert. Zurückzuführen ist dieser Effekt zum einen auf die Selbstfokussierung und zum anderen auf den Prozess der Selbstphasenmodulierung, bei der aufgrund der hohen Intensität in der Mitte des Pulses die Linearität zwischen Intensität und Brechungsindex nicht mehr gegeben ist. Demzufolge wird der Puls aufgrund eines nun höheren Brechungsindex in diesem Teil verzögert. Dadurch kommt es zu einer Rotverschiebung der vorderen Flanke des Pulses, während der hintere Teil blauverschoben wird.

Abbildung 2.6 zeigt das Weißlichtspektrum, das durch Fokussieren der Fundamentalen in einer mit D_2O -gespülten Küvette entsteht.

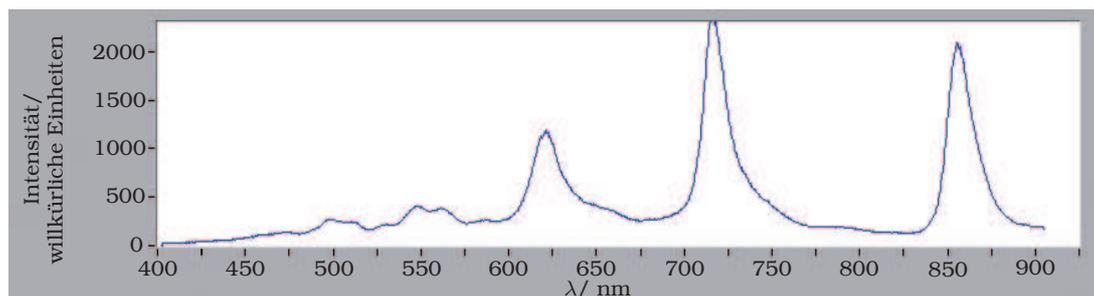


Abbildung 2.6: Spektrum des Probe-Strahls, das durch Fokussieren der Fundamentalen in einer mit D_2O gespülten Küvette erzeugt wird.

Es ist deutlich zu erkennen, dass das generierte Spektrum sehr viele Wellenlängen enthält und somit der komplette sichtbare sowie der nahinfrarote Bereich abgefragt werden können, wobei die Struktur des Spektrums vermutlich von Ramanprozessen im D_2O bestimmt wird. Ein weiterer Vorteil bei der Verwendung von D_2O als nichtlineares Material ist die hohe Intensität sowie das Ausmaß der spektralen Verbreiterung von Wasser im Vergleich zu anderen Lösungsmitteln. Desweiteren kann die Absorption des Lösungsmittels im sichtbaren bzw. nahinfraroten Bereich verringert werden, wenn schweres Wasser anstatt normales verwendet wird, da hier die Kombinations- und Oberschwingungen im Vergleich rotverschoben sind. Für ein Spektrum mit

gleichmäßig hoher Intensität empfiehlt es sich jedoch, ein H₂O/D₂O-Gemisch im Verhältnis 1:1 einzusetzen.

2.1.4 Detektion des Signals & Steuerung der Apparatur

Als Detektor wurde das Gitterspektrometer Chromex 250IS der Firma *Spectroscopy Instruments* verwendet. Mit diesem Imaging Spectrograph können Mess- und Referenzstrahl über einen Bereich von etwa 500 nm simultan detektiert werden. Dazu werden beide Strahlen im Spektrometer an einem Gitter gebrochen und anschließend mit einem Diodenarray mit 2×512 Pixeln aufgezeichnet. Um die thermische Bewegung der Elektronen zu minimieren, wird das Array mittels eines Peltier-Elements gekühlt. Das Messsignal wird über die Zeit integriert, wobei jeweils 100 Pulse pro Messpunkt aufgenommen werden, um das Hintergrundrauschen zu minimieren.

Das Spektrometer wird über eine GPIB (*general purpose interface bus*)-Karte ausgelesen. Alle weiteren Hardware-Komponenten wie Delayline oder Shutter werden über einen USB-Anschluss angesteuert. Als Software zur Koordination der einzelnen Komponenten wird LabView 9.0 der Firma *National Instruments* verwendet, die den korrekten Ablauf der Messroutine gewährleistet.

2.2 1,4-Di[2-(5-phenyloxazolyl)]benzol (POPOP)

In diesem Teil der Arbeit wurde zunächst die Verbindung 1,4-Di[2-(5-phenyloxazolyl)]benzol, POPOP (Abbildung 2.7), mittels transienter Absorptionsspektroskopie untersucht, um über das intensive transiente Signal den zeitlichen Überlapp zwischen Pump- und Probe-Strahl zu bestimmen. Desweiteren soll über einen Vergleich mit der Literatur die Zeitauflösung des Pikosekunden-Systems überprüft werden, die durch die Verzögerung des Probe-Strahls gegeben ist.

POPOP gehört, ähnlich wie die Coumarine, Polymethine, Xanthene oder Oxazene, zu der Klasse organischer Verbindungen, die nach geeigneter optischer Anregung stimuliert emittieren können.^[85–88] Der Laservorgang findet dabei

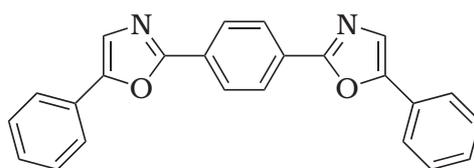


Abbildung 2.7: 1,4-Di[2-(5-phenyloxazolyl)]benzol (POPOP)

beim Übergang von S_1 nach S_0 statt. Zusätzlich zu diesem Übergang kann im Molekül auch eine Absorption in die höheren elektronischen Zustände S_2 , S_3 und S_4 stattfinden. Dabei wird entweder die Pumpstrahlung, die emittierte Strahlung oder beides absorbiert, was wiederum die Effizienz des „Lasens“ senkt. Aus diesem Grund wurden diese Prozesse bereits von anderen Gruppen erforscht, die sowohl die Frequenzabhängigkeit der Übergänge als auch die Dynamik der angeregten Zustände in Abhängigkeit vom Lösungsmittel untersucht haben.

2.2.1 UV/Vis-Spektroskopie

In Abbildung 2.8 ist das Absorptionsspektrum von POPOP in Ethanol gezeigt. Dieses weist im Bereich von 200 nm bis 400 nm mehrere breite Absorptionsbanden auf. Die niederenergetische Bande im Bereich von 310 nm bis 400 nm mit einem Maximum bei 360 nm und zwei Submaxima bei 380 nm und 345 nm ist dem elektronischen Übergang vom S_0 -Zustand in verschiedene Schwingungsniveaus des S_1 -Zustands zuzuordnen.^[85,89] Auf der blauen Seite schließt

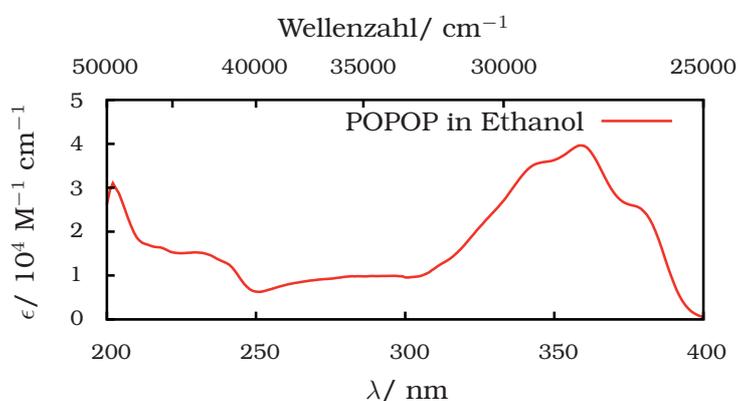
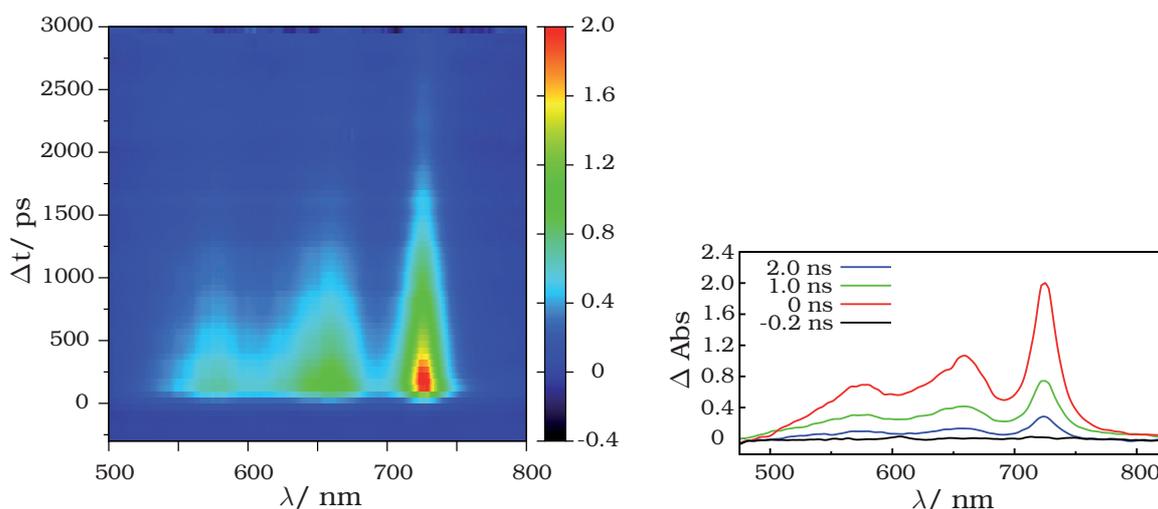


Abbildung 2.8: UV/Vis-Spektrum von POPOP in Ethanol.

sich im Bereich von 250 nm bis 310 nm ein weiterer Übergang in den nächst höheren elektronischen S_2 -Zustand an. Die Absorption im Bereich von 200 nm bis 250 nm charakterisiert den Übergang vom S_0 in den S_3 -Zustand.

2.2.2 Transiente Absorptionsspektroskopie

Die transienten Absorptionsspektren von POPOP in verschiedenen Lösungsmitteln sowie die temporären Profile der Transienten sind im folgenden Abschnitt zusammengefasst vorgestellt. Zunächst wurde durch Absorption eines Photons mit einer Wellenlänge von 355 nm der angeregte Zustand bevölkert. Mit Hilfe eines Weißlichtkontinuums konnten anschließend die Übergänge in die nächst höheren Zustände angeregt werden.

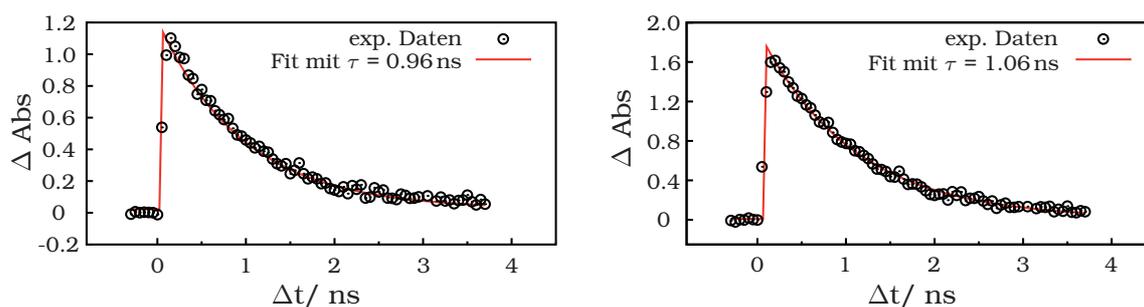


(a) Transiente Karte von POPOP in Cyclohexan.

(b) Transiente Absorption zu verschiedenen Zeiten.

Abbildung 2.9: Transiente Absorptionsspektren von POPOP in Cyclohexan.

Abbildung 2.9 zeigt die transiente Karte von POPOP in Cyclohexan (2.9(a)) sowie die transienten Absorptionsspektren vor, während und nach der Anregung (2.9(b)). Wie aus den Spektren ersichtlich, wird über einen breiten Bereich von 750 nm bis 520 nm eine transiente Absorption beobachtet. Dabei treten deutlich drei Banden mit den jeweiligen Maxima bei 720 nm, 660 nm und 580 nm hervor, wobei hier die langwelligste Bande wesentlich intensiver ist als die höher energetischen. Alle drei Banden können einem S_1 - S_n -Übergang zuge-

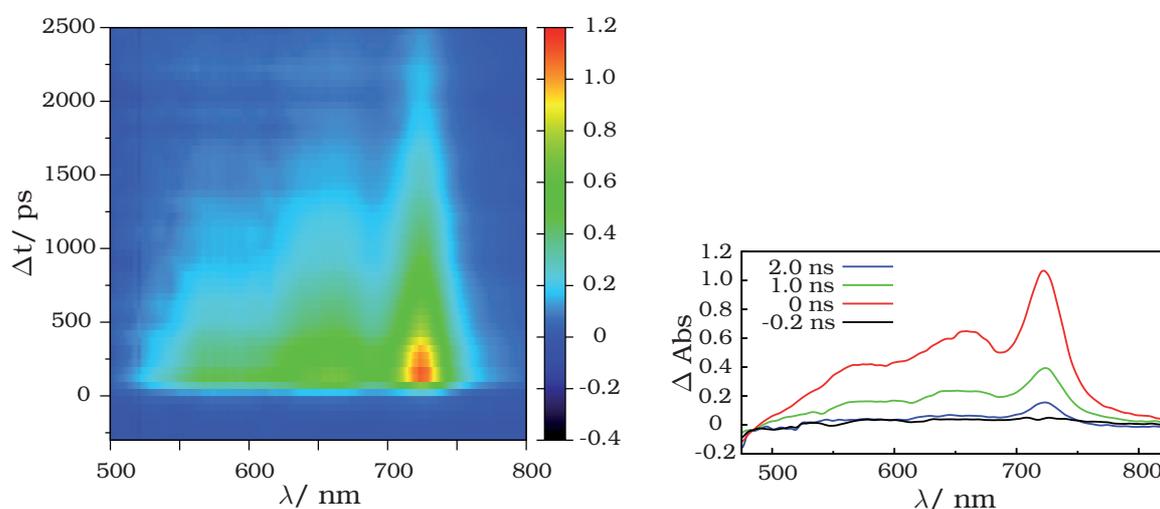


(a) Temporäres Profil bei 660 nm.

(b) Temporäres Profil bei 720 nm.

Abbildung 2.10: Temporäre Profile von POPOP in Cyclohexan.

ordnet werden. In Abbildung 2.10 sind die temporären Profile bei 720 nm und 660 nm dargestellt. Die Lebensdauer τ der Banden wurde unter Annahme eines monoexponentiellen Zerfalls bestimmt. Für die Absorption bei 720 nm ist die Lebensdauer mit 1.06 ns gegeben, für 660 nm beträgt die Lebensdauer 0.96 ns. Da bei beiden Kurven die Entvölkerung des gleichen Zustands gezeigt ist, sollte auch die Abklingzeit gleich sein. Diese beträgt 1.01 ± 0.05 ns.



(a) Transiente Karte von POPOP in Toluol.

(b) Transiente Absorption zu verschiedenen Zeiten.

Abbildung 2.11: Transiente Absorptionsspektren von POPOP in Toluol.

Die transiente Karte von POPOP in Toluol sowie die Transienten zu verschiedenen Zeiten sind in Abbildung 2.11 dargestellt. Analog zum Experiment in Cyclohexan können auch hier wieder drei S_1 - S_n -Übergänge bei 720 nm, 660 nm

und 580 nm beobachtet werden, wobei die Maxima der beiden blauen Banden weniger deutlich ausgeprägt sind. Allgemein ist das Signal der Transienten in Toluol weniger intensiv als in Cyclohexan.

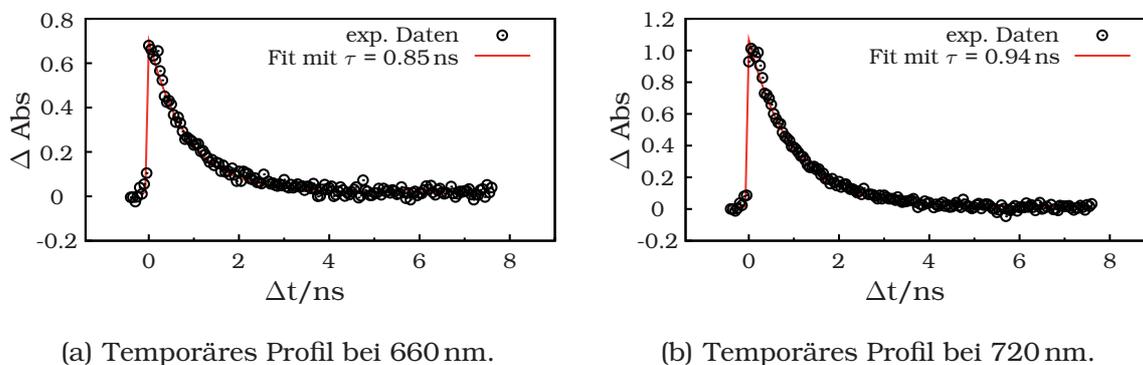


Abbildung 2.12: Temporäre Profile von POPOP in Toluol.

Die temporären Profile der Absorptionen bei 660 nm und 720 nm sind in Abbildung 2.12 abgebildet. Auch in diesem Experiment wurden die Lebensdauern unter Annahme eines monoexponentiellen Zerfalls mit 0.85 ns für 660 nm und 0.94 ns für 720 nm bestimmt. Da es sich auch in diesem Fall um das Abklingen des gleichen elektronischen Zustands handelt, wird wiederum der Mittelwert aus den Lebensdauern gebildet. Dieser wurde mit 0.90 ± 0.05 ns

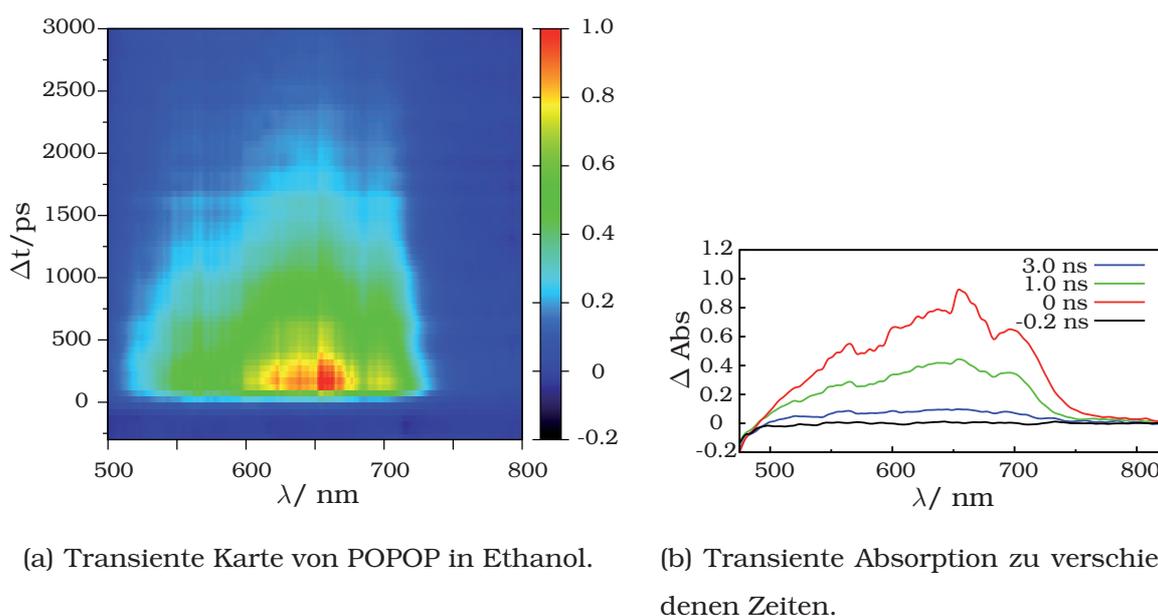


Abbildung 2.13: Transiente Absorptionsspektren von POPOP in Ethanol.

berechnet.

Desweiteren wurden die transienten Spektren von POPOP in Ethanol aufgenommen. Abbildung 2.13 zeigt die transiente Karte sowie die Absorption aus dem S_1 -Zustand zu verschiedenen Zeiten. Auch in diesem Experiment wurde eine breite transiente Absorption im Bereich von 520 nm bis 750 nm beobachtet. Im Vergleich zu den Spektren in Cyclohexan und Toluol ist jedoch zum einen das Signal der Transienten geringer. Zum anderen weist das Spektrum eine deutlich andere Struktur auf. Während bei den vorherigen Spektren drei Banden hervortraten, kann in Ethanol nur eine breite Bande mit einem Maximum bei 655 nm und zwei Submaxima bei 570 nm und 710 nm beobachtet werden. Analog zu den vorherigen Messungen können die Maxima den jeweiligen S_1 - S_n -Übergängen zugeordnet werden, wobei die Übergänge im Vergleich zu den beiden anderen Lösungsmitteln blauverschoben sind.

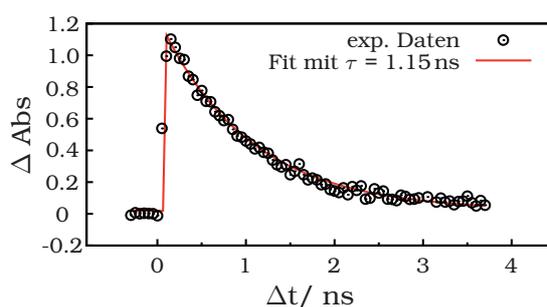


Abbildung 2.14: Temporäres Profil von POPOP in Ethanol bei 655 nm.

Das temporäre Profil bei 660 nm zeigt einen monoexponentiellen Zerfall. Die Abklingkurve ist in Abbildung 2.14 dargestellt. Die Lebensdauer des angeregten Zustands beträgt 1.15 ± 0.06 ns. Beim Vergleich der Abklingzeiten aus den Messungen in den unterschiedlichen Lösungsmitteln, zeigt sich, dass die Deaktivierung des ersten angeregten Zustands sowohl in polaren Lösungsmitteln wie Ethanol als auch in den unpolaren Lösungsmitteln Toluol und Cyclohexan in der gleichen Größenordnung stattfindet. Dabei wird mit 1.15 ns für Ethanol die größte Lebensdauer beobachtet. In Toluol hingegen erfolgt der S_1 - S_0 -Übergang mit 0.90 ns am schnellsten. Eine Abhängigkeit der Lebensdauer von der Polarität des Lösungsmittels ist nicht zu erkennen. In Tabel-

τ / ns	Cyclohexan	Toluol	Ethanol
$\tau(\text{TA})$	1.01 ± 0.05	0.90 ± 0.05	1.15 ± 0.06
$\tau(\text{Fluoreszenz})$	$1.12 \pm 0.04^{[90,91]}$	-	$1.32 \pm 0.10^{[92]}$

Tabelle 2.1: Vergleich der gemessenen Lebensdauern des ersten angeregten Zustands mit den Fluoreszenzlebensdauern der Literatur.

le 2.1 sind die gemessenen Zeiten der Fluoreszenzlebensdauer aus der Literatur gegenübergestellt. Da bei einer zeitaufgelösten Fluoreszenzmessung ebenfalls die Entvölkerung des S_1 -Zustands betrachtet wird, ist es legitim, die Daten mit den hier gemessenen zu vergleichen. Abbildung 2.15 zeigt das Fluoreszenzspektrum von POPOP in Ethanol. Nach der Anregung des S_0 - S_1 -Übergangs tritt im Bereich von 380 nm bis 500 nm eine breite Emission auf. Das Maximum der Fluoreszenzintensität wird bei etwa 420 nm beobachtet.

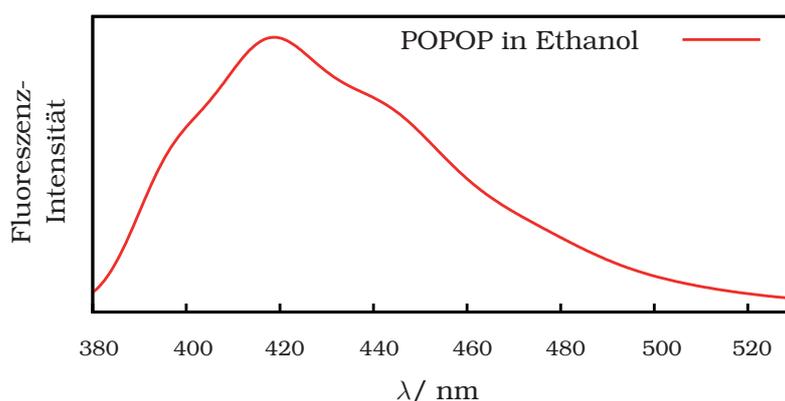


Abbildung 2.15: Fluoreszenz-Spektrum von POPOP in Ethanol.

Die zeitaufgelösten Spektren aus der Literatur wurden im Bereich von 380 nm bis 450 nm aufgenommen. Die Zeitkonstanten wurden über einen globalen Fit bestimmt, der bis zu 60 Frequenzen^[92] bzw. 80 %^[91] der Bande berücksichtigt. Die Abweichung der durch die transiente Absorption bestimmten Zeiten von denen der Literatur beträgt 10 % für die Experimente in Cyclohexan sowie 13 % für die Experimente in Ethanol, wobei die Messung der transienten Absorption jeweils die kürzeren Zeiten lieferte.

Auch die transienten Spektren der Literatur^[88, 89] konnten mit dem Pikosekunden-System reproduziert werden, wobei der detektierte Bereich nicht komplett

durch die Literatur abgedeckt wird. *Madge et al.* publizierte beispielsweise ein transientes Absorptionsspektrum von POPOP in Toluol im Bereich von 300 nm bis 650 nm, das dementsprechend nur die beiden höherenergetischen Banden zeigt (Abbildung 2.11). Die einzelnen S_1 - S_n -Übergänge wurden nicht zugeordnet. Ein weiteres Experiment in Ethanol wurde von *Rao et al.*^[89] durchgeführt. Dazu wurde mit einem Stickstofflaser der S_1 -Zustand bevölkert und anschließend durch einen Farbstofflaser mit sechs verschiedenen Farbstoffen abgefragt. Der detektierte Bereich erstreckte sich dabei über einen Bereich von 458 nm bis 688 nm, wobei dieser zwei Lücken bei 476 nm bis 482 nm und 626 nm bis 652 nm aufwies. Die transiente Bande zeigte analog zum Pikosekunden-Experiment (Abbildung 2.13) mehrere Schultern und Submaxima. Die Zuordnung der Übergänge erfolgte über die Energiedifferenz der vibronischen Zustände zwischen den höheren elektronischen Zuständen. In

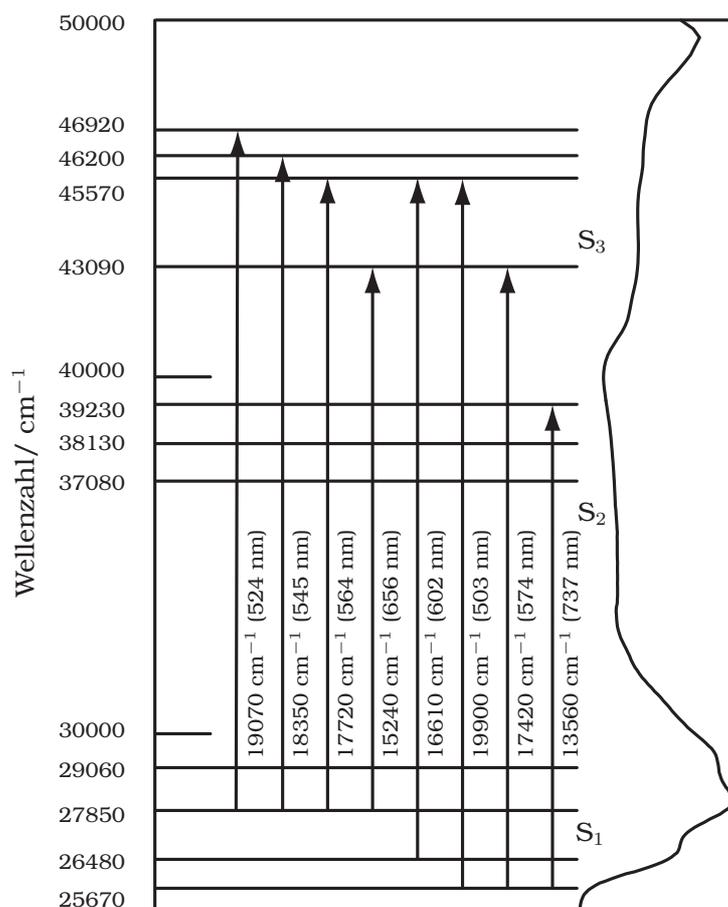


Abbildung 2.16: Energiediagramm von POPOP, wie es von *Rao et al.* vorgeschlagen wurde.^[89]

Abbildung 2.16 ist das Energiediagramm dargestellt, wie es von *Rao et al.* vorgeschlagen wurde. Zusätzlich sind einige mögliche Übergänge mit der dafür benötigten Energie gezeigt. Aus der Energiedifferenz zwischen den elektronischen Zuständen ist ersichtlich, dass es sich bei der transienten Bande nur um Übergänge von S_1 nach S_2 oder S_3 handelt. Ein Übergang nach S_4 ist unwahrscheinlich, da dieser nur mit einer Wellenlänge kleiner als 500 nm angeregt werden kann. Im niederenergetischen Bereich von etwa 750 nm bis 700 nm wird der Übergang vom Schwingungsgrundzustand von S_1 in die höher angeregten Schwingungszustände von S_2 beobachtet. Es ist zudem auch denkbar, dass die Absorption aus den höheren Schwingungsniveaus von S_1 nach S_3 erfolgt. Dies steht jedoch im Kontrast zu der Annahme, dass nach optischer Anregung eines Zustands die Relaxation in den vibronischen Grundzustand der schnellste Prozess ist. Trotzdem kommt es zu einer geringen Besetzung der höheren Vibrationszustände außerhalb des Gleichgewichts, da über die Dauer, die der Pump-Puls mit der Probe wechselwirkt, stetig neue schwingungsangeregte Moleküle generiert werden.^[89] Diese können dann auch aus höheren Zuständen transient absorbieren. Die breite Bande im Bereich von 500 bis 700 nm resultiert demnach ausschließlich aus Übergängen zwischen den verschiedenen Schwingungsniveaus von S_1 und S_3 . Um Auskunft über die verschiedenen Intensitäten der einzelnen Absorptionsübergänge zu erlangen, wird im Folgenden die Symmetrie des Moleküls bzw. der elektronischen Zustände betrachtet werden. Um diese zu berechnen, wurden zunächst die Geometrie der beiden denkbaren Isomere (Abbildung 2.17) unter Verwendung der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) bestimmt. Dazu wur-

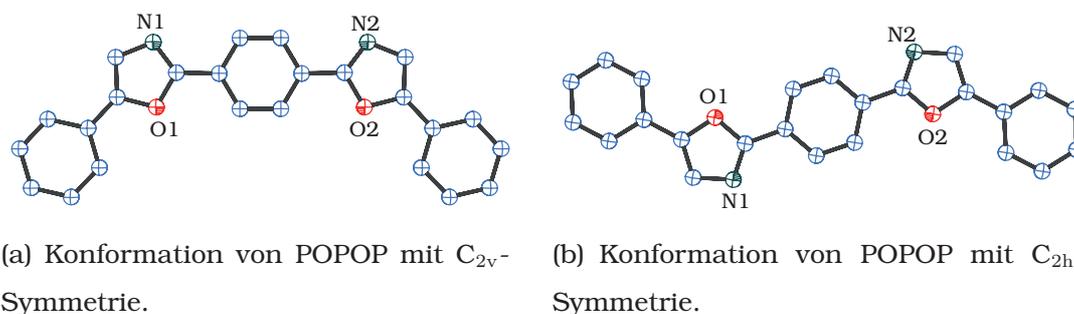


Abbildung 2.17: Vergleich der mit DFT berechneten Strukturen von POPOP.

de das Funktional B3LYP (Becke-3-Parameter-Lee-Yang-Parr), einem Hybrid-Funktional mit Hartree-Fock Austausch,^[93,94] und der Basissatz 6-31G**^[95] verwendet. Durch eine Frequenzanalyse konnte die optimierte Struktur als ein Minimum auf der Potentialhyperfläche identifiziert werden. Anschließend wurde die höherenergetischen Zustände mit TD-DFT (Time-dependent density functional theory) berechnet. Die Rechnungen zeigen, dass es sich bei dem Molekül mit C_{2v} -Symmetrie um das stabilere Konformer handelt, wobei der Unterschied in elektronischer und Nullpunktsenergie zwischen beiden Isomeren etwa 330 J/mol beträgt. Die Punktgruppe C_{2v} mit ihren irreduziblen Darstellungen A_1 , A_2 , B_1 und B_2 wurde auch von Rao *et al.* vorgeschlagen. Werden reinen elektronische Übergänge betrachtet, die nicht an Schwingungen gekoppelt sind, ist sowohl die Symmetrie des Ausgangszustands als auch die Symmetrie des Übergangsmoments und des Endzustands entscheidend, ob ein Übergang erlaubt ist oder nicht (Kapitel 7.1.2).^[96,97] Der elektronische Grundzustand transformiert dabei nach A_1 und das Übergangsmoment nach A_1 , B_2 und B_1 . Demnach sind alle Übergänge aus dem Grundzustand in elektronisch angeregte Zustände erlaubt, die nicht vom Typ A_2 sind. In der Literatur wird dem S_1 -Zustand die irreduzible Darstellung A_2 zugeordnet mit der Begründung, dass aufgrund der höheren Intensität von S_0 nach S_3 (< 200 nm) im Vergleich zu S_0 nach S_1 , letzterer Übergang elektronisch verboten ist.^[89] Da das Molekül jedoch 44 Atome und demnach 126 interne Schwingungsmoden besitzt, ist es sehr wahrscheinlich, dass der S_0 - S_1 -Übergang vibronisch gekoppelt stattfindet. Im Gegensatz zu dieser Argumentation zeigen die DFT-Rechnungen, dass die elektronische Wellenfunktion von S_1 vom Typ B_2 ist. In diesem Fall ist der S_0 und S_1 -Übergang auch elektronisch erlaubt. Die höher angeregten Zustände S_2 , S_3 und S_4 transformieren jeweils nach der totalsymmetrischen Darstellung A_1 . Somit sind sowohl die Übergänge aus dem Grundzustand als auch die aus dem ersten angeregten Zustand in die höheren elektronischen Niveaus erlaubt.

Allgemein lässt sich schlussfolgern, dass durch die transienten Absorptionsspektroskopie die Lebensdauern des angeregten Zustands aus der Literatur in

guter Übereinstimmung reproduziert werden konnten. Dabei gab es lediglich bei der im letzten Teil beschriebenen Symmetriebetrachtung Abweichungen. Der Laserfarbstoff POPOP erwies sich als ein gutes System, um den zeitlichen Überlapp zwischen Pump- und Probe-Strahl zu bestimmen. Aufgrund der sehr guten Qualität der Daten kann auch die Zeitauflösung, die durch die Verzögerung zwischen Pump- und Probe-Strahl gegeben ist, leicht überprüft werden.

2.3 *Trans*-4-Dimethylamino-4'-nitrostilben (*trans*-DANS)

Desweiteren wurde mit *trans*-4-Dimethylamino-4'-nitrostilben (*trans*-DANS) ein Stilben-Derivat untersucht, um frühere Messungen am Pikosekunden-System zu reproduzieren.

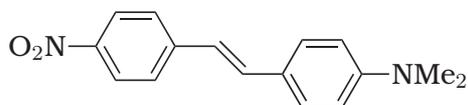


Abbildung 2.18: *Trans*-4-Dimethylamino-4'-nitrostilben (*trans*-DANS)

Die Verbindung ist ähnlich wie die Donor-Akzeptor-Verbindungen in Kapitel 3.1 aufgebaut. Durch die Substitution des Stilben-Grundgerüsts mit einer stark elektronenziehenden Nitrogruppe auf der einen Seite und einer elektronschiebenden Aminogruppe auf der anderen entsteht ein typischer Push-Pull-Chromophor. Wird das System optisch angeregt, erfolgt eine Ladungstrennung und der erste angeregte Zustand besitzt starken Charge-Transfer-Charakter. Moleküle dieser Art zeichnen sich meist durch eine große Hyperpolarisierbarkeit aus und finden deshalb oft Anwendung in der nichtlinearen Optik.^[98-100]

Im Vordergrund der transienten Absorptionsspektroskopie stehen dabei vor allem die Abklingpfade zurück in den Grundzustand. Zum einen sind strahlende sowie nichtstrahlende Prozesse aus dem ersten angeregten Singulett-

Zustand wahrscheinlich. Zum anderen ist eine Deaktivierung über langlebige Triplett-Zustände jedoch auch denkbar.^[101] Letzteres würde zusätzlich eine *cis-trans*-Isomerisierung der Stilben-Einheit ermöglichen.

2.3.1 UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie

In Abbildung 2.19 sind die Absorptionsspektren von *trans*-DANS in Cyclohexan und Toluol (durchgezogene Linien) den Fluoreszenzspektren in beiden Lösungsmitteln (gestrichelte Linien) gegenübergestellt. Im Bereich von 350 nm

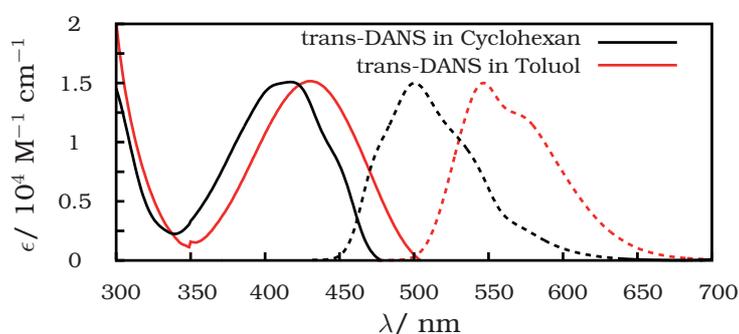


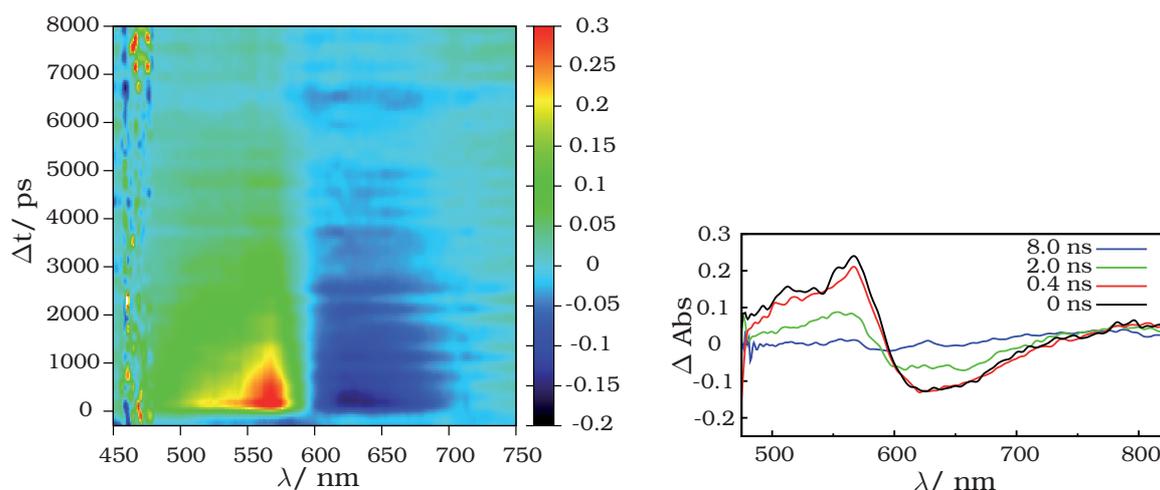
Abbildung 2.19: Absorptionsspektren von *trans*-DANS in Cyclohexan und Toluol (durchgezogene Linien), sowie die Fluoreszenzspektren in beiden Lösungsmitteln (gestrichelte Linien). Die Fluoreszenzintensitäten sind in willkürlichen Einheiten gegeben.

bis 450 nm wird eine Absorption vom Grundzustand in einen der ersten angeregten Zustände beobachtet. Diese ist für Toluol um etwa 10 nm rotverschoben.^[102] Auf der blauen Seite schließt sich ein weiterer Übergang in den nächst höher angeregten Zustand an, der aber nicht mit der ersten Bande überlagert, deren Maximum bei 420 nm liegt. Für die transienten Absorptionsmessungen ist das Pikosekunden-System jedoch nur bedingt geeignet, da der molare Extinktionskoeffizient bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm etwa sechsmal niedriger ist als im Maximum. Folglich kann der S_0 - S_n -Übergang nicht effizient angeregt werden. Die Emission aus dem angeregten Zustand tritt für Cyclohexan im Bereich von 450 nm bis 600 nm auf. Die Form der Bande entspricht in etwa dem Spiegelbild der Absorption, wobei auf beiden Seiten schwache Schultern hervortreten. Im Vergleich zu den Experimenten in Cyclohexan ist das Emissionsmaximum in Toluol deutlich um etwa 50 nm rot-

verschoben, was auf eine Absenkung der energetischen Lage des S_n -Zustands hindeutet. Erklären lässt sich dies mit dem CT-Charakter des angeregten Zustands, bei dem aufgrund der Ladungstrennung das Dipolmoment größer wird. Eine solche Geometrie wird vor allem durch polare Lösungsmittel stabilisiert, die ebenfalls ein Dipolmoment aufweisen.^[103–106] Zwar zählt Toluol zu den mäßig polaren Lösungsmitteln, verglichen mit Cyclohexan ist der Effekt jedoch messbar. Für die Pump-Probe-Messungen wird aufgrund dessen ebenfalls erwartet, dass die transienten Karten stark von den verschiedenen Lösungsmitteln abhängen. Die Form der Bande entspricht auch in Toluol der gespiegelten Absorption. Zudem ist auf der roten Seite eine ausgeprägte Schulter erkennbar.

2.3.2 Transiente Absorptionsspektroskopie

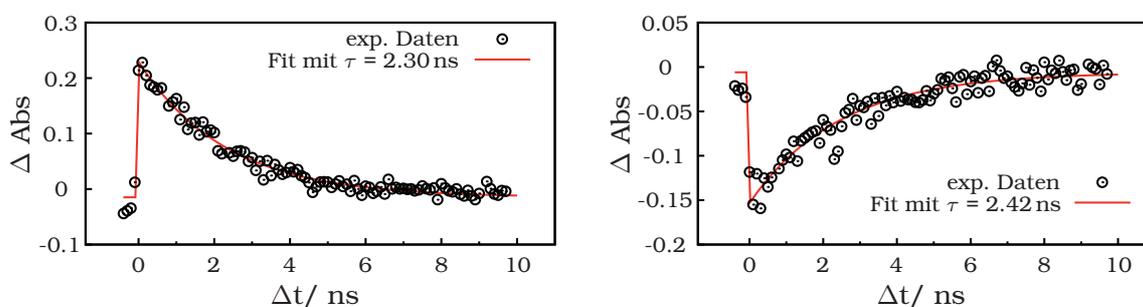
Analog zu POPOP in Kapitel 2.2.2 wurde der erste angeregte Zustand von *trans*-DANS mit der dritten Harmonischen (355 nm) des Pikosekunden-Systems angeregt. Um die Transienten abzufragen wurde ebenfalls ein Weißlichtkontinuum verwendet. In Abbildung 2.20 sind die transiente Karte sowie die transienten Spektren zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung dargestellt. Zunächst ist im Bereich von 500 nm bis 600 nm eine transiente Absorption in einen höheren Zustand erkennbar.^[99] Auf der roten Seite schließt sich eine Bande mit negativem Vorzeichen an, die entweder von einer Emission oder einem ground state bleach herrührt. Letzteres ist durch die Messmethode bedingt und kann dann beobachtet werden, wenn im Grundzustandsspektrum an gleicher Stelle auch eine Absorption auftritt. Der Referenzstrahl detektiert demnach bei diesen Wellenlängen die Grundzustandsabsorption. Diese bleibt aber im angeregten Volumen aus, da sich viele der Moleküle in einem höheren angeregten Zustand befinden. Die Differenz zwischen Probe- und Referenzstrahl wird somit bei den Wellenlängen negativ, bei denen S_0 - S_n -Übergänge stattfinden. Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren aus Abbildung 2.19 zeigen jedoch, dass im Bereich von 600 nm bis 700 nm keine Absorption auftritt, sondern nur eine Emission beobachtet werden kann.



(a) Transiente Karte von *trans*-DANS in Toluol. (b) Transiente Absorption zu verschiedenen Zeiten.

Abbildung 2.20: Transiente Absorptionsspektren von *trans*-DANS in Toluol.

Die Bande mit negativen Vorzeichen in der transienten Karte kann deswegen auf Fluoreszenz zurückgeführt werden, die teilweise mit der transienten Absorption überlagert (Abbildung 2.20). In Abbildung 2.21 sind die temporären Profile der Maxima beider Banden gezeigt. Die transiente Absorption bei einer Wellenlänge von 570 nm zerfällt monoexponentiell mit einer Abklingdauer von 2.3 ns. Die Fluoreszenzlebensdauer bei 630 nm wurde ebenfalls unter Annahme eines monoexponentiellen Zerfalls zu 2.42 ps bestimmt. Auch in diesem Fall handelt es sich bei beiden Prozessen um die Deaktivierung des gleichen angeregten Zustands, weshalb für die Lebensdauer der Mittelwert beider Zeiten berechnet wurde. Dieser beträgt 2.36 ± 0.06 ns.

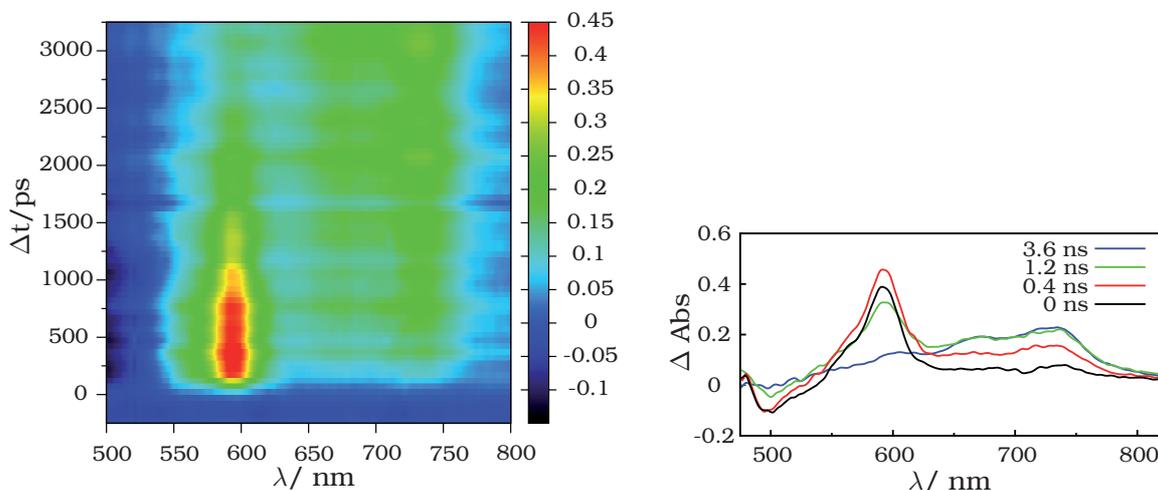


(a) Temporäres Profil bei 570 nm.

(b) Temporäres Profil bei 630 nm.

Abbildung 2.21: Temporäre Profile von *trans*-DANS in Toluol.

Die transienten Spektren zu verschiedenen Zeiten sowie die transiente Karte für die Experimente in Cyclohexan sind in Abbildung 2.22 gezeigt.

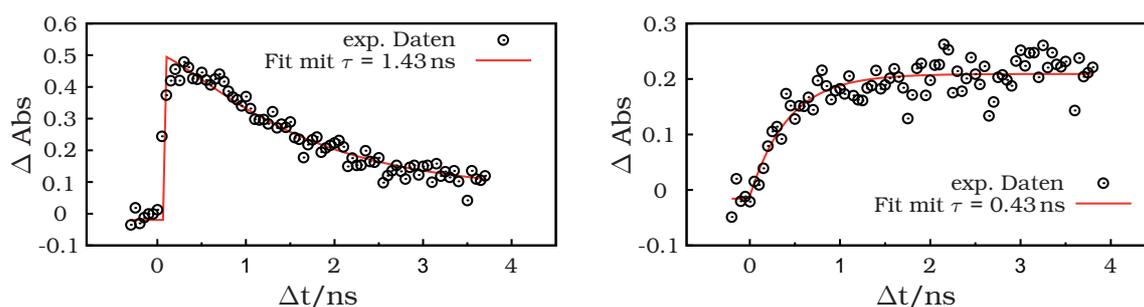


(a) Transiente Karte von *trans*-DANS in Cyclohexan.

(b) Transiente Absorption zu verschiedenen Zeiten.

Abbildung 2.22: Transiente Absorptionsspektren von *trans*-DANS in Cyclohexan.

Auffällig ist, dass im Vergleich zu den Messungen in Toluol die Deaktivierung durch Fluoreszenz nur eine untergeordnete Rolle spielt. Stattdessen wird das Spektrum über einen breiten Bereich von mehreren Absorptionsbanden dominiert. Die Absorption von 550 nm bis 620 nm ist bereits kurz nach dem Zeitnullpunkt zu erkennen und markiert den Übergang vom ersten angeregten Singulett-Zustand in die nächst höheren angeregten Zustände. Auf der roten Seite der Bande schließt sich eine weitere Absorption an, die bis zu einer Wellenlänge von 760 nm reicht. Im Gegensatz zur S_1 - S_n -Absorption auf der blauen Seite tritt diese Bande nicht instantan nach dem zeitlichen Nullpunkt auf, sondern ist erst nach 1.2 ns auf die maximale Intensität angewachsen. Dies weist auf die Entvölkerung des angeregten Singulett-Zustands über einen weiteren elektronischen Zustand möglicherweise mit Triplett-Charakter hin. Die temporären Profile der Bandenmaxima bei 595 nm und 740 nm sind in Abbildung 2.23 dargestellt. Die transiente Absorption bei 595 nm klingt monoexponentiell ab, wobei die Lebensdauer 1.43 ns beträgt. Das temporäre Profil der langwelligen Absorption zeigt zunächst ein Anwachsen der Bande, die je-



(a) Temporäres Profil bei 595 nm.

(b) Temporäres Profil bei 740 nm.

Abbildung 2.23: Temporäre Profile von *trans*-DANS in Cyclohexan.

doch im gemessenen Zeitbereich nicht abklingt, sondern als konstanter Offset beobachtet wird. Dies ist ein weiterer Hinweis auf einen Triplett-Zustand als Intermediat, da Triplett-Zustände aufgrund der verbotenen Spinumkehr nur langsam entvölkert werden können und damit sehr langlebig sind. In Tabelle 2.2 sind die gemessenen Abklingzeiten denen aus der Literatur gegenübergestellt. Der Vergleich zeigt, dass die Literaturdaten mit einer Abweichung von 9.1 % bzw. 5.6 % reproduziert werden können. Auch die transienten Spektren stimmen mit den Spektren der Literatur sehr gut überein, sodass von einer Korrektheit der Daten ausgegangen werden kann.

τ / ns	Cyclohexan	Toluol
$\tau(\text{TA})$	1.43 ± 0.05	2.36 ± 0.06
$\tau(\text{Literatur})^{[99]}$	1.3	2.5

Tabelle 2.2: Vergleich der gemessenen Lebensdauern des ersten angeregten Zustands mit der Literatur.

Die transienten Spektren von *trans*-DANS in den einzelnen Lösungsmitteln unterscheiden sich jedoch stark, was auf eine unterschiedliche Entvölkering des ersten angeregten Zustands hindeutet.^[107] Ein möglicher Pfad nach Anregung eines Stilben-Derivats ist die *cis-trans*-Isomerisierung.^[102, 107] Bei dieser Art der Photoisomerisierung rotiert eine Hälfte des Moleküls um die zentrale Doppelbindung, wie in Abbildung 2.24 gezeigt ist. Dabei wird ein Übergangszustand durchlaufen, bei dem die p_z -Orbitale der an der Doppelbin-

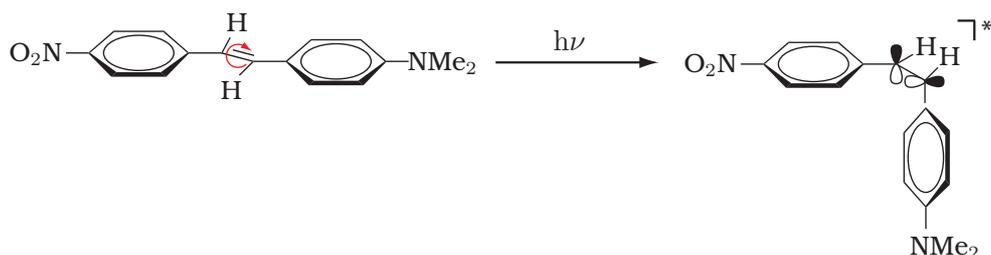


Abbildung 2.24: Möglicher Übergangszustand zum *cis*- bzw. *trans* Isomer.

derung beteiligten Kohlenstoffatome senkrecht aufeinander stehen. Aus diesem Intermediat kann das Molekül unter erneuter Ausbildung der Doppelbindung zum *trans*- oder zum *cis*-Isomer reagieren.

Ausgehend vom *trans*-Isomer werden zunächst nach dem *Franck-Condon*-Prinzip die oberen Schwingungsniveaus des ersten angeregten Singulett-Zustands angeregt. Die Relaxation in das unterste Schwingungsniveau aufgrund der Wechselwirkung des Moleküls mit seiner Umgebung sollte der schnellste Prozess sein. Anschließend gibt es mehrere Pfade für die Deaktivierung, wobei lediglich die Konkurrenz zwischen der Fluoreszenz und *trans-cis*-Photoisomerisierung betrachtet wird.

In Cyclohexan sowie in weiteren gesättigten Kohlenwasserstoffen beobachteten *Gruen* und *Görner* eine Quantenausbeute für die *trans-cis*-Photoisomerisierung von $\geq 25\%$.^[102] Für den Mechanismus der Isomerisierung wurde für die unpolaren Lösungsmittel wie z.B. Cyclohexan ein Pfad über zwei Triplett-Zustände vorgeschlagen.^[108, 109] In Abbildung 2.25 ist die energetische Lage der möglichen beteiligten Zustände schematisch skizziert. Aus dem angeregten Singulett-Zustand kann durch Spinumkehr ein angeregter Triplett-Zustand bevölkert werden, der auch eine *trans*-Konformation besitzt.^[102, 109] Diese Annahme stimmt mit den transienten Spektren überein, da die langlebige transiente Absorption im Bereich von 620 nm bis 720 nm bereits einem T_1 - T_n -Übergang zugeordnet wurde. Dieser Triplett-Zustand kann nun entweder strahlungslos in den *trans*-Grundzustand zurückkehren oder durch Drehung der C-C-Doppelbindung in einen angeregten Triplett-Zustand mit senkrechter Geometrie übergehen. Durch interne Konversion (IC) wird bei letzterem Pfad

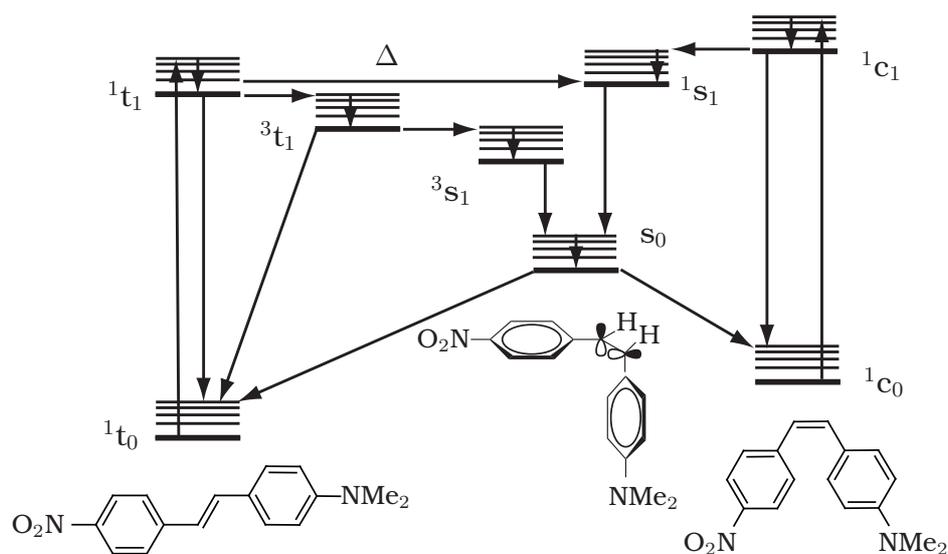


Abbildung 2.25: Schematische Darstellung der verschiedenen elektronischen Zustände des trans-DANS und deren energetische Lage nach dem „Triplet-Mechanismus“.

das senkrechte Intermediat bevölkert, das entweder in das *trans*- oder aber das *cis*-Isomer abklingt. Eine weitere Möglichkeit der Deaktivierung ist auch über eine senkrechte Geometrie mit Singulett-Charakter denkbar. Da dieser $1s_1$ -Zustand energetisch höher liegt als der $1t_1$ -Zustand findet dieser Übergang nur thermisch aktiviert statt. Die Quantenausbeute der Photoisomerisierung in Cyclohexan ist jedoch nicht von der Temperatur abhängig, so dass dieser Prozess lediglich eine untergeordnete Rolle spielt.^[109]

Für die Fluoreszenzquantenausbeute wurde in Cyclohexan ein Wert von 33 % gemessen.^[109] Eine Emission kann aber in der transienten Karte nur in einem kleinen Bereich um 500 nm detektiert werden. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass die Fluoreszenzbande zum größten Teil durch die transiente Absorption überlagert wird. Die Fluoreszenzquantenausbeute in Toluol ist im Vergleich zu Cyclohexan mit 55 % deutlich größer, wohingegen die Quantenausbeute der *trans-cis*-Isomerisierung mit 3.5 % etwa um den Faktor zehn abnimmt.^[109] Da auch in den transienten Spektren keine Banden auftreten, die auf Triplet-Zustände zurückzuführen sind, kann ein „Triplet-Mechanismus“, wie er für die unpolaren Lösungsmittel in Frage kommt, ausgeschlossen werden. Begründen lässt sich dies vor allem mit der energeti-

schen Absenkung des 1t_1 -Zustands, die durch die Wechselwirkung des CT-Zustands mit polaren bis mäßig polaren Lösungsmitteln, wie z. B. Toluol, zustande kommt. Da die Lage des Triplett-Zustands im Vergleich zum Singulett wenig beeinflusst wird, verschwindet der Überlapp der Schwingungsniveaus zwischen Singulett- und Triplett-Zustand und es findet kein Übergang statt. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die Quantenausbeute der Pho-

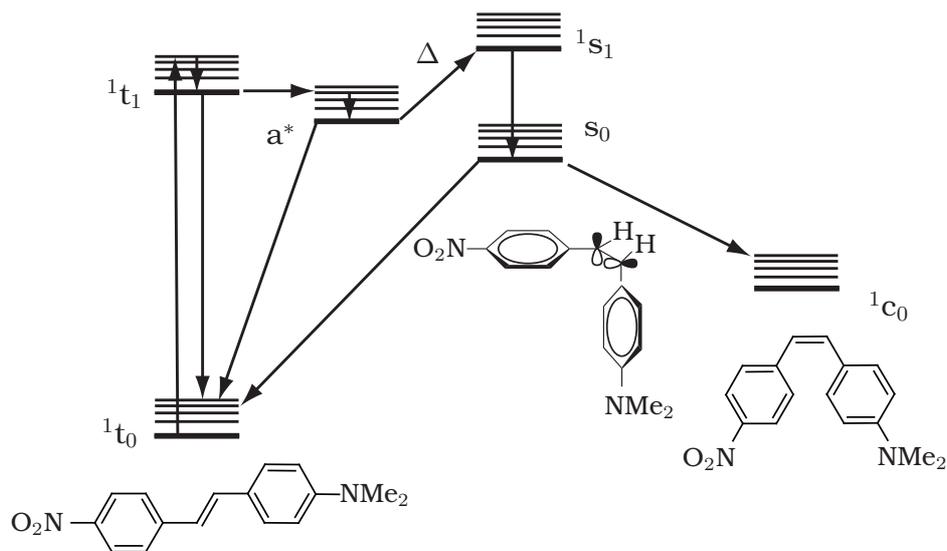


Abbildung 2.26: Alternativer Mechanismus in den polaren Lösungsmitteln wie Toluol in *trans*-DANS über den aktivierten Komplex. Aufgrund der Absenkung des ersten angeregten Singulettzustands ist die Spinumkehr gehindert. Vielmehr wird ein Zustand mit CT-Charakter bevölkert.

toisomerisierung bei einer Erhöhung der Temperatur von Raumtemperatur auf 95°C um den Faktor zehn auf 35 % steigt.^[109] Die Photoisomerisierung in Toluol muss demnach thermisch aktiviert werden. Da aber gleichzeitig keine neuen Triplett-Banden mit einem Maximum bei 800 nm im transienten Absorptionsspektrum auftreten, kann eine Spinumkehr im ersten Schritt aus 1t_1 ausgeschlossen werden. Der Pfad zum *cis*-Produkt führt in Toluol also hauptsächlich über den Singulett-Zustand mit senkrechter Geometrie (1s_1). Wird zusätzlich die Kinetik der einzelnen Prozesse für die Deaktivierung betrachtet, sollten die Aktivierungsenergien für die Fluoreszenz sowie für die *trans-cis*-Isomerisierung etwa gleich sein. Da sich aber diese für *trans*-DANS in Toluol um den Faktor 2.5 unterscheiden, wurde von Görner und Schulte-

Frohlinde ein alternativer Mechanismus vorgeschlagen.^[109] Dabei ist erste Schritt nach Anregung des 1t_1 -Zustands und anschließender Relaxation die Bevölkung eines weiteren aktivierten Zustands a^* mit *trans*-Konformation, weswegen dieser Pfad auch als „doppelt-aktivierter Mechanismus“ bezeichnet wird. In Abbildung 2.26 ist das dazugehörige Energiediagramm dargestellt. Die Kinetik der *trans-cis* Isomerisierung wird in diesem Bild damit erklärt, dass der 1t_1 - a^* -Übergang mit der Fluoreszenz konkurriert und erst der zweite Schritt nach 1s_1 thermisch aktiviert werden muss, sodass sich für beide Übergänge die Aktivierungsenergien unterscheiden können. Bei dem aktivierten Zustand a^* handelt es sich sehr wahrscheinlich um einen nichtstrahlenden Zustand, da weiter im Roten keine zusätzlichen Fluoreszenzbanden detektiert werden konnten.^[102] Über die Struktur von a^* kann keine genaue Aussage getroffen werden, da die Annahme, dass dieser Zustand existiert, nur auf kinetischen Gesichtspunkten beruht und nicht auf strukturellen Argumenten.^[109] Es wurde jedoch diskutiert, ob der Zustand a^* nicht der eigentlichen CT-Zustand ist.^[102]

Die Messungen am Pikosekunden-System konnten allgemein die Ergebnisse aus der Literatur in guter Übereinstimmung wiedergeben. Im Vordergrund stand dabei vor allem die Zeitauflösung bei langen Delayzeiten zwischen Pump- und Probe-Strahl, wie es bei den Experimenten in Toluol der Fall war. Die Abweichung der am Pikosekunden-System gemessenen Zeiten von der Literatur war stets kleiner als 10 %, wobei die Lebensdauer in Toluol wie bei den Experimenten an POPOP unterschätzt wurde.

2.4 Femtosekunden zeitaufgelöste Spektroskopie

Im zweiten Teil von Kapitel 2 wird der Aufbau des verwendeten Femtosekunden-Systems erläutert, das in der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Tobias Brixner* aufgebaut wurde. Dazu wird zunächst der Aufbau des Oszillator/Verstärker-Systems sowie die Erzeugung von Femtosekunden-Pulsen vorgestellt. Im Anschluss wird auf den Aufbau des transienten Absorptionssetup eingegangen.

2.4.1 Aufbau des Oszillator/Verstärker-Systems

Um ultrakurze Laserpulse zu erzeugen, werden viele longitudinale Moden oder auch Eigenfrequenzen benötigt, die in einer festen Phasenbeziehung im Resonator propagieren. Wie auch bei der Erzeugung der Pikosekunden-Pulse wird dazu ein Amplitudenmodulator in den Resonator eingebracht, der nur die phasengleichen Moden verstärkt, wobei der Modulator extern (aktive Modenkopplung) oder durch den Puls selbst (passive Modenkopplung) getriggert wird. Im Pikosekunden-System wurden beide Arten der Modenkopplung verwendet, um ultrakurze Pulse zu generieren. Dabei wurde die Pulsbreite durch die passive Modenkopplung mittels eines sättigbaren Absorbers bestimmt. Maßgeblich dafür ist die Lebensdauer des angeregten Zustands des Farbstoffs. Ein Nachteil dieser Farbstoffe ist, dass sie wellenlängenabhängig arbeiten. Zusätzlich liegen sie in Lösung vor, die regelmäßig ersetzt werden muss.

Eine Methode, die keine organischen Farbstoffe in Lösung benötigt und zudem wellenlängenunabhängig arbeitet, ist das *Kerr-lens modelocking* (KLM). Ebenso wie die Weißlichterzeugung oder die SHG ist der *Kerr*-Effekt ein Phänomen der nichtlinearen Optik. Allerdings wird hier nicht die Änderung der Suszeptibilität χ bei der Wechselwirkung mit intensiven elektrischen Feldern, wie z. B. Laserlicht, beobachtet. Vielmehr beschreibt der *Kerr*-Effekt die nichtlineare Änderung des Brechungsindex eines Mediums, durch das der Laserpuls propagiert (Gleichung (2.2)).

$$n(t, \vec{x}) = n_0 + n_2 I(t, \vec{x}) \quad (2.2)$$

In Gleichung (2.2) beschreibt $n(t, \vec{x})$ den Gesamtbrechungsindex in Abhängigkeit von Zeit und Ort, n_0 entspricht dem linearen Anteil und $n_2 I(t, \vec{x})$ dem nichtlinearen, der maßgeblich von der Intensität (t, \vec{x}) abhängt. Ein Puls mit einem Gaußprofil in longitudinaler und transversaler Ebene ist in der Mitte des Strahls viel intensiver als an den Flanken. Dies hat zur Folge, dass sich der Brechungsindex auch nur in der Mitte nichtlinear verhält und die Pulsmitte somit verzögert wird. Dadurch entsteht eine Art Linse (*Kerr-lens*), die die intensiven Teile des Pulses stärker fokussiert. Desweiteren erfährt der Puls

aufgrund der longitudinalen Verzögerung eine spektrale Verbreiterung, wobei die vordere Flanke rotverschoben und die hintere Flanke blauverschoben ist. Dieser Effekt der Selbstphasenmodulation wird genutzt, um die Pulsbreite weiter zu minimieren, da ultrakurze Pulse mit der spektralen Breite korreliert sind.

Basis der Femtosekunden-Pulserzeugung für das beschriebene System ist ein Oszillator, der einen Titan:Saphir (Ti:Sa)-Kristall als laseraktives, nichtlineares Medium verwendet. Der Kristall wird extern durch einen Nd:YVO₄-Laser gepumpt, der im continuous wave (cw) bei einer Wellenlänge von 532 nm arbeitet. Um die Modenkopplung zu starten wird kurzzeitig eine Störung ins System eingeführt. Die daraus resultierende Intensitätsschwankung reicht aus, um im Ti:Sa-Kristall eine *Kerr*-Linse zu formen. Die Selbstfokussierung der Strahlmitte hat zur Folge, dass der Strahldurchmesser der gekoppelten Moden kleiner ist als der des ungepulsten Laserlichts. Schließlich wird im Resonator ein Spalt platziert, dessen Breite nur dem gepulsten Licht erlaubt, ungedämpft zu passieren. Die weniger intensiven Moden werden analog zu einem sättigbaren Absorber abgeschnitten. Durch mehrfachen Umlauf im Resonator werden die gekoppelten Moden verstärkt und bei genügend

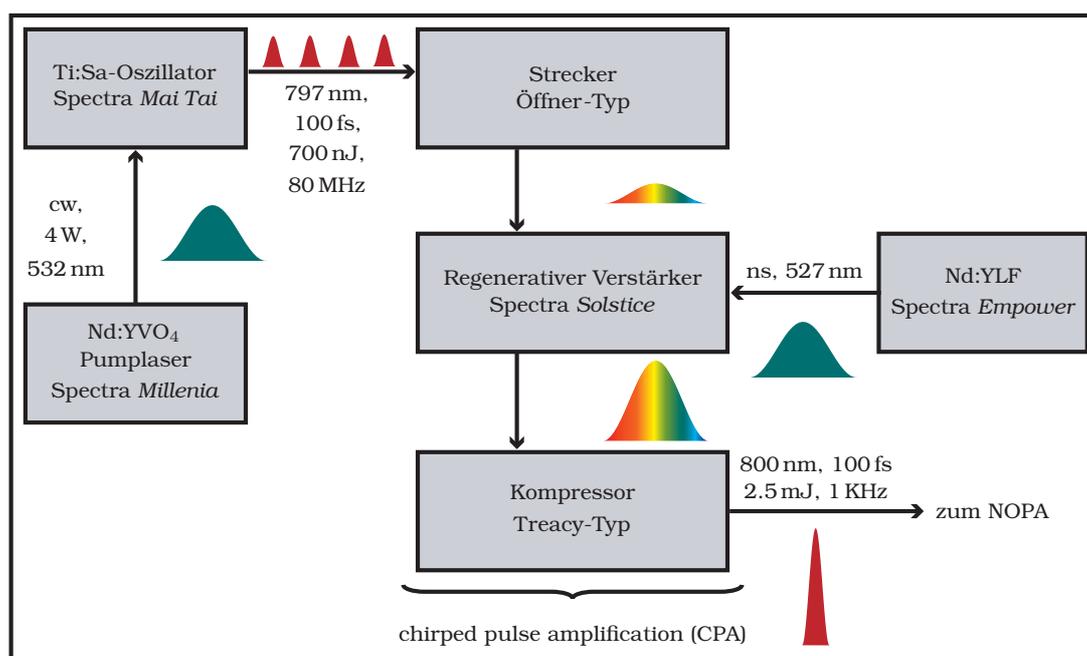


Abbildung 2.27: Schematischer Aufbau des Femtosekunden-Lasersystems.

hoher Intensität aus dem Oszillator ausgekoppelt.

Abbildung 2.27 zeigt den schematischen Aufbau des verwendeten Lasersystems.^[110] Der Oszillator liefert Pulse mit einer Breite von etwa 100 fs bei einer Zentralwellenlänge von 797 nm. Die mit einer Repetitionsrate von 80 MHz erzeugten Pulse besitzen eine Pulsenergie von etwa 0.7 μ J.

Da für die transiente Absorption höhere Pulsenergien benötigt werden, müssen die Pulse in einem zweiten Schritt verstärkt werden. Dazu wird die chirped pulse amplification (CPA)-Technik verwendet (Abbildung 2.27, Mitte), die die group velocity dispersion (GVD) ausnutzt.^[111] Alle Bauteile im Aufbau wie Spiegel oder der Ti:Sa-Kristall im Resonator verursachen eine Dispersion, die die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Wellenlänge beschreibt. Dabei ist der Brechungsindex in „normal“-dispersiven Medien für kleinere Wellenlängen größer, was dazu führt, dass die roten Anteile eines spektral verbreiterten Pulses diese Medien schneller durchlaufen als die blauen. Es kommt demnach zu einer relativen Änderung der Phasen der einzelnen Frequenzkomponenten (GVD), die über die zweite Ableitung des Brechungsindex n nach der zentralen Wellenlänge λ berechnen werden kann. Demnach propagieren die einzelnen Frequenzen zu unterschiedlichen Zeiten. Der Puls wird als gechirpt bezeichnet. Die Konsequenz aus einem Chirp ist eine zeitliche Verbreiterung. Um die im Oszillator erzeugten Pulse zu verstärken, wird dem Puls zunächst im Strecker mittels eines Öffner-Teleskops^[112] ein linearer Chirp aufgeprägt, der den Puls nahezu aberrationsfrei um drei Größenordnungen auf 120 ps verlängert. Dies ist nötig, da sonst die Zerstörungsschwelle der Bauteile im Verstärker schnell überschritten wird. Zur Verstärkung wird ein der Pulserzeugung ähnliches Prinzip verwendet. Dazu durchläuft der Puls einen weiteren Ti:Sa-Kristall, der extern durch einen Nd:YLF Laser gepumpt wird, um so die Populationsinversion zu erreichen. Nach mehreren Durchläufen ist der Puls schließlich in seiner Intensität verstärkt und wird über eine Pockelszelle ausgekoppelt. Da der Pumplaser lediglich mit einer Repetitionsrate von 1 KHz arbeitet, wird auch die Rate des gesamten Systems auf 1 KHz reduziert. Zuletzt muss der Puls zeitlich wieder komprimiert werden, um zu ultrakurzen

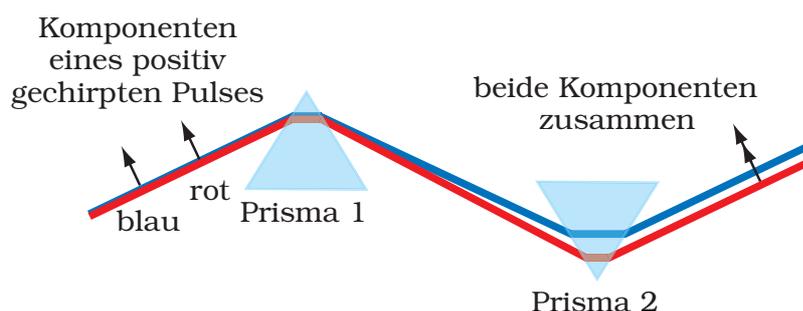


Abbildung 2.28: GVD-Kompensation mittels eines Prismenkompressors.

Pulsbreiten zu gelangen. Dazu wird im Kompressor ein Element eingeführt, das anormale Dispersion aufweist. Dies bedeutet, dass aufgrund der Charakteristika der Bauteile die roten Anteile des Pulses im Vergleich zu den blauen verzögert werden. In der Praxis werden dazu Beugungsgitter, dielektrische Spiegel oder Prismen verwendet.^[113] Der schematische Aufbau eines solchen Prismenkompressors ist in Abbildung 2.28 skizziert. Da die Brechung am Prisma für die verschiedenen Wellenlängen unterschiedlich ist, legen die verschiedenen Farben unterschiedlich lange Wege zurück. Die blauen Anteile passieren den Kompressor demnach viel schneller und der Chirp wird aufgehoben. Der so auf 100 fs komprimierte Puls hat nach der Verstärkung eine Pulsenergie von etwa 2.5 mJ.

2.4.2 Aufbau des Nichtkollinearen Optisch Parametrischen Verstärkers (NOPA)

Um elektronische Zustände in verschiedenen Molekülen anzuregen, bedarf es Anregungsenergien, die in einem breiten spektralen Bereich durchstimmbare sind. Für die Erzeugung der Anregepulse im sichtbaren bis hin zum ultravioletten Bereich wird dazu ein nichtkollinearer optisch parametrischer Verstärker (NOPA) verwendet. Zunächst wird die Fundamente aus dem zuvor beschriebenen Oszillator/Verstärker-System in den NOPA eingekoppelt und durch einen Strahlteiler in zwei Strahlen aufgespalten. Der weniger intensive Teil wird durch Fokussieren des Strahls auf ein 1 mm-Saphir-Plättchen spektral verbreitert. Das erzeugte Weißlicht wird auch als *seed* bezeichnet. Der

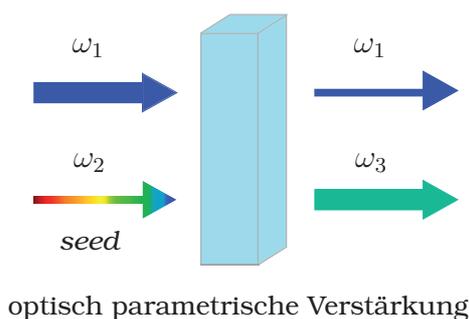


Abbildung 2.29: Im NOPA kann in einem nichtlinearen χ^3 -Prozess die Wellenlänge der Pulse durchgestimmt werden.

intensivere Teilstrahl wird frequenzverdoppelt zum Pumpen des NOPA verwendet. Beide Strahlen werden schließlich in einem BBO-Kristall zum Überlapp gebracht. Wird die optische Achse des nichtzentrosymmetrischen Kristalls gedreht, kann in einem zweistufigen Prozess die Phasenanpassung für die verschiedenen Frequenzkomponenten des Weißlichts erreicht werden (Abbildung 2.29). Durch die nichtkollineare Geometrie können sowohl schmalbandige als auch breitbandige Pulse bis zu 230 nm erzeugt werden. Letzteres führt nach Kompression wiederum zu noch kürzeren Pulsen, da die Pulsbreite direkt aus dem Zeit-Bandbreite-Produkt resultiert. Die Energie der im sichtbaren Bereich erzeugten Pulse beträgt etwa $5 \mu\text{J}$.

Um den CT-Zustand der im Kapitel 1 beschriebenen Donor-Akzeptor-Verbindungen anzuregen, wurde die Phasenanpassung für eine Wellenlänge von 530 nm optimiert. Das Spektrum des Pulses ist in Abbildung 2.30 gezeigt.

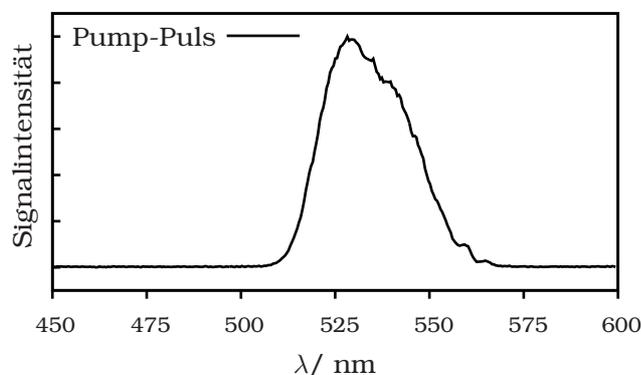


Abbildung 2.30: Der aus dem NOPA erzeugte Anregepuls mit einer zentralen Wellenlänge von 530 nm.

2.4.3 Aufbau des Experiments

Der Aufbau des Femtosekunden zeitaufgelösten Experiments ist in Abbildung 2.31 dargestellt.^[110] Der im NOPA erzeugte Anregepuls sowie die nicht-

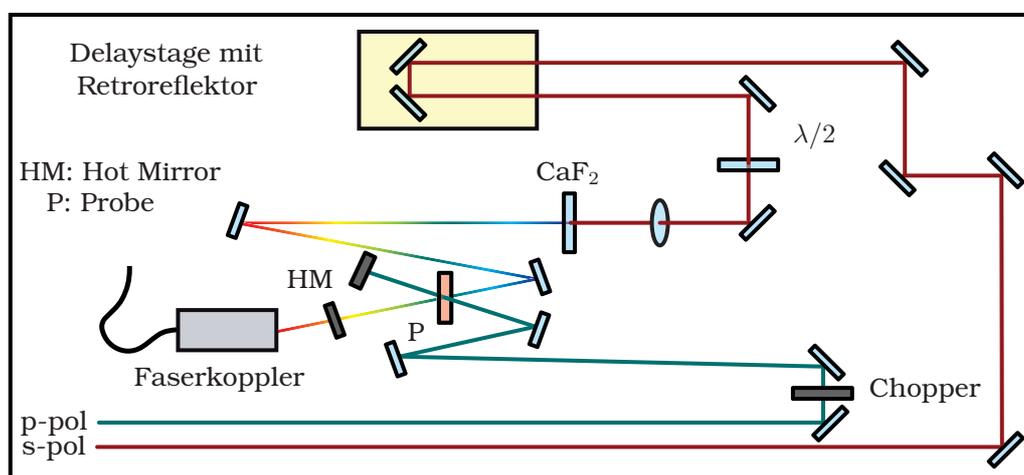


Abbildung 2.31: Experimenteller Aufbau der transienten Absorption am fs-System.

frequenzkonvertierte Fundamentale, die nach dem NOPA noch über etwa 65 % der ursprünglichen Leistung besitzt, werden über unterschiedliche Wege zur Probe geleitet. Der Pump-Puls durchläuft dabei einen Chopper, ein teils durchlässiges, teils undurchlässiges Rad, das durch Rotation mit einer Frequenz von 500 Hz nur jeden zweiten Puls mit der Probe wechselwirken lässt. Anschließend wird der Pump-Puls mit einer Linse auf die Probe fokussiert, wobei der Strahldurchmesser im Fokus noch etwa $40 \mu\text{m}$ beträgt. Der Strahldurchmesser kann dabei mittels eines *knife-edge*-Scans bestimmt werden. Dazu wird eine Rasierklinge am Ort der Probe mit Hilfe eines xy-Schiebetisches (Zaber linear-Akutator, elektronisch steuerbar) schrittweise in den Strahl gefahren und die Intensitätsabnahme in Abhängigkeit der Auslenkung des Tisches aufgenommen. Die erhaltene Stufenfunktion liefert nach Ableitung nach der Wegstrecke eine Gaußfunktion, aus der sich die Strahlbreite errechnen lässt.

Die Fundamentale hingegen wird über eine variable Delayline (*Newport*) geleitet, um die Verzögerung zwischen Pump- und Probe-Puls zu gewährleisten. Die maximale Verzögerung, die die Strecke in diesem Experiment ermöglicht, ist

hierbei 3 ns. Um weiterhin die Ausrichtung der Polarisationssebene zwischen Pump- und Probe-Strahl zu kontrollieren, ist vor der eigentlichen Weißlichterzeugung noch eine $\lambda/2$ -Platte eingebaut, über die sich die Ebene des linear polarisierten Probe-Pulses variieren lässt. Zur Weißlichterzeugung selbst wird die Fundamente in ein CaF_2 -Plättchen mit 1 mm Schichtdicke fokussiert. Zwar ist die Zerstörschwelle des Kalziumfluorids deutlich geringer als beispielsweise bei einem Saphir-Kristall, dennoch wurde CaF_2 bevorzugt verwendet, da die Wellenlängenanteile viel weiter in den nahen UV-Bereich reichen als dies mit Saphir als nichtlineares Material möglich ist.^[114] Das Spektrum des Weißlichtkontinuums ist in Abbildung 2.32 dargestellt. Um zu verhindern, dass der Kristall während einer Messung zerstört wird, wurde das CaF_2 mit Hilfe eines Schiebetisches senkrecht zum Strahl bewegt.

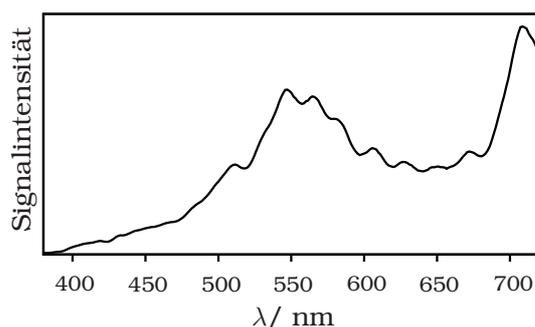


Abbildung 2.32: Das in einem CaF_2 -Kristall erzeugte Weißlichtkontinuum aus der Fundamentalen.

Nach der Erzeugung des Weißlichtspektrums wird der Abfragepuls mit dem Anregepuls in der Probe überlagert, wobei der Strahldurchmesser der Abfrage etwa $20 \mu\text{m}$ beträgt. Es wurde bewusst ein kleinerer Durchmesser im Vergleich zum Pump-Strahl gewählt, da so die homogene Detektion der Effekte beider Pulse auf die Probe gewährleistet ist. Anschließend wird das Abfragesignal durch einen konkaven Spiegel wieder kollimiert und in ein Single-Mode-Faser-Spektrometer mit achromatischem Mikroskopobjektiv und CCD-Kamera eingekoppelt. Um zu verhindern, dass die Reste des Fundamentalphotons die Detektion stören, passiert der Abfragepuls zusätzlich einen Hot

mirror¹, der lediglich für das UV- und sichtbare Licht durchlässig ist, die Nah-IR-Komponenten jedoch absorbiert bzw. reflektiert.

Die Zeitauflösung des Systems wird im Wesentlichen von der Kreuzkorrelation zwischen Pump- und Probe-Puls bestimmt. Diese Größe ist jedoch unbekannt, da sie zum einen von der Qualität des Weißlichts und zum anderen von der NOPA-Justage abhängt. Für das beschriebene Experiment wurde ein unkomprimierter NOPA-Puls verwendet, dessen Pulsbreite mittels eines SHG-FROG² auf etwa 70 fs bestimmt wurde. Die Kreuzkorrelation beider Pulse sollte jedoch länger sein und kann am kohärenten Artefakt abgeschätzt werden. In Abbildung 2.33 ist dazu die Messung von reinem DMSO im Bereich von -1 ps bis 1 ps dargestellt.

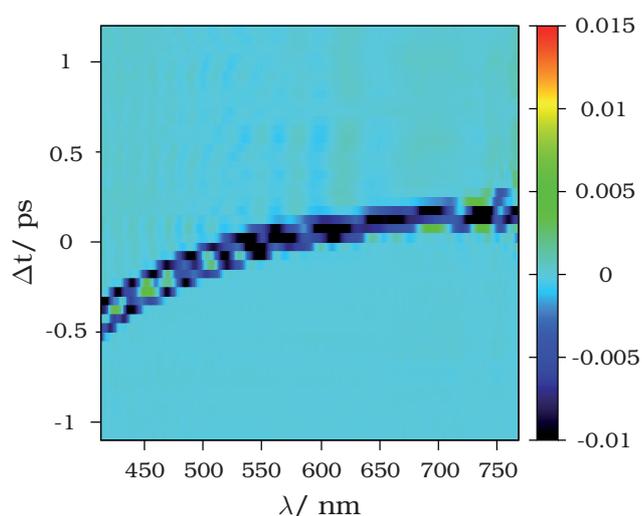


Abbildung 2.33: Transiente Karte mit Pump- und Probe-Puls. Als Probe wurde reines DMSO verwendet. Zum Zeitnullpunkt wird das kohärente Artefakt beobachtet, das aus der Wechselwirkung von Pump- und Probepuls resultiert.

¹Als Hot mirrors wird eine Art von Filtern bezeichnet, die die roten Teile des Spektrums effektiv absorbieren bzw. reflektieren, während Cold mirrors die blauen Teile aus dem Spektrum filtern.

²Der Aufbau zur Messung eines FROG ist analog zur Autokorrelation, wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben. Allerdings wird hierbei nicht nur die Intensität des Signals in Abhängigkeit des Gangunterschieds aufgezeichnet. Es wird vielmehr ein Spektrum des Pulses an jedem Messpunkt detektiert. Durch numerische Rekonstruktion können somit nicht nur die Pulsdauer, sondern auch das Bandbreitenprodukt sowie die spektrale Phase des Pulses bestimmt werden.^[115]

Das intensive Signal um den Zeitnullpunkt wird als kohärentes Artefakt bezeichnet und resultiert aus einer Wechselwirkung von Pump- und Probe-Puls, wenn diese sowohl zeitlich als auch räumlich überlappen. Aus einem globalen Fit (Kapitel 3.3) kann die Breite des Signal berechnet werden, die etwa 100 fs beträgt. Desweiteren kann der durch die Dispersion entstandene Chirp beobachtet werden, der die einzelnen Frequenzkomponenten bis zu 500 fs relativ zueinander verzögert. Die spektralen sowie zeitlichen Oszillationen nach dem Zeitnullpunkt sind hingegen auf Lösungsmittelleffekte zurückzuführen. Dabei handelt es sich um die intensivste Ramanmode des DMSO.^[28]

2.4.4 Signaldetektion

Die Signaldetektion erfolgte aufgrund der sehr guten Signalqualität im Schuß-zu-Schuß-Verfahren. Dazu wird jeder einzelne Puls detektiert und nicht über mehrere Pulse gemittelt, bevor die aufsummierte Intensität vom Detektor ausgelesen wird. Um dies im Experiment zu realisieren, wird ein Chopperrad verwendet, das gewährleistet, dass das Abfragesignal abwechselnd mit und ohne Pump-Puls detektiert wird. Die auf diese Weise gemessene Änderung der Absorption weist nur ein geringes Rauschen auf, da zwei aufeinanderfolgende Pulse noch stark korreliert und demzufolge gut vergleichbar sind.^[116]

Für die Detektion wird ein Gitterspektrometer von Acton mit einer Gitterkonstante von 1501/mm und Peltier-gekühlter CCD-Kamera (Pixis 2K) verwendet. Dabei verfügt der CCD-Chip über 2048 Pixel in y-Richtung und 512 Pixel in x-Richtung. Um die Auslesezeit des Chips zu minimieren, wird ein Binning von 8 Pixel in y-Richtung durchgeführt. Dies bedeutet, dass in dieser Richtung jeweils 8 Pixel zu einer Gruppe zusammengefasst werden, wodurch das verwendete Spektrometer eine Auflösung von 1.4 nm besitzt. In vertikaler Richtung werden lediglich die ersten 20 Zeilen ausgelesen, wobei diese noch zu einer Zeile zusammengefasst werden. Bei diesem Prozess geht zwar die Information in y-Richtung verloren. Da aber bei der transienten Absorption lediglich die Änderung der Absorption bestimmt wird, gehen keine essentiellen Informationen verloren. Die restlichen Pixel in x-Richtung werden als Speicher- bzw.

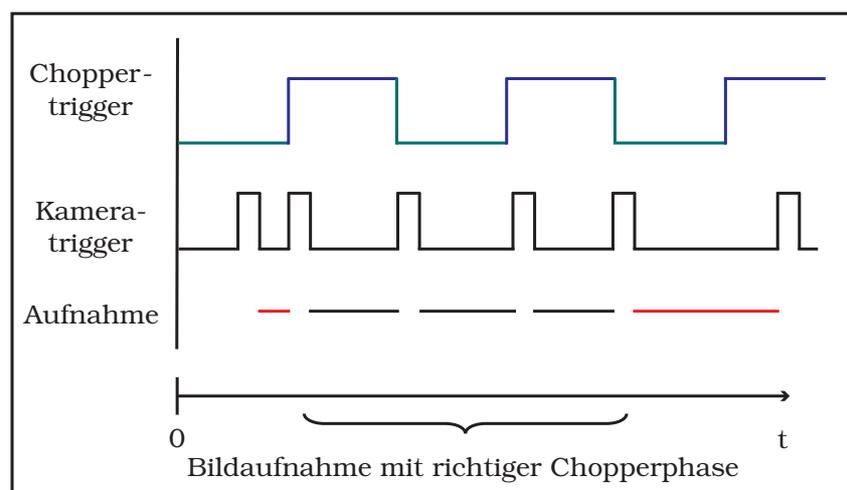


Abbildung 2.34: Schematische Zuordnung der Chopperphase und der Bildaufnahme über einen Analog-Digital-Wandler.

Schiebeplatz verwendet.

Um mit einer Rate von 1 KHz auslesen zu können, muss desweiteren auch die Chopperphase beachtet werden. Eine falsche Zuordnung von Anrege- und Abfragepuls würde in einem umgekehrten Vorzeichen resultieren. Sowohl der Chopper als auch die Kamera werden von der Pockelszelle getriggert, wobei die Synchronisation zwischen der Kameraaufnahme und dem Eintreffen des Pulses durch einen Verzögerungsgenerator geregelt wird. Zu Beginn der Aufnahme sendet die Kamera ein Signal an einen Analog-Digital (AD)-Wandler, das bei Aufnahmebereitschaft ein positives Signal ausgibt und bei der Aufnahme selbst einen kurzen Signalabfall anzeigt. Der Chopper hingegen sendet ein Signal an den AD-Wandler, das anzeigt, ob der Anregestrahl geblockt oder durchgelassen wird. Es ist jedoch nicht ausreichend, nur diese beiden Signale zu synchronisieren, da die Information auf dem CCD-Chip alle 8 ms gelöscht werden muss. Die Kamera gibt auch bei diesem Vorgang ein zur Bildaufnahme identisches Signal aus. Damit dieses Signal nicht missinterpretiert wird, nimmt der AD-Wandler, der mit einer Samplingrate von 15 KHz arbeitet, nach dem Triggersignal der Pockelszelle Chopper- und Kamerasignal über mehrere tausend Schuss auf. Die ausgegebenen Signale sind in Abbildung 2.34 skizziert.^[110] Dabei gibt die Rechtecksfunktion des Choppers an, ob mit oder ohne

den Abfragepuls aufgenommen wird (blaue bzw. grüne Kurve). Da die Kamera genau mit der doppelten Frequenz arbeitet, kann abwechselnd ein Bild mit bzw. ohne Pump-Puls aufgenommen werden. Die dazugehörige Rechtecksfunktion ist in der Mitte von Abbildung 2.34 gezeigt. Der AD-Wandler bestimmt nun das Verhältnis beider Phasen. Ändert sich dieses, wird der CCD-Chip gelöscht und die Messung ist abgeschlossen (rote Linie). Da bei der letzten Messung die Position des Choppers bekannt ist, kann dessen Phase dem Kamerasignal rückwirkend zugeordnet werden.

Um das Signal/Rausch-Verhältnis weiter zu verbessern, werden die ersten 100 Aufnahmen auf dem CCD-Chip verworfen, da sich, bedingt durch den Bereitschaftsmodus, noch Ladungen auf dem Chip befinden könnten.

2.5 Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie

Im letzten Teil von Kapitel 2 wird der Aufbau des Femtosekunden-Systems für die Messungen in der Gasphase beschrieben, die unter Anleitung von *Dr. Lionel Poisson* am CEA, Saclay in Frankreich durchgeführt wurden. Zunächst wird dabei auf die Methodik der Experimente eingegangen und im Anschluss das Experiment vorgestellt.

2.5.1 Velocity Map Imaging

Absorbiert ein Molekül Photonen, deren Energie zur Ionisierung ausreichen, werden aus dem Molekül Elektronen mit einer bestimmten kinetischen Energie herausgeschlagen. Dabei ist die kinetische Energie des Elektrons $E_{\text{kin}}(e)$ abhängig vom Ionisierungspotential des Moleküls IP_0 , von der Schwingungsenergie E_v^+ und von der elektronischen Energie E_{el}^+ des Kations. Sie kann nach Gleichung (2.3) berechnet werden.

$$E_{\text{kin}}(e) = E_{\text{phot}} - IP_0 - E_v^+ - E_{el}^+ \quad (2.3)$$

Die Energie der emittierten Photoelektronen hängt dabei nicht nur von den Molekülparametern ab, sondern auch von der Energie des eingestrahlt

Lichts. Werden mehrere Photonen zur Ionisierung benötigt, kann die Photonenenergie aus der Summe der Energien aller am Ionisierungsprozess beteiligten Photonen berechnet werden.

Eine Methode, die Verteilung der kinetischen Energie von geladenen Teilchen zu detektieren, ist das Velocity Map Imaging (VMI), das in den 90er Jahren von *Parker* entwickelt wurde.^[117] Dabei kann bei einem geeigneten experimentellen Aufbau nicht nur die Intensität der Photoelektronen detektiert werden, sondern auch die Position, an der das Elektron mit dem Detektor kollidiert. Schnelle Elektronen mit hoher kinetischer Energie werden dabei im Vergleich zu langsamen Elektronen in einem größeren Radius auf dem Detektor auftreffen, wenn sie sich parallel dazu bewegen. Im Vergleich zur konventionellen Photoelektronenspektroskopie, bei der die Intensität ebenfalls in Abhängigkeit einer Wegstrecke gemessen wird,^[118] können beim VMI direkt Aussagen über die Winkelabhängigkeit je nach Polarisation des absorbierten Laserlichts getroffen werden. Daraus lässt sich wiederum auf die Symmetrie der angeregten Zustände schließen. Prinzipiell kann auch zwischen verschiedenen elektronisch induzierten Prozessen, wie IC oder ISC unterschieden werden.^[119]

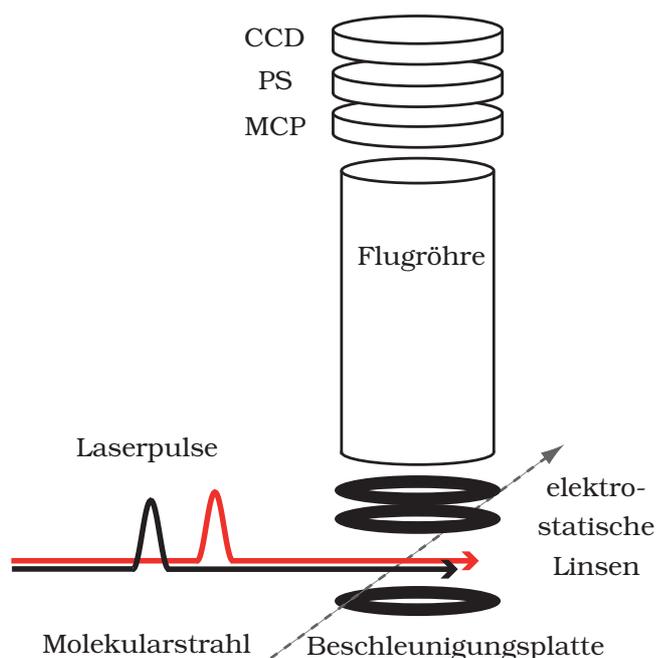


Abbildung 2.35: Schematischer Aufbau des Photoelektronen-Imaging-Spektrometers.

In Abbildung 2.35 ist der schematische Aufbau eines VMI-Spektrometers skizziert.^[120] In diesem Fall werden die Photoelektronen durch Absorption mehrerer Photonen nach dem Pump-Probe-Schema erzeugt. Wie in den vorherigen Kapiteln wird durch den Pump-Puls der angeregte Zustand des Moleküls bevölkert. Die Abfrage dieses Zustands erfolgt aber nicht durch Anregung in einen nächst höheren elektronisch angeregten Zustand, sondern durch Ionisierung mit meist mehreren Photonen, wobei ein Kation und ein Elektron entstehen. Durch die Teilchenoptiken werden die Elektronen hin zu den Microchannelplates (MCP) beschleunigt. Da es sich bei den parallel erzeugten Ionen auch um geladene Teilchen mit positiver Ladung handelt, können diese mit dem gleichen Aufbau und umgekehrter Polarisierung der Teilchenoptik auch detektiert werden. Am Ort, an dem die jeweiligen geladenen Teilchen auf die MCPs treffen, wird eine Elektronenkaskade ausgelöst, die den dahinterliegenden Phosphorschirm zum Aufleuchten bringt. Getriggert durch den Anregungspuls, nimmt die CCD-Kamera schließlich den leuchtenden Phosphorschirm auf, der alle Informationen über die Energie- und Winkelverteilung enthält. Eine Herausforderung für die Interpretation der Rohdaten liegt im Verlust einer Dimension während der Detektion. Werden die Elektronen durch den Laserpuls aus dem Molekül herausgeschlagen, verlassen sie dieses in alle Richtungen. Die kugelförmige Verteilung der einzelnen kinetischen Energien wird dabei als *Newton-Sphäre* bezeichnet und ist im ersten Teil von Abbildung 2.36 schematisch dargestellt.^[120] Die Projektion dieser Kugel auf einen zweidimen-

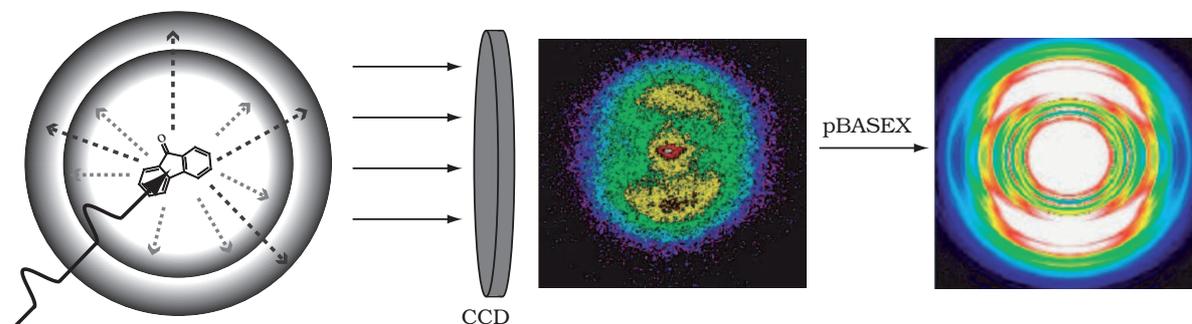


Abbildung 2.36: Detektion der kinetischen 3D-Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen und deren Rekonstruktion.

sionalen Bildschirm hat zur Folge, dass nur noch die Intensität im äußeren Teil des Bildes mit der kinetischen Energie der Elektronen korreliert ist, während in der Mitte des Bildes ein Ensemble an unterschiedlich schnellen Elektronen detektiert wird. Um z. B. die Information zur Winkelabhängigkeit nicht zu verlieren, ist es nötig, durch geeignete Inversionsmethoden den zentralen Querschnitt der *Newton*-Sphäre zu rekonstruieren.

Die in dieser Arbeit verwendete Inversionsmethode basiert auf einer inversen *Abel*-Transformation.^[118] Im Detail wurde die *basis set expansion using polar coordinates* (pBASEX)-Methode von *Garcia* entwickelt und zählt zu den *forward convolution*-Methoden.^[117, 121] Vorteil von pBASEX ist der geringe Rechenaufwand im Vergleich zu anderen Methoden, die geringe Anfälligkeit gegenüber verrauschten Rohdaten und die sehr gute Auflösung der Energie- und Winkelverteilung. Jedoch wird vergleichsweise viel Speicherplatz benötigt. Die Rohdaten werden bei pBASEX durch Basissätze beschrieben. Die Größe des Basissatzes muss dabei vom Anwender selbst gewählt werden. Die einzelnen Polarisationsbeiträge werden durch die verschiedenen Polynome (P_0, P_1, \dots, P_n) wiedergegeben und können systematisch getestet werden, wobei die Koeffizienten der einzelnen Terme die Höhe des Beitrags beschreiben. Die Basissätze selbst werden aus invers *Abel*-transformierten Testfunktionen berechnet. Die Testfunktionen beschreiben zum einen die radiale Energieverteilung, die durch Gaußprofile wiedergegeben wird. Zum anderen wird die Winkelverteilung durch Multiplikation mit den *Legendre*-Polynomen verschiedener Ordnungen berücksichtigt. Aus dem Fit der Linearkombination von P_0 bis P_n wird schließlich der zentrale Querschnitt der *Newton*-Sphäre erhalten. Das Spektrum kann anschließend in die verschiedenen Teile zerlegt werden, wobei P_0 durch das *Legendre*-Polynom nullter Ordnung beschrieben wird und den unpolarisierten Anteil wiedergibt. Die Polynome höherer Ordnung kennzeichnen die polarisierten Anteile im Spektrum. Die Koeffizienten der einzelnen Beiträge sind dabei direkt mit dem Anisotropieparameter β korreliert.^[122]

2.5.2 Experimenteller Aufbau

Für die zeitaufgelösten Experimente zur Messung der Photoelektronen wurde das in Abbildung 2.37 skizzierte Lasersystem verwendet. Die Erzeugung der Femtosekunden-Pulse in diesem Ti:Sa-Oszillator/Verstärker-System erfolgt nach den gleichen Prinzipien, wie es in Kapitel 2.4 für die transiente Absorption beschrieben wurde. Der Ti:Sa-Kristall im Oszillator (MIRA) wird durch einen Diodenlaser (VERDI) gepumpt, der mit einer Leistung von 5 W bei einer Wellenlänge von 532 nm im cw-Modus arbeitet. Dabei werden Pulse mit einer Pulsdauer von 30 fs und einer Leistung von 500 mW bei einer Repetitionsrate von 76 MHz erzeugt. Um hochenergetische Pulse zu erhalten, wurden die Pulse gestreckt und über drei Stufen verstärkt. Dazu wurde die Repetitionsrate des Systems auf 20 Hz reduziert. Nach anschließender

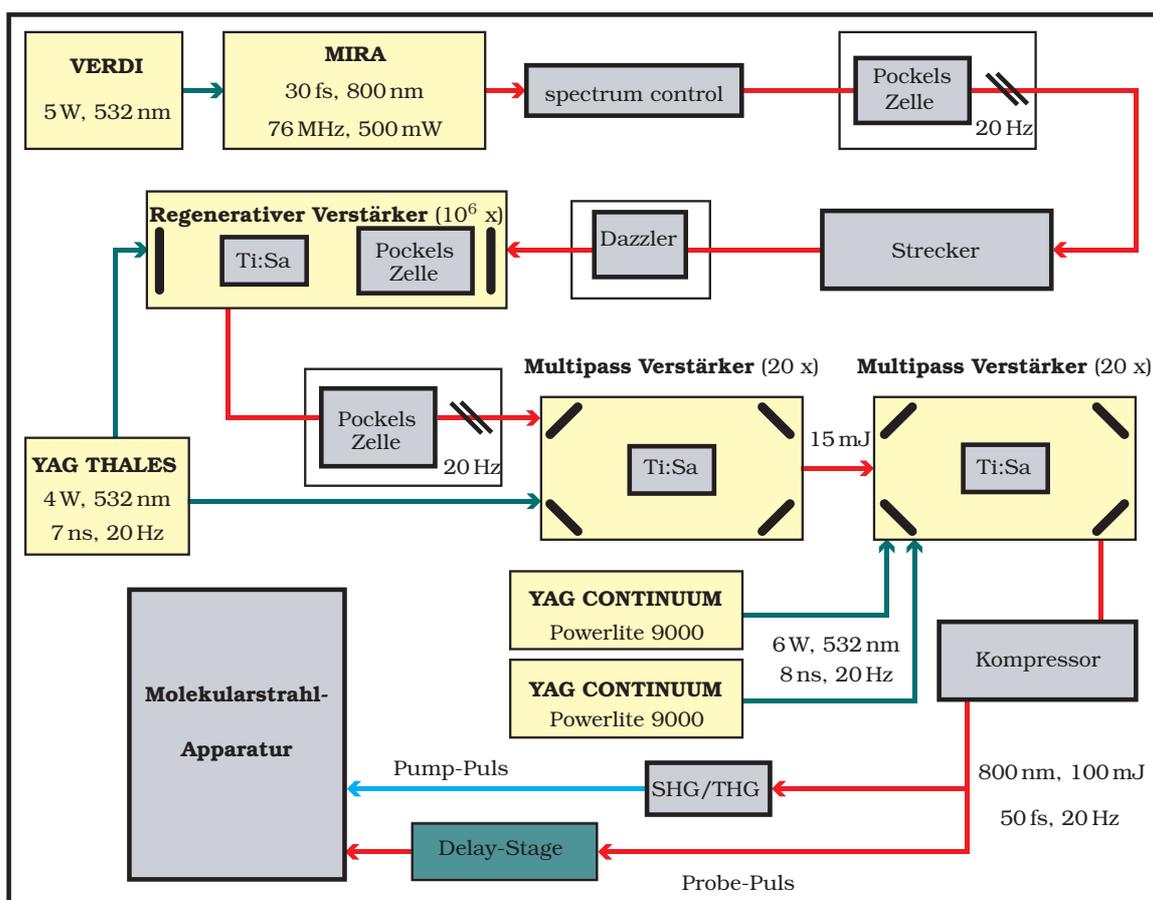


Abbildung 2.37: Schematischer Aufbau des Femtosekunden-Lasersystems LUCA am CEA in Saclay/Frankreich.

Kompression können im Prinzip 50 fs-Pulse mit einer Energie von 200 mJ erzeugt werden. Da diese Pulsenergien für die Ionisation von Molekülen zu hoch sind, wurde für die Experimente an 9-Fluorenon die dritte Verstärkerstufe ausgelassen. Anschließend wird der Strahl in Pump- und Probe-Strahl geteilt und auf unterschiedlichen Wegen zur Molekularstrahlapparatur geleitet. Die zeitliche Verzögerung zwischen Anrege- und Abfragepuls wird über eine Verzögerungsstrecke eingestellt, über die der Probe-Puls geleitet wird. Für die verschiedenen Anrege-Abfrage-Schemata werden SHG bzw. THG-Prozesse genutzt, um die Fundamentalwellenlänge zu modifizieren. Für die Photoelektronenspektroskopie an 9-Fluorenon wurde für die Anregung zum einen die zweite Harmonische mit einer Wellenlänge von 400 nm und zum anderen die dritte Harmonische mit einer Wellenlänge von 266 nm verwendet. Zur Abfrage dienen in diesem Experiment mindestens drei Photonen der Fundamentalwellenlänge mit einer Wellenlänge von 800 nm. Beide Strahlen wurden in der Apparatur mit dem Molekularstrahl zum Überlapp gebracht. Die Kreuzkorrelation beider Pulse betrug dabei in etwa 100 fs.

3 Ergebnisse & Diskussion

3.1 Zweidimensionale A- π -D-Systeme: Donor-substituierte Truxenone

3.1.1 UV/Vis/NIR-Spektroskopie

Abbildung 3.1 zeigt die UV/Vis-Spektren der drei untersuchten Triarylamin (TARA)-substituierten Truxenone in Dichlormethan (DCM). Dabei ist eine deutliche Abhängigkeit der Spektren von der Art der Kupplung zwischen TARA-Donor und Truxenon-Akzeptor erkennbar.

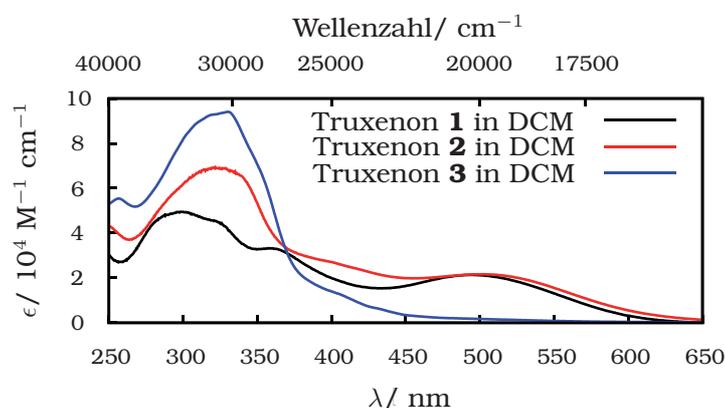


Abbildung 3.1: UV/Vis-Spektren der Truxenone in DCM.

Alle drei Verbindungen weisen eine starke Absorption zwischen 300 nm und 350 nm auf, die auf lokalisierte π - π^* -Übergänge in der TARA-Einheit zurückzuführen ist.^[123,124] Für Truxenon **3** wird bei niedrigeren Energien im Bereich von 380 nm bis 420 nm eine schwächere Bande beobachtet, deren Zuordnung nicht eindeutig ist. TD-DFT-Rechnungen (B3LYP/6-31G**)

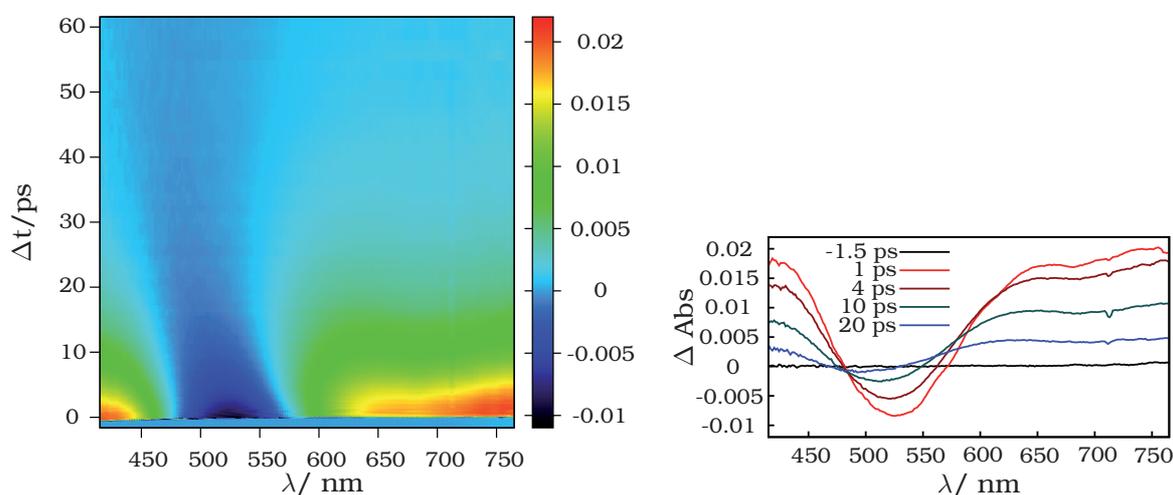
des Truxenon-Akzeptors deuten daraufhin, dass es sich hierbei um eine nur schwach erlaubte $n-\pi^*$ -Anregung in der Akzeptor-Einheit handelt. Die Rechnungen werden zu einem späteren Zeitpunkt bei der transienten Absorptionsspektroskopie von Truxenon **3** noch ausführlicher diskutiert. Für dieses Molekül ist die Bande um 400 nm die niederenergetischste Bande. Eine CT-Bande überlagert entweder mit den Anregungen in den Untereinheiten oder wird generell nicht beobachtet. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der TARA-Donor in meta-Position an den Akzeptor gekuppelt ist und somit weniger resonanzstabilisiert sein dürfte, was wiederum auf eine verringerte elektronische Kopplung zwischen Donor und Akzeptor schließen lässt. Für die beiden para-gekoppelten Systeme **1** und **2** wird im Bereich von 450 nm bis 600 nm hingegen eine Absorption beobachtet, die dem CT zwischen TARA und Truxenon zugeordnet werden kann. Wie für CT-Übergänge üblich besitzt diese Bande einen im Vergleich niedrigen Extinktionskoeffizienten. Desweiteren ist das Maximum aufgrund des größeren π -Systems für Truxenon **2** im Vergleich zu **1** um etwa 10 nm rotverschoben.^[34] Zwar ist die elektronische Kopplung zum einen proportional zum Maximum des CT-Übergangs, zum anderen aber auch indirekt proportional zum Abstand zwischen Donor und Akzeptor, weshalb für das kleinere System **1** eine größere elektronische Kopplung erwartet wird.

3.1.2 Transiente Absorptionsspektroskopie

Im folgenden Kapitel wird die Spektroskopie des ersten angeregten Zustands diskutiert, bei dem aufgrund der Ladungstrennung die charakteristischen Merkmale der geladenen Spezies des Donors und Akzeptors erwartet werden. Dies ist vor allem für die Systeme **1** und **2** zu erwarten, die zunächst im Vergleich diskutiert werden. Die Anregung erfolgte dabei direkt in die CT-Bande. Am Pikosekunden-System wurde dazu das SHG-Signal der Fundamentalen mit einer Wellenlänge von 532 nm verwendet; am Femtosekunden-System wurde die Wellenlänge des Pulses mit Hilfe eines nichtlinearen optisch parametrischen Verstärkers (NOPA) auf 530 nm eingestellt. Für die Abfrage des ge-

nerierten Zustands wurde ein Weißlichtkontinuum verwendet, das in beiden Fällen einen breiten Bereich im sichtbaren Spektralbereich abdeckte. Soweit nicht anders erwähnt, wurden die Experimente mit *magic angle*-Polarisation durchgeführt.^[125] Dies bedeutet, dass die relative Polarisation von Pump- und Probe-Puls im Winkel von 54.7° zueinander steht.^[126, 127] In diesem Fall sind die Messungen unabhängig von Prozessen wie der Rotationsdiffusion.^[128, 129] Aufgrund der geringen Löslichkeit der Truxenone in vielen Lösungsmitteln, konnten die Experimente nur in den aprotischen, polaren Lösungsmitteln Dimethylsulfoxid (DMSO) und Dichlorethan (DCE) durchgeführt werden, wobei DCE im Vergleich zu DMSO unpolarer ist. Da sowohl DMSO als auch DCE aufgrund ihrer Polarität zu den „schnellen“ Lösungsmitteln gehören, war die zeitliche Auflösung des Pikosekunden-Systems nicht ausreichend, um den ladungstrennten Zustand aufzulösen. Aus diesem Grund werden im Weiteren lediglich die Experimente am Femtosekunden-System vorgestellt.

In Abbildung 3.2 sind die Differenzspektren zu verschiedenen Zeiten sowie die transiente Karte von Truxenon **1** in DMSO gezeigt.



(a) Transiente Karte von Truxenon **1** in DMSO. (b) Transiente Absorption zu verschiedenen Zeiten.

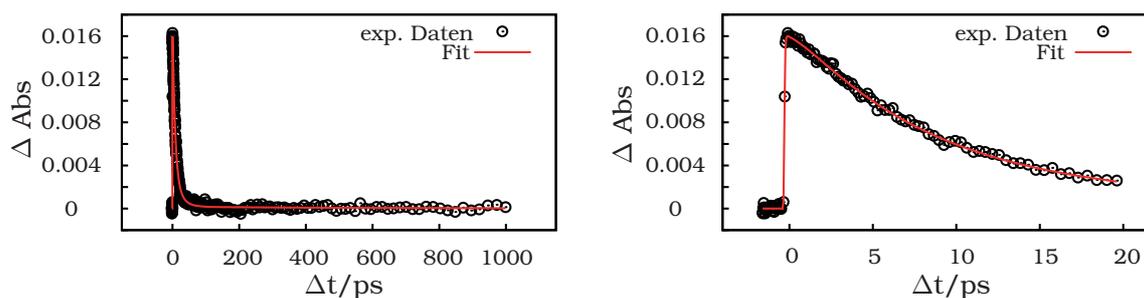
Abbildung 3.2: Transiente Absorptionsspektren von Truxenon **1** in DMSO.

Das transiente Spektrum kurz nach der Anregung weist zwei positive Signale auf. Die rote Bande, die charakteristisch für eine Absorption des TARA-Radi-

kalkations ist, reicht von 580 nm bis in den nahinfraroten Bereich. Die Absorption auf der blauen Seite des Spektrums erstreckt sich von 480 nm bis in den UV-Bereich hinein und kann nicht eindeutig zugeordnet werden. Hierbei handelt es sich entweder um einen Übergang im Truxenon-Radikalanion oder einer weiteren Absorption im TARA-Donor in einen höheren angeregten Zustand. Letzteres ist jedoch unwahrscheinlich, da bereits in früheren Arbeiten ähnlich aufgebaute Systeme mit TARA-Donoren untersucht wurden und dabei keine derartige intensive Absorption beobachtet werden konnte.^[32] Zusätzlich zeigt das Spektrum ein negatives Signal, das sich spektral zwischen den beiden transienten Absorptionen im Bereich von 480 nm bis 580 nm befindet. Obwohl das Maximum dieser Bande nicht mit dem des Grundzustandsspektrums übereinstimmt, wird das Signal dem ground state bleach der CT-Bande zugeordnet. Da der bleach aber auf der blauen Seite von der möglichen Absorption der Truxenon-Anionen überlagert wird, wird auch das Maximum rotverschoben wahrgenommen. Eine stimulierte Emission ist in diesem Fall sehr unwahrscheinlich, da das Signal zum einen spektral sehr breit ist und zu anderen Frequenzkomponenten größer als die der Anregung aufweist. Fluoreszenz kann ganz ausgeschlossen werden, da die Truxenone eine sehr kleine Fluoreszenzquantenausbeute besitzen.^[34]

Bei der weiteren Betrachtung der transienten Karte (Abbildung 3.2(a)) fällt außerdem auf, dass sich das Spektrum zeitlich ändert. Dabei wird die TARA-Radikalkationenbande mit der Zeit blauverschoben, was sich sehr gut am Nulldurchgang zwischen bleach und TARA-Absorption beobachten lässt (Abbildung 3.2(b)). In DMSO beträgt dieser spektrale Shift etwa 75 nm. Auch auf der blauen Seite des bleaches ist dieser Effekt zu beobachten, wobei der Shift mit 30 nm deutlich geringer ausfällt. Ursprung dieser Blauverschiebung ist wahrscheinlich eine Rotation der TARA-Einheit um die TARA-Truxenon-Bindung, da auch die Zeitskala auf der dieser Prozess abläuft mit mindestens 50 ps auf eine Rotationsbewegung hindeutet.

In den folgenden Abbildungen werden zunächst die temporären Profile der einzelnen spektralen Beiträge betrachtet. Die Reaktionskinetik wurde dabei



(a) Temporäres Profil bei 420 nm bei langen Verzögerungszeiten.

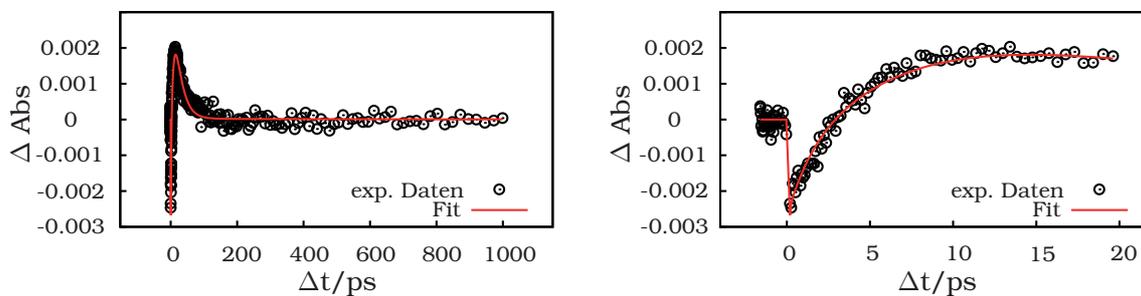
(b) Temporäres Profil bei 420 nm bei kurzen Verzögerungszeiten.

Abbildung 3.3: Temporäre Profile von Truxenon **1** bei 420 nm in DMSO.

über einen globalen Fit für alle Wellenlängen simultan ermittelt. Dazu wurde das *GLOTARAN*-Programmpaket aus der Arbeitsgruppe von van Stokkum verwendet,^[130] das im Kapitel 3.3 genauer beschrieben wird. In Abbildung 3.3 ist das temporäre Profil der blauen Absorption bei einer Wellenlänge von 420 nm gezeigt. Hierbei ist der zeitliche Verlauf bei langen Verzögerungszeiten (links) dem Profil bei kurzen Zeiten (rechts) gegenübergestellt. Wie aus Abbildung 3.3(a) zu erkennen, ist der Grundzustand innerhalb einer Nanosekunde wieder vollständig bevölkert. Das transiente Signal zeigt dabei einen biexponentiellen Zerfall mit $\tau_1 = 7.5 \text{ ps}$ und $\tau_2 = 18 \text{ ps}$, der den Elektronenrücktransfer beschreibt. Ein Anstieg der Bande wird hingegen nicht beobachtet, vielmehr wird die Absorption instantan detektiert. Diese Tatsache ist ein weiterer Hinweis darauf, dass es sich bei dem kurzwelligen Beitrag um eine Truxenon-Radikalanionenbande handelt, da aufgrund der Akzeptoreigenschaften des Moleküls für das einfach negativ geladene System keine signifikanten Änderungen in der Geometrie und somit keine drastische Umorientierungen erwartet werden.

Die temporären Profile des ground state bleach bei langen und kurzen Verzögerungszeiten bei einer Wellenlänge von 525 nm sind in Abbildung 3.4 dargestellt. Analog zu der Kinetik des Profils bei 420 nm zeigt auch der bleach die Wiederherstellung des Grundzustands mit zwei Zeitkonstanten ($\tau_1 = 7.5 \text{ ps}$, $\tau_2 = 18 \text{ ps}$). Auch für den bleach wird das Signal sofort nach der Anregung detektiert, da hier das Ausbleiben der Grundzustandsabsorption gemessen

wird, die unabhängig davon ist, welcher angeregte Zustand mit der jeweiligen Anregungsenergie bevölkert wird und somit instantan auftritt.



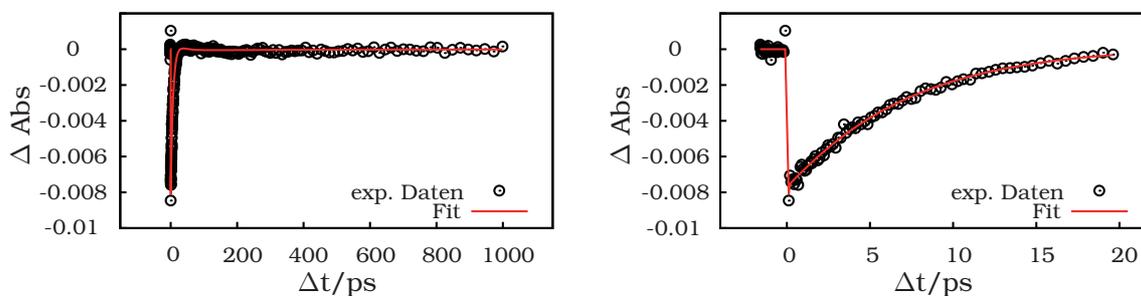
(a) Temporäres Profil bei 565 nm bei langen Verzögerungszeiten.

(b) Temporäres Profil bei 565 nm bei kurzen Verzögerungszeiten.

Abbildung 3.5: Temporäre Profile von Truxenon **1** bei 565 nm in DMSO.

Anhand der zeitlichen Verläufe in Abbildung 3.5 bei einer Wellenlänge von 565 nm wird nochmals die spektrale Änderung mit der Zeit verdeutlicht. In diesem Fall kann bei kurzen Zeiten das negative Signal des bleaches beobachtet werden. Bereits nach 5 ps erfolgt eine Umkehr des Vorzeichens des Signals und der ground state bleach wird von der Absorption der TARA-Einheit überlagert. In diesem Bereich, in dem sich bleach und TARA-Absorption überlagern, werden die größten Abweichungen zwischen Messpunkten und Fitkurve beobachtet.

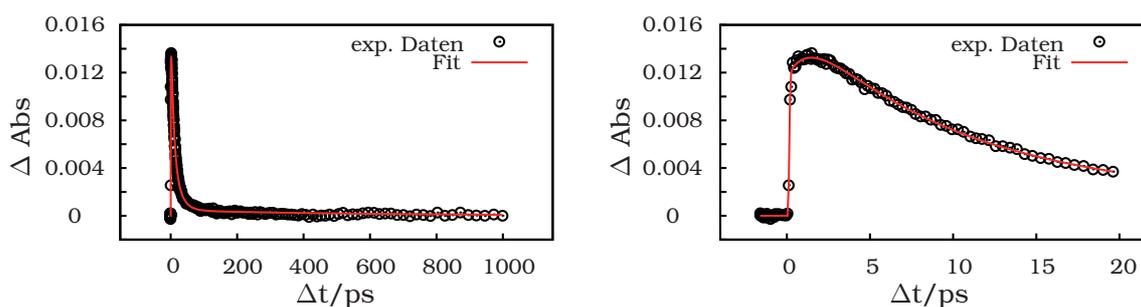
Die temporären Profile der spektral sehr breiten TARA-Radikalkationenbande sind in der Abbildung 3.6 für 660 nm und in der Abbildung 3.7 für 725 nm



(a) Temporäres Profil bei 525 nm bei langen Verzögerungszeiten.

(b) Temporäres Profil bei 525 nm bei kurzen Verzögerungszeiten.

Abbildung 3.4: Temporäre Profile von Truxenon **1** bei 525 nm in DMSO.

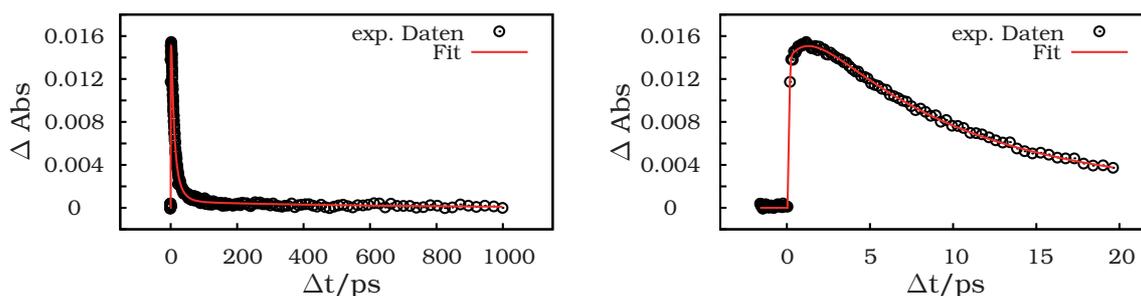


(a) Temporäres Profil bei 660 nm bei langen Verzögerungszeiten.

(b) Temporäres Profil bei 660 nm bei kurzen Verzögerungszeiten.

Abbildung 3.6: Temporäre Profile von Truxenon **1** bei 660 nm in DMSO.

gezeigt. Vor allem bei kurzen Verzögerungszeiten zeigt sich, dass die TARA-Radikalkationenbande nicht instantan auftritt, sondern erst innerhalb der ersten 2 ps auf die maximale Intensität anwächst. Demnach werden für die rote Bande drei Kinetikparameter beobachtet. Zusätzlich zu dem biexponentiellen Zerfall wird eine Anstiegszeit von $\tau = 0.7$ ps erhalten. Dieser Anstieg wurde bereits in früheren Experimenten beobachtet und wird der Solvensreorganisation nach optischer Anregung zugeordnet.^[31] Nach der Bevölkung des ladungstrennten Zustands befinden sich die Lösungsmittelmoleküle zunächst noch in einer Ausrichtung, die für die energieminierte Geometrie im Grundzustand charakteristisch ist. Schließlich reagiert das Solvens auf die veränderte Situation und es erfolgt eine Reorganisation entlang einer gemittelten Solvenskoordinate in der Art, dass die Freie Enthalpie des Systems reduziert wird. Dass dieser Effekt nur in der roten Absorption der TARA-Bande beobachtet werden kann, ist auf die größere geometrische Veränderung nach der Anregung in der TARA-Einheit zurückzuführen. Dagegen wird in der blauen Bande keine Reorganisation des Solvens beobachtet. Dies steht mit der Vermutung im Einklang, dass sich die Geometrie im Truxenon-Akzeptor aufgrund der hohen Akzeptorstärke bei einer Anregung nicht wesentlich ändert. Desweiteren wurde mit der Umorientierung des Lösungsmittels auch eine Rotverschiebung der Absorption beobachtet.^[31] Dieser Effekt ist jedoch im Vergleich zu der von der Rotation verursachten Blauverschiebung vermutlich zu gering, um in diesem Experiment erfasst zu werden.

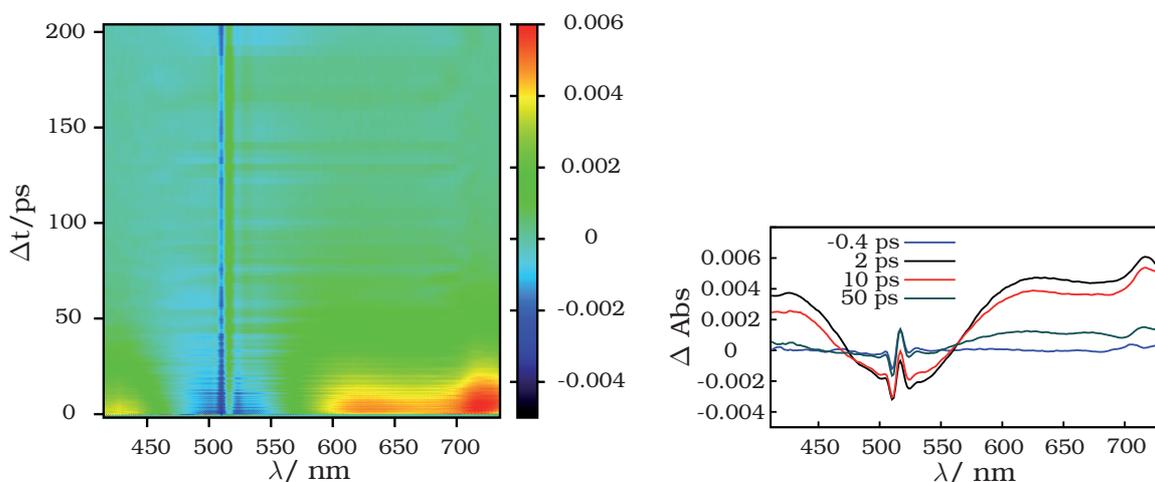


(a) Temporäres Profil bei 725 nm bei langen Verzögerungszeiten.

(b) Temporäres Profil bei 725 nm bei kurzen Verzögerungszeiten.

Abbildung 3.7: Temporäre Profile von Truxenon **1** bei 725 nm in DMSO.

Zusätzlich zu den Experimenten in DMSO wurde der ladungstrennte Zustand in DCE untersucht, um die Abhängigkeit der einzelnen Zeitkonstanten vom Lösungsmittel zu bestimmen. Die transiente Karte sowie die Differenzspektren zu verschiedenen Zeiten sind in Abbildung 3.8 dargestellt.



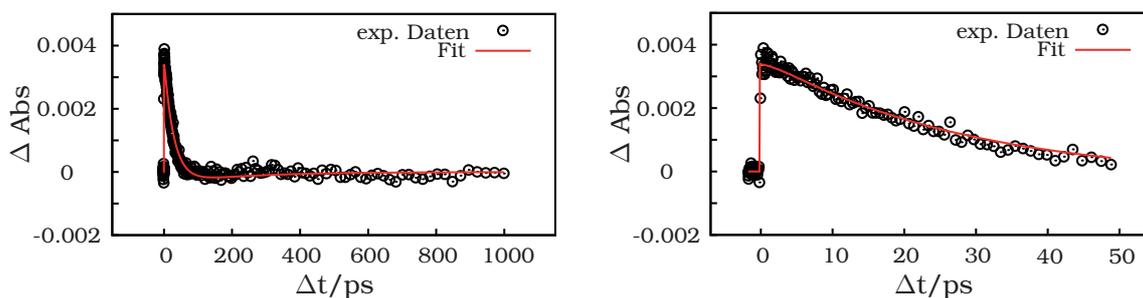
(a) Transiente Karte von Truxenon **1** in DCE.

(b) Transiente Absorption zu verschiedenen Zeiten.

Abbildung 3.8: Transiente Absorptionsspektren von Truxenon **1** in DCE.

Zunächst einmal können alle drei Beiträge, die TARA-Radikalkationenbanden um 700 nm, der ground state bleach um 520 nm und die Truxenon-Radikalanionenbande um 440 nm, wie zuvor in DMSO beobachtet werden. Desweiteren ist der spektrale Shift in DCE zwar messbar, jedoch mit 35 nm auf der roten Seite und 20 nm auf der blauen bei Weitem nicht so ausgeprägt wie

in DMSO. Allgemein ist die Qualität der Daten geringer als bei dem vorhergehenden Experiment. Zum einen ist dies auf die sehr kleine Substanzmenge zurückzuführen, die nur noch zur Verfügung stand. Dies hatte zur Folge, dass das Signal kurz nach der Anregung weniger intensiv und damit das Signal/Rausch-Verhältnis schlechter war. Zum anderen wurde der Streulichtbeitrag des Pump-Strahls mitdetektiert, der das Signal um das Maximum des bleaches stört.

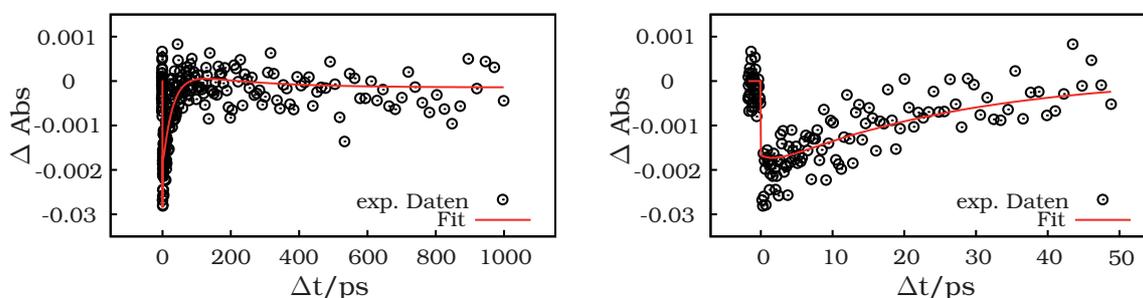


(a) Temporäres Profil bei 440 nm bei langen Verzögerungszeiten.

(b) Temporäres Profil bei 440 nm bei kurzen Verzögerungszeiten.

Abbildung 3.9: Temporäre Profile von Truxenon **1** bei 440 nm in DCE.

In Abbildung 3.9 ist der zeitliche Verlauf von **1** bei 440 nm für lange und kurze Verzögerungszeiten dargestellt. Auch in DCE kann die Absorption sofort nach der Anregung beobachtet werden, was wiederum der geringen geometrischen Änderung in der Akzeptor-Einheit nach dem Ladungstransfer zuzuschreiben ist. Der Elektronenrücktransfer erfolgt ebenfalls biexponentiell mit $\tau_1 = 28$ ps



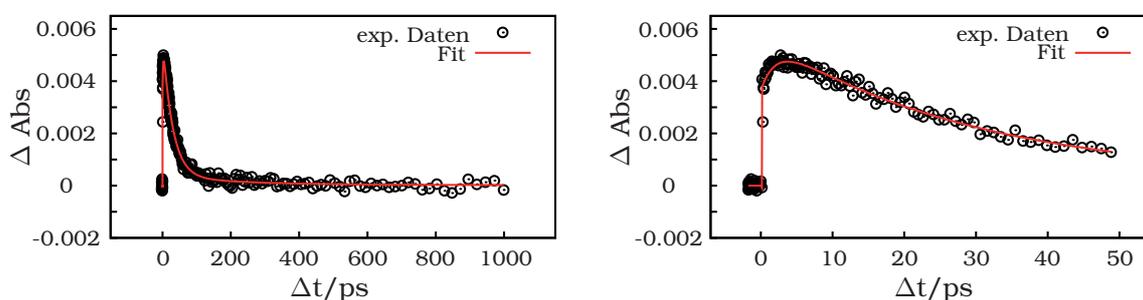
(a) Temporäres Profil bei 525 nm bei langen Verzögerungszeiten.

(b) Temporäres Profil bei 525 nm bei kurzen Verzögerungszeiten.

Abbildung 3.10: Temporäre Profile von Truxenon **1** bei 525 nm in DCE.

und $\tau_2 = 223$ ps, wobei der globale Fit in diesem Bereich des Spektrums größere Abweichungen von den Messdaten aufweist. Aufgrund des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses und dem Streulichtbeitrag des Pump-Strahls ist die Diskrepanz zwischen Fit und Messdaten bei einer Wellenlänge von 525 nm noch größer als bei der Akzeptor-Absorption (Abbildung 3.10).

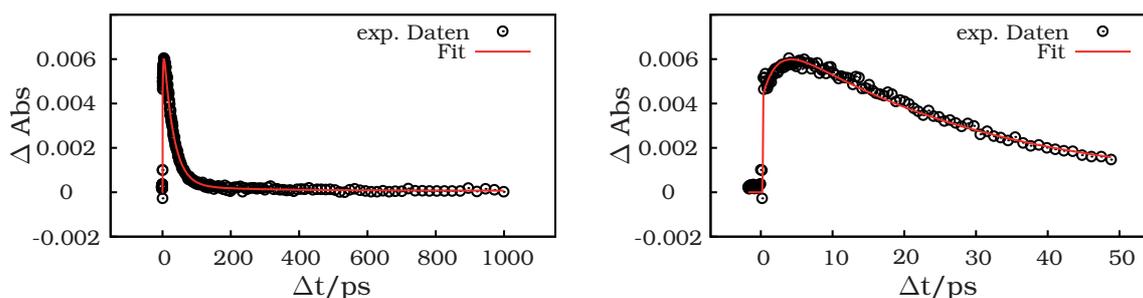
Die TARA-Radikalkationenbande wird dagegen gut durch den Fit beschrieben, wie aus Abbildung 3.11 für 625 nm und aus Abbildung 3.12 für 725 nm zu sehen ist.



(a) Temporäres Profil bei 625 nm bei langen Verzögerungszeiten.

(b) Temporäres Profil bei 625 nm bei kurzen Verzögerungszeiten.

Abbildung 3.11: Temporäre Profile von Truxenon **1** bei 625 nm in DCE.



(a) Temporäres Profil bei 725 nm bei langen Verzögerungszeiten.

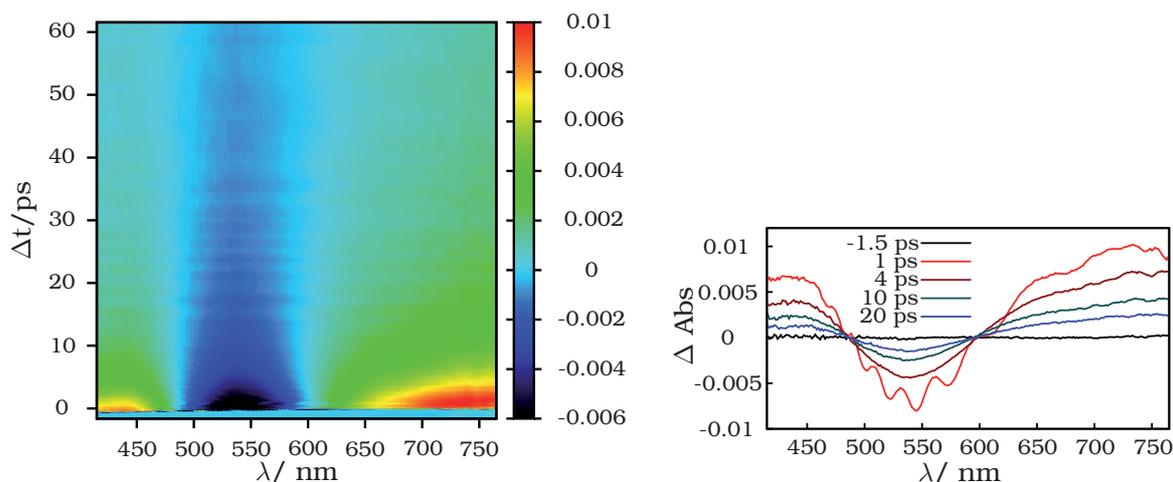
(b) Temporäres Profil bei 725 nm bei kurzen Verzögerungszeiten.

Abbildung 3.12: Temporäre Profile von Truxenon **1** bei 725 nm in DCE.

Analog zu den Messungen in DMSO wird die Absorption nicht instantan beobachtet. Es wird vielmehr ein Anstieg der Bande auf der Pikosekunden-Zeitskala detektiert, der in DCE deutlich ausgeprägter und mit $\tau = 2.1$ ps um den Faktor 3 größer ist als in DMSO. Auch hier wird der Grundzustand biex-

ponentiell ($\tau_1 = 28$ ps, $\tau_2 = 223$ ps) wiederbevölkert.

Um die Abhängigkeit zwischen der elektronischen Kopplung und dem Abstand zwischen Donor und Akzeptor zu bestimmen, wurde Truxenon **2** ebenfalls in den Lösungsmitteln DMSO und DCE untersucht. In Abbildung 3.13 sind die transiente Karte sowie die Differenzspektren zu verschiedenen Zeiten dargestellt.



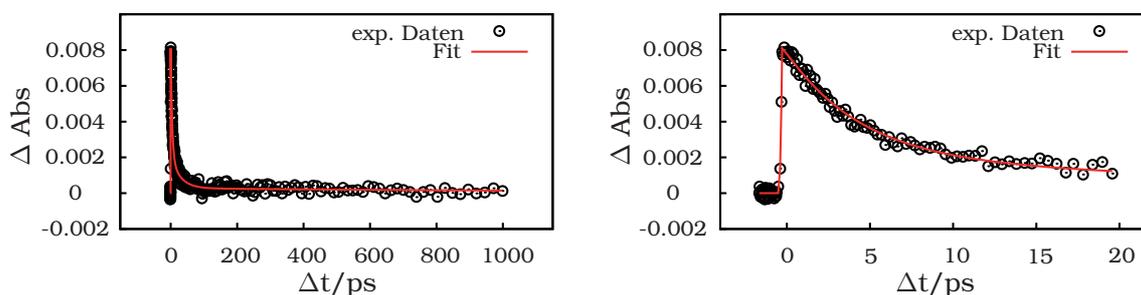
(a) Transiente Karte von Truxenon **2** in DMSO. (b) Transiente Absorption zu verschiedenen Zeiten.

Abbildung 3.13: Transiente Absorptionsspektren von Truxenon **2** in DMSO.

Da nach optischer Anregung analog zum Truxenon **1** ebenfalls der ladungstrennte Zustand generiert wird, können dieselben spektralen Beiträge beobachtet werden. Die Absorption bei größeren Wellenlängen, die ebenso dem TARA-Radikalkation zugeordnet wird, ist im Vergleich zu Truxenon **1** um etwa 20 nm rotverschoben. Das negative Signal, das sich an der blauen Seite ab etwa 600 nm der TARA-Absorption anschließt, wird erneut dem ground state bleach zugewiesen. Auch im Spektrum von **2** fällt das Maximum des bleaches nicht mit der CT-Absorption im Grundzustandsspektrum zusammen, da der bleach auch in diesem Fall von der intensiven Absorption des Truxenon-Radikalanions überlagert wird. Letztere erstreckt sich von 480 nm bis in den UV-Bereich hinein. Anders als im Spektrum von Truxenon **1** kann für **2** keine Änderung im Spektrum über einen längeren Zeitraum detektiert werden. Lediglich in den ersten Pikosekunden wird die TARA-Absorption mi-

nimal blauverschoben. Da der spektrale Shift für **1** der Rotation der Donor-Einheit gegen den Akzeptor zugeordnet wurde, lässt sich für **2** schlussfolgern, dass eine derartige Drehung ausbleibt bzw. nur kurz nach der Anregung stattfindet. Auffällig sind zudem die spektralen Oszillationen, die zu sehr kurzen Verzögerungszeiten im Differenzspektrum auftreten (Abbildung 3.13(b)). Diese sind, wie zunächst zu vermutet, nicht vom Molekül abhängig. Dabei handelt es sich vielmehr um einen Lösungsmittelbeitrag, der auch für **1** beobachtet werden kann. Dieser fällt aber sehr viel kleiner aus, da das Signal vom Molekül selbst wesentlich intensiver ist. Die Periodendauer der Oszillation mit der Zeit lässt darauf schließen, dass es sich hierbei um die intensivste Ramanbande des DMSO handelt, wie zuvor von *Riedle* berichtet wurde.^[114]

In den folgenden Graphen sind die temporären Profile der einzelnen Beiträge der transienten Absorption aufgetragen. Die blaue Absorption bei einer Wellenlänge von 420 nm ist in Abbildung 3.14 gezeigt.

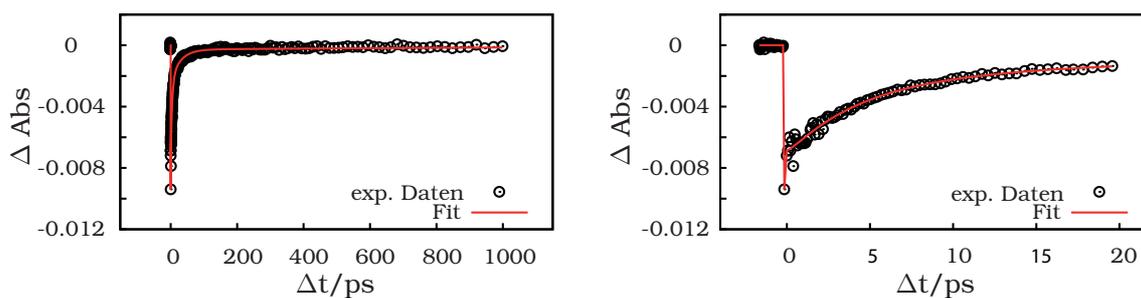


(a) Temporäres Profil bei 420 nm bei langen Verzögerungszeiten.

(b) Temporäres Profil bei 420 nm bei kurzen Verzögerungszeiten.

Abbildung 3.14: Temporäre Profile von Truxenon **2** bei 420 nm in DMSO.

Daraus ist ersichtlich, dass der ladungstrennte Zustand von **2** auf der gleichen Zeitskala zerfällt wie in Truxenon **1**. Aus dem globalen Fit werden ebenfalls zwei Lebensdauern für diesen CT-Zustand mit $\tau_1 = 4.5$ ps und $\tau_2 = 25$ ps erhalten. Ein signifikanter Unterschied zwischen Truxenon **1** ($\tau_1 = 7.5$ ps, $\tau_2 = 18$ ps) und **2** ist also nicht vorhanden. Der Anstieg der Absorption erfolgt ebenfalls sofort nach der Anregung, da es sich ebenfalls um die Anregung der Truxenon-Akzeptor-Einheit handelt, die mit einer sehr kleinen Geometrieänderung einhergeht.



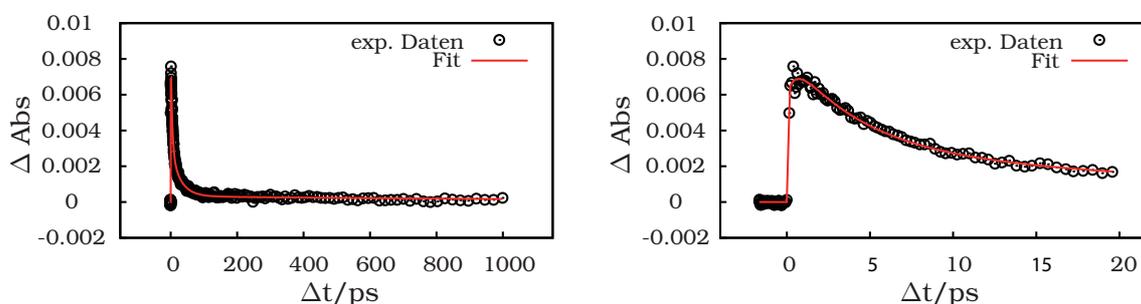
(a) Temporäres Profil bei 525 nm bei langen Verzögerungszeiten.

(b) Temporäres Profil bei 525 nm bei kurzen Verzögerungszeiten.

Abbildung 3.15: Temporäre Profile von Truxenon **2** bei 525 nm in DMSO.

Für den ground state bleach kann ebenfalls ein sofortiges Auftreten der transienten Bande gemessen werden, die aber in diesem Fall mit der instantanen Entvölkerung des Grundzustands zu erklären ist. Wie bereits erwähnt, wird das Maximum um 525 nm im Vergleich zum Grundzustandsspektrum rotverschoben, wobei die genaue Lage aufgrund der spektralen Oszillationen nicht bestimmt werden kann. Das temporären Profile für 525 nm sind in Abbildung 3.15 aufgetragen.

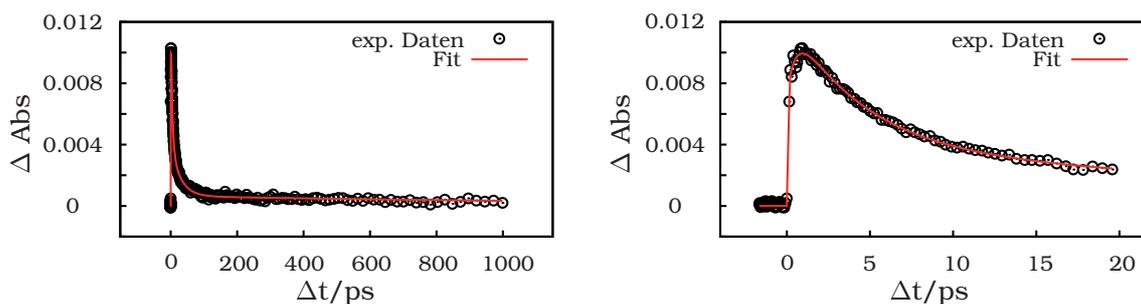
Der zeitliche Verlauf der TARA-Absorption ist für 660 nm in Abbildung 3.16 und für 725 nm in Abbildung 3.17 dargestellt. Zusätzlich zu dem biexponentiellen Zerfall ($\tau_1 = 4.5$ ps, $\tau_2 = 25$ ps) des ladungstrennten Zustands wird erneut Solvensreorganisation beobachtet, die mit dem Anwachsen der Bande korreliert. Dabei zeigt sich, dass die Umorientierung der



(a) Temporäres Profil bei 660 nm bei langen Verzögerungszeiten.

(b) Temporäres Profil bei 660 nm bei kurzen Verzögerungszeiten.

Abbildung 3.16: Temporäre Profile von Truxenon **2** bei 660 nm in DMSO.



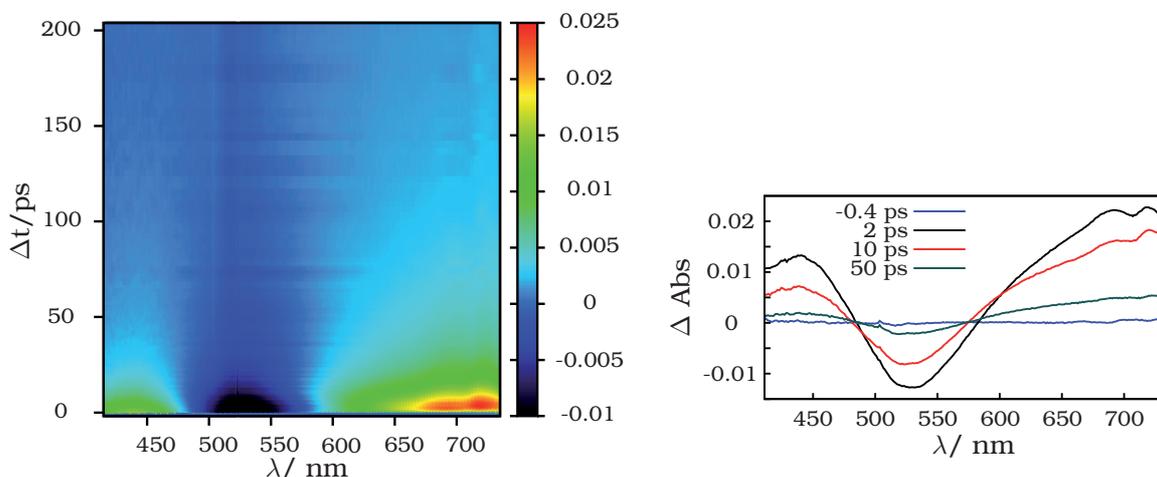
(a) Temporäres Profil bei 725 nm bei langen Verzögerungszeiten.

(b) Temporäres Profil bei 725 nm bei kurzen Verzögerungszeiten.

Abbildung 3.17: Temporäre Profile von Truxenon **2** bei 725 nm in DMSO.

Lösungsmittelmoleküle für **2** in DMSO mit 0.3 ps doppelt so schnell erfolgt wie für **1**.

In einem weiteren Experiment wurde auch für Truxenon **2** die Solvensabhängigkeit der einzelnen Kinetikparameter untersucht. Dazu wurden die transienten Spektren in DCE zu verschiedenen Zeiten aufgenommen (Abbildung 3.28).



(a) Transiente Karte von Truxenon **2** in DCE.

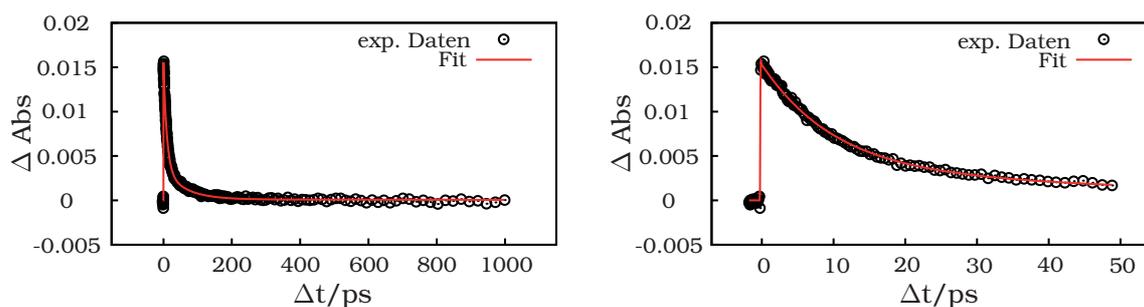
(b) Transiente Absorption zu verschiedenen Zeiten.

Abbildung 3.18: Transiente Absorptionsspektren von Truxenon **2** in DCE.

Wie bei den zuvor beschriebenen Experimenten wurde der ladungstrennte Zustand über die beiden charakteristischen Absorptionen, der Truxenon-Radikalanionbande von 480 nm bis in den UV-Bereich sowie die TARA-

Radikalkationenbande von 580 nm bis in den NIR-Bereich, abgefragt. Die Änderung der Grundzustandsabsorption wurde über den bleach zwischen den beiden Absorptionen verfolgt. Erneut überlagerten die einzelnen spektralen Beiträge, weshalb das Maximum der CT-Bande im Grundzustandsspektrum und das Maximum des bleaches nicht zusammenfallen. Deutlicher als bei den Experimenten in DMSO kann bei kurzen Verzögerungszeiten ein spektraler Shift der TARA-Absorption zu kleineren Wellenlängen beobachtet werden. Bei längeren Verzögerungszeiten kann diese Blauverschiebung jedoch nicht mehr detektiert werden. Daraus lässt sich schließen, dass die mit dem Shift verbundene Rotation lediglich kurz nach der Anregung stattfindet. Der Shift selbst ist mit etwa 5 nm vergleichsweise gering.

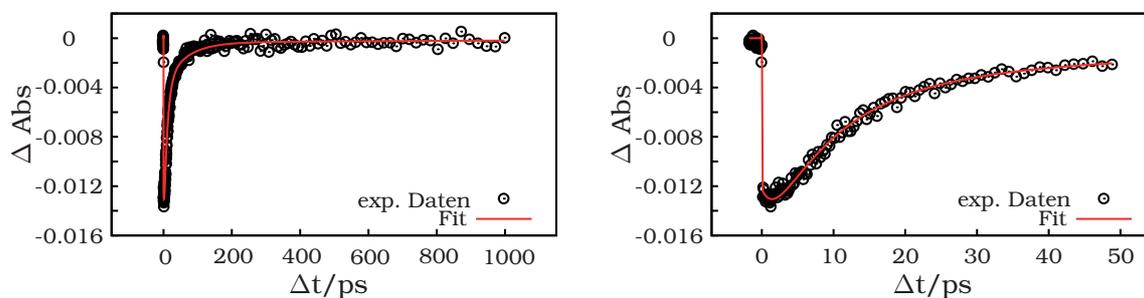
Da sich die zeitlichen Verläufe der einzelnen Banden kaum zu denen der an-



(a) Temporäres Profil bei 440 nm bei langen Verzögerungszeiten.

(b) Temporäres Profil bei 440 nm bei kurzen Verzögerungszeiten.

Abbildung 3.19: Temporäre Profile von Truxenon **2** bei 440 nm in DCE.

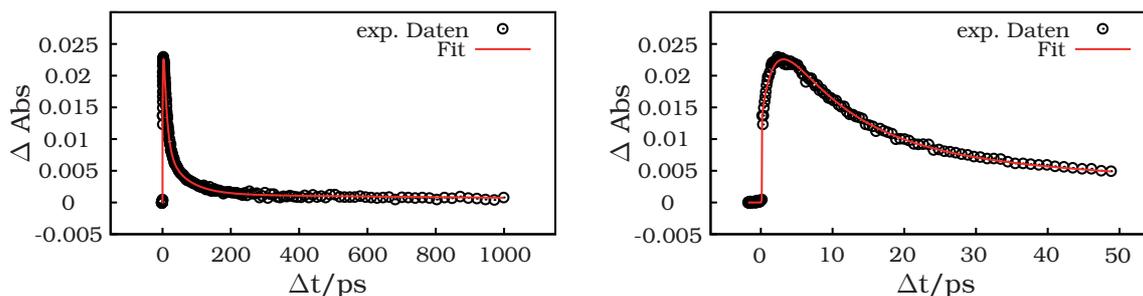


(a) Temporäres Profil bei 525 nm bei langen Verzögerungszeiten.

(b) Temporäres Profil bei 525 nm bei kurzen Verzögerungszeiten.

Abbildung 3.20: Temporäre Profile von Truxenon **2** bei 525 nm in DCE.

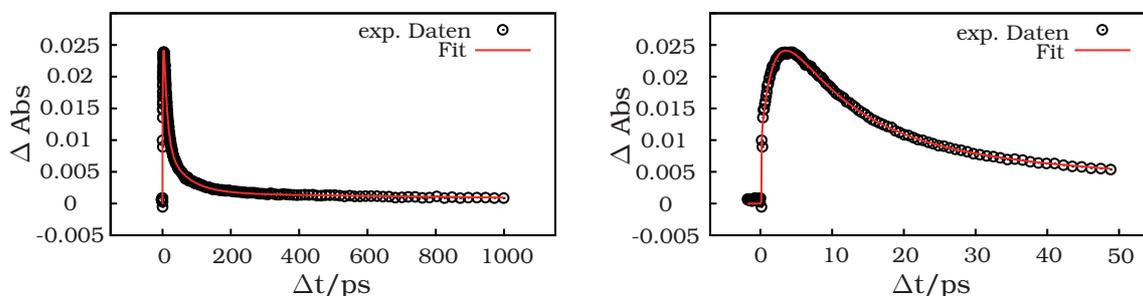
deren Experimente an den Truxenonen **1** und **2** unterscheiden, werden diese nur kurz beschrieben. Die Graphen in Abbildung 3.19 zeigen die Profile der Truxenon-Absorption bei einer Wellenlänge von 440 nm. Der biexponentielle Zerfall der Bande erfolgt mit $\tau_1 = 9.8$ ps und $\tau_2 = 61$ ps deutlich langsamer als in DMSO. Ebenso wird das Signal für den bleach sofort nach der Anregung beobachtet (Abbildung 3.20).



(a) Temporäres Profil bei 690 nm bei langen Verzögerungszeiten.

(b) Temporäres Profil bei 690 nm bei kurzen Verzögerungszeiten.

Abbildung 3.21: Temporäre Profile von Truxenon **2** bei 690 nm in DCE.



(a) Temporäres Profil bei 725 nm bei langen Verzögerungszeiten.

(b) Temporäres Profil bei 725 nm bei kurzen Verzögerungszeiten.

Abbildung 3.22: Temporäre Profile von Truxenon **2** bei 725 nm in DCE.

Auch für die TARA-Absorption wird in DCE ein sehr ähnliches Verhalten wie bei den vorhergehenden Experimenten detektiert. Im Vergleich zur Truxenon-Absorption und bleach ist das Signal nicht sofort nach der Anregung zu sehen, sondern wird mit einer Rate von 1.7 ps bevölkert, was auch in diesem Fall der Reorganisation des Solvens zuzuschreiben ist. Wie für Truxenon **1** ist die Anstiegszeit in DCE viel länger als in DMSO. Der Zerfall des ladungstrennten

Zustands erfolgt wieder biexponentiell ($\tau_1 = 9.8$ ps, $\tau_2 = 61$ ps). Alle Zeiten, die aus dem Fit der Daten extrahiert wurden, sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

DMSO	τ_{solv} in ps	τ_1 in ps	τ_2 in ps	DCE	τ_{solv} in ps	τ_1 in ps	τ_2 in ps
1	0.7	7.5	18		2.1	28	223
2	0.3	4.5	25		1.7	9.8	61

Tabelle 3.1: Die aus dem globalen Fit ermittelten Lebensdauern für den ladungstrennten Zustand der Truxenone **1** und **2**.

Aus Tabelle 3.1 ist ersichtlich, dass das verwendete Solvens einen großen Einfluss auf die Lebensdauer hat. Dies kann qualitativ z. B. mit der Solvenspolarität erklärt werden, da ein polares Solvens den ladungstrennten Zustand besser stabilisiert als ein unpolares Lösungsmittel. Dabei kann anhand des *Onsager*-Solvensparameters $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1) - 0.5(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$ die Polarität eines Solvens beschrieben werden. Dieser hängt wiederum von Lösungsmittleigenschaften wie der Dielektrizitätskonstante ϵ und dem Brechungsindex n ab. Die Werte für ϵ und n sowie die daraus berechneten *Onsager*-Solvensparameter sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

	Dielektrizitäts- konstante	Brechungs- index	<i>Onsager</i> - Parameter
DMSO	46.75 ^[131]	1.478 ^[131]	0.374
DCE	10.37 ^[132]	1.448 ^[131]	0.325

Tabelle 3.2: Die Dielektrizitätskonstante ϵ und der Brechungsindex n sowie der daraus berechnete *Onsager*-Solvensparameter für DMSO und DCE.

Wie erwartet, hat das Sulfoxid aufgrund seiner stark polarisierten S-O-Bindung mit 0.374 einen größeren *Onsager*-Solvensparameter als DCE mit seinen weniger stark polarisierten Cl-C-Bindungen (0.325). Demzufolge wird für DMSO eine stärkere Stabilisierung des ladungstrennten Zustands erwartet als für DCE. Die Potentialkurven für ein polares sowie ein weniger polares Lösungsmittel sind beispielhaft für einen ET in der *Marcus*-invertierten

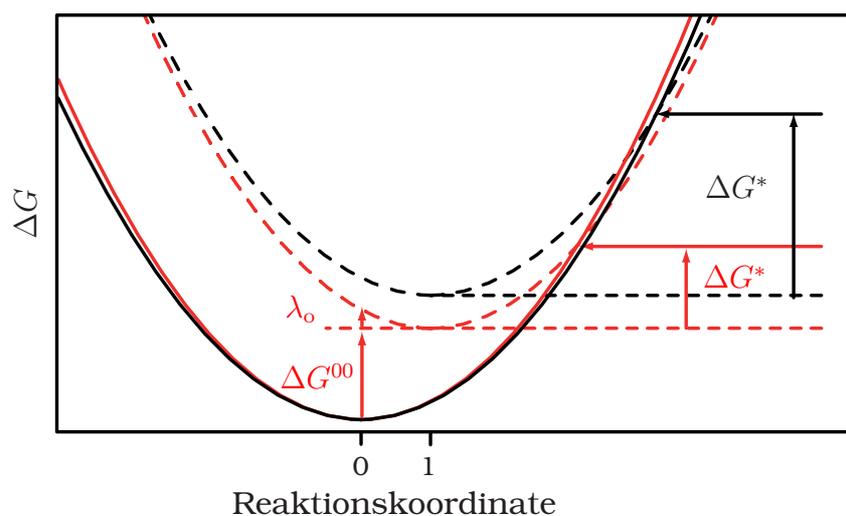


Abbildung 3.23: Schematische Darstellung der diabatischen Potentiale des Grund- (durchgezogene Linie) und des ladungsgetretenen Zustands (gestrichelte Linie) für ein polares Lösungsmittel (rot) im Vergleich mit einem weniger polaren Lösungsmittel (schwarz) in der invertierten Region.

Region in Abbildung 3.23 gezeigt. Durch die Stabilisierung wird die freie Enthalpie ΔG im polaren Lösungsmittel abgesenkt. Entscheidend für den Rücktransfer ist allerdings die Barriere ΔG^* , die die Differenz zwischen dem Potentialminimum des ladungsgetretenen Zustands und dem Schnittpunkt beider Zustände wiedergibt. Diese Differenz ist für DCE (schwarze Kurve) größer als für DMSO (rote Kurve). Aus diesem Grund erfolgt der Rücktransfer für das polare DMSO mit einer größeren Ratenkonstante als für das weniger polare DCE.

Auch für die Anstiegszeit der Banden τ_{solv} , die der Umorientierung der Solvensmoleküle zugeordnet wurde, wird in beiden Lösungsmitteln ein unterschiedlicher Wert ermittelt. In der Theorie wird die Solvensbewegung innerhalb des von *Jortner* und *Bixon* vorgeschlagenen Modells durch die longitudinale Relaxationszeit τ_L berücksichtigt,^[133] die jedoch nicht für alle Lösungsmittel experimentell bestimmt wurde. Für DCE wurde eine longitudinale Relaxationszeit τ_L mit 1.6 ps gemessen.^[134] Die ermittelten Zeiten τ_{solv} sind für die Truxenone **1** und **2** demnach in guter Übereinstimmung zu den Literaturdaten. Für DMSO wird einen Wert von 2.1 ps erhalten,^[134] der um den Faktor 3 bis 7 von den

gemessenen Zeiten abweicht. Allerdings berücksichtigt die longitudinale Relaxationszeit nicht die Wechselwirkung zwischen dem Solvens und dem gelösten Stoff, weshalb für verschiedene Moleküle durchaus Abweichungen zu erwarten sind und auch für die Truxenone **1** und **2** beobachtet werden.

Desweiteren sollte die Abhängigkeit der ET-Raten von der elektronischen Kopplung und damit vom Abstand zwischen Donor und Akzeptor analysiert werden. Dabei sollte der ET für eine starke elektronische Kopplung (Gleichung (1.5)) und demnach für einen kleinen Abstand (Gleichung (1.7)) am schnellsten erfolgen. Allerdings werden für Truxenon **1** die größeren Lebensdauern im Vergleich zu **2** beobachtet, obwohl in **1** die Donor-Einheit direkt an den Akzeptor gekuppelt ist. Dahingegen sind in **2** beide Redoxzentren über einen Phenyl-Spacer miteinander verbunden. Die elektronische Kopplung ist demnach nicht nur vom Abstand abhängig, wie es die cyclovoltammetrischen Messungen nahelegen. Allerdings wird bei der Cyclovoltammetrie nicht der Übergang eines Elektrons vom Donor zum Akzeptor beobachtet, sondern die Reduktion bzw. die Oxidation der Einheiten unabhängig voneinander, sodass aus den Messungen nur eine qualitative Aussage getroffen werden kann. Es gibt vielmehr geometrische Gründe, die dafür verantwortlich sind, dass Truxenon **1** eine kleinere Kopplung aufweist. Im Gegensatz zur Truxenon-Einheit handelt es sich bei der TARA-Einheit nicht um eine planare Struktur. Aufgrund des räumlichen Anspruchs der Aryl-Einheiten sind diese

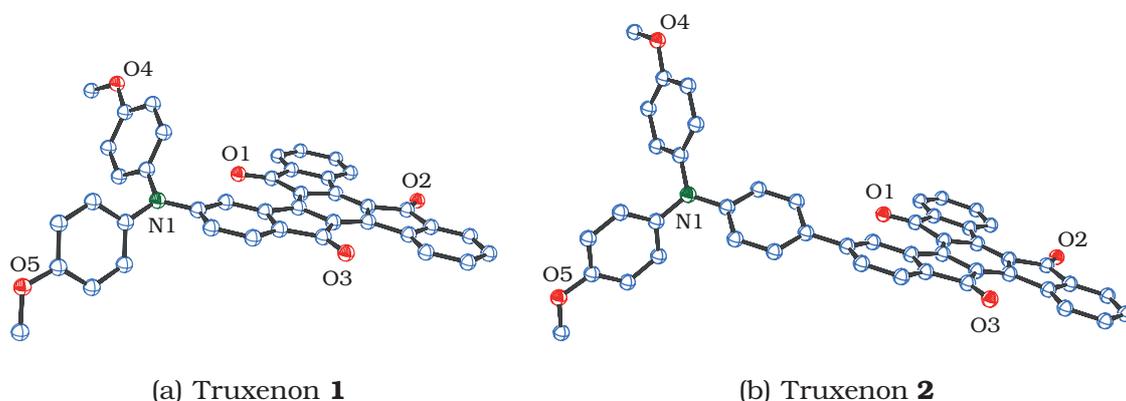
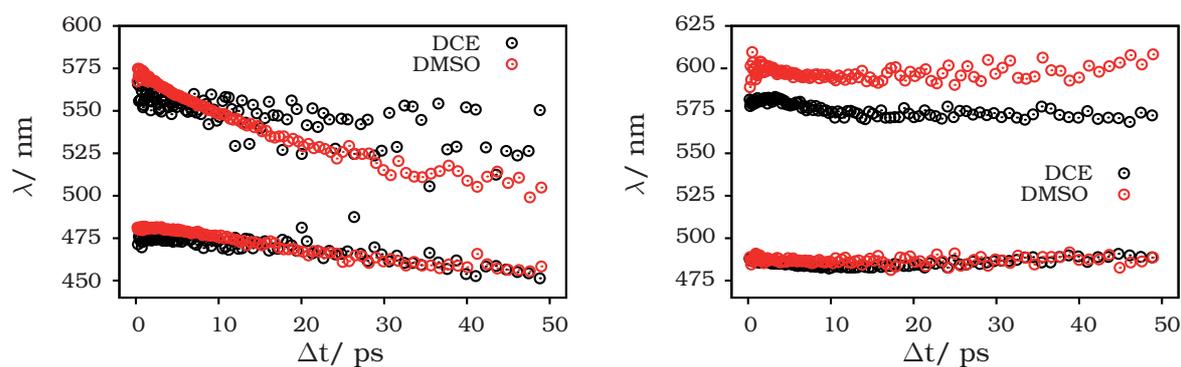


Abbildung 3.24: Optimierte AM1-Strukturen der Truxenone **1** und **2**. Zur Vereinfachung ist der Truxenon-Akzeptor mit nur jeweils einer Donor-Einheit dargestellt. Desweiteren wurden zur besseren Übersicht die H-Atome weggelassen.

propellerartig um das Stickstoffatom angeordnet. Dies belegen auch die optimierten Strukturen, die auf AM1-Niveau^[135] berechnet wurden. Die Strukturen für die Truxenone **1** und **2** sind in Abbildung 3.24 dargestellt. Aufgrund der Tatsache, dass die Bindung des Donors an den Akzeptor bei **1** direkt über das Stickstoffatom erfolgt, wächst die sterische Hinderung zwischen den Carbonyl-Gruppen des Akzeptors und den Aryl-Gruppen des Donors im Vergleich zum System **2** mit einem Phenyl-Spacer zwischen den Einheiten. Dies hat zur Folge, dass sich die Aryl-Gruppen weiter aus der Ebene herausdrehen, um die sterische Hinderung zu minimieren. Für das Truxenon **1** ist dies an der Carbonyl-Gruppe mit dem Sauerstoff O1 und der Aryl-Gruppe mit dem Sauerstoff O4 zu erkennen. Dadurch wird jedoch auch der Überlapp des freien Elektronenpaares des Stickstoffs mit dem π -System des Truxenons vermindert, was wiederum eine geringere elektronische Kopplung zur Folge hat. Im Gegensatz dazu ist in **2** die sterische Abstoßung zwischen dem Phenyl-Spacer und der Carbonyl-Gruppe gering und das System ist nur schwach verdrillt. Der Überlapp der π -Orbitale des Akzeptors und dem Spacer mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs ist demnach ausgeprägter und folglich auch die elektronische Kopplung. Diese Argumentation erklärt, warum die Lebensdauern des ladungstrennten Zustands für das System **1** mit kleinerem Abstand größer sind als die von **2**. Dennoch bleibt die Frage offen, warum die Deaktivierung des ladungstrennten Zustands mit zwei Zeiten einhergeht, obwohl der erste angeregte Zustand direkt bevölkert wurde. Zwar ist es wie bei vielen Carbonyl-Verbindungen möglich, dass energetisch tieferliegende Triplett-Zustände bei der Rückkehr in den Grundzustand beteiligt sind. Dagegen spricht aber, dass die erste Zeit mit kleiner 10 ps für DMSO und kleiner 30 ps für DCE relativ schnell für einen ISC ist. Außerdem wäre auch die Wiederbevölkerung des Grundzustands aus dem Triplett mit maximal 250 ps für **1** in DCE ungewöhnlich schnell für einen solchen Übergang. Um die Frage zu klären, welche Schritte an der Deaktivierung beteiligt sind, werden zunächst nochmal auf die spektralen Veränderungen der Spektren mit der Zeit betrachtet. Dazu sind in Abbildung 3.25 die Positionen der Null-



(a) Spektraler Shift für Truxenon **1** in DMSO und in DCE.

(b) Spektraler Shift für Truxenon **2** in DMSO und in DCE.

Abbildung 3.25: Position des Nulldurchgangs von der TARA-Absorption zum Bleach und vom Bleach zur Truxenon-Absorption in Abhängigkeit der Zeit.

durchgänge von der roten Absorption zum bleach und vom bleach zur blauen Absorption gegen die Zeit aufgetragen, um den spektralen Shift der Banden mit der Zeit zu verdeutlichen. Für Truxenon **1** fällt dieser Shift in DMSO im ausgewählten Zeitintervall von 50 ps mit 75 nm für die TARA-Absorption und 30 nm für die Truxenon-Absorption am deutlichsten aus. Dazu muss jedoch ergänzt werden, dass die spektrale Veränderung nach den 50 ps keinesfalls stoppt. Jedoch ist das Signal der transienten Absorption zu klein und dementsprechend das Signal/Rausch-Verhältnis zu groß, weshalb auf die Auftragung eines größeren Zeitbereichs verzichtet wurde. Der Shift gibt die Änderung in der Energie zwischen dem ladungstrennten Zustand und dem S_n -Zustand wieder, in den das System abgefragt wird. Zudem findet die spektrale Veränderung auf der Pikosekunden-Zeitskala statt, weshalb der Shift mit der Rotation der Donor-Einheit um die Donor-Akzeptor-Verbindungsachse verbunden wird. Dabei wird während der Rotation entlang einer Rotationskoordinate die Energie des Zustands minimiert, was wiederum den energetischen Abstand zu S_n verändert und als Shift im Spektrum beobachtet werden kann. Desweiteren ist dieser Prozess in DCE im gleichen Zeitbereich für Truxenon **1** mit 35 ps auf der roten Seite und 20 ps auf der blauen Seite deutlich geringer als in DMSO. Dies kann möglicherweise mit der Lebensdauer der angeregten Zustände erklärt werden, die sich für die beiden Lösungsmittel um

etwa den Faktor 4 bis 12 unterscheiden. Demzufolge läuft der gleiche Prozess für DCE langsamer ab, weswegen der spektrale Shift auf der kurzen Zeitskala nicht so deutlich ausgeprägt ist wie in DMSO. Für Truxenon **2** ist der Shift mit wenigen Nanometern vergleichsweise gering und kann auch nur in den ersten 5 ps für die TARA-Absorption beobachtet werden. Die Truxenon-Absorption dagegen bleibt in beiden Lösungsmitteln unbeeinflusst. Auch diese Beobachtung kann der größeren sterischen Hinderung in Truxenon **1** zugeschrieben werden. Nach der optischen Anregung und der Schwingungsrelaxation besitzt das Molekül im ersten angeregten Zustand eine andere Geometrie, die z. B. durch die Lockerung der Donor-Akzeptor-Bindung sterisch weniger gespannt ist. In diesem Fall ist eine Rotation um die Donor-Akzeptor-Bindung in der Weise denkbar, dass der Überlapp der π -Orbitale des Truxenon-Gerüsts und dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs vergrößert wird. Diese Annahme ist jedoch nur dann mit den gemessenen Lebensdauern des ladungsgetrenten Zustands vereinbar, wenn die Rotation langsamer stattfindet als der Rücktransfer. Dies scheint für beide Lösungsmittel zumindest für die erste Zeit τ_1 der Fall zu sein. Aus diesem Grund wird τ_1 dem Übergang aus S_1 mit einer Konformation, in der Donor und Akzeptor nahezu parallel zueinander stehen und der Überlapp der Orbitale maximal ist, in den Grundzustand zugeordnet. Dies ist auch im Einklang mit den Ergebnissen der Messungen von Truxenon **2**. In diesem System sind die Einheiten im Grundzustand weniger stark verdrillt und der Überlapp bzw. die elektronische Kopplung ist für die fast parallele Ausrichtung bereits optimal.

AM1-Rechnungen an den perchlorierten Triphenylmethylradikal-TARA Systemen zeigten zudem,^[30, 135] dass die etwas verdrillte Konformation nicht das einzige Minimum auf der Rotationskoordinate ist. Es existiert eine weitere Konformation, in der Donor und Akzeptor nahezu senkrecht aufeinander stehen. Eine solche Ausrichtung ist auch für die Truxenone denkbar, zudem für diesen Fall eine sterische Hinderung ausgeschlossen werden kann. Allerdings ist auch der Überlapp der Orbitale aufgehoben und die elektronische Kopplung ist vergleichsweise gering. Für einen direkten Übergang in

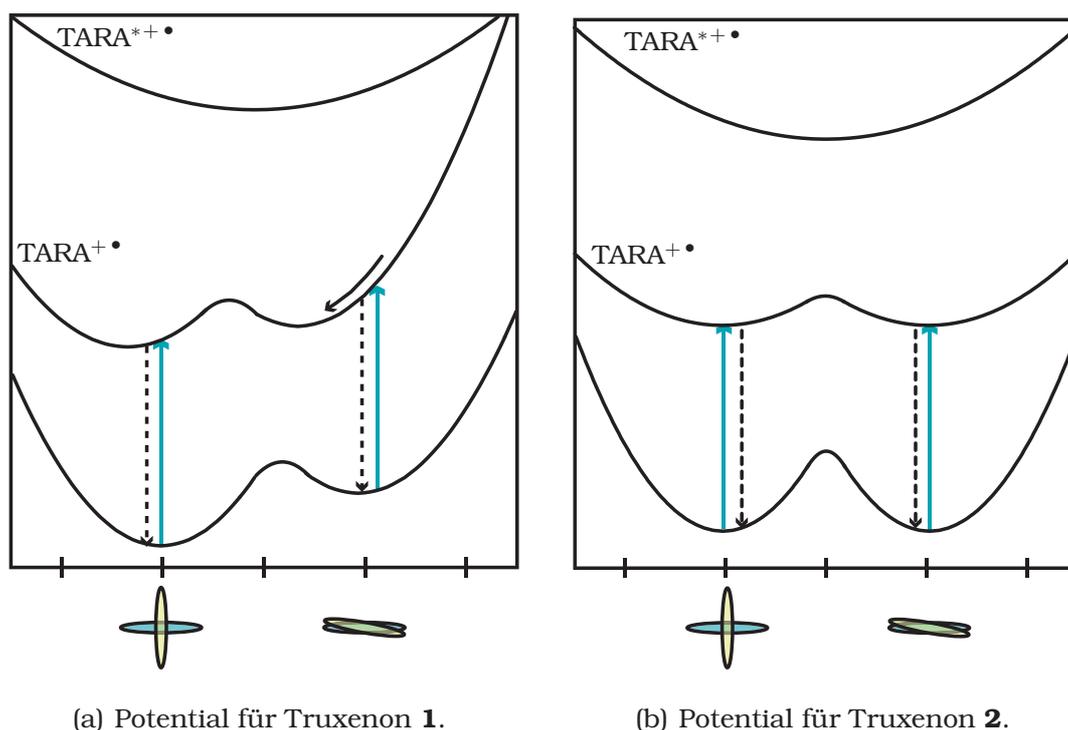


Abbildung 3.26: Potentiale entlang der Rotationskoordinate für die Truxenone **1** und **2**.

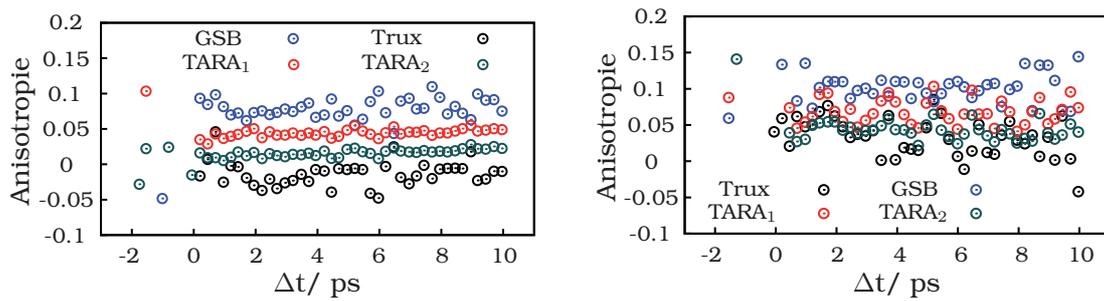
den ersten angeregten Zustand würde dementsprechend eine kleinere Oszillatorstärke erwartet werden als für die nahezu parallele Konformation mit der größeren elektronischen Kopplung. Dementsprechend werden für eine kleinere Kopplung auch langsamere Raten für den ET erwartet. Unter der Annahme, dass die Truxenone sowohl in der nahezu parallelen als auch in der senkrechten Konformation vorliegen, kann die längere der beiden Abklingzeiten τ_2 dem Übergang aus der senkrechten Ausrichtung von S_1 in den Grundzustand zugeschrieben werden. Die schematischen Potentialkurven entlang der Rotationskoordinate für die Truxenone **1** und **2** sind in Abbildung 3.26 skizziert. Im linken Teil der Abbildung ist das Schema für Truxenon **1** gezeigt. Aufgrund der erhöhten sterischen Abstoßung ist die nahezu parallele Konformation im Vergleich zu **2** energetisch etwas angehoben. Der Übergang in die energetisch günstigere senkrechte Konformation ist dabei durch eine Barriere gehindert. Zudem sollte die nahezu parallele Ausrichtung nach der Boltzmann-Verteilung weniger besetzt sein als die senkrechte. Da für erstere jedoch aufgrund der stärkeren elektronischen Kopplung eine höhere Oszilla-

torstärke als für die senkrechte erwartet wird, sollte diese Konformation auch im ladungstrennten Zustand eine messbare Population aufweisen. Da der ladungstrennte Zustand aufgrund der veränderten Bindungsverhältnisse in diesem Bild ein Minimum mit einem kleineren Winkel zwischen Donor und Akzeptor als der Grundzustand besitzt, erfolgt eine Rotation entlang der Koordinate zu einer Ausrichtung mit einem optimalen Überlapp der Orbitale. Gleichzeitig wird auch die Differenz zwischen ersten angeregten Zustand und dem nächst höheren verändert, in den die Anregung mit dem Abfragepuls stattfindet. Während der Rotation muss demzufolge mehr Energie aufgebracht werden, um das System in den Zustand S_n anzuregen. Für Truxenon **2** wird wegen der nahezu optimal parallel ausgerichteten Einheiten ein anders Bild erhalten. Die beiden Konformere müssen dabei nicht zwangsweise entartet sein. Eine Anregung in den ladungstrennten Zustand erfolgt nach dem gleichen Prinzip wie bei **1**. Die Rotation zum energetischen Minimum fällt hier mit wenigen Nanometern innerhalb der ersten 5 ps geringer aus als im Truxenon **1**.

Anhand der Potentialkurven kann sowohl der spektrale Shift in **1**, das Ausbleiben dieser Änderung in **2** sowie der biexponentielle Zerfall des ladungstrennten Zustands erklärt werden. Trotzdem beruhen die Kurven nur auf Annahmen, da eine genaue Form der Potentiale, vor allem für die höher angeregten Zustände nicht bekannt ist.

In einem weiteren Experiment wurde die Anisotropie der Systeme in Abhängigkeit der Zeit bestimmt, da eine durch die Rotation verursachte Änderung in der Ausrichtung der Dipolmomente über die Messung der Anisotropie detektiert werden kann. Die zeitabhängigen Anisotropie-Werte sind in Abbildung 3.27 dargestellt. Die Beiträge der einzelnen Banden wurden über etwa 20 nm integriert, um das Signal/Rausch-Verhältnis zu optimieren. Da die TARA-Absorption sehr breit ist, wurde die Anisotropie für zwei Bereiche bestimmt, wobei $TARA_1$ den Bereich bei niedrigen Wellenlängen und $TARA_2$ den Bereich bei großen Wellenlängen wiedergibt.

Die Anisotropie r selbst kann über das Signal von Anregung und Abfrage de-



(a) Anisotropie-Messung von Truxenon **1** in DMSO.

(b) Anisotropie-Messung von Truxenon **2** in DMSO.

Abbildung 3.27: Zeitliche Entwicklung der Anisotropie für die verschiedenen Beiträge des Spektrums von **1** und **2** in DMSO. Die einzelnen Banden wurden mit Trux für die Truxenon-Radikalanionenbande, GSB für den ground state bleach, TARA₁ für den höherenergetischen Bereich der TARA-Radikalkationenbande und TARA₂ für den niederenergetischen Bereich abgekürzt.

finiert werden, wenn diese parallel oder senkrecht aufeinander stehen (Gleichung (3.1)).^[136]

$$r = \frac{S_{\parallel} - S_{\perp}}{S_{\parallel} + 2S_{\perp}} \quad (3.1)$$

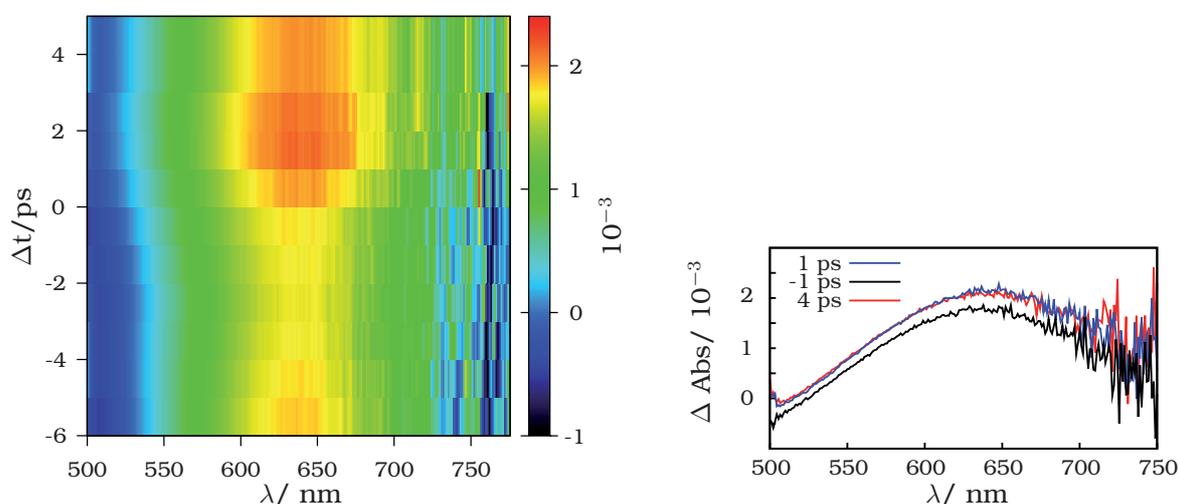
Aus dem Zerfall der Anisotropie kann für viele Prozesse wie Rotationsdiffusion, intermolekulare Energietransfer und *Dephasing* über die Ausrichtung der Dipolmomente analysiert werden. Der Ausgangswert nach der Anregung ist dabei von mehreren Faktoren abhängig wie z. B. der Methode (Resonanz Raman 1 bis -0.5, δ -Puls-Anregung bis 0.7)^[136] oder der Symmetrie der Moleküle. Für die Experimente in DMSO werden über den gesamten Bereich konstante, aber von null verschiedene Werte für die Anisotropie erhalten. Zwar ändert sich das Signal bei kurzen Verzögerungszeiten, dennoch lässt es die zeitliche Auflösung, die durch den Abstand der Messpunkte gegeben ist, nicht zu eindeutige Aussagen über einen Anisotropie-Zerfall zu treffen. Da eine Änderung der Anisotropie bei langen Zeiten ausbleibt und sich die Werte für die beiden Truxenone kaum unterscheiden, ist die Rotation des Donors um die Bindung an die Akzeptor-Einheit wahrscheinlich nicht mit einer Änderung der Dipolmomente relativ zueinander verbunden. Eine eindeutige Aussage lässt sich aus den gemessenen Daten jedoch nicht formulieren, da die Werte für r im

Vergleich zum Rauschen sehr klein sind. Auch ein Energietransfer nach der Anregung zwischen den Donor-Molekülen wird nicht beobachtet. Dieser Prozess läuft jedoch auf sehr kleinen Zeitskalen von bis zu mehreren hundert Femtosekunden.^[137] Es ist also durchaus möglich, dass aufgrund des hier gewählten Abstands von 200 fs zwischen den Messpunkten, eine solche Dynamik nicht aufgelöst werden kann. Um eine Aussage über einen Energietransfer zwischen den Donoren zu treffen, müsste in einem weiteren Experiment der Bereich bei kurzen Verzögerungszeiten mit kleineren Abständen zwischen den Messpunkten analysiert werden.

Über den Wert der Anisotropie bei langen Verzögerungszeiten kann jedoch eine Aussage über die Geometrie der Systeme getroffen werden, da dieser in den meisten Fällen mit der Grundzustandsabsorption korreliert. Dazu werden in der Literatur mehrere Abhängigkeiten beschrieben. Für ein planares Molekül der mit Rotationssymmetrie höher als C_2 , wird ein Langzeitanisotropiewert $r(t \rightarrow \infty)$ von 0.1 erhalten.^[137-139] Dieser Wert wird in etwa für den ground state bleach beobachtet. Dieses Ergebnis ist nicht unerwartet, da der bleach im Prinzip den Grundzustand abfragt, der D_{3h} -Symmetrie aufweist. Für die anderen Banden wird eine Abweichung im Spektrum erhalten. Dies kann zum einen daran liegen, dass die Dipolmomente nicht mehr in einer Ebene liegen oder zum anderen die Umgebung der beteiligten Einheiten nicht mehr symmetrisch ist.^[140] Eine genaue Aussage über die Geometrie kann ohne die Bestimmung weiterer Parameter und auch aufgrund der Signalqualität nicht getroffen werden. Aufgrund der unterschiedlichen Werte für die Langzeitanisotropie $r(\rightarrow \infty)$ liegt jedoch die Vermutung nahe, dass das System bei langen Zeiten nach der Anregung symmetriegebrochen ist. Das bedeutet, dass die Ladungen lokalisiert sind.

Aus den UV/Vis-Spektren des Grundzustands geht außerdem hervor, dass die Position, an der Donor und Akzeptor miteinander verknüpft sind, einen Einfluss auf die elektronische Kopplung hat. Dazu wurden die Truxenone **2** und **3** im Vergleich untersucht werden. Die Verknüpfung beider Redox-Einheiten in

meta-Position bei **(3)** hat zur Folge, dass die langwellige Absorption zu höheren Energien im Vergleich zum para-verknüpften Truxenon **2** verschoben wird. Für die transiente Absorptionsspektroskopie muss die Anregungswellenlänge für die Messungen an **3** in DCE dementsprechend angepasst werden. Für die Anregung wurde das SHG-Signal aus dem NOPA mit einer Wellenlänge von 400 nm verwendet¹. In einem ersten Experiment wurde das transiente Signal im Bereich der TARA-Bande von -6 ps bis 5 ps aufgenommen. Die transiente Karte sowie die Differenzspektren zu verschiedenen Zeiten sind im Bereich von 500 nm bis 750 nm in Abbildung 3.28 gezeigt.

(a) Transiente Karte von Truxenon **3** in DCE.

(b) Transiente Absorption zu verschiedenen Zeiten.

Abbildung 3.28: Transiente Absorptionsspektren von Truxenon **3** in DCM.

Das Maximum der Absorption im roten Bereich ist dabei im Vergleich zu **2** um fast 50 nm blauverschoben und liegt bei etwa 640 nm. Desweiteren ist die Differenz der Absorption zwischen den beteiligten Zuständen, obwohl die op-

¹Die Experimente an Truxenon **3** wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. Tobias Hertel durchgeführt. Der Aufbau des System ist dabei analog zum Femtosekunden-Experiment, welches in Kapitel 2.4 beschrieben wurde. Anstelle von Silberspiegeln wurden Aluminiumspiegel eingesetzt, die bei der gewählten Anregungswellenlänge eine höhere Reflektivität besitzen. Desweiteren kann aufgrund der Spezifikationen des Spektrometers lediglich ein Bereich von etwa 250 nm simultan detektiert werden. Das Weißlichtkontinuum, das zur Abfrage verwendet wurde, wurde durch Fokussieren in einen Saphir-Kristall erzeugt.

tische Dichte der Lösung analog zu den Experimenten an **1** und **2** auf 0.1 bis 0.3 eingestellt wurde, mit 2×10^{-3} OD extrem klein. Diese Beobachtung ist untypisch für die Absorption des TARA-Radikalkations und lässt darauf schließen, dass es sich womöglich nicht um eine Absorption des ladungsgetrenten Zustands handelt. Aus den Differenzspektren zu verschiedenen Zeiten ist außerdem erkennbar, dass bereits vor dem Zeitnullpunkt ein Signal vorhanden ist. Diese Intensität stammt ebenfalls vom Molekül und resultiert aus der Anregung durch den vorhergehenden Puls. Bei einer Repetitionsrate von 250 KHz bedeutet dies, dass alle $4 \mu\text{s}$ ein Puls auf die Probe trifft. Da das Signal kurz vor der Null noch nicht auf $1/e$ abgefallen ist, lässt sich schlußfolgern, dass der auf diese Weise angeregte Zustand eine längere Lebensdauer als $4 \mu\text{s}$ besitzt. Die Deaktivierung ist somit im Vergleich zu den Truxenonen **1** und **2** extrem lang. Diese Dynamik spiegelt sich auch im zeitlichen Verlauf des Bandenmaximums bei 640 nm wieder (Abbildung 3.29).

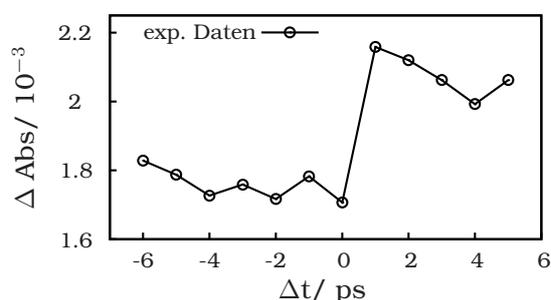


Abbildung 3.29: Temporäres Profil von Truxenon **3** in DCE bei 640 nm.

Es liegt also die Vermutung nahe, dass die Deaktivierung über einen langlebigen Triplett-Zustand erfolgt. Anhand des gezeigten Experiments ist es jedoch nicht möglich, die Zeit für den ISC sowie die Abklingzeit des Triplett-Zustands zu bestimmen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass zum einen das Zeitintervall zwischen den Messpunkten zu groß gewählt wurde, um die Dynamik kurz nach der Anregung aufzulösen. Zum anderen müsste für das Experiment ein niederrepetierendes System verwendet werden, sodass die Dynamik des angeregten Zustands nicht durch die Beiträge des vorhergehenden Pulses gestört wird. Da auch kurz nach der Anregung keine Beiträge der TARA-Einheit und

somit auch keine des ladungstrennten Zustands detektiert werden können, stellt sich die Frage, um welche Art von Triplett-Zustand es sich in diesem Fall handelt. Da in der Literatur für die Grundzustandsabsorption um 400 nm keine genaue Zuordnung erfolgte, wurde anhand von quantenchemischen Rechnungen überprüft, ob es sich bei diesem Übergang möglicherweise um eine Anregung im Truxenon-Akzeptor handelt. Dazu wurde zunächst der Grundzustand des Wasserstoff-substituierten Truxenons mit DFT (B3LYP/6-31G**-Niveau^[93-95]) optimiert. Ausgehend von dieser Struktur wurden mittels TD-DFT die ersten fünf Übergänge in die nächst höheren angeregten Zustände berechnet. Diese sowie der energetisch niedrigste Triplett-Zustand sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Zustand	Vertikale Anregungsenergie/ nm (eV)	Oszillatorstärke
1	422 (2.94)	0.0000
2	407 (3.04)	0.0000
	406 (3.06)	0.0000
3	399 (3.10)	0.0000
	399 (3.10)	0.0000
4	388 (3.19)	0.0555
	388 (3.19)	0.0556
5	354 (3.50)	0.0001
Triplett	577 (2.15)	

Tabelle 3.3: Die ersten fünf angeregten Zustände des Truxenon-Gerüsts, ihre vertikalen Anregungsenergien sowie die Oszillatorstärken für die Übergänge aus dem Grundzustand (TD-DFT: B3LYP/6-31G**). Aufgrund der Symmetrie des Moleküls wird eine Entartung der Zustände 2, 3 und 4 beobachtet. Desweiteren ist der erste Triplett-Zustand angegeben.

Eine Validierung der Anregungsenergien anhand von Experimentaldaten erwies sich dabei als schwierig, da in der Literatur nur wenig Daten vorhanden sind. Allerdings konnte für das verwendete Funktional und den verwendeten Basissatz anhand des Vergleichs der experimentellen Daten und

den berechneten Anregungsenergien für 9-Fluorenon (Kapitel 3.2) eine gute Übereinstimmung erzielt werden. Dabei wird 9-Fluorenon aufgrund seiner Geometrie als Modellsystem für den Truxenon-Akzeptor verwendet. Die TD-DFT-Rechnungen sollten zumindest qualitativ die Anregungen im Truxenon-Grundgerüst beschreiben, wobei zu beachten ist, dass die Oszillatorstärken durch die Methode meist nicht korrekt wiedergegeben werden.

Wie aus Tabelle 3.3 ersichtlich, ist der optische Übergang in die ersten drei angeregten Zustände zumindest in der Gasphase verboten. Der erste Übergang mit einer merklichen Oszillatorstärke von 0.0556 erfolgt in einen entarteten Zustand, der etwa 3.19 eV (388 nm) über dem Grundzustand liegt. Ein Photon mit einer Wellenlänge von 400 nm sollte genügen um diesen Übergang in Lösung anzuregen. Zudem ist es möglich, dass durch eine Kopplung der nah beieinander liegenden niederenergetischen Zustände oder durch Kopplung der einzelnen Zustände an die Lösungsmittelbewegung ein Übergang in den jeweiligen Zustand bzw. das Ensemble schwach erlaubt ist. Die Rechnungen sowie die Experimente zur transienten Absorption stützen die Vermutung, dass es sich bei der niederenergetischen Bande im Absorptionsspektrum von System **3** nicht um einen CT-Übergang sondern vielmehr um eine Absorption im Truxenon-Akzeptor handelt.

3.2 Modellsystem für den Truxenon-Akzeptor: 9-Fluorenon

Um die Frage zu klären, ob es sich bei der Absorptionsbande mit der niedrigsten Energie von Truxenon **3** um einen Charge-Transfer-Zustand oder um eine Absorption der Truxenon-Einheit handelt, wurde 9-Fluorenon als Modellsystem für die Akzeptor-Einheit gewählt. Wie in Abbildung 3.30 gezeigt, handelt es sich um ein Strukturmotiv, das einen Arm des D_{3h} -symmetrischen Truxenons darstellt.

Die Dynamik der angeregten Zustände sowie die spektroskopischen Eigenschaften von 9-Fluorenon sind aufgrund seiner Photochemie bereits weitrei-

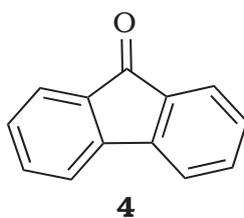


Abbildung 3.30: 9-Fluorenon (**4**).

chend sowohl experimentell in Lösung als auch theoretisch untersucht.^[141–143] Wie bei vielen Molekülen, die eine Keto-Gruppe enthalten, kann nach optischer Anregung in Abhängigkeit vom Lösungsmittel der Triplett-Zustand des Moleküls durch einen ISC bevölkert werden.^[144–146] Beispielsweise kann in protischen Lösungsmitteln ein Protonentransfer erfolgen, an dem der Triplett-Zustand maßgeblich beteiligt ist.^[147–150] Desweiteren ist die Dynamik des angeregten Zustands für die Optoelektronik von Bedeutung. 9-Fluorenon ist dabei das Produkt einer oxidativen Degeneration einzelner Fluoren-Einheiten in Polyfluorenen durch den Luftsauerstoff.^[18, 151–153] Dadurch werden die optischen Eigenschaften des für den Einsatz in PLEDs vielversprechenden Materials verändert,^[154, 155] was z. B. zu einer verminderten Farbstabilität führt.^[156, 157] Während die spektroskopischen Eigenschaften sowie die Dynamik der angeregten Zustände bereits ausgiebig in Lösung studiert wurden, gibt es für das isolierte Molekül nur wenig verfügbare Daten. Die aus der elektronischen Spektroskopie von 9-Fluorenon in einer Kohlenwasserstoff-Matrix erhaltenen Spektren zeigten immer noch einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag der Umgebung.^[158] Desweiteren gibt es Studien zur Laser-induzierten Fluoreszenz in der Gasphase, die jedoch nur den ersten angeregten Zustand adressieren.^[159] Um die Kinetik des isolierten Moleküls frei von äusseren Parametern wie dem Einfluss des Solvens zu erhalten, wurden die angeregten Zustände von 9-Fluorenon mittels Femtosekunden zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie untersucht. Als Methode diente dabei das Velocity Map Imaging,^[160–164] mit der die photophysikalischen Prozesse kurz nach der Anregung aufgeklärt werden können, die durch TOF-Massenspektroskopie sowie in Experimenten in Lösung aufgrund der Eigendynamik des Lösungsmittels

nicht zugänglich sind. Die Anregung erfolgte dabei zum einen analog zum Truxenon **3** in den ersten angeregten Zustand. Zum anderen wurde in einem weiteren Experiment ein höherer angeregter Zustand mit der größten Oszillatorstärke bevölkert und im Vergleich diskutiert.

3.2.1 UV/Vis-Spektroskopie

Das Absorptionsspektrum im sichtbaren bis UV-Bereich wurde bereits in unterschiedlichen Lösungsmitteln beschrieben.^[142, 149] Abbildung 3.31 zeigt das Spektrum in Dichlormethan.

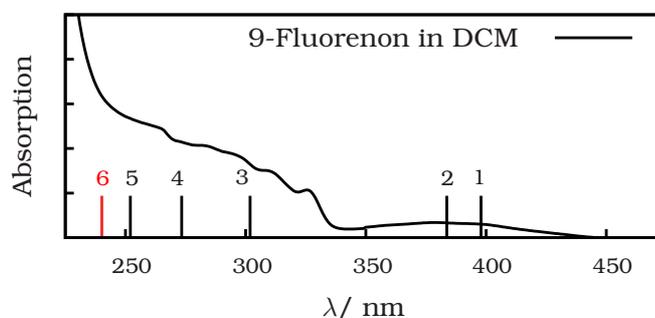


Abbildung 3.31: Experimentelles UV/Vis-Spektrum von 9-Fluorenon (**4**) in DCM sowie die ersten sechs, auf B3LYP/6-31G**-Level berechneten elektronischen Übergänge.

Das Spektrum wurde in vier Absorptionsbanden um 380 nm, 310 nm, 290 nm und 250 nm unterteilt.^[142] Während die höherenergetischen Banden $\pi-\pi^*$ -Übergängen zugeordnet wurden, konnte der Charakter der niederenergetischen Bande nicht eindeutig bestimmt werden. Die Annahme, dass es sich bei letzterer um einen $n-\pi^*$ -Übergang handelt,^[165] gilt nur für unpolare Lösungsmittel. In polaren Solventien hingegen werden Effekte wie z. B. Protonentransfer beobachtet. Desweiteren steigt der Extinktionskoeffizient für diesen Übergang im Vergleich zu den unpolaren Lösungsmitteln. Es wird demnach angenommen, dass in polaren Lösungsmitteln der niedrigste $\pi-\pi^*$ -Übergang rotverschoben wird und mit dem verbotenen $n-\pi^*$ -Übergang überlagert.^[142]

In der Gasphase hingegen sind Lösungsmittelleffekte ausgeschlossen. Um

die Übergänge im isolierten Molekül zu bestimmen, wurde auf quantenchemische Methoden zurückgegriffen. Mittels TD-DFT auf B3LYP/6-31G**.-Level^[93-95] wurden die ersten sieben Übergänge ausgehend von der optimierten Struktur des Singulett-Grundzustands berechnet. Außerdem wurde eine Optimierung des ersten Triplett-Zustands durchgeführt. Die Anregungsenergien sowie die Symmetrie des jeweiligen Zustands und die Oszillatorstärken der Übergänge sind in Tabelle 3.4 angegeben.

Zustand/Symmetrie	Vertikale Anregungsenergie/ eV	Oszillatorstärke
2 ¹ A ₁	3.12	0.0000
1 ¹ B ₂	3.19	0.0044
2 ¹ B ₂	4.09	0.0170
3 ¹ A ₁	4.53	0.0292
1 ¹ A ₂	4.87	0.0000
3 ¹ B ₂	5.08	0.8490
4 ¹ A ₁	5.17	0.0398
a ³ B ₂ (T ₁)	2.22	

Tabelle 3.4: Die ersten sieben angeregten Zustände des Truxenon-Gerüsts, ihre vertikalen Anregungsenergien sowie die Oszillatorstärken für die Übergänge aus dem Grundzustand (TD-DFT: B3LYP/6-31G**). Desweiteren ist der erste Triplett-Zustand gegeben.

Die Anregungsenergien der TD-DFT-Rechnungen stimmen gut mit den semiempirischen Analysen und den DFT-Rechnungen aus früheren theoretischen Arbeiten überein. Es ist jedoch bekannt, dass die Oszillatorstärken bei TD-DFT häufig nicht korrekt wiedergegeben werden.^[154, 155]

Der erste Übergang von S₀ nach S₁ ist optisch verboten und besitzt n-π*-Charakter. Durch die Kopplung an benachbarte Zustände kann dieser trotzdem beobachtet werden.^[159] Desweiteren ist aus der Tabelle 3.4 ersichtlich, dass im Bereich um 5 eV mehrere Zustände nah beieinander liegen. Dabei weist der Übergang von S₀ (X ¹A₁) nach S₆ (3 ¹B₂) die größte Oszillatorstärke auf. Deshalb wird erwartet, dass dieser Übergang das Spektrum im UV-

Bereich dominiert. Weiterhin deuten frühere experimentelle Ergebnisse daraufhin, dass die Anregungsenergien von der Theorie überschätzt werden.^[155] Eine Anregung mit einem Photon mit einer Wellenlänge von 266 nm (4.65 eV) sollte deshalb ausreichen um das Ensemble an gekoppelten Zuständen im Bereich von 5 eV anzuregen.

3.2.2 Zeitaufgelöste Massenspektroskopie

Die Massenspektren für eine Anregung bei 266 nm, eine Abfrage bei 800 nm und Pump-Probe-Kontrast sind in Abbildung 3.32 gezeigt.

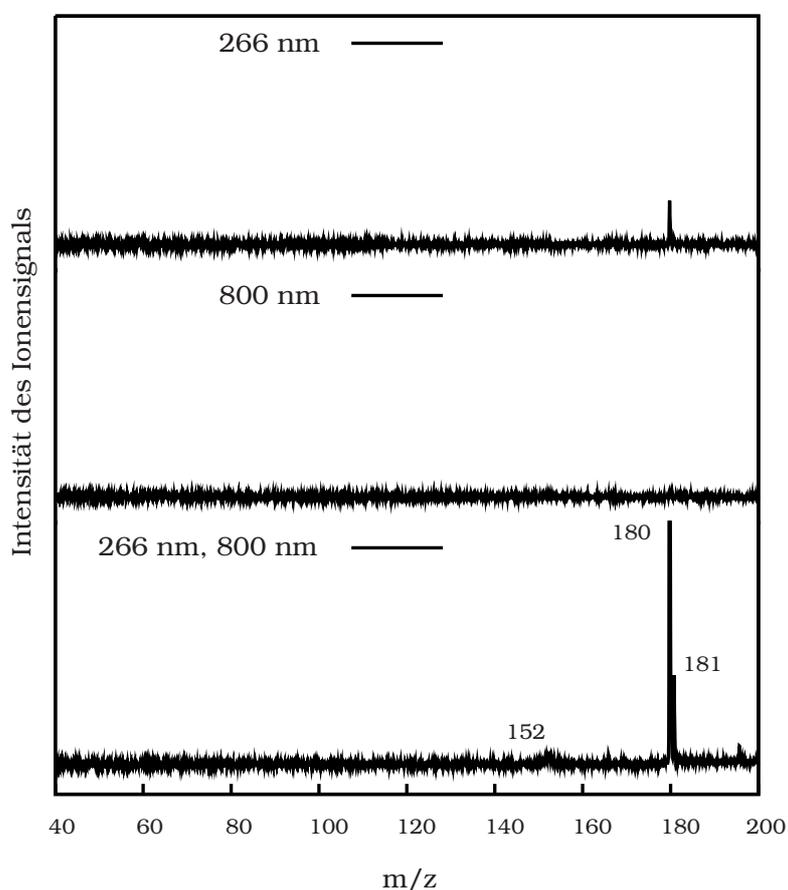


Abbildung 3.32: Massenspektren von 9-Fluorenon (**4**) bei 266 nm Anregung (oben), bei 800 nm Abfrage (Mitte) und der Pump-Probe Kontrast (unten).

Es ist zu erkennen, dass ein schwaches Einfarben-Signal bei einer Masse von 180 amu auftritt, wenn nur der Pump-Strahl mit dem Molekularstrahl wechselwirkt. Dieses Signal wird dem Fluorenon-Kation zugeordnet. Im Gegensatz

dazu wird kein Signal beobachtet, wenn nur der 800 nm-Abfragestrahl ungeblockt in die Apparatur geleitet wird. Im unteren Teil des Graphen ist das Pump-Probe-Signal abgebildet, das bei einer Masse von 180 amu deutlich intensiver ist als der Einfarben-Hintergrund. Außerdem kann das C₁₃-Isomer mit einer Masse von 181 amu und einer erwarteten Intensität von 14 % detektiert werden. Ein weiterer Peak bei 152 amu deutet aufgrund seiner Breite auf ein Produkt aus der dissoziativen Photoionisation hin, das aus der Abspaltung der Carbonyl-Gruppe aus dem mittleren Ring entsteht. Für dieses Produkt wird die gleiche Dynamik wie für das Muttermolekül erwartet.

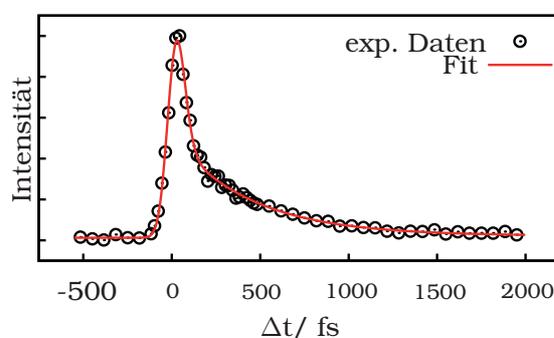
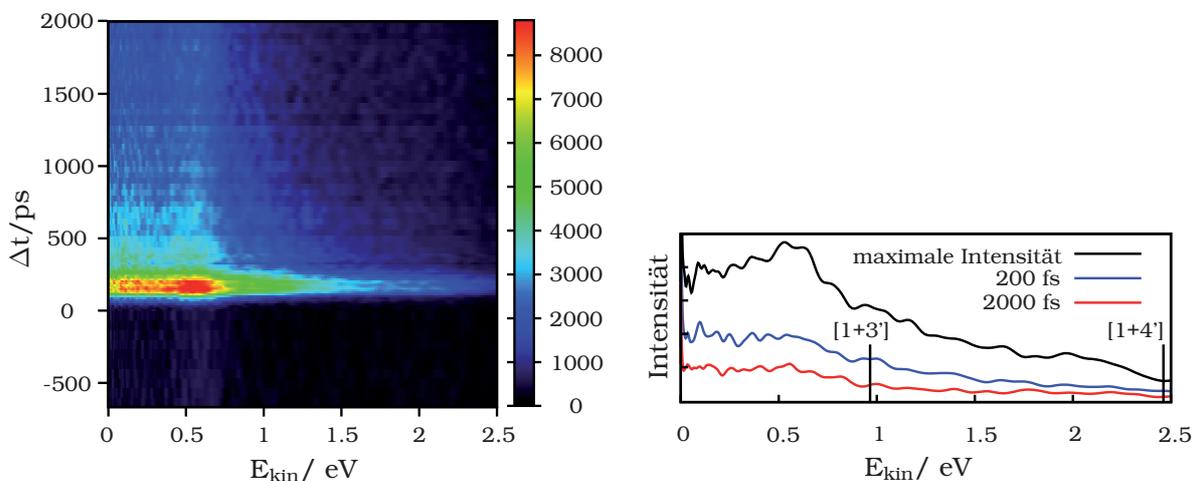


Abbildung 3.33: Temporäres Profil der Masse 180 amu bei 266 nm Anregung und 800 nm Abfrage.

Das zeitabhängige Signal der Masse 180 amu ist Abbildung 3.33 gezeigt. Für einen sinnvollen Fit des temporären Profils wurden dabei drei Zeitkonstanten benötigt. Für die erste Rate wird eine Zeit im sub-50-Femtosekunden-Bereich erhalten, während die zweite Rate mit $\tau_2 = 400$ fs um eine Größenordnung langsamer ist. Die dritte Rate kann lediglich abgeschätzt werden, da sie mit $\tau_3 \geq 20$ ps außerhalb der zeitlichen Auflösung des Experiments liegt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass mit der Verzögerungsstrecke, die das Zeitintervall zwischen Pump- und Probe-Puls bestimmt, nur eine maximale Verzögerung von 35 ps erreicht werden kann. Damit können Prozesse aufgelöst werden, die maximal 10 ps andauern. Das zeitabhängige Signal der Masse 181 amu und der aus dissoziativer Photoionisation entstandene Fragmentpeak bei 152 amu zeigen die gleichen Zeitkonstanten.

3.2.3 Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie

Da keine Molekül- oder Fragmentsignale mit der zeitaufgelösten TOF-Massenspektroskopie beobachtet werden konnten, die die Dynamik des angeregten Zustands stören, wurden zeitaufgelöste Photoelektronenspektren (TR-PES) aufgenommen, um die kurzlebigen photophysikalischen Prozesse nach der Anregung genauer zu untersuchen. Der TR-PES-Konturplot für eine Anregung bei 266 nm ist im linken Teil von Abbildung 3.34 dargestellt.



(a) Konturplot des P_0 -Anteils des TR-PES von 9-Fluorenon.

(b) PE-Spektren zu verschiedenen Zeiten nach der Anregung.

Abbildung 3.34: Konturplot des P_0 -Terms des TR-PES von 9-Fluorenon, sowie einzelne PE-Spektren nach der Anregung. Das Signal wird mit der Zeit zu niedrigeren Energien verschoben.

Dabei handelt es sich nur um den unpolarisierten Anteil P_0 des PE-Spektrums. Kurz nach der Anregung ist eine breite Energieverteilung sichtbar, die im Einklang mit der zeitaufgelösten TOF-Massenspektroskopie sehr kurzlebig ist. Desweiteren ist das Signal bei langen Delayzeiten von bis zu 35 ps immer noch zu beobachten. Dieser Offset mit sehr geringer Intensität wird der Dynamik im Pikosekunden-Bereich zugeordnet. Aus den PE-Spektren zu verschiedenen Zeiten, die im rechten Teil von Abbildung 3.34 dargestellt sind, ist zunächst ein breites Signal ohne große Struktur zu erkennen. Weiterhin wird deutlich, dass das Signal mit der Zeit zu kleineren Energien verschoben ist. Da die

Ionisierungsenergie 8.29 eV beträgt,^[166] tragen sowohl [1+3'] als auch [1+4']-Prozesse zum Pump-Probe-Signal bei, da das Spektrum auch über 2 eV noch signifikante Intensitäten aufweist. Prozesse mit höherer Ordnung können hingegen vernachlässigt werden.

Der zeitliche Verlauf und die Ratenkonstanten für das Abklingen des Signals wurden auf unterschiedliche Weise bestimmt. Zunächst wurde das Signal über alle Elektronen integriert und gefittet. Das temporäre Profil ist in Abbildung 3.35 gezeigt.

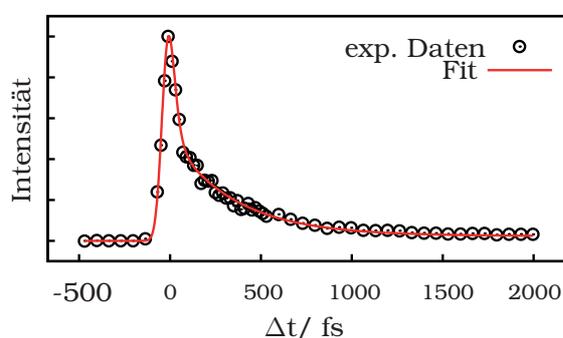


Abbildung 3.35: Temporäres Profil des PE-Spektrums bei 266 nm Anregung und 800 nm Abfrage.

Im Einklang mit den zeitaufgelösten TOF-Massenspektren werden zwei Zeiten im sub-Pikosekunden-Bereich ($\tau_1 \leq 50$ fs, $\tau_2 = 400$ fs) und eine lange Zeit mit $\tau_3 \geq 20$ ps erhalten. In einem weiteren Ansatz wurde das Spektrum in mehrere Bereiche von 0 eV bis 0.02 eV, von 0.02 eV bis 0.4 eV, von 0.4 eV bis 0.95 eV und von 0.95 eV bis 2.5 eV aufgeteilt und integriert. Die erhaltenen Delaykurven zeigten dieselben Raten, wie die zuvor ermittelten. Lediglich die Amplituden der einzelnen Zerfälle wiesen Unterschiede auf. In einem letzten Schritt wurde die ganze Karte mit einem globalen Fit untersucht (Kapitel 3.3). Auch dieser Ansatz führte den gleichen Abklingzeiten. Aus diesem Grund ist es legitim, über den ganzen Bereich von den schnellen Elektronen bis hin zu den langsamen zu integrieren.

Wie aus Tabelle 3.4 zu erkennen, ist die Oszillatorstärke für den Übergang von S_0 nach S_6 am größten. Dieser Zustand wird somit am wahrscheinlichsten durch den Anregepuls bevölkert. Da weiterhin davon auszugehen ist, dass

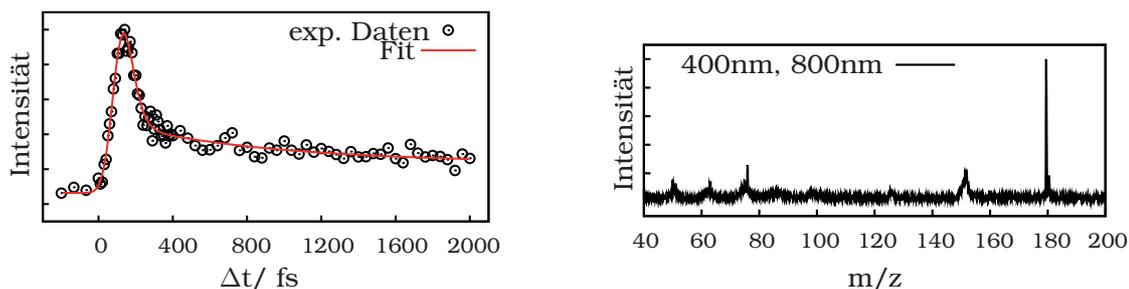
mehrere der nah beieinander liegenden Zustände stark mit S_6 koppeln, wird der Pump-Puls ein Wellenpaket erzeugen, das als Überlagerung vieler vibronischer Zustände betrachtet werden kann. Die erste Zeitkonstante mit $\tau_1 \leq 50$ fs wird demnach der geometrischen Neuorientierung sowie der elektronischen Relaxation zugeordnet, die mit der Bewegung des Wellenpakets aus der *Franck-Condon*-Region einhergeht. Die Dauer dieses Prozesses kann jedoch nur abgeschätzt werden, da die Kreuzkorrelation mit etwa 100 fs eine genauere Aussage nicht zulässt. Die zweite Rate wird mit 400 fs der strahlungslosen Deaktivierung in den ersten elektronisch angeregten Zustand zugeordnet. Da die Überschussenergie in innere Energie umgewandelt wird, sollte die Deaktivierung in die höher angeregten Schwingungszustände erfolgen. Aus diesem Grund werden die *FC*-Faktoren für die Übergänge in die höheren Schwingungsniveaus des Kations am größten sein, die wiederum mit den langsamen Elektronen assoziiert werden. Dies wiederum ist auch der Grund für den Shift in der Energieverteilung mit der Zeit hin zu den langsameren Elektronen. Allerdings wird dieser Effekt verwaschen, da sowohl $[1+3']$ als auch $[1+4']$ -Prozesse zur Energieverteilung beitragen.

Die Wiederbevölkerung des Grundzustands von 9-Fluorenon aus dem S_1 -Zustand wird durch die dritte Zeit beschrieben. Die Deaktivierung kann dabei durch Spinumkehr über den niedrigsten Triplett-Zustand des Moleküls erfolgen. Die Zeiten für den ISC liegen dabei im Bereich von mehreren hundert Pikosekunden in unpolaren Lösungsmitteln bis zu Nanosekunden in polaren Solventien.^[141] Daraus ist zunächst erkennbar, dass sowohl τ_1 als auch τ_2 zu kurzlebig sind, um dem ISC zugeordnet werden zu können. Da auch die dritte Rate aufgrund der limitierten Delayline nur auf $\tau_3 \geq 20$ ps abgeschätzt werden konnte, können die Aussagen über den Deaktivierungsmechanismus nur aus dem Vergleich mit den Literaturdaten gezogen werden. Da der ISC über den $n-\pi^*$ -Zustand favorisiert ist, ist die Quantenausbeute für diesen Prozess in unpolaren Lösungsmitteln am höchsten. Desweiteren belegen die theoretischen Ergebnisse, dass auch in der Gasphase der $n-\pi^*$ -Zustand der niedrigste ist. Es lässt sich also schlussfolgern, dass der Pfad über einen Triplett-

Zustand an der Deaktivierung beteiligt sein sollte. Ein weiterer Pfad, der nicht zu vernachlässigen ist, ist die Fluoreszenz, die auch in der Gasphase bereits beobachtet wurde.^[159] Dieser Prozess läuft ebenfalls auf einer Piko- bis Nanosekunden-Zeitskala ab. Außerdem ist anzumerken, dass für das strukturell sehr ähnliche Benzophenon die Spinumkehr wesentlich schneller erfolgt, da der Unterschied zwischen Singulett- und Triplett-Zustand gerade einmal 2000 cm^{-1} beträgt.^[149] Die TD-DFT Rechnungen deuten an, dass dieser Unterschied im Fluorenon mit 0.9 eV ($\approx 7300\text{ cm}^{-1}$) deutlich größer ist. Zudem befindet sich das System aufgrund der Überschussenergie von bis zu 1.4 eV in einem hohen angeregten Schwingungsniveau. Gekoppelt an die Schwingungszustände im Grundzustand ist ein strahlungsloser Übergang durch IC denkbar, sodass die Deaktivierung von S_1 wahrscheinlich über mehrere Pfade mit τ_3 erfolgt.

Die Auswertung des P_1 -Terms, der die polarisierten Anteile des Spektrums enthält, führte zu den gleichen Ergebnissen, wobei die Polarisation des Anregepulses parallel zum Abfragepuls ausgerichtet war. Zusätzlich wurden Experimente mit senkrechter Polarisation durchgeführt. Dazu wurde in einem Scan an jedem Messpunkt die Polarisation des Probe-Pulses gedreht, um die Intensität für eine parallele und eine senkrechte Polarisation unter gleichen Bedingungen und unabhängig von der Laserleistung aufzunehmen. Auch aus diesen Experimenten wurden die gleichen Zeitkonstanten extrahiert, sodass eine Abhängigkeit der Dynamik von der Polarisation des Laserlichts ausgeschlossen werden kann.

In einem weiteren Experiment wurde zur Anregung des Moleküls die zweite Harmonische mit einer Wellenlänge von 400 nm verwendet, um den ersten angeregten Zustand trotz der kleinen Oszillatorstärke direkt zu populieren. Wie erwartet, war das Pump-Probe-Signal für dieses Experiment viel geringer als bei 266 nm Anregung und in seiner Intensität mit dem Einfarben-Signal zu vergleichen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass es sich bei dem Übergang von S_0 nach S_1 um einen $n\text{-}\pi^*$ -Übergang handelt, der eigentlich verboten ist. Weiterhin ist erkennbar, dass sich die Dynamik der angeregten Zustände



(a) Temporäres Profil des PE-Spektrums.

(b) Massenspektrum bei 400 nm Anregung und 800 nm Abfrage.

Abbildung 3.36: Temporäres Profil des PE-Spektrums sowie das Massenspektrum bei maximaler Intensität bei einer Anregewellenlänge von 400 nm Anregung und 800 nm Abfrage.

sich deutlich von den vorherigen Experimenten unterscheidet. Das integrierte Spektrum ist im linken Teil von Abbildung 3.36 gezeigt.

Der Zerfall des Signals wird auch in diesem Fall erst mit mindestens drei Ratenkonstanten sinnvoll beschrieben. Dabei wird analog zu den Experimenten mit einer 266 nm Anregung die erste Zeit im sub-50-Femtosekunden-Bereich beobachtet. Der zweite Prozess, der im vorhergehenden Experiment der Deaktivierung in den S_1 -Zustand zugeordnet wurde, ist mit 800 fs um etwa das Doppelte länger. Der langlebige dritte Prozess ist hingegen mit einem hohen Fehler behaftet. Außerdem ist die Amplitude dieses als Offset beobachteten Zerfalls deutlich größer als die der Experimente mit 266 nm-Anregung. Die mehrstufige, schnelle Deaktivierung deutet jedoch darauf hin, dass im ersten Schritt nicht der S_1 -Zustand angeregt wird, sondern vielmehr durch einen Zwei-Photonen-Prozess ein höherer elektronischer Zustand bevölkert wird, z. B. ein höherer angeregter Schwingungszustand von S_6 . Die Rückkehr in den elektronischen Grundzustand über S_1 sollte jedoch mit einer vergleichbaren Zeit wie für 266 nm erfolgen. Die Diskrepanz zwischen den Messungen lässt sich zum einen durch das große Hintergrundrauschen erklären, das vom Einfarben-Signal verursacht wird. Zum anderen weist das Massenspektrum bei einer Anregung von 400 nm unterhalb von 80 amu weitere Massen auf, wie im rechten Teil von Abbildung 3.36 zu sehen ist. Es ist daher nicht auszuschließen, dass diese Fragmente das PE-Spektrum des Fluorenons stören und

somit die erhaltenen Ratenkonstanten für das isolierte Fluorenon verfälschen. In der Gasphase ist es mit Femtosekunden-Pulsen nur schwer möglich den ersten angeregten Zustand direkt anzuregen. In Lösung hingegen sollte dies durch eine Kopplung mit der Lösungsmittelbewegung bedingt möglich sein. Da für das Fluorenon in der Literatur bereits die Beteiligung des Triplett-Zustands vom Übergang von S_1 nach S_0 beobachtet wurde, ist dies auch für das Truxenon durchaus denkbar, dass dieser Pfad bei der Deaktivierung von S_1 eine wichtige Rolle spielt. Um genauere Aussagen darüber treffen zu können, sollte das Fluorenon unter vergleichbaren Bedingungen vermessen werden.

3.3 Beschreibung der Reaktionskinetik

3.3.1 Allgemeine Beschreibung

Damit die Dynamik der angeregten Zustände aus den experimentellen Daten extrahiert werden kann, muss für den Fit ein geeignetes Modell aufgestellt werden. In Pump-Probe-Experimenten wird typischerweise der Zerfall der angeregten Zustände in Abhängigkeit der Zeit gemessen. In den meisten Fällen folgt die Entvölkerung der angeregten Zustände bzw. die Wiederbevölkerung des Grundzustands einer oder mehrerer Exponentialfunktionen. Da auch der Laserpuls einer bestimmten Intensitätsverteilung folgt, wird der exponentielle Zerfall durch diese Verteilung oder auch Gerätefunktion überlagert, was mathematisch durch eine Faltung beider Funktionen dargestellt wird (Gleichung (3.2)).

$$h(t, \sigma, \tau) \equiv f(t, \sigma) \otimes g(t, \tau) \quad (3.2)$$

Die resultierende Funktion $h(t, \sigma, \tau)$ wird dabei durch den exponentiellen Zerfall $g(t, \tau)$ und die Gerätefunktion (IRF) $f(t, \sigma)$ beschrieben. Die IRF wiederum kann als Gaußfunktion dargestellt werden (Gleichung (3.3)).

$$f(t, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \cdot \exp\left(-\frac{t^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3.3)$$

Die Breite der IRF wird dabei durch 2σ beschrieben und lässt sich experimentell bestimmen. Der zeitliche Verlauf wird durch den Parameter t beschrieben. Auch die Exponentialfunktion ist nach Gleichung (3.4) von t abhängig.

$$g(t, \tau) = A \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \cdot H(t) \quad (3.4)$$

In diesem Fall wird ein monoexponentieller Zerfall beschrieben, τ entspricht der Lebensdauer des Zustands und A der Amplitude. Desweiteren wird die Exponentialfunktion mit einer Stufenfunktion $H(t)$ multipliziert², die gewährleistet, dass der Term zu allen Zeiten vor der Anregung gleich null ist. Über $H(t)$ wird demnach der Nullpunkt der Messung definiert, an dem Pump- und Probe-Strahl gleichzeitig mit der Probe wechselwirken.

Desweiteren entfällt durch die Multiplikation mit der Stufenfunktion das Faltungintegral von $-\infty$ bis 0, da $h(t, \sigma, \tau)$ in diesem Bereich keine Intensität aufweist. Die Faltung wird durch Gleichung (3.5) beschrieben.

$$h(t, \sigma, \tau) = \int_0^{\infty} A \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \cdot H(t) \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \cdot \exp\left(-\frac{(t-\alpha)^2}{2\sigma^2}\right) d\alpha \quad (3.5)$$

Die Lösung dieses Integrals ist durch Gleichung (3.6) bestimmt.^[167, 168]

$$h(t, \sigma, \tau) = \frac{A}{2} \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau} + \frac{\sigma^2}{2\tau^2}\right) \cdot \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{t - \frac{\sigma^2}{\tau}}{\sqrt{2}\sigma}\right)\right] \quad (3.6)$$

Der zeitliche Verlauf t wird meist durch $t_0 - t$ beschrieben, wobei t_0 dem Zeitpunkt der Anregung entspricht. Sowohl t_0 als auch die Lebensdauer τ sowie die Amplitude A sind Parameter, die an die experimentellen Daten angefitet werden. Der Fit erfolgt unter Minimierung der Fehlerquadrate nach der Methode von *Levenberg* und *Marquardt*.^[169, 170] Aus der Lebensdauer τ kann schließlich die Ratenkonstante k berechnet werden, die dem Quotient $1/\tau$ entspricht.

Für multiexponentielle Zerfälle kann die Kinetik als Summe mehrerer monoexponentieller Funktionen betrachtet werden (Gleichung (3.7)).^[171]

$$h(t, \sigma, \tau) = \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{2} \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau_i} + \frac{\sigma^2}{2\tau_i^2}\right) \cdot \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{t - \frac{\sigma^2}{\tau_i}}{\sqrt{2}\sigma}\right)\right] \quad (3.7)$$

²Die *Heaviside*-Funktion $H(t)$ ist für $H(t < 0) = 0$, für $H(t = 0) = 1/2$ und für $H(t > 0) = 1$.

Für einige Experimente wurden bei längeren Delayzeiten Abklingkurven mit einem Offset beobachtet. Die Auswertung erfolgte dann unter Annahme einer höherexponentiellen Relaxation. Der Offset wurde dabei als exponentieller Zerfall betrachtet, der mit einer sehr kleinen Ratenkonstante einhergeht.

3.3.2 Global analysis

Während die Funktion $h(t, \sigma, \tau)$ für den Fit einzelner Zerfallskurven bei bestimmten Wellenlängen bzw. der integrierten Kurven über mehrere Energien herangezogen wurde, konnte mit dem *GLOTARAN*-Programm,^[172-175] das in der Arbeitsgruppe von *van Stokkum* entwickelt wurde,^[130] ein globaler Fit der Daten durchgeführt werden. Das Wort „global“ beschreibt dabei die simultane Analyse aller zur Verfügung stehenden Daten.^[176, 177] Bei den in diesem Teil der Arbeit vorgestellten Experimenten wurde dazu bei jedem Zeitschritt ein komplettes Differenzspektrum bei mehreren Wellenlängen aufgenommen. Der Zerfall aller spektralen Komponenten, wie z. B. der blauen Absorption, der roten Absorption und des ground state bleaches, die bei den Spektren der Truxenone auftreten, wird dann in Abhängigkeit voneinander gefittet. Dazu werden bei multiexponentiellen Zerfällen die Lebensdauern der einzelnen Prozesse den Amplituden der spektralen Beiträge zugeordnet. Diese Spektren, bei denen ein bestimmter Prozess dominiert, werden auch als *decay associated spectra* (DAS) bezeichnet.^[178-181] Kann die Lebensdauer einer bestimmten Spezies zugeordnet werden, lässt sich die Konzentration $c_1(t)$ der Spezies nach Gleichung (3.8) bestimmen.

$$c_l(t) = - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (3.8)$$

Auch für diese Analysemethode wird die Faltung mit der IRF in der Modellfunktion berücksichtigt, die in diesem Fall durch die Kreuzkorrelation des Pump- und Probe-Pulses gegeben ist. Das daraus resultierende kohärente Artefakt kann also über die IRF beim Fit mitberücksichtigt werden. Ein Problem bei den Messungen im sub-Pikosekunden-Bereich ist die Dispersion (Kapitel 2.4). Die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Wellenlänge führt

zu einem gechirpten Spektrum. Dieser Chirp wird durch eine Funktion dritter Ordnung wiedergegeben und gibt die Position der IRF bei jeder Wellenlänge an. Die Parameter zur Beschreibung der Position können über die Kreuzphasenmodulation, z. B. am Lösungsmittel (Abbildung 2.33), bestimmt oder müssen andernfalls abgeschätzt werden. Liegt ein multiexponentieller Zerfall vor, kann die Konzentration ebenfalls als Summe der einzelnen Exponentialfunktionen betrachtet werden.

3.3.3 Target analysis

Ist das kinetische Zerfallsmodell genau bekannt, kann die Dynamik durch ein sogenanntes *Compartment*-Modell beschrieben werden. Dabei beschreibt das Wort „target“ die Anwendung eines problemspezifischen Modells zur Bestimmung der realen Konzentrationen der beteiligten Komponenten. Es ist anzumerken, dass die Kinetik, die im Kapitel 3.3.2 verwendet wird, einem parallelen Modell mit nicht wechselwirkenden Zuständen entspricht. Der Zerfall von A nach B und von A nach C ist demnach unabhängig voneinander. Nur für diesen Fall entsprechen die DAS den SAS (*species associated spectra*), aus denen die Konzentration der Komponenten bestimmt werden kann.

Ein sequenzielles Modell, das nach dem Muster $A \rightarrow B \rightarrow C$ verläuft, muss jedoch die Übergänge zwischen den Spezies (*Compartments*) möglich machen. Dies wird durch die Nichtdiagonalelemente in der Transfermatrix K ausgedrückt. Die Konzentration wird dabei als Vektor $c(t) = [c_1(t) \dots c_{n_{\text{comp}}}(t)]$ beschrieben. Die Differentialgleichung beschreibt die Zeitabhängigkeit der Konzentration für n_{comp} (Gleichung (3.9)).

$$\frac{d}{dt}c(t) = K \cdot c(t) + j(t) \quad (3.9)$$

Der Term $j(t)$ kann ebenfalls als Vektor nach Gleichung (3.10) dargestellt werden.

$$j(t) = f(t, \sigma) [1 \ x_2 \ \dots \ c_{n_{\text{comp}}}(t)] \quad (3.10)$$

Die einzelnen Anteile x in Gleichung (3.10) entsprechen einer Wichtung der einzelnen Spezies, die mit der IRF $f(t, \sigma)$ multipliziert werden. Während die

Nichtdiagonalelemente für einen parallelen Zerfall verschwinden, wird für einen sequentiellen Zerfall beispielsweise folgender Ausdruck erhalten (Gleichung (3.11)).

$$K = \begin{pmatrix} -k_A & 0 \\ \Phi_{AB}k_A & -k_B \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

Die Quantenausbeute für die Umwandlung von A nach B ist durch Φ_{AB} gegeben und die Lebensdauer der jeweiligen Zustände können über die Ratenkonstanten k berechnet werden. Anzumerken ist jedoch, dass für beide beschriebenen Modelle die gleichen Ratenkonstanten aus dem Fit extrahiert werden können, jedoch die SAS für beide Modelle verschieden sind.

4 Zusammenfassung & Ausblick

4.1 Zusammenfassung

Ziel dieses Projekts war es, die Dynamik des ersten angeregten Zustands für die Truxenone **1**, **2** und **3** zu bestimmen. Bei optischer Anregung im sichtbaren Spektralbereich wird in diesen Donor-Akzeptor-Verbindungen ein Elektronentransfer angeregt. Die Rate für den Rücktransfer hängt dabei maßgeblich von der elektronischen Kopplung der beiden Zentren ab.

Die elektronische Kopplung wiederum lässt sich z. B. über den Abstand von Donor und Akzeptor einstellen. Um diese Abhängigkeit zu untersuchen, wurden zunächst die spektroskopischen Daten des ladungstrennten Zustands von Truxenon **1** und **2** miteinander verglichen. Während in **1** der Donor direkt an den Akzeptor gebunden ist, erfolgt die Kupplung der beiden Redoxzentren in **2** über einen Phenyl-Spacer. Im Gegensatz zum erwarteten Trend werden für den Rücktransfer jedoch für das System mit dem größeren Abstand zwischen Donor und Akzeptor, Truxenon **2**, größere Raten als für **1** beobachtet. Eine Erklärung dafür lieferte die Sterik der Systeme. Aufgrund des kleinen Abstandes zwischen den Einheiten und des großen sterischen Anspruchs der Aryl-Gruppen des Donors rotiert dieser aus der Ebene des Akzeptors, was einen verminderten Überlapp der beteiligten Orbitale und somit eine kleinere elektronische Kopplung zur Folge hat. Da das System **2** wegen des Phenyl-Spacers sterisch weniger gehindert ist, sind die Einheiten auch weniger stark gegeneinander verdrillt. Folglich ist die elektronische Kopplung größer und der Rücktransfer kann schneller erfolgen.

Desweiteren wurde für die Deaktivierung des ladungstrennten Zustands ein

biexponentieller Zerfall ermittelt. Da beide Zeiten zu kurz für einen ISC bzw. für einen Übergang von einem Triplett-Zustand in den Grundzustand sind, kann die Beteiligung eines Triplett-Zustands an der Wiederbevölkerung des Grundzustands ausgeschlossen werden. Es wird vielmehr davon ausgegangen, dass es zwei energetisch günstige Rotationskonformere gibt. Diese sind sowohl im Grundzustand als auch im ladungstrennten Zustand durch eine Barriere voneinander getrennt, sodass eine Umwandlung ohne thermische Aktivierung ausgeschlossen ist. Die kürzere Zerfallszeit wurde dabei der zuvor beschriebenen nahezu planaren Konformation zugeschrieben, da die elektronische Kopplung durch guten Überlapp der π -Orbitale groß und somit der ET schnell ist. Dahingegen wurde die zweite Zeit einer Konformation zugeordnet, bei der Donor und Akzeptor senkrecht zueinander stehen. Zwar ist die sterische Hinderung in diesem Fall minimal, jedoch ist auch der Überlapp der Orbitale nicht mehr gewährleistet und der ET wird langsamer.

In diesem Bild kann auch der spektrale Shift zu höheren Energien erklärt werden, der lediglich im Spektrum der Verbindung **1** auftritt. Durch die Anregung des sterisch gehinderten Systems erfolgt eine geometrische Änderung, die eine Rotation zum planaren System ermöglicht. Dementsprechend ändert sich der S_1 - S_n -Abstand mit der Zeit, was als Shift im Spektrum wahrgenommen wird. In einem weiteren Experiment wurde außerdem untersucht werden, inwiefern die Kommunikation der Zentren von der Position der Verknüpfung von Donor und Akzeptor abhängt. Dazu wurden die Truxenone **2** und **3** im Vergleich analysiert. Während die beiden Einheiten in **2** vom Phenyl-Spacer aus gesehen in para-Position verbunden sind, wurden die Zentren in **3** in meta-Position verknüpft, die weniger resonanzstabilisiert ist. Dies hat eine zu **2** vergleichsweise kleine Kopplung zur Folge, was sich bereits im Grundzustandsspektrum von **3** bemerkbar macht. Die niederenergetischste Anregung wird dabei zu höheren Energien verschoben. Die transienten Spektren deuteten weiterhin darauf hin, dass nicht der CT-Zustand in **3** angeregt wird, sondern die Truxenon-Einheit selbst. Diese Annahme wurde auch durch die TD-DFT-Rechnungen gestützt. Bei der Deaktivierung wurde zudem ein langlebiger Zustand beobachtet, der

aufgrund der Spezifikationen des verwendeten Systems nicht aufgelöst werden konnte. Vermutlich handelt es sich dabei um einen niederenergetischen Zustand mit Triplett-Charakter.

Um diese Vermutung zu verifizieren, wurde die Dynamik der angeregten Zustände von 9-Fluorenon untersucht. 9-Fluorenon dient dabei als Modellsystem für den Truxenon-Akzeptor, da es eine Untereinheit im dreiarmigen Gerüst des Truxenons darstellt. Um die Dynamik des isolierten Moleküls zu bestimmen, wurden die Messungen in der Gasphase durchgeführt. Die Daten sowie der Vergleich mit der Literatur lassen darauf schließen, dass der niedrigste Triplett-Zustand durchaus einen Anteil an der Deaktivierung aufweist. Um jedoch Rückschlüsse auf die Entvölkerung des ersten angeregten Zustands im Truxenon zu ziehen, müssten die Experimente an 9-Fluorenon zusätzlich unter den gleichen Bedingungen, d. h. in Lösung, durchgeführt werden.

4.2 Ausblick

Die Frage, ob in **1** und **2** ein Energietransfer nach der Anregung zwischen den drei Donor-Einheiten stattfindet, konnte anhand der durchgeführten Experimente nicht geklärt werden. Die dazu durchgeführten Anisotropie-Messungen lieferten keine eindeutigen Ergebnisse. Ein Energietransfer kann auf einer sehr kurzen Zeitskala stattfinden, sodass der Abstand der Messpunkte bei den Experimenten womöglich zu groß war, um den Energietransfer zu detektieren. Um einen solchen Prozess über die Anisotropie zu verfolgen, müssten bei kurzen Verzögerungszeiten mehr Messpunkte aufgenommen werden.

Ein weiterer Ansatz, um einen Energietransfer zwischen den Donoren zu bestimmen, ist der Vergleich mit einem entsprechenden eindimensionalen System. Ein einfach substituiertes Truxenon ist jedoch ein kein guter Ansatz, da der Akzeptor selbst eine gute Kopplung aufweist und sich schwer in Untereinheiten unterteilen lässt. Eine Strategie, die von *Lambert* und *Nöll* für ein ähnliches System einem mit Acetylen-Spacer vorgeschlagen wurde, ist die

Kupplung von 9-Fluorenon an eine TARA-Einheit.^[35]

Um die Dynamik der angeregten Zustände in Truxenon **3** genauer zu bestimmen, müsste ein niederrepetierendes System verwendet werden, das dem langlebigen Zustand die Möglichkeit bietet, zwischen den Pulsen zurück in den Grundzustand zu relaxieren. Um weiterhin zu überprüfen, ob eine Ladungstrennung in diesem System überhaupt erfolgen kann, könnte die TARA-Einheit direkt bei etwa 350 nm angeregt werden. Die Relaxation in den Grundzustand über den ladungsgetrennten Zustand könnte dann anhand der entsprechenden spektralen Eigenschaften des Radikalanions sowie des Radikalkations verfolgt werden. Um den Charakter des langlebigen Zustands zu untersuchen, müsste ein analoges Experiment an 9-Fluorenon in Lösung durchgeführt werden. Da für diese Verbindung ausreichend Literaturdaten vorhanden sind, sollten die Deaktivierungspfade schnell entschlüsselt werden können.

4.3 Summary

In the first part of this thesis, the dynamics of the first excited states of the three truxenone systems **1**, **2** and **3** were investigated. After excitation in the visible regime an electron is transferred from the triarylamine donor to the truxenone acceptor. The rate constant for the back electron transfer hereby strongly depends on the electronic coupling between both redox centers.

The electronic coupling itself for instance can be adjusted via the distance between the donor and the acceptor unit. To elucidate this dependence, the spectroscopic features of the charge separated state of **1** and **2** were analysed in comparison. While for **1** the donor is directly coupled to the acceptor via the nitrogen atom, for **2** the two units are connected via a phenylene spacer. Because the electronic coupling is strongly dependent on the distance, the back electron transfer is expected to be faster for the smaller system **1**. To the contrary the fast electron transfer is observed for the system with the larger distance between the centers, truxenone **2**. This result can be explained with the

geometry of the molecules. Because of the short distance between donor and acceptor in **1** the system is more sterically hindered causing the donor unit with its bulky aryl-groups to rotate out of the plane of the acceptor. Therefore, the overlap of the free electron pair of the nitrogen with the π -orbitals of the truxenone is perturbed which results in a weaker electronic coupling. Since there is a spacer between both centers, **2** is less sterically hindered and the units are less twisted with respect to each other. Hence, the electronic coupling is stronger and the rates for the back electron transfer increase.

Furthermore the deactivation of the charge separated state showed a biexponential decay. Both lifetimes are too short to be assigned either to an intersystem crossing or to the transition from the triplet to the electronic ground state. Therefore, the participation of a triplet state in the recovery of the ground state is excluded. However it is assumed that there are two rotational conformers which represent two minima on the rotational coordinate. In addition, these two conformers are separated by a barrier in the ground state as well as in the excited state. Hence, without thermal activation a transformation of the two conformers is excluded. The shorter of the two lifetimes is hereby assigned to an almost planar conformation with maximum overlap of the participating orbitals. This results in a strong electronic coupling and fast electron transfer. The second and longer lifetime can be attributed to a conformation with almost perpendicular orientation of the two units with respect to each other. Here, the steric hinderence is minimal but at the same time the overlap of the orbitals disappears as well and the electron transfer slows down.

In this picture the shift of the transient absorption of the donor unit to lower energies with time, which is only observed for **1**, can be explained as well. Upon excitation of the sterically hindered system the geometric reorientation now allows a rotation towards the plane of the acceptor and thus changing the difference between the S_1 and the S_n state upon which the S_1 is reflected. The changing difference in time is observed as a spectral shift in the spectrum.

Another experiment was focussed on the strength of the electronic coupling when the two units are connected in different positions regarding the pheny-

lene spacer. Therefore the systems **2** and **3** are compared. In **2** both units are connected in para-position to the spacer whereas in **3** the connection is realized in meta-position. The latter is less stabilized due to its resonance structures. This destabilization results in a weak coupling which is also displayed in the steady state spectrum of compound **3**. Here, the lowest wavelength absorption is shifted to higher energies. Furthermore, the transient spectra indicate that the charge separated state is not excited in the first place but the truxenone unit itself. This assumption was confirmed by TD-DFT calculations. In addition, a long lived state which participates in the deactivation process was observed. Due to the specifications of the laser setup its dynamics could not be revealed. However, it is most likely that this state is of triplet character. To verify this assumption the excited state dynamics of 9-fluorenone as a model system for the acceptor was investigated. The three aromatic rings herein represent one branch of the truxenone framework. To elucidate the dynamics of the isolated molecule all experiments were performed in the gas phase. The experimental results as well as the data from the literature indicate that the deactivation mechanism includes a triplet pathway to some extent. However, to extrapolate to the deactivation of the excited state of the truxenone acceptor further experiments with comparable conditions (in solution) are necessary.

5 Experimentaltteil

5.1 Substanzen

Im ersten Teil dieser Arbeit lag das Augenmerk auf der Elektronen-Transfer-Dynamik Donor-substituierter Truxenone. Diese zweidimensionalen Verbindungen wurden von *Dr. Gilbert Nöll (1)* *Dr. Barbara Geiß (2, 3)* im Arbeitskreis von *Prof. Dr. C. Lambert* synthetisiert. Die untersuchten Systeme unterschieden sich dabei zum einen im Abstand zwischen Donor und Akzeptor, zum anderen in der Position der Substitution. Als Modellsystem für die Akzeptor-Einheit wurde 9-Fluorenon verwendet, das in 98 % Reinheit bei *Aldrich* erhältlich ist. Die Substanz wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Desweiteren wurde der Laserfarbstoff POPOP untersucht, um die Funktionsweise der Delayline im Pikosekunden-Experiment, die den Probe-Strahl verzögert, zu überprüfen. Außerdem konnte anhand des intensiven transienten Signals leicht der zeitliche Nullpunkt bestimmt werden. Zusätzlich wurden weitere Experimente an *trans*-DANS durchgeführt, um frühere Messungen am gleichen System zu reproduzieren. Beide Substanzen sind käuflich erhältlich.

5.2 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis/NIR-Spektren der gemischtvalenten Verbindungen wurden von *Dr. B. Geiß* an einem V-570 UV/Vis/NIR-Spektrophotometer der Firma *Jasco* aufgenommen. Die Konzentration der Lösungen betrug etwa 1×10^{-5} M. Zur Aufnahme der Absorptionsspektren von POPOP, *trans*-DANS sowie aller nicht abgebildeten UV/Vis/NIR-Spektren wurde ein VARIAN Cary 5000 UV/Vis/NIR-

Spektrometer verwendet. Als Referenz diente jeweils das reine Lösungsmittel. Die Spektren wurden in Küvetten (Quarzglas SUPRASIL®) der Firma *Hellma* (Katalognummer: 111; Material-Farbcode ■ QS ■ , Schichtdicke 10×10 mm) aufgenommen. Die Intensität der Absorptionsbanden wurde in molaren Extinktionskoeffizienten ϵ [$\text{l} \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$] angegeben.

5.3 Fluoreszenzspektroskopie

Die Fluoreszenzspektren wurden an einem FP-6300 der Firma *Jasco* durchgeführt. Die Anregung der Moleküle erfolgte dabei analog zum jeweiligen transienten Absorptionsexperiment. Die Emission wurde im Bereich von 300 nm bis 750 nm detektiert. Der Photomultiplier wurde dabei mit der niedrigsten möglichen Spannung von 100 V betrieben, da bei höheren Spannungen Ramanbanden vom Lösungsmittel detektiert werden können. Die minimale spektrale Auflösung betrug 2.5 nm. Als Probenhalter wurden Standardfluoreszenz-Küvetten (Quarzglas SUPRASIL®) der Firma *Hellma* (Katalognummer: 101; Material-Farbcode ■ QS ■ , Schichtdicke 10×10 mm) verwendet. Die Konzentration der Lösungen wurde analog zu den Messungen der Grundzustandsabsorption eingestellt. Die Fluoreszenzintensität ist jeweils in willkürlichen Einheiten angegeben.

5.4 Transiente Absorptionsspektroskopie

Zur Aufnahme der Femtosekunden zeitaufgelösten transienten Absorptionsspektren wurden die Verbindungen in den jeweiligen Lösungsmitteln (spektroskopischer Reinheitsgrad) gelöst. Die optische Dichte der Lösungen wurde für die Truxenone auf 0.1 bis 0.3 eingestellt. Für die Messungen der Truxenone **1** und **2** wurde eine Durchflussküvette mit Mikrozahnringpumpe verwendet, die es erlaubt mit einem kleinen Volumen zu arbeiten. Als Probehälter für die Messung an **3** wurden Küvetten (Quarzglas SUPRASIL®) der Firma *Hellma* (Katalognummer: 120; Material-Farbcode ■ QS ■ , Schichtdicke 1 mm) verwendet.

Der Probehälter wurde mit Hilfe einer im Haus angefertigten Vorrichtung rotiert, sodass das Probenvolumen während der Messung stetig ausgetauscht wurde. Eine Durchflussküvette wie für **1** und **2** konnte wegen des insgesamt sehr geringen Probenvolumens nicht verwendet werden. Jeweils vor und nach der Messung wurde ein UV/Vis/NIR-Spektrum aufgenommen. Da sich beim Vergleich der Spektren nur geringfügige Unterschiede und keine neuen Banden zeigten, konnten Zerfallsprodukte in der Probe ausgeschlossen werden. Für die Messungen am Pikosekunden-System wurden Küvetten (*Hellma*, Katalognummer: 101; Material-Farbcode ■ QS ■) mit einer Schichtdicke von 10×10 mm verwendet. Die Konzentration der Probenlösung betrug etwa 1×10^{-4} M für die Messung an POPOP und 3×10^{-4} M an *trans*-DANS.

5.5 Photoelektronenspektroskopie und TOF-Massenspektroskopie

Für die Messung der TOF-Massenspektren sowie der Photoelektronenspektren wurde die Molekularstrahltechnik verwendet. Um 9-Fluorenon, das unter Normbedingungen als Feststoff vorliegt, in die Gasphase zu bringen, wurde der Vorratsbehälter des verwendeten Pulsventils mit Magnetspule (*Parker General Valve*, Typ Series 9) geheizt. Zusätzlich wurde Argon als Trägergas mit einem Druck von 1 bar durch den Vorratsbehälter geleitet, um durch den Gasstrom die Sublimation des Feststoffes zu fördern. Schließlich wurde das Gasgemisch adiabatisch über eine Düse ins Hochvakuum expandiert. Nach dem Durchgang durch einen 1 mm-Skimmer gelangte das Gasgemisch in die Hauptkammer der Apparatur und wurde mit den Laserpulsen überlappt. In Abhängigkeit der angelegten Spannung an der Teilchenoptik konnten sowohl die Ionen als auch die Elektronen detektiert werden.

Das Lasersystem, das für die Pump-Probe-Experimente verwendet wurde, arbeitet bei einer Repetitionsrate von 20 Hz und ist in Kapitel 2.5 beschrieben. Für die Anregung standen zum einen die dritte Harmonische (266 nm, 9 μ J) sowie die zweite Harmonische (400 nm, 180 μ J) zur Verfügung. Um das Sys-

tem abzufragen, wurde die Fundamentale des System verwendet, die in einem Bereich von 792 nm bis 800 nm bei 700 μJ durchgestimmt werden kann. Für die Ionisation des Moleküls werden dabei 3 Photonen benötigt. Alle zeitaufgelösten Photoelektronen- sowie Massenspektren wurden über drei bis sieben Scans gemittelt. Die Abstände der Messpunkte war dabei nicht äquidistant. Im Bereich vor dem Zeitnullpunkt wurden zehn Messpunkte im Abstand von 100 fs aufgenommen. Um die kurzlebige Dynamik aufzulösen, wurden die Intervalle am Zeitnullpunkt auf 8 fs verkürzt. Zu längeren Delayzeiten betrug der Abstand etwa 500 fs bis 1000 fs.

5.6 Lösungsmittel

Für die spektroskopischen Untersuchungen der Verbindungen wurden Dibutylether (*Aldrich*, Reinheitsgrad: $\geq 99\%$, *Reagent Plus*®), Dichlorethan (*Acros*, Reinheitsgrad: $\geq 99\%$, for spectroscopy) und Dichlormethan (*Acros*, Reinheitsgrad: $\geq 99\%$, pro analyse) als Lösungsmittel verwendet.

Die Experimente an *trans*-DANS wurden in Toluol (*Acros*, Reinheitsgrad: $\geq 99\%$, pro analyse) und Cyclohexan (*Acros*, Reinheitsgrad: $\geq 99\%$, for spectroscopy) durchgeführt. Für die Messungen an POPOP wurde zusätzlich Ethanol (*abs.pa*) verwendet.

Literatur I

- [1] R. Harrer, *Chem. unserer Zeit*, **2003**, 37, 234–241.
- [2] T. J. Meyer, M. H. V. Huynh, H. H. Thorp, *Angew. Chem.*, **2007**, 119, 5378–5399.
- [3] M. Wasielewski, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 5061–5066.
- [4] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *ChemSusChem*, **2008**, 1, 26–58.
- [5] P. L. Dutton, X. Chen, C. C. Page, S. Huang, T. Ohnishi, C. C. Moser, *NATO ASI Ser. C*, **1998**, 512, 3–8.
- [6] E. C. Slater, *J. Biol. Chem.*, **2003**, 278, 16455–16461.
- [7] A. Trebst, *Biologie in unserer Zeit*, **1972**, 2, 101–111.
- [8] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Electron Transfer in Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim Germany, Vol. 3, **2001**.
- [9] J. W. Verhoeven, H. J. v. Ramesdonk, M. M. Groeneveld, A. C. Benniston, A. Harriman, *Chem. Phys. Chem.*, **2005**, 8, 2251–2260.
- [10] A. C. Benniston, A. Harriman, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 35, 169–179.
- [11] H. Heitele, *Angew. Chem.*, **1993**, 105, 378–398.
- [12] B. Albinsson, M. P. Eng, K. P. M. U. Winters, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, 9, 5847–5864.
- [13] G. Horowitz, *Adv. Materials*, **1998**, 10, 365–377.

- [14] H. E. A. Huitema, G. H. Gelinck, J. B. P. H. van der Putten, K. E. Kuijk, K. M. Hart, E. Cantatore, D. M. Leeuw, *Adv. Materials*, **2002**, *14*, 1201–1204.
- [15] J. J. Halls, C. A. W. N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, *Nature*, **1995**, *376*, 498–500.
- [16] J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 4971–5003.
- [17] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature*, **1990**, *347*, 539–541.
- [18] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliane, D. D. C. Bradley, D. A. D. Santos, J. L. Bredas, M. Lodglund, W. R. Salaneck, *Nature*, **1999**, *397*, 121–128.
- [19] P. P. Edwards, H. B. Gray, M. T. J. Lodge, R. J. P. Williams, *Angew. Chem.*, **2008**, *120*, 6860–6868.
- [20] J. R. Reimers, J. Ulstrup, T. Meyer, G. C. Solomon, *J. Chem. Phys.*, **2006**, *324*, 1–2.
- [21] P. F. Barbara, T. J. Meyer, M. A. Ratner, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 13148–13268.
- [22] S. O. Dümmler, Dissertation, Universität Würzburg, **2007**.
- [23] J. M. Köhler, Diplomarbeit, Universität Würzburg, **2007**.
- [24] M. J. Margraf, Diplomarbeit, Universität Würzburg, **2006**.
- [25] A. Heckmann, C. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 5515–5527.
- [26] C. Lambert, G. Nöll, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 8434–8442.
- [27] C. Lambert, G. Nöll, *Perkin Trans. 2*, **2002**, 2039–2043.

- [28] C. Lambert, G. Nöll, *Angew. Chem.*, **1998**, *110*, 2239–2242.
- [29] A. Heckmann, C. Lambert, M. Goebel, R. Wortmann, *Angew. Chem.*, **2004**, *116*, 5976–5981.
- [30] S. Dümmler, W. Roth, I. Fischer, A. Heckmann, C. Lambert, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, *408*, 264–268.
- [31] R. Maksimenka, M. Margraf, J. Köhler, A. Heckmann, C. Lambert, I. Fischer, *J. Chem. Phys.*, **2008**, *347*, 436–445.
- [32] A. Heckmann, S. Dümmler, J. Pauli, M. Margraf, J. Köhler, D. Stich, C. Lambert, I. Fischer, U. Resch-Genger, *J. Phys. Chem.*, **2009**, *113*, 20958–20966.
- [33] G. Nöll, Dissertation, Universität Regensburg, **2001**.
- [34] J. Mager, F-Bericht, Universität Würzburg, **2009**.
- [35] C. Lambert, G. Nöll, E. Schmäzlin, K. Meerholz, C. Bräuchle, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 2129–2135.
- [36] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **1957**, *26*, 867–871.
- [37] R. A. Marcus, *Disc. Faraday Soc.*, **1960**, *29*, 21–31.
- [38] R. A. Marcus, *Rev. Modern Phys.*, **1993**, *65*, 599–610.
- [39] C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.*, **1983**, *30*, 1–73.
- [40] N. Sutin, *Prog. Inorg. Chem.*, **1983**, *30*, 441–498.
- [41] R. Marcus, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1964**, *15*, 155–164.
- [42] R. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **1956**, *24*, 966–978.
- [43] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1967**, *10*, 247–422.
- [44] P. Day, *Endeavour*, **1970**, *29*, 45.
- [45] R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*, 3078–3086.

- [46] J. R. Miller, L. T. Calcaterra, G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 3047–3049.
- [47] D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.*, **1970**, *8*, 259.
- [48] S. Efrima, M. Bixon, *Chem. Phys. Lett.*, **1974**, *25*, 34–37.
- [49] D. De Vault, B. Chance, *Biophys. J.*, **1966**, *6*, 825–847.
- [50] J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, **1976**, *64*, 4860–4867.
- [51] H. Fröhlich, H. Pelzer, S. Zienau, *Phil. Mag.*, **1950**, *41*, 221–242.
- [52] H. Fröhlich, *Adv. Phys.*, **1954**, *3*, 325–361.
- [53] G. P. Wiederreht, M. P. Niemczyk, W. A. Svec, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 81–88.
- [54] S. K. Doorn, P. O. Stoutland, R. B. Dyer, W. H. Woodruff, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 3133–3134.
- [55] N. S. Hush, *Coord. Chem. Rev.*, **1985**, *64*, 135–157.
- [56] N. S. Hush, *Elektrochim. Acta*, **1968**, *13*, 1005–1023.
- [57] R. A. Marcus, N. J. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta*, **1985**, *811*, 265–322.
- [58] I. R. Gould, D. Nouakakis, L. Gomez-Jahn, J. L. Goodman, S. Farid, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 4405–4406.
- [59] I. R. Gould, D. Nouakakis, L. Gomez-Jahn, R. H. Young, J. L. Goodman, S. Farid, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *176*, 439–456.
- [60] J. Cortes, H. Heitele, J. Jortner, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 2521–2536.
- [61] C. Creutz, M. D. Newton, N. J. Sutin, *J. Photochem. Photobiol. A.*, **1994**, *82*, 47–59.
- [62] M. D. Newton, *Adv. Chem. Phys.*, **1999**, *106*, 303–375.

- [63] S. F. Nelsen, D. A. Trieber, R. F. Ismagliov, Y. Teki, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 5684–5694.
- [64] R. J. Cave, M. D. Newton, *J. Chem. Phys.*, **1997**, *106*, 9213–9226.
- [65] R. J. Cave, M. D. Newton, *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, *249*, 15–19.
- [66] D. M. Goodall, P. W. Harrison, J. H. M. Wedderburn, *J. Chem. Educ.*, **1972**, *49*, 669–674.
- [67] G. Steinmeyer, D. H. Sutter, L. Gallmann, N. Matuschek, U. Keller, *Science*, **1999**, *286*, 1507–1512.
- [68] W. Sibbett, D. T. Reid, M. Ebrahimzadeh, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **1998**, *356*, 283–296.
- [69] D. E. Spence, P. N. Kean, W. Sibbett, *Opt. Lett.*, **1991**, *16*, 42–44.
- [70] N. P. Ernsting, M. Kaschke, *Rev. Sci. Instrum.*, **1991**, *62*, 600–608.
- [71] G. G. Gurzadyan, S. Steenken, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, *4*, 2983–2988.
- [72] G. G. Gurzadyan, S. Steenken, *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 1808–1815.
- [73] H.-P. Wunde, *PY61/PY61C Picosecond Laser - Collected Knowledge*.
- [74] U. Keller, *Nature*, **2003**, *424*, 831–838.
- [75] R. Wilbrandt, H. Weber, *IEEE J. Quantum Elect.*, **1975**, *11*, 186–190.
- [76] M. A. Lewis, J. T. Knudtson, *Appl. Opt.*, **1982**, *21*, 2897–2900.
- [77] K. L. Sala, G. A. Kenney-Wallace, G. E. Hall, *IEEE J. Quantum Electron.*, **1980**, *16*, 990–996.
- [78] G. Steinmeyer, *Laser Technik Journal*, **2005**, *4*, 34–39.
- [79] M. Maier, W. Kaiser, J. A. Giordmaine, *Phys. Rev. Lett.*, **1966**, *17*, 1275–1277.

- [80] J. A. Armstrong, *Appl. Phys. Lett.*, **1967**, 10, 16–18.
- [81] W. Wettling, *Nichtlineare Optik*, Universitätsverlag Konstanz, **1980**.
- [82] K. Cook, A. K. Kar, R. A. Lamb, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 83, 3861–3863.
- [83] D. K. Sharman, R. W. Yip, D. F. Williams, S. E. Sugamori, L. L. T. Bradley, *Chem. Phys. Lett.*, **1976**, 41, 460–465.
- [84] A. Penzkofer, A. Beidoun, H. J. Lehmeier, *Opt. Quant. Electron.*, **1993**, 25, 317–349.
- [85] U. Brackmann, *Lambdachrome Laser Dyes*, Lambda Physics AG, **2000**.
- [86] F. Bos, *Appl. Optics*, **1981**, 20, 3553–3556.
- [87] A. Dienes, *Appl. Phys.*, **1975**, 7, 135–139.
- [88] D. Magde, S. T. Gaffney, B. F. Campbell, *IEEE J. Quantum Elect.*, **1981**, 17, 489–495.
- [89] Y. V. Rao, P. Venkateswarlu, M. C. George, H. Jagannath, G. Chakrapani, *Spectrochim. Acta*, **1988**, 44A, 131–140.
- [90] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed., Springer, New York, **2006**.
- [91] S. B. Keller, J. A. Dudley, K. Binzel, J. Jasensky, H. M. de Pedro, E. W. Frey, P. Urayama, *Anal. Chem.*, **2008**, 80, 7876–7881.
- [92] N. Boens, W. W. Qin, N. Basaric, J. Hofkens, M. Ameloot, J. Pouget, J.-P. Levevre, B. Valeur, E. Gratton, M. van de Ven, N. D. Silva, K. Willaert, Y. Engelborghs, A. Sillen, G. Rumbles, D. Phillips, A. J. W. G. Visser, A. van Hook, J. R. Lakowicz, H. Malak, I. Gryczynski, A. G. Szabo, D. T. Krajcarski, N. Tamai, A. Miura, *Anal. Chem.*, **2007**, 79, 2137–2149.
- [93] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, 38, 3098–3100.
- [94] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 785–789.

- [95] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theoret. Chimica Acta*, **1973**, 28, 213–222.
- [96] A. Vincent, *Molecular symmetry and group theory*, John Willey & Sons, **2001**.
- [97] J. Reinhold, *Quantentheorie der Moleküle*, Teubner, 1994.
- [98] Y. Miki, A. Momotake, T. Arai, *Org. Biomol. Chem.*, **2003**, 1, 2655–2660.
- [99] G. Gurzadyan, H. Görner, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 319, 164–172.
- [100] D. Beljonne, J. L. Bredas, G. Chen, S. Mukamel, *J. Chem. Phys.*, **1996**, 210, 353–366.
- [101] H. Görner, H. Gruen, D. Schulte-Frohlinde, *J. Phys. Chem.*, **1980**, 84, 3031–3039.
- [102] H. Gruen, H. Görner, *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 7144–7152.
- [103] E. Lippert, F. Moll, *Z. Elektrochem.*, **1954**, 58, 718–724.
- [104] E. Lippert, W. Lüder, F. Moll, W. Nägele, H. Boos, H. Prigge, I. Siebold-Blankenstein, *Angew. Chem.*, **1961**, 73, 695–706.
- [105] E. Lippert, W. Lüder, F. Moll, *Spectrochim. Acta*, **1959**, 10, 858–869.
- [106] E. Lippert, *Z. Elektrochem.*, **1957**, 61, 962–975.
- [107] H. Görner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1998**, 102, 726–737.
- [108] H. Görner, D. Schulte-Frohlinde, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1977**, 81, 713–720.
- [109] H. Görner, D. Schulte-Frohlinde, *J. Mol. Struct.*, **1982**, 84, 227–236.
- [110] M. A. Kullmann, Diplomarbeit, Universität Würzburg, **2009**.
- [111] P. Maine, D. Strickland, P. Bado, M. Pessot, G. Mourou, *IEEE J. Quantum Electron.*, **1988**, 24, 398–403.

- [112] G. Cheriaux, P. Rousseau, F. Salin, J. P. Chambaret, B. Walker, L. F. Dimauro, *Opt. Lett.*, **1996**, 21, 414–416.
- [113] E. Treacy, *IEEE J. Quantum Electron.*, **1969**, 5, 454–458.
- [114] U. Megerle, I. Pugliesi, C. Schrieffer, C. F. Sailer, E. Riedle, *Appl. Phys. B*, **2009**, 96, 215–231.
- [115] R. Trebino, *Frequency-Resolved Optical Gating: The Measurement of Ultrashort Laser Pulses*, Har/Cdr edition. Springer Netherlands, **2002**.
- [116] C. Schrieffer, S. Lochbrunner, E. Riedle, D. J. Nesbitt, *Rev. Sci. Instrum.*, **2008**, 79, 013107–9.
- [117] G. A. Garcia, L. Nahon, I. Powis, *Rev. Sci. Instrum.*, **2004**, 75, 4989–4996.
- [118] B. Whitaker, *Imaging in Molecular Dynamics*, Cambridge University Press: Cambridge, **2003**.
- [119] T. Seidenmann, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2002**, 53, 41–65.
- [120] B. M. Noller, Dissertation, Universität Würzburg, Université Paris-Sud 11, **2009**.
- [121] L. Poisson, *Analyse pour TOF and Imaging*, V. 7.5, LabVIEW.
- [122] C. H. Greene, R. N. Zare, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1982**, 33, 119–150.
- [123] M. Holzapfel, C. Lambert, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 1227–1243.
- [124] S. Schmidt, *E. Chem. Ber.*, **1980**, 113, 577–585.
- [125] A. C. Albrecht, *J. Mol. Spectrosc.*, **1961**, 6, 84–108.
- [126] S. S. Andrews, *J. Chem. Educ.*, **2004**, 81, 877–885.
- [127] J. W. Lewis, D. S. Kliger, *Photochem. Photobiol.*, **1991**, 54, 963–968.
- [128] H. E. Lessing, *IEEE J. Quantum Electron.*, **1976**, 8, 309–315.

- [129] G. R. Fleming, J. M. Moris, G. W. Robinson, *J. Chem. Phys.*, **1976**, *17*, 91–100.
- [130] I. H. M. van Stockum, D. S. Larsen, R. van Grondelle, *Biochim. Biophys. Acta*, **2004**, *1657*, 82–104.
- [131] National library of medicine.
- [132] B. Su, M. Zhang, Y. Shao, H. H. Girault, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 21460–21466.
- [133] J. Jortner, M. Bixon, *J. Chem. Phys.*, **1988**, *88*, 167–170.
- [134] W. R. Fawcett, C. A. Foss Jr., *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, *270*, 103–118.
- [135] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 3902–3909.
- [136] K. Wynne, R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *171*, 179–188.
- [137] O. P. Varnavski, J. C. Ostrowki, L. Sukhomlinova, R. J. Twieg, G. C. Bazan, T. Goodson III, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 1736–1743.
- [138] R. D. Hall, B. Valeur, G. Weber, *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, *116*, 202–205.
- [139] R. Knox, D. Gülen, *Photochem. Photobiol.*, **1993**, *57*, 40–43.
- [140] A. A. Demidov, D. L. Andrews, *Photochem. Photobiol.*, **1996**, *63*, 39–52.
- [141] L. J. Andrews, A. Delouede, H. Linschitz, *J. Phys. Chem.*, **1978**, *82*, 2304.
- [142] A. Kuboyama, *A. Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1964**, *37*, 1540–1544.
- [143] K. Yoshihara, D. R. Kearns, *J. Chem. Phys.*, **1966**, *45*, 1991–199.
- [144] S. Dym, R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.*, **1969**, *51*, 2458–2468.
- [145] M. A. E. Sayed, R. Leyerle, *J. Chem. Phys.*, **1975**, *62*, 1579–1580.
- [146] T. Kobayashi, S. Nagakura, *Chem. Phys. Lett.*, **1976**, *43*, 429–434.

- [147] L. Biczók, T. Bérces, *J. Phys. Chem.*, **1988**, *92*, 3842–3845.
- [148] L. Biczók, T. Bérces, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 3837–3842.
- [149] G. A. Zalesskaya, D. L. Yakovlev, E. G. Sambor, N. N. Bely, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, *4*, 5634–5639.
- [150] V. Samant, A. K. Singh, G. Ramakrishna, H. N. Ghosh, D. K. Ghanty, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 8693–8704.
- [151] A. W. Grice, D. D. C. Bradley, M. T. Bernius, M. Inbasekaran, W. W. Wu, E. P. Woo, *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, *73*, 629–631.
- [152] M. Gross, D. C. Müller, H. G. Nothofer, U. Scherf, D. Neher, C. Brauchle, K. Meerholz, *Nature*, **2000**, *405*, 661–665.
- [153] M. T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brian, W. S. Wu, *Adv. Materials*, **2000**, *12*, 1737–1750.
- [154] V. Lukes, R. Solc, H. Lischka, H. F. Kauffmann, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 14141–14149.
- [155] E. Zojer, A. Pogantsch, E. Hennebicq, D. Beljonne, J. L. Bredas, P. S. de Freitas, U. Scherf, E. J. W. List, *J. Chem. Phys.*, **2002**, *117*, 6794–6802.
- [156] P. A. Lane, L. C. Palilis, D. F. O'Brian, C. Giebeler, A. J. Cadby, D. G. Lidzey, A. J. Campbell, W. Blau, D. D. C. Bradley, *Phys. Rev. B*, **2001**, *63*, 235206.
- [157] T. Virgili, D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, *Synth. Met.*, **2000**, *101*, 203–206.
- [158] R. Zwarich, A. Bree, *J. Mol. Spec.*, **1974**, *52*, 329–343.
- [159] Y. Matsushita, T. Ichimura, T. Hikida, *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, *360*, 65–71.

- [160] V. Blanchet, S. Lochbrunner, M. Schmitt, J. P. Shaffer, J. J. Larsen, M. Z. Zgierski, T. Seidenmann, A. Stolow, *Faraday Discuss.*, **2000**, *115*, 33–48.
- [161] A. Stolow, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2003**, *54*, 89–119.
- [162] A. Stolow, A. E. Bragg, D. M. Neumark, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 1719–1758.
- [163] E. Gloaguen, J.-M. Mestagh, L. Poisson, F. Lepetit, J.-P. Visticot, B. Soep, M. Coroiu, A. T. J. B. Eppink, D. H. Parker, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 16529–16534.
- [164] L. Poisson, K. D. Raffael, B. Soep, J.-M. Mestagh, G. Buntinx, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 3169–3178.
- [165] G. J. Brealey, M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, *77*, 4462–4468.
- [166] G. Centineo, I. Fragala, G. Bruno, S. Spampinato, *J. Mol. Struct.*, **1978**, *44*, 203–210.
- [167] T. J. Murphy, R. E. Chrien, K. A. Klare, *Rev. Sci. Instrum.*, **1997**, *68*, 610–613.
- [168] T. J. Murphy, J. L. Jimerson, R. R. Berggren, J. R. Faulkner, J. Oertel, *Rev. Sci. Instrum.*, **2001**, *72*, 850–853.
- [169] K. Levenberg, *Quart. Appl. Math.*, **1944**, *2*, 164–168.
- [170] D. Marquardt, *J. Appl. Math.*, **1963**, *11*, 431–441.
- [171] E. G. Novikov, *Optics Comm.*, **1998**, *151*, 313–320.
- [172] J. M. Beechem, *Chem. Phys. Lipids*, **1989**, *50*, 237–251.
- [173] J. M. Beechem, *Methods Enzymol.*, **1992**, *210*, 37–54.
- [174] A. K. Dioumaev, *Biophys. Chem.*, **1997**, *67*, 1–25.

-
- [175] G. H. Golub, R. J. LeVeque, *Proc. of the 1979 Army Numerical Analysis and Comp. Conf., ARO Report*, **1979**, 79-3, 1–12.
- [176] J. M. Beechem, M. Ameloot, L. Brand, *Anal. Instrum.*, **1985**, 14, 379–402.
- [177] M. Ameloot, N. Boens, R. Andriesen, V. van den Bergh, F. C. de Schryver, *Methods Enzymol.*, **1992**, 210, 37–54.
- [178] F. J. Knorr, J. M. Harris, *Anal. Chem.*, **1981**, 53, 272–276.
- [179] J. M. Beechem, M. Ameloot, L. Brand, *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, 120, 466–472.
- [180] J. R. Knutson, J. M. Beechem, L. Brand, *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, 102, 501–507.
- [181] J. E. Löfroth, *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 1160–1168.

Teil II

Resonanz-Ramanspektroskopie

π -konjugierter Borole

6 Einleitung

Organische Moleküle mit konjugierten π -Systemen sind aufgrund ihrer elektronischen und photophysikalischen Eigenschaften von aktuellem Interesse. Das Augenmerk liegt dabei vor allem auf der Entwicklung und dem Aufbau von Systemen für die technischer Anwendung wie z. B. organischer Leuchtdioden (OLEDs), Solarzellen oder molekularer Schalter auf Basis organischer Systeme. Diese können die Elektronen durch Überlapp der π -Orbitale der Kohlenstoffatome über große Distanzen und in unterschiedlichen Richtungen transportieren. Dabei beschränkt sich die Delokalisation der Elektronen nicht zwangsläufig auf eine Ebene, wie z. B. in ausgedehnten Polymeren. Durch geeignete Anordnung kleinerer Verbindungen kann durch die sogenannten „through space“ Wechselwirkungen oder auch das π - π -Stacking ein ausgedehntes π -System in drei Dimensionen ausgebildet werden. Dies ist in Abbildung 6.1 am Beispiel des Ethylen-(3,4-dioxythiophen)-Tetramers gezeigt.^[182]

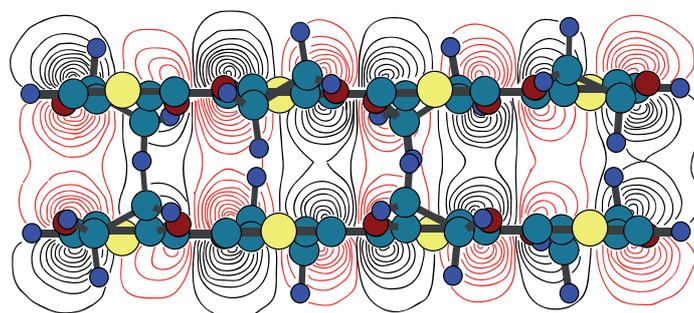
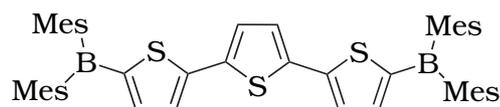


Abbildung 6.1: Überlapp der Molekülorbitale durch π - π -Stacking in z-Richtung am Beispiel des Ethylen-(3,4-dioxythiophen)-Tetramers.

Diese und weitere positive Eigenschaften machen organische Verbindungen zu interessanten Kandidaten für die moderne Technik. Viele Substanzen können

schnell und kostengünstig synthetisiert werden, sind leicht und können einfach auf flexible Materialien aufgebracht werden. Trotzdem finden organische Moleküle bis heute wenig Einsatz in der Herstellung elektronischer Bauteile, obwohl bei den Techniken zum Aufdampfen bzw. Aufdrucken der Systeme auf geeignete Substrate stetig Fortschritte verzeichnet werden. Ein Grund dafür ist vor allem die meist geringe Leitfähigkeit organischer Moleküle. Im Vergleich zu den metallischen Leitern besitzen neutrale organische Verbindungen mit den vollbesetzten π -Orbitalen ein volles „Leitungsband“ und somit keine freibeweglichen Ladungsträgern. Aufgründessen werden die Systeme meist oxidiert, um sie leitfähig zu machen, und es entstehen die sogenannten Lochleiter. In vielen Fällen sind diese jedoch geladene Kationen, deren elektronische und photophysikalische Eigenschaften sich von den neutralen Spezies unterscheiden. Dies muss aber nicht zwangsläufig der Fall sein. Eine Möglichkeit ungeladene Systeme zu erzeugen, bietet der Austausch eines Kohlenstoffatoms durch ein Boratom. Analog zum Carbokation hat das sp^2 -hybridisierte Bor ein freies p_z -Orbital, das mit dem π -Gerüst des Kohlenstoffs wechselwirken kann. Systeme mit einer solchen p_z - π -Konjugation^[183–185] sind z. B. die in Abbildung 6.2 gezeigten Oligothiophene,^[186, 187] die von *Shirota et al.* untersucht wurden. Aufgrund der teilweise exzellenten Eigenschaften in Bezug auf den Elektronentransport werden diese Verbindungen bereits verwendet, um Multischicht-OLEDs aufzubauen.^[186] Auch borhaltige Triarylamine, wie das Tris-4-



5-[5-(dimesitylboryl)thiophen-2-yl]-phenylamin, wurden für den Einbau in Solarzellen positiv getestet. Desweiteren ist es möglich, die p_z - π -Konjugation in borhaltigen π -Systemen zu unterbrechen.^[188, 189] Da dreibindiges Bor eine gute Lewis-Säure ist, lassen sich leicht Elektronendonoren koordinieren. In Anwesenheit z. B. eines Fluoridions wird dieses über das p_z -Orbital des Boratoms an das Borzentrum gebunden. Das Resultat ist ein Fluorid-selektiver Che-

Abbildung 6.2: Das von *Shirota et al.* dargestellte Oligothiophen $(\text{Mes})_2\text{B}(\text{X})_n\text{B}(\text{Mes})_2$ mit $\text{X}=2,5$ -Thiophenidyl und $n=3$.

mosensor, der in der p_z - π -konjugierten Spezies andere optische Eigenschaften aufweist als in der Donor-koodinierten. Weiterhin wird von borhaltigen π -Systemen berichtet, in denen das Boratom zusätzlich in einem π -konjugierten Ring eingegliedert ist. Diese Verbindungen stellen daher gute Modellsysteme für die Theorie der Aromatizität und der Antiaromatizität in Zyklen mit Heteroatomen dar. In Abbildung 6.3 sind potentielle aromatische bzw. antiaromatische Borzyklen gezeigt. Nach der *Hückel-MO*-Theorie^[190, 191] sollte das Borepin (**I**)^[192–194] mit sechs Ringelektronen aromatische Eigenschaften aufweisen, wohingegen beim Borol (**II**)^[195–197] mit vier π -Elektronen ein antiaromatisches Verhalten erwartet wird. Die π -Orbitale des Letzteren sind in Abbildung 6.4 im Vergleich zu denen des Cyclopentadienyl-Kations^[198–204] dargestellt. Dieser Kohlenstoff-Fünfring ist isoelektronisch zu den Borolen, auf denen das Augenmerk der Untersuchungen in diesem Teil der Arbeit lag.

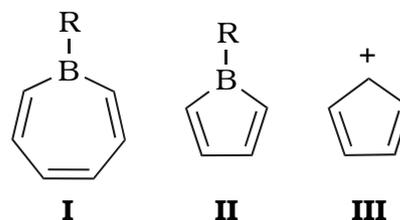
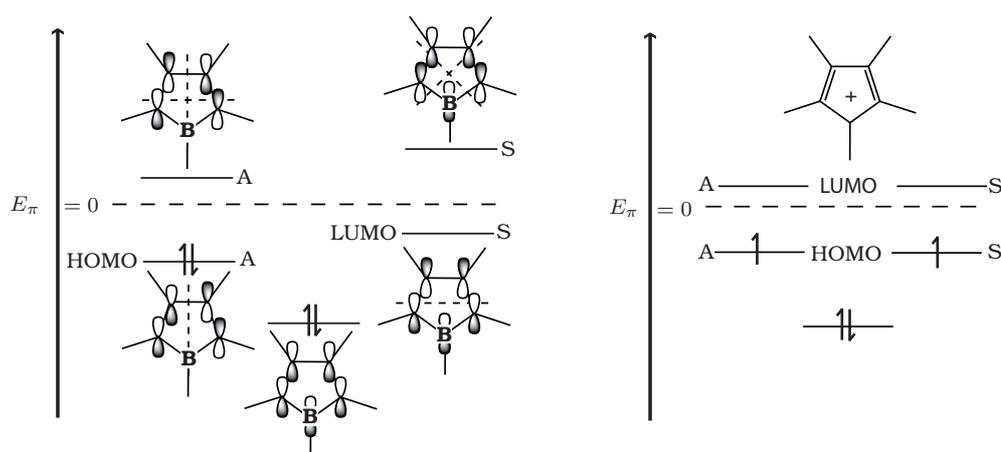


Abbildung 6.3: Potentiell aromatische bzw. antiaromatische Borzyklen: ein Borepin (**I**) und ein Borol (**II**) sowie das zum Borol isoelektronische Cyclopentadienyl-Kation (**III**).



(a) Borol mit Singulett-Grundzustand.

(b) Cyclopentadienyl-Kation mit Triplett-Grundzustand.

Abbildung 6.4: Molekülorbitale des π -Systems von Borol sowie dem dazu isoelektronischen Cyclopentadienyl-Kation.

Der größte Effekt, der beobachtet wird, wenn ein Kohlenstoffatom durch ein Boratom ersetzt wird, entsteht durch die Reduktion der Symmetrie des Systems. Dies wiederum wirkt sich hauptsächlich auf die bezüglich der Spiegelung symmetrischen Molekülorbitale aus, die in ihrer Energie angehoben werden. Die antisymmetrischen Orbitale werden hingegen kaum beeinflusst, da das Heteroatom in der Knotenebene liegt. Weiterhin folgt, dass im Cyclopentadienyl-Kation die beiden einzeln besetzten Molekülorbitale nicht mehr entartet sind. Im Borol ist das niederenergetische Orbital doppelt besetzt. Daraus resultiert, dass Borol nicht wie das Cyclopentadienyl-Kation einen Triplett-Grundzustand sondern einen Singulett-Grundzustand besitzt. Experimentell lässt sich dies anhand der UV/Vis-Spektren der Borole zeigen. Die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO ist sehr klein, da das höchstbesetzte antisymmetrische und das niedrigste nicht besetzte symmetrische Orbital im entsprechenden Kohlenwasserstoff entartet waren. Dieser $\pi - \pi^*$ -Übergang findet in den Borolen in Abhängigkeit von Substituenten bei 450 nm bis 650 nm statt.^[205]

Zielsetzung in diesem Teil der Arbeit war es, die strukturellen Veränderungen des Ringsystems der Borole nach optischer Anregung aufzuklären. Zusätzlich dazu wurde der Einfluss der Substituenten auf die Geometrie im angeregten Zustand untersucht. Dabei war die Resonanz-Ramanspektroskopie (RR)^[206,207] die Methode der Wahl. Zum einen kann mittels RR die sub-20-Femtosekunden-Dynamik in der *Franck-Condon* Region abgefragt werden.

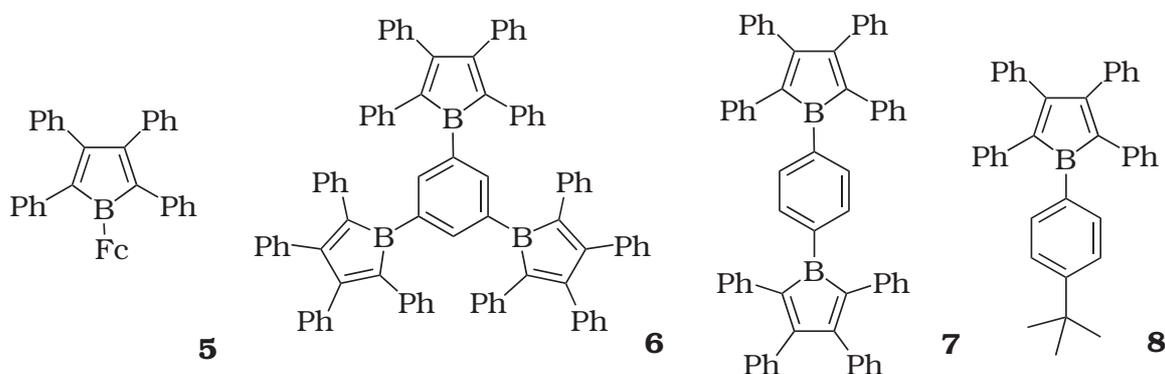


Abbildung 6.5: Die untersuchten Borole **5** bis **8**.

Zum anderen werden selektiv die Moden verstärkt, die an der Umorientierung im angeregten Zustand beteiligt sind.

Abbildung 6.5 zeigt die vier unterschiedlich substituierten Borole, die in dieser Arbeit untersucht wurden. Während Borol **5** einen metallorganischen Substituenten, eine Ferrocen-Einheit, aufweist, bestehen die Borole **6** und **7** aus jeweils zwei bzw. drei Borol-Einheiten, die über einen Phenyl-Ring miteinander verbunden sind. Verbindung **8** ist lediglich mit einem organischen Rest, einem Phenyl-Ring mit *tert*-Butyl-Rest in *para*-Position, substituiert.

Weiterhin wurden DFT-Rechnungen von Borol **5** sowie Pentaphenylborol als Modellsystem durchgeführt, mit deren Hilfe die Ramanbanden im Spektrum den einzelnen Molekülschwingungen zugeordnet werden können.

7 Theoretische Grundlagen der Resonanz-Ramanspektroskopie

7.1 Der Raman-Effekt

Die Ramanspektroskopie ist eine der wichtigsten Methoden zur Untersuchung von Schwingungszuständen. Sie wird neben der IR-Spektroskopie eingesetzt, um anhand der Schwingungen in einem Material dessen Molekülstruktur zu charakterisieren.^[208] Grundlage der Ramanspektroskopie ist der Raman-Effekt, der im Jahre 1928 von *Sir C. V. Raman* experimentell nachgewiesen wurde.^[208-210] Bereits zwei Jahre später wurde *Sir C. V. Raman* für diese Entdeckung mit dem Nobelpreis ausgezeichnet. Zur gleichen Zeit untersuchten die russischen Forscher *Landsberg* und *Mandelstam* dieses Phänomen an Kristallen, das auf einer Wechselwirkung von Photonen mit Molekülen basiert. Es wurde beobachtet, dass ein kleiner Teil des Lichts inelastisch gestreut wird und in seiner Energie bis zu mehreren tausend inversen Zentimetern von der eingestrahlten Energie abweicht, wenn die Probe mit monochromatischem, linear polarisiertem Laserlicht bestrahlt wird.^[211]

Die intensivste Bande in einem Ramanspektrum, die Rayleigh-Bande, wird jedoch bei der gleichen Frequenz beobachtet, die auch das Anregungslicht besitzt ($\Delta E = 0$). In diesem Fall liegt also ein elastischer Streuprozess vor. Ein Molekül in einem bestimmten Schwingungszustand N_1 oder N_2 des elektronischen Grundzustands wird optisch in ein virtuelles Niveau N_r angehoben. Dabei handelt es sich bei N_r nicht um einen elektronischen Zustand, einen Schwingungs- oder Rotationszustand. N_r existiert lediglich für die Dauer der

Wechselwirkung zwischen Photon und Molekül. Letzteres fällt augenblicklich wieder zurück, wobei es mit großer Wahrscheinlichkeit wieder seinen Ausgangszustand N_1 oder N_2 erreicht. Abbildung 7.1 verdeutlicht den Vorgang anhand der Energiezustände bei der Rayleigh-Streuung. Im Vergleich dazu sind auch die inelastischen Prozesse dargestellt, auf denen Raman-Effekt beruht.

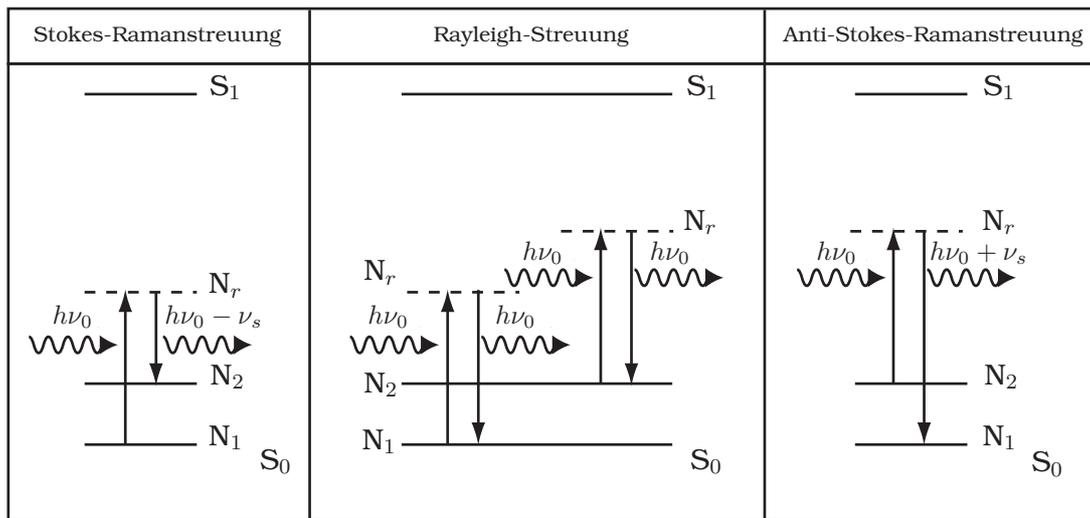


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der Energiezustände bei der Raman- und Rayleigh-Streuung.

Die resultierenden Banden sind im Spektrum im Vergleich zur Anregungsfrequenz in ihrer Energie verschoben ($\Delta E \neq 0$). Kommt es zu einem inelastischen Stoß, überträgt das Photon einen Teil seiner Energie $h\nu_0$ auf das Molekül. Dadurch werden im Molekül Schwingungen angeregt. Die detektierte Streustrahlung ist somit um den Betrag der übertragenen Energie ν_s kleiner als das einfallende Licht, wobei ν_s einem Übergang in ein höheres Schwingungsniveau entspricht. Ramanbanden mit niedriger Energie werden als Stokes-Banden bezeichnet.^[212]

Zusätzlich können auch Moleküle, in denen bereits Schwingungen angeregt sind, mit dem Photon wechselwirken. In diesem Fall kann in einem ebenfalls inelastischen Prozess Energie abgegeben werden, wobei das Molekül dabei in einen niedrigeren Schwingungszustand übergeht. Die Streustrahlung besitzt eine um den Betrag der Differenz der beiden Schwingungszustände höhere Energie. Im Ramanspektrum werden Banden mit höherer Frequenz als die

der Anregung als Anti-Stokes-Banden bezeichnet. Anti-Stokes-Banden besitzen meist die niedrigste Intensität, da gemäß der Boltzmann-Verteilung bei Raumtemperatur nur wenige Moleküle schwingungsangeregt sind.^[213]

7.1.1 Klassische Betrachtung des Raman-Effekts

Ein oszillierendes elektrisches Feld, das auf ein Molekül trifft, wechselwirkt mit dessen Ladungsträgern, im sichtbaren und Nah-UV-Bereich vor allem den Valenzelektronen, und verursacht damit eine Verzerrung der Molekülstruktur. Dadurch wird im Molekül ein Dipolmoment induziert, das nach den Gesetzen der Elektrodynamik mit der Frequenz des einfallenden Lichts und in alle Raumrichtungen oszilliert. Das Dipolmoment μ_{ind} kann nach Gleichung (7.1) berechnet werden.^[210,212-214]

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha \cdot E \quad (7.1)$$

Dabei ist α die Polarisierbarkeit des Moleküls. Die elektrische Feldstärke ist durch E gegeben. Sie ist sowohl von der Frequenz ν_0 als auch von der Amplitude E_0 der einfallenden Strahlung abhängig (Gleichung (7.2)).

$$E = E_0 \cdot \cos 2\pi\nu_0 t \quad (7.2)$$

Für alle weiteren Betrachtungen ist es notwendig, zusätzlich die Richtungsabhängigkeit der Polarisierbarkeit zu berücksichtigen, da das elektrische Feld in alle Raumrichtungen einen Dipol induzieren kann. Dies gilt auch dann, wenn E nur in eine Richtung angelegt wird. Die Richtungsabhängigkeit von α wird durch einen symmetrischen Tensor beschrieben (Gleichung (7.3)).^[215]

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (7.3)$$

Bei nicht chiralen Molekülen vereinfacht sich der Tensor. Da in dem Fall $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$ ist usw., enthält er nur noch sechs Komponenten.^[213] Diese Art der Betrachtung setzt allerdings voraus, dass sich die einzelnen Komponenten der

Polarisierbarkeit über die Zeit nicht verändern. Dies beschreibt die Realität nicht ausreichend, da reale Systeme nicht starr sind. Aufgrund der inelastischen Stöße zwischen Molekülen und Photonen können Rotation und Schwingungen angeregt werden. Dadurch werden Bindungen gestaucht und wieder gedehnt und Bindungswinkel ändern sich periodisch, wodurch sich auch die Polarisierbarkeit periodisch und damit zeitabhängig verändert ($\alpha = \alpha(t)$). Wird z. B. eine Bindung gedehnt, entfernen sich nicht nur die Kerne voneinander. Aufgrund des veränderten Rotationsschwerpunkts wird sich auch der Kern-Elektron-Abstand vergrößern. Dies wiederum hat zur Folge, dass die Elektronen schwächer gebunden sind und das Molekül leichter polarisierbar ist. Verkürzt sich die Bindung wieder, ändert sich auch die Polarisierbarkeit in gleichem Maß. Der oszillierende Dipol wird folglich durch eine weitere periodische Bewegung überlagert, bei der die Amplitude des elektrischen Feldes an die Schwingung des Moleküls gekoppelt ist.

Eine Normalschwingung eines Moleküls kann mit dem Modell des harmonischen Oszillators beschrieben werden (Gleichung (7.4)).^[210,213,214]

$$q = q_0 \cdot \cos 2\pi\nu_M t \quad (7.4)$$

Dabei beschreibt q die Auslenkung in Abhängigkeit von der Amplitude q_0 und der Frequenz der Schwingung ν_M . Die zeitliche Änderung der Polarisierbarkeit, die an diese Schwingung gebunden ist, kann als Taylorreihe um die Gleichgewichtslage $q = 0$ entwickelt werden (Gleichung (7.5)). Dies gilt jedoch nur, wenn die Auslenkung während der Schwingung sehr klein ist.^[210]

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \cdot q + \dots \quad (7.5)$$

Im weiteren Verlauf werden lediglich die ersten beiden Terme betrachtet. Mit Gleichung (7.5) und Gleichung (7.2) ergibt sich für das Dipolmoment folgender Ausdruck (Gleichung (7.6)).

$$\mu_{\text{ind}} = \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \cdot q_0 \cdot \cos 2\pi\nu_M t \right] \cdot E_0 \cdot \cos 2\pi\nu_0 t \quad (7.6)$$

Nach dem Ausmultiplizieren erhält man Gleichung (7.7).

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha_0 \cdot E_0 \cdot \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \cdot q_0 \cdot E_0 \cdot \cos 2\pi\nu_M t \cdot \cos 2\pi\nu_0 t \quad (7.7)$$

Mit Hilfe der trigonometrischen Additionstheoreme (Gleichung (7.8)) kann Gleichung (7.7) in Gleichung (7.9) umgeformt werden.^[216]

$$\cos x \cos y = \frac{1}{2} \cos(x - y) + \frac{1}{2} \cos(x + y) \quad (7.8)$$

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} E_0 q_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_M) t + \frac{1}{2} E_0 q_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_M) t \quad (7.9)$$

Der erste Summand aus Gleichung (7.9) enthält den Teil der Polarisierbarkeit, der über die Zeit konstant ist. Er beschreibt demnach den Teil der Strahlung, der nicht in Folge inelastischer Prozesse durch eine weitere Oszillation überlagert wird. Nach Abbildung 7.1 entspricht dies der Rayleigh-Streuung. In den beiden letzten Termen ist die Änderung der Polarisierbarkeit in Abhängigkeit von der Zeit enthalten. Sie ist durch $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0$ gegeben und beschreibt die Schwingung um die Gleichgewichtslage. Die Frequenz dieser gekoppelten Oszillationen wird durch $\nu_0 + \nu_M$ bzw. $\nu_0 - \nu_M$ beschrieben. Im Vergleich zur Frequenz des ungestörten Dipols ist diese um den Betrag der Frequenz des Schwingungsübergangs größer bzw. kleiner. Die beiden Terme geben somit die Anti-Stokes- bzw. die Stokes-Linien wieder.^[210-212, 214]

Mit den vorherigen Betrachtungen lassen sich jedoch nicht die Intensitäten der Ramanbanden erklären. Die Intensität der in 90° zur Ausbreitungsrichtung emittierten Streustrahlung kann mit der klassischen Elektrodynamik

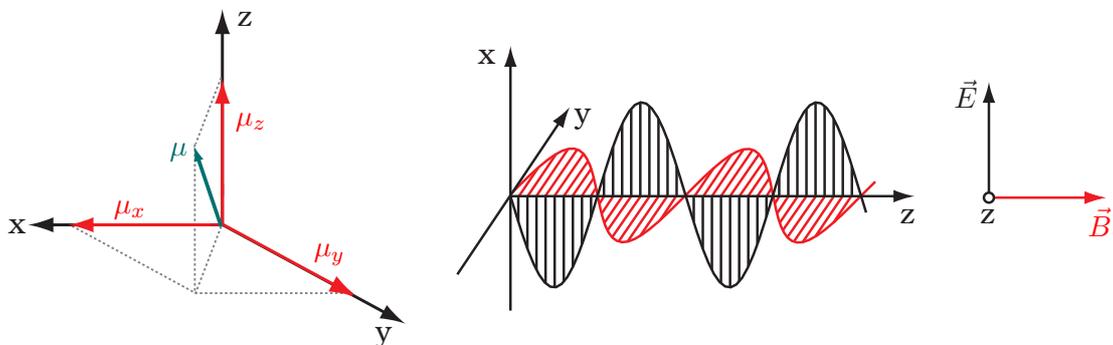


Abbildung 7.2: Links: Komponenten des Dipolmoments μ , die bei einer Beobachtung in z-Richtung zur abgestrahlten Leistung beitragen, Rechts: Schematische Darstellung einer elektromagnetischen Welle.

nach Gleichung (7.10) berechnet werden.

$$I = \frac{(2\pi\nu)^4}{32\pi^2\epsilon_0c^3}\mu_0^2 \quad (7.10)$$

Da bei elektromagnetischer Strahlung sowohl das elektrische als auch das magnetische Feld senkrecht bzw. transversal zur Ausbreitungsrichtung z schwingt, können lediglich die Komponenten μ_x und μ_y des strahlenden Dipols beobachtet werden. Daraus folgt für die Intensität (Gleichung (7.11)).^[210]

$$I = \frac{(2\pi\nu)^4}{32\pi^2\epsilon_0c^3}(\mu_x^2 + \mu_y^2) \quad (7.11)$$

In Ramanexperimenten wird gewöhnlich linear polarisiertes Licht verwendet. Unter der Annahme, das Laserlicht sei in z -Richtung polarisiert, ergibt sich für die beobachtbaren Komponenten des induzierten Dipols Gleichung (7.12).

$$\begin{aligned} \mu_x &= \alpha_{xz}E_z \\ \mu_y &= \alpha_{yz}E_z \end{aligned} \quad (7.12)$$

Daraus wird die Intensität für die beobachtete Streustrahlung in z -Richtung aus Gleichung (7.13) erhalten.

$$I_{z(x+y)} = \frac{(2\pi\nu)^4}{32\pi^2\epsilon_0c^3}(\alpha_{xz}^2 + \alpha_{yz}^2)E_z^2 \quad (7.13)$$

Schließlich kann der Feldvektor E_z durch die Intensität der einfallenden Strahlung I_0 ersetzt werden. Die Intensität ist mit Gleichung (7.14) gegeben.

$$I_{z(x+y)} = \frac{(2\pi\nu)^4}{16\pi^2\epsilon_0^2c^4}(\alpha_{xz}^2 + \alpha_{yz}^2)I_0 \quad (7.14)$$

Dabei ist $I_0 = \frac{c\epsilon_0}{2}E_z^2$. Weiterhin ist zu beachten, dass der Index der Intensität I die Polarisationsrichtung des Laserstrahls angibt, nicht jedoch die Richtung, aus der der Strahl auf die Probe trifft. Im Experiment wird die gestreute Strahlung in einem Winkel von 90° zum einfallenden Licht detektiert. So wird gewährleistet, dass die Ramanbanden nicht von dem intensiven Laserlicht überlagert werden.^[217]

Die bisherigen Überlegungen beziehen sich lediglich auf geordnete, stationäre Systeme, wie z. B. Kristalle. In Flüssigkeiten kommen weitere Aspekte für die

Betrachtung hinzu. Moleküle in Lösung besitzen beispielsweise eine Hülle aus Lösungsmittelmolekülen, die ebenfalls mit dem Laserlicht wechselwirken können. Desweiteren können sich die Moleküle bewegen, so dass sie sich willkürlich zum relativen Koordinatensystem orientieren. Um die Intensität der Streustrahlung zu berechnen, wird in diesem Fall über alle möglichen Orientierungen der Moleküle im Raum gemittelt, da von einer gleichmäßigen Verteilung ausgegangen wird. Zusätzlich werden zwei richtungsunabhängige Größen, die mittlere Polarisierbarkeit $\bar{\alpha}$ sowie die Anisotropie γ^2 , definiert, da es aufgrund der Mittelung nicht mehr möglich ist, einzelne Komponenten der Polarisierbarkeit zu bestimmen. Für die mittlere Polarisierbarkeit gilt Gleichung (7.15).^[210]

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (7.15)$$

Für die Anisotropie gilt Gleichung (7.16).

$$\gamma^2 = \frac{1}{2} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{xz}^2 + \alpha_{yz}^2)] \quad (7.16)$$

Durch Zusammenfassen beider Gleichungen wird schließlich Gleichung (7.17) erhalten.

$$\begin{aligned} \overline{\alpha_{xx}^2} = \overline{\alpha_{yy}^2} = \overline{\alpha_{zz}^2} &= (45\bar{\alpha}^2 + 4\gamma^2) / 45 \\ \overline{\alpha_{xy}^2} = \overline{\alpha_{xz}^2} = \overline{\alpha_{yz}^2} &= \gamma^2 / 15 \end{aligned} \quad (7.17)$$

Daraus ergibt sich für die Intensität Gleichung (7.18).

$$I_{z(x+y)} = \frac{(2\pi\nu)^4}{16\pi^2\epsilon_0^2c^4} I_0 N \cdot 2 \frac{\gamma^2}{15} \quad (7.18)$$

Dabei ist N die Anzahl der Moleküle im Streuzentrum. Eine weitere nützliche Größe, die über die Anisotropie und die mittlere Polarisierbarkeit berechnet werden kann, ist der Depolarisationsgrad ρ .^[210] Dieser gibt an, in welchen Richtungen das von der Probe gestreute Licht polarisiert ist. Dies ist unter anderem von der Art der Schwingung abhängig, da der Polarisierbarkeitstensor bei einer symmetrischen Schwingung andere Komponenten enthält als bei einer antisymmetrischen Schwingung. Es gilt Gleichung (7.19).

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} = \frac{3\gamma^2}{45\bar{\alpha}^2 + 4\gamma^2} \quad (7.19)$$

Die z -Richtung ist weiterhin die Detektionsrichtung. Wird nun beispielsweise das Anregungslicht in x -Richtung auf die Probe geschickt, so wird die Intensität des in y -Richtung polarisierten Lichts als I_{\parallel} und in x -Richtung als I_{\perp} bezeichnet. Eine symmetrische Schwingung hat einen kugelförmigen Polarisierbarkeitstensor. Das gestreute Licht hat somit keine Komponente in x -Richtung und der Depolarisationsgrad ist null. Bei einer antisymmetrischen Schwingung ist der Tensor der Polarisierbarkeit eher mit einer Ellipsoiden vergleichbar und die Streustrahlung besitzt auch x -Komponenten. Der Depolarisationsgrad kann Werte zwischen null und $3/4$ annehmen.

7.1.2 Einfache quantenmechanische Betrachtung von Schwingungsübergängen

Aus quantenmechanischen Betrachtungen in Kombination mit der Gruppentheorie lassen sich leicht Aussagen über die Wahrscheinlichkeit von Schwingungsübergängen treffen. Die Wahrscheinlichkeit ist dabei durch das Übergangsmoment M gegeben.^[215] Für den Übergang von N_1 nach N_2 wird folgendes Integral (Gleichung (7.20)) erhalten.

$$M_{12} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(2) \hat{o} \Psi(1) d\tau \quad (7.20)$$

Dabei ist $\Psi^*(2)$ das komplexkonjugierte der Funktion $\Psi(2)$. Werden lediglich Schwingungen betrachtet, entspricht dies $\Psi(1)$, da es sich bei Schwingungswellenfunktionen um reelle Funktionen handelt. \hat{o} ist der Operator, der den Übergang erzeugt. Für Ramanübergänge ist dies der Polarisierbarkeitsoperator $\hat{\alpha}$. Dieser beinhaltet sechs Komponenten, die nach x^2 , y^2 , z^2 , xy , xz und yz bzw. deren Linearkombinationen transformieren. Ein Schwingungsübergang ist nur dann erlaubt, wenn das Übergangsmoment ungleich null ist bzw. das Produkt der irreduziblen Darstellungen von $\Psi(0)$, \hat{o} und $\Psi(1)$ totalsymmetrisch ist. Welcher irreduzibler Darstellung die einzelnen Komponenten von $\hat{\alpha}$ angehören, ist in der Charaktertafel der Punktgruppe des Moleküls aufgelistet. Allgemein gilt, dass ein Übergang erlaubt ist, wenn sich mindestens eine der

Komponenten der Polarisierbarkeit ändert.^[213]

7.2 Resonanz-Ramanspektroskopie

In Kapitel 7.1 wurden die Grundlagen der Ramanspektroskopie behandelt. Dabei wurde angenommen, dass die Anregung durch das linear polarisierte Laserlicht keinen Übergang in höheren elektronisch angeregten Zustand induziert (Abbildung 7.1). Bei der Resonanz-Ramanspektroskopie wird die Anregungswellenlänge so gewählt, dass ein Elektron in den nächst höheren elektronischen Zustand angehoben wird. Mit dieser Methode ist es möglich, Ramanbanden, die bei diesem elektronischen Übergang beteiligt sind, um einen Faktor 10^6 zu verstärken. Diese Tatsache lässt sich anschaulich mittels des *Franck-Condon-Prinzips* erklären. Aufgrund des großen Massenunterschieds zwischen Kernen und Elektronen reagieren die Kerne extrem langsam auf eine elektronische Veränderung. Wird ein Elektron in den ersten angeregten Zustand angehoben, bleibt die Kerengeometrie zunächst unverändert. Der Übergang erfolgt vertikal (Abbildung 7.3). Dies hat zur Folge, dass ein reales Schwingungsniveau mit einer endlichen Lebensdauer in diesem Zustand bevölkert wird. Die Wahrscheinlichkeit für einen Stokes-Prozess steigt immens im Vergleich zur Population virtueller Niveaus, die keine Lebensdauer im eigentlichen Sinn besitzen, sondern nur während der Wechselwirkung existieren. Aufgrund dieser Tatsache ist es möglich, Moleküle in Lösung in viel geringerer Konzentration zu untersuchen als im nichtresonanten Ramanexperiment.^[218–220] Im

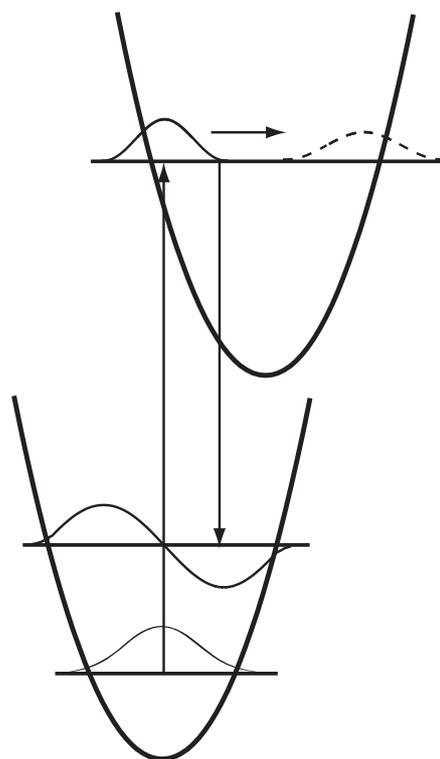


Abbildung 7.3: Schematische Darstellung der Dynamik im angeregten Zustand nach optischer Anregung.

zeitabhängigen Bild wird beim Übergang in den elektronisch angeregten Zustand ein Wellenpaket erzeugt, das sich innerhalb der ersten 20 Femtosekunden aus der *Franck-Condon*-Region bewegt (Abbildung 7.3). Der inelastische Streuprozess, der dabei stattfindet, gibt demzufolge auch Aufschluß über die Dynamik des angeregten Zustands bzw. dessen geometrische Umorientierung. Ein weiterer Vorteil der Resonanz-Ramanspektroskopie liegt in der selektiven Verstärkung der Ramanbanden. Wird in einem Molekül ein bestimmter Chromophor angeregt, wird lediglich dieser Teil mit einer Geometrieänderung reagieren. Dadurch werden auch nur die Moden verstärkt, die an der Neuorientierung im angeregten Zustand beteiligt sind. Dies macht die Untersuchung großer Makromoleküle, wie z. B. dem Häm-Protein, möglich.^[206,221] Desweiteren können mittels Resonanz-Ramanspektroskopie intensive Obertöne und Kombinationsbanden detektiert werden, da durch die Kopplung an den elektronischen Übergang die Auswahlregel $\Delta\nu = 1$ aufgehoben wird.^[220,222] Beispielweise berichteten *Kiefer* und *Bernstein* bei der Untersuchung von K_2CrO_4 von acht Obertönen.^[223]

Die Resonanz-Ramanspektroskopie bietet außerdem die Möglichkeit, die Geometrie des angeregten Zustands zu untersuchen. In einem sogenannten Anregungsprofil sollte die Intensität der verstärkten Ramanbanden mit dem Extinktionskoeffizienten der Absorptionsbanden korrelieren, wenn es sich bei den verstärkten Moden um symmetrische Schwingungen handelt (Kapitel 7.2.2).

Aus der Tatsache, dass elektronische Übergänge angeregt werden, ergeben sich jedoch auch Nachteile. Zum Beispiel kann das Elektron durch strahlende Prozesse wie Fluoreszenz in den Grundzustand zurückkehren. Fluoreszenzintensitäten sind meist größer als die der Streuung und die Ramanbanden werden überlagert. Dieser Tatsache kann vorgebeugt werden, indem die Wellenlänge zur Anregung so gewählt wird, dass sie nicht dem Maximum der Absorptionsbande entspricht. Es wird dann von einer „prä-“ bzw. „post-resonanten“ Anregung gesprochen. Ein weiteres Problem ist die Absorption der gestreuten Strahlung durch ein weiteres Molekül. Da die Energie der

Schwingung im Vergleich zur Anregungsenergie sehr klein ist, ist es durchaus möglich, dass die Streustrahlung mit $\nu_0 - \nu_s$ erneut einen elektronischen Übergang in einem anderen Molekül bewirkt. Wird die Konzentration der Lösung genügend gering gewählt, kann die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozess jedoch verringert werden.^[218]

7.2.1 Das Modell des *sum-over-state picture*

Im letzten Jahrhundert sind einige Theorien entwickelt worden, um die resonante Verstärkung der Ramanbanden zu beschreiben. Der bedeutendste Ansatz ist, neben der *time-dependent theory*, das Modell des *sum over state picture*.^[206,214,221] Dieses beinhaltet eine Summierung über alle ungestörten, vibronischen Zustände des elektronischen Zustands der resonant angeregt wird. Um die Intensitäten der resonant verstärkten Banden zu beschreiben, wird zunächst die Polarisierbarkeit α beim Übergang von N_1'' nach N_2'' über das virtuelle Niveau N_r' betrachtet. Nach der *Kramers-Heissenberg-Dirac-Relation* wird folgender Zusammenhang erhalten (Gleichung (7.21)).^[214]

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{21} = \sum_r \left[\frac{\langle N_2'' | \mu_\rho | N_r' \rangle \langle N_r' | \mu_\sigma | N_1'' \rangle}{h\nu_{r1} - h\nu_0 - N_1''\Gamma_r} + \frac{\langle N_2'' | \mu_\sigma | N_r' \rangle \langle N_r' | \mu_\rho | N_1'' \rangle}{h\nu_{r1} + h\nu_0 - N_1''\Gamma_r} \right] \quad (7.21)$$

Dabei wird über alle Schwingungszustände summiert, den Anfangszustand N_1'' und den Endzustand N_2'' ausgenommen. Die Polarisationsrichtung des gestreuten und des einfallenden Lichts ist mit ρ und σ gegeben. Weiterhin beschreibt das Integral $\langle N_2'' | \mu_\rho | N_r' \rangle$ die ρ te Komponente, die mit dem Übergang von N_r' nach N_2'' verbunden ist. Die Frequenz des eingestrahnten Lichts ist mit ν_0 gegeben, die des Ramanübergangs von N_1'' nach N_r' des ungestörten Systems durch ν_{1r} . Schließlich geht der Dämpfungsfaktor Γ_r in die Gleichung ein,^[221] der in direktem Zusammenhang mit der Lebensdauer des virtuellen Niveaus steht. Letzteres entspricht in diesem Fall einem resonanten Niveau.

Da bei der Resonanz-Ramanspektroskopie die Frequenz des einfallenden Lichts ν_0 dem elektronischen Übergang des Moleküls entspricht, dominiert der erste Teil der Gleichung (7.21), da der Nenner entsprechend klein wird.

Daraus ergibt sich Gleichung (7.22).^[214]

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{21} = \sum_r \left[\frac{\langle N_2'' | \mu_\rho | N_r' \rangle \langle N_r' | \mu_\sigma | N_1'' \rangle}{h\nu_{r1} - h\nu_0 - N_1''\Gamma_r} \right] \quad (7.22)$$

Desweiteren können aufgrund der *Born-Oppenheimer*-Näherung die elektronischen von den Kernzuständen separiert werden. Unter der Annahme, dass sich das Molekül vor der Anregung im Schwingungsgrundzustand $|v_1\rangle$ des elektronischen Grundzustands $|''\rangle$ befindet, wird Gleichung (7.23) erhalten.

$$\begin{aligned} |N_1''\rangle &= |''v_1\rangle = |''\rangle |v_1\rangle \\ |N_2''\rangle &= |''v_2\rangle = |''\rangle |v_2\rangle \\ |N_r'\rangle &= |'v_n\rangle = |'\rangle |v_n\rangle \end{aligned} \quad (7.23)$$

Dabei entspricht $|v_n\rangle$ einem Schwingungsniveau des elektronisch angeregten Zustands. Anschließend wird der Zähler in Gleichung (7.22) wie folgt definiert (Gleichung (7.24)).

$$\begin{aligned} \langle N_2'' | \mu_\rho | N_r' \rangle &= \langle v_2 | M'_\rho | v_n \rangle \\ \langle N_r' | \mu_\sigma | N_1'' \rangle &= \langle v_n | M'_\sigma | v_1 \rangle \end{aligned} \quad (7.24)$$

M'_ρ entspricht dabei dem elektronischen Übergangsmoment zwischen zwei bestimmten Schwingungsniveaus unterschiedlicher elektronischer Zustände. Nach *Herzberg* und *Teller* kann das elektronische Übergangsmoment in Abhängigkeit von den Kerngeometrien in einer Taylorreihe entwickelt werden (Gleichung (7.25)).

$$M' = M'_0 + \frac{\partial M'}{\partial q_k} + \dots \quad (7.25)$$

Gleichung (7.25) kann schließlich in Gleichung (7.22) eingesetzt werden, wodurch für die Polarisierbarkeit unter resonanter Anregung ein Ausdruck mit folgender Form erhalten wird (Gleichung (7.26)).^[214]

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{21} = A + B + \dots \quad (7.26)$$

Die Summanden in Gleichung (7.26) sind die sogenannten *Albrechts* A- und B-Terme. Diese lassen sich nach Gleichung (7.27) und (7.28) wie folgt berechnen.

$$A = \sum_{v_n, '} \frac{M'_{0\rho} M'_{0\sigma}}{h\nu_{r1} - h\nu_0 - N_1'' \Gamma_r} \langle v_2 | v_n \rangle \langle v_n | v_1 \rangle \quad (7.27)$$

$$B = \sum_{v_n, '} \frac{M'_{0\rho} \left(\frac{\partial M'_{0\sigma}}{\partial q_k} \right)_0}{h\nu_{r1} - h\nu_0 - N_1'' \Gamma_r} \langle v_2 | v_n \rangle \langle v_n | q_k | v_1 \rangle \quad (7.28)$$

$$+ \sum_{v_n, '} \frac{\left(\frac{\partial M'_{0\sigma}}{\partial q_k} \right)_0}{M'_{0\rho}} (h\nu_{r1} - h\nu_0 - N_1'' \Gamma_r) \langle v_2 | q_k | v_n \rangle \langle v_n | v_1 \rangle$$

Im Folgenden werden die beiden Terme genauer betrachtet.^[217]

7.2.2 Die A-Term Streuung

Die A-Term Streuung liefert den größten Beitrag zur Polarisation des Übergangs und damit zur Intensität der Ramanbande. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass das Übergangsmoment M' sehr viel größer ist als dessen Ableitung entlang der Normalkoordinate $\left(\frac{\partial M'}{\partial q_k} \right)$. Nach der *Condon-Näherung* ist es zulässig, das elektronische Übergangsmoment M' unabhängig von der Kernbewegung zu betrachten, solange der angeregte Zustand nicht mit anderen Zuständen koppelt.^[224]

Eine weitere Voraussetzung für die A-Term Streuung ist, dass das Produkt der *Franck-Condon-Faktoren* $\langle v_2 | v_n \rangle \langle v_n | v_1 \rangle$ von null verschieden ist. Deshalb können nur totalsymmetrische Moden mittels A-Term Streuung verstärkt beobachtet werden. Ist eine Mode antisymmetrisch in Bezug auf eine Symmetrioperation, trägt der A-Term nicht zur resonanten Verstärkung bei. Desweiteren sind die *Franck-Condon (FC)-Faktoren* abhängig von der Geometrie der angeregten Zustände hinsichtlich der Koordinaten der symmetrischen Schwingung. Dies wird in Abbildung 7.4 verdeutlicht. Sind die Potentialflächen des Grund- und angeregten Zustands nicht gegeneinander verschoben ($\Delta = 0$), wird beim Übergang $N_2'' \leftarrow N_1''$ über ein Schwingungsniveau des angeregten Zustands der A-Term verschwinden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die FC für den Gesamtprozess mindestens einen Übergang enthalten, bei dem die FC aufgrund der Orthogonalität der entsprechenden Wellenfunktionen gleich null sind. Dies gilt auch für alle höher angeregten Schwingungszuständen im

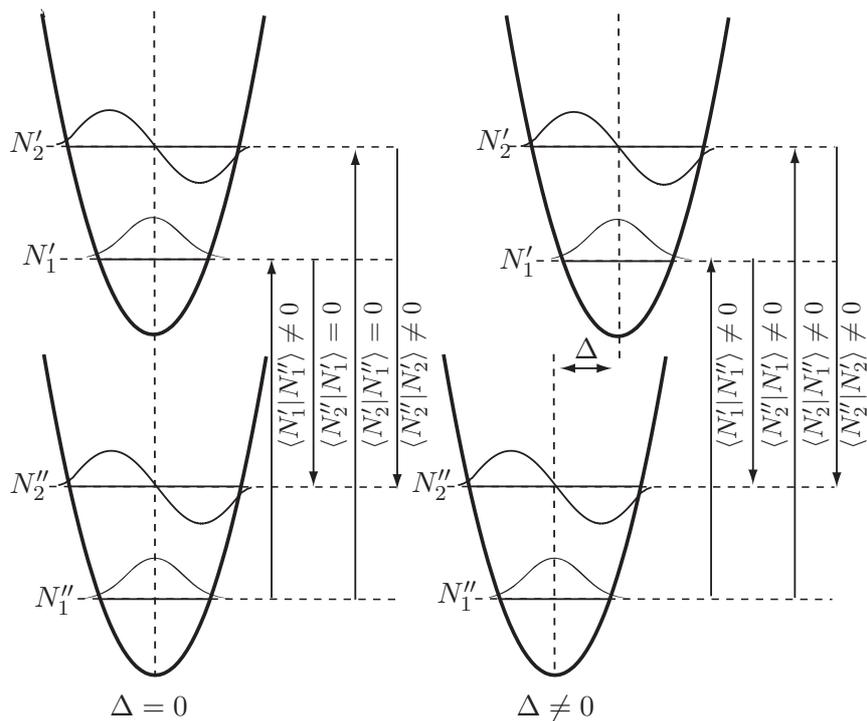


Abbildung 7.4: Schematische Darstellung der Franck-Condon Faktoren.

elektronisch angeregten Zustand. Für $\Delta \neq 0$ hingegen sind alle relevanten FC-Faktoren sowohl für den Anregungsprozess als auch für die Streuung ungleich null (Abbildung 7.4). Die Intensität der verstärkten Ramanbanden steigt dabei quadratisch mit der Verschiebung der Potentialkurven Δ zueinander. Desweiteren können bei einer minimalen Verschiebung nur die fundamentalen Moden verstärkt beobachtet werden, während für eine große Verschiebung eine reiche Schwingungsprogression beobachtet wird.

7.2.3 Die B-Term Streuung

Eine resonante Verstärkung durch die B-Term Streuung kann nur beobachtet werden, wenn der resonante Zustand vibronisch an einen anderen angeregten Zustand gekoppelt ist. Für diesen Fall ist die Condon-Näherung aufgehoben und das elektronische Übergangsmoment ist von der Kerngeometrie, also $\left(\frac{\partial M'}{\partial q_k}\right)$ abhängig. Aufgrund dessen können im Gegensatz zur A-Term Streuung neben totalsymmetrischen auch nichttotalsymmetrische Moden beobachtet werden, vorausgesetzt diese sind an der vibronischen Kopplung maßgeb-

lich beteiligt. Zusätzlich werden die totalsymmetrischen fundamentalen Moden nur verstärkt, wenn deren irreduzible Darstellung in dem Produkt der Darstellungen der koppelnden Zustände enthalten ist und die elektronischen Zustände demnach die gleiche Symmetrie besitzen. Daraus folgt weiterhin, dass die totalsymmetrischen Moden nur beobachtet werden, wenn die angeregten Zustände sehr nah beinander liegen, da symmetrische Zustände nur in diesem Fall koppeln können. Wie bereits erwähnt, ist der Beitrag der B-Term Streuung im Vergleich zur A-Term Streuung gering, kann jedoch mithilfe eines Anregungsprofils bestimmt werden. Für den A-Term Beitrag erwartet man die größten Intensitäten für die Anregung am Absorptionsmaximum. Im Gegensatz dazu sind die Intensitäten der B-Term Streuung bei $1 \leftarrow 1$ bzw. $2 \leftarrow 1$ maximal, da für die gekoppelten Moden an diesen Positionen das Produkt aus den *Franck-Condon*-Faktoren und dem Übergangintegral am größten ist.

7.3 Experimenteller Aufbau

7.3.1 Mikro-Ramanspektrometer

Um sowohl resonante als auch nichtresonante Spektren aufnehmen zu können, wurde ein Labram-Ramanspektrometer (*Horiba-Jobin-Yvon*)^[225, 226] verwendet. Dieses System bietet den Vorteil, dass zum einen ein hoher Lichtdurchsatz bei niedrigen Laserintensitäten erreicht werden kann. Zum anderen ist es möglich, die Anregungswellenlänge ohne großen Justageaufwand zu wechseln. Die Apparatur besitzt einen internen Helium-Neon-Laser mit einer Wellenlänge von 633 nm. Desweiteren besteht die Möglichkeit die 514 nm-Linie eines Argon-Ionen-Lasers (*Spectra Physics*, Modell 2016) sowie die Linie eines Diodenlasers mit der Wellenlänge von 785 nm (SDL-XC 30) extern einzukoppeln. Zusätzlich muss der Interferenz- und Notchfilter entsprechend der Anregungswellenlänge ausgetauscht und der Winkel, unter dem der Laserstrahl auf den Notchfilter trifft, eingestellt werden. Letzteres erfolgt mit Hilfe eines Spacers. Die maximale Laserleistung beträgt 50 mW für die Anregung mit 514 nm und jeweils 1 mW für 633 nm und 785 nm. Diese kann zusätzlich

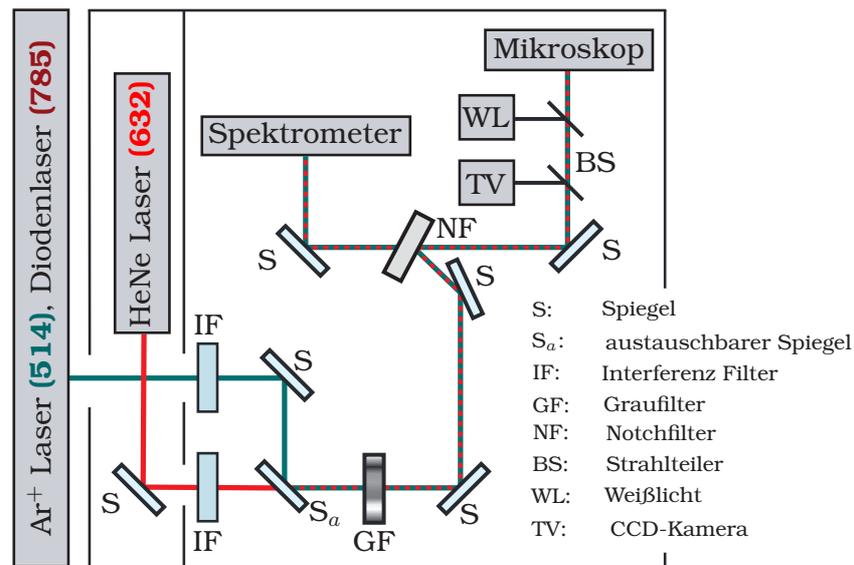


Abbildung 7.5: Aufbau des Labram-Ramanspektrometers.

durch ein System an internen Graufiltern verschiedener Stärke abgeschwächt werden. Zur Messung wird der Laserstrahl durch ein Mikroskopobjektiv auf die Probe fokussiert. Ob der Fokus in der Probenlösung liegt, kann über eine TV-Kamera kontrolliert werden. Das Messsignal wird durch das Mikroskopobjektiv auf den Notchfilter geleitet, der einen Großteil des elastisch gestreuten Lichts herausfiltert. Der inelastisch gestreute Teil wird anschließend vom Gitterspektrometer mit zwei Gittern (9501/mm und 18001/mm) detektiert. Diese sind für die unterschiedlichen Wellenlängen optimiert. Die Aufzeichnung des Signals erfolgt mittels einer Peltier-gekühlten CCD-Kamera. Abbildung 7.5 zeigt den schematischen Aufbau des Mikro-Ramanspektrometers. Bei allen Messungen wurde der Bereich von 400 cm^{-1} bis 3500 cm^{-1} abgefragt. Dabei umfasste ein Experiment 10 bzw. 20 Scans bei einer Belichtungsdauer von 50 s ohne Graufilter. Das Spektrum der reinen Substanz wurde durch Abzug des Lösungsmittelspektrums ermittelt. Die Daten wurden mit einer Basislinie mit 15 Punkten korrigiert.

7.3.2 Hochauflösendes Ramanspektrometer

Zur Aufnahme der Anregungsprofile im kurzwelligen sichtbaren Bereich wurde ein weiteres Ramanspektrometer^[227,228] verwendet. Mit diesem Setup war

es möglich, eine höhere Auflösung als im Mikro-Ramanexperiment zu erzielen. Allerdings wird für die Messungen ein sehr großes Probevolumen benötigt, weshalb die Spektren nur für ausgewählte Substanzen aufgenommen wurden. Um den elektronischen Übergang anzuregen, wurden drei Linien eines Argon-Ionen-Lasers (*Spectra Physics*; Modell Beam Lok 2085) mit den Wellenlängen 514 nm, 488 nm und 458 nm verwendet. Die Laserleistung betrug jeweils 1 W. Das Streulicht wurde auf den Spalt eines Doppelmonochromators (*Spex*, Modell 1404, holographisches Gitter mit 24001/mm) fokussiert und anschließend mit einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten CCD-Kamera (*Photometrics*, Modell SDS 900) aufgenommen. Damit sich die Probe während der Messung nicht zersetzt, wurde die Küvette mit einem im Haus angefertigten Küvettenhalter rotiert. Abbildung 7.6 zeigt den schematischen Aufbau des hochauflösenden Ramanspektrometers.

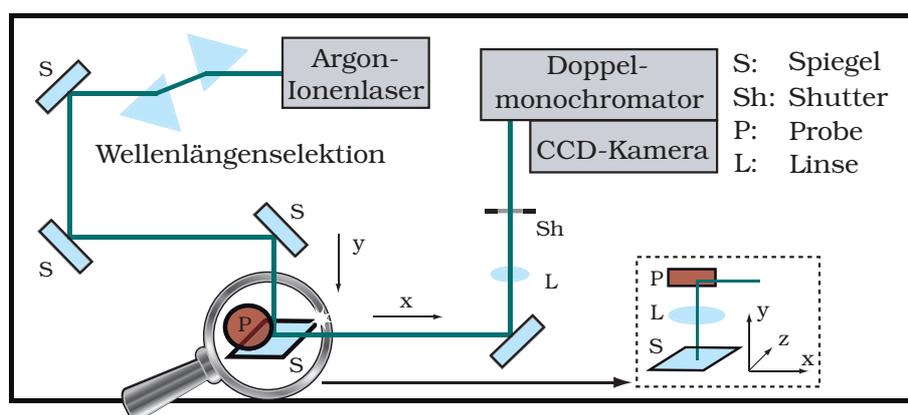


Abbildung 7.6: Aufbau des hochauflösenden Ramanspektrometers.

Die Spektren wurden im Bereich von 800 cm^{-1} bis 1800 cm^{-1} aufgenommen. Die Belichtungszeit bei den einzelnen Messungen betrug 25 s. Die Daten wurden mit einer Basislinie mit 15 Punkten korrigiert. Die Intensitäten der Ramanbanden wurden auf die höchste Lösungsmittelbande normalisiert.

7.3.3 FT-Ramanspektrometer

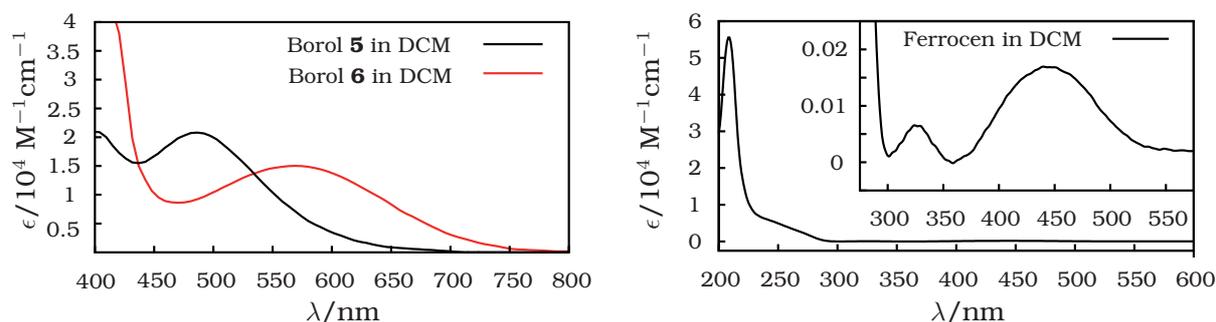
Die nichtresonanten Experimente bei 1064 nm Anregung von wurden an dem Ramanmodul (*Bruker FRA 106*) eines *Bruker IFS 120HR* FT-IR-Spektrometers

durchgeführt. Zur Anregung wurde die Fundamentale eines Nd:YAG-Lasers in das Gerät eingekoppelt. Bei sämtlichen Messungen wurde die Laserleistung auf 1 W eingestellt. Die Messungen umfassten dabei 500 Scans bei einer Auflösung von 1 cm^{-1} . Die Spektren wurden mit einem mit flüssigen Stickstoff gekühltem Ge-Detektor aufgenommen.

8 Ergebnisse & Diskussion

8.1 UV/Vis-Spektroskopie

In Abbildung 8.1(a) sind die UV/Vis-Spektren des Ferrocenylborols (**5**) sowie des Trisborols (**6**) in Dichlormethan (DCM) dargestellt. Die Spektren der Borole **7** und **8** entsprechen qualitativ dem Spektrum von **6** und sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.



(a) UV/Vis-Spektren der Borole **5** und **6** in Dichlormethan.

(b) UV/Vis-Spektrum von Ferrocen in Dichlormethan.

Abbildung 8.1: Die UV/Vis-Absorptionsspektren von Borol **5** und **6** in Dichlormethan (a). Zum Vergleich das UV/Vis-Absorptionsspektrum von Ferrocen (b).

Die Absorption im langwelligen Bereich weist ihr Maximum für Borol **6** bei etwa 560 nm auf. Diese Bande kann einem π - π^* -Übergang zugeordnet werden. Grund für das Auftreten dieses HOMO-LUMO-Übergangs im sichtbaren Bereich, und damit auch für die intensive Färbung der Borole, ist die Aufhebung der Entartung des HOMOs des Cyclopentadienyl-Referenzsystems, wenn ein Kohlenstoff durch ein Bor ersetzt wird. Der HOMO-LUMO-Abstand entspricht demnach dem Abstand zwischen dem doppelt besetzten antisymmetrischen

und dem energetisch angehobenen, unbesetzten symmetrischen Orbital. Im Spektrum von Borol **5** ist der π - π^* -Übergang um etwa 70 nm merklich blauverschoben. Dies ist auf die guten Elektronen-Donor-Eigenschaften des Ferrocens zurückzuführen, durch die die Elektronendichte am p_z -Orbital des Bors erhöht wird. Daraus folgt, dass das p_z -Orbital nur noch teilweise an der p_z - π -Konjugation mit dem Butadien-Fragment im Borol beteiligt ist,^[205,229] weshalb für den HOMO-LUMO-Übergang mehr Energie benötigt wird.

Um sicher zu stellen, dass bei resonanter Anregung von Borol **5** nicht auch die Ferrocen-Untereinheit angeregt wird, wurde zusätzlich ein UV/Vis-Spektrum von reinem Ferrocen in Dichlormethan aufgenommen. Das Spektrum ist in Abbildung 8.1(b) gezeigt. Im UV-Bereich sind zwei sehr intensive Banden sichtbar, die jedoch nicht mit dem π - π^* -Übergang von **5** überlagern. Zusätzlich treten im Bereich von 300 nm bis 500 nm zwei weitere Absorptionsbanden auf, die charakteristisch für d-d-Übergänge im Ferrocen sind.^[230] Es ist zwar bekannt, dass sich diese niederenergetischen Absorptionen zu höheren Wellenlängen verschiebt, wenn die Ferrocen-Einheit substituiert ist. Jedoch ist der Extinktionskoeffizient mit 0.018 sehr gering, so dass die d-d-Übergänge in der metallorganischen Einheit den π - π^* -Übergang im Borol nicht stören sollte.

8.2 DFT-Rechnungen

Um die Ramanbanden der Spektren den einzelnen Molekülschwingungen zuzuordnen, wurden DFT-Rechnungen von Borol **5** sowie von Pentaphenylborol (**9**) als Modellsystem für die Borole **6**, **7** und **8** durchgeführt. Dazu wurde zunächst mit dem Programm Gaussian 03 die Geometrie des Grundzustands der beiden Moleküle optimiert und die Schwingungen des Grundzustand berechnet. Für beide Moleküle wurden je zwei Funktionale, BP86^[231-233] sowie B3LYP^[93,94] verwendet. In beiden Fällen wurden der Basissatz 6-31G^{**}^[234] benutzt. Zusätzlich dazu erfolgte eine Strukturoptimierung mit dem SVP-

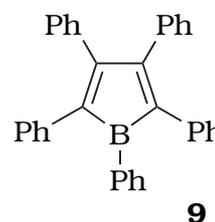
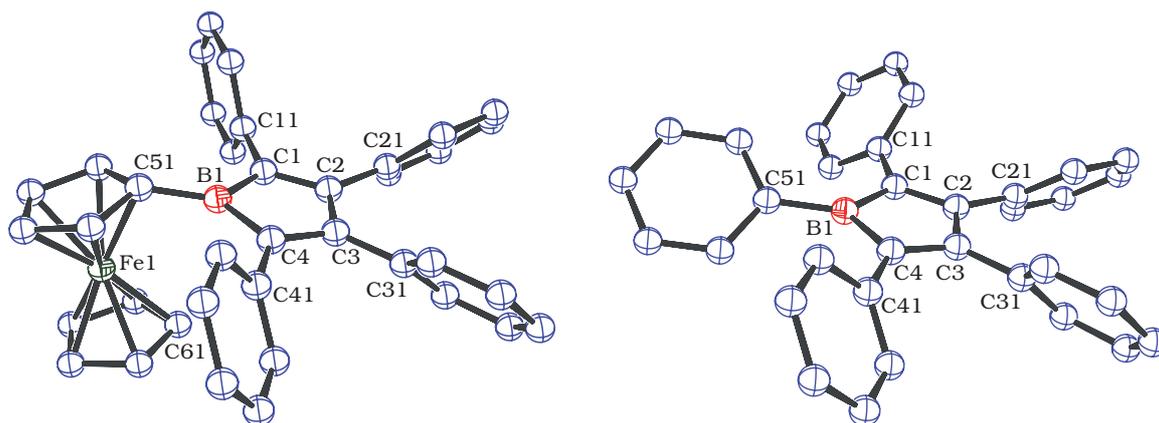


Abbildung 8.2: Pentaphenylborol.

Basissatz^[235] unter Verwendung des B3LYP-Funktional. Für alle Berechnungen wurde aufgrund des in Kapitel 6 erläuterten MO-Schemas eine Spinnmultiplizität von 1 (Singulett-Grundzustand) angenommen. Diese Annahme wurde bereits durch ESR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt, die keine Hinweise auf Paramagnetismus in den Borolen lieferten.^[229]



(a) Borol **5**. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°). Die theoretischen Daten auf BP86/6-31G**-Niveau sind in Klammern gegeben: B1-C1 1.597 (1.596), B1-C4 1.582 (1.596), C1-C2 1.358 (1.377), C2-C3 1.518 (1.526), C3-C4 1.353 (1.379), Fe-Cp 2.021-2.068 (2.027-2.061), Fe-B1 2.664 (2.798); C1-B1-C4 103.6 (104.5), B1-C1-C2 106.4 (106.6), C1-C2-C3 111.8 (111.1), C2-C3-C4 110.5 (111.3), C3-C4-B1 107.8 (106.4).

(b) Borol **9**. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°). Die theoretischen Daten auf BP86/6-31G**-Niveau sind in Klammern gegeben: B1-C1 1.526 (1.592), B1-C4 1.539 (1.593), C1-C2 1.428 (1.378), C2-C3 1.470 (1.534), C3-C4 1.426 (1.378); C1-B1-C4 105.4 (105.2), B1-C1-C2 107.5 (106.4), C1-C2-C3 109.9 (111.2), C2-C3-C4 109.8 (111.1), C3-C4-B1 107.3 (106.3).

Abbildung 8.3: Optimierte Struktur von Borol **5** und Pentaphenylborol **9** aus den DFT-Rechnungen auf BP86/6-31G** Niveau im Vergleich zur Kristallstruktur. Die Wasserstoffatome werden aufgrund der verbesserten Übersichtlichkeit vernachlässigt.

Als Startstrukturen für die Optimierung wurden die Koordinaten der Kristallstrukturen für **5** und **9**, die ebenfalls von *Dr. Thomas Kupfer* im Arbeitskreis von *Prof. Dr. Holger Braunschweig* aufgenommen wurden, eingesetzt. Abbildung 8.3 zeigt die optimierten Strukturen auf BP86/6-31G**-Niveau. Diese weisen die größte Übereinstimmung mit der Kristallstruktur auf (Abbil-

dung 8.3). Im zweiten Schritt wurden, ausgehend von den erhaltenen Geometrien, die Schwingungsfrequenzen der Systeme berechnet.

Sowohl die Kristallstruktur als auch die Rechnungen belegen, dass es sich bei den Borolen um planare Einheiten mit kleinen internen Diederwinkeln handelt.^[229] Die Phenyl-Gruppen, die zur sterischen Abschirmung des BC_4 -Rings dienen, sind propellerartig angeordnet. Aus den berechneten Bindungslängen geht außerdem hervor, dass im Kohlenstoff-Gerüst lokalisierte Doppel- bzw. Einfachbindungen vorhanden sind. Für Borol **9** ist die beobachtete Alternanz in der Kristallstruktur jedoch weit weniger stark ausgeprägt als in **5**. Während die B-C- und die C-C-Einfachbindungen in der Kristallstruktur deutlich kürzer sind als die berechneten, sind die C-C-Doppelbindungen länger als erwartet. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei Borol **9** um ein delokalisiertes π -System handelt, in dem das p_z -Orbital des Boratoms merklich an der Delokalisation beteiligt ist. Diese Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment wurde von *Braunschweig* et al. durch Packungseffekte in der Kristallstruktur erklärt.^[229] So kommt es in der festen Phase zu einer Dimerbildung, die durch intermolekulare B-C- und B-H-Wechselwirkungen zwischen dem BC_4 -Ring und einer Phenyl-Gruppe des Nachbarmoleküls zustande kommt.

Borol **5** dagegen wird durch die Theorie hinreichend gut beschrieben. Neben lokalisierten Doppel- und Einfachbindungen wird sowohl in der berechneten Geometrie als auch in der gemessenen Struktur ein bemerkenswert kleiner Bor-Eisen-Abstand gefunden. Dies wird durch die Rechnungen auf BP86/6-3G**-Niveau am besten beschrieben, wenngleich die organischen Anteile des Moleküls durch die Verwendung des B3LYP-Funktional besser wiedergegeben werden. Der Grund für den kurzen B-Fe-Abstand ist eine starke attraktive Wechselwirkung, die zuerst von *Wagner* et al. bei Ferrocenylboranen wie zum Beispiel dem FcBH_2 beobachtet wurde.^[236,237] Die Struktur zeigt zudem, dass sich der Borol-Ring um einen Winkel von 29.4° zum Ferrocen neigt, viel stärker als in den von *Wagner* beschriebenen Systemen (etwa 20°). Abbildung 8.4 zeigt die Abwinklung des Borols in der berechneten Struktur von **5** (a), sowie die Orbitale, die an der Wechselwirkung beteiligt sind (b). Die

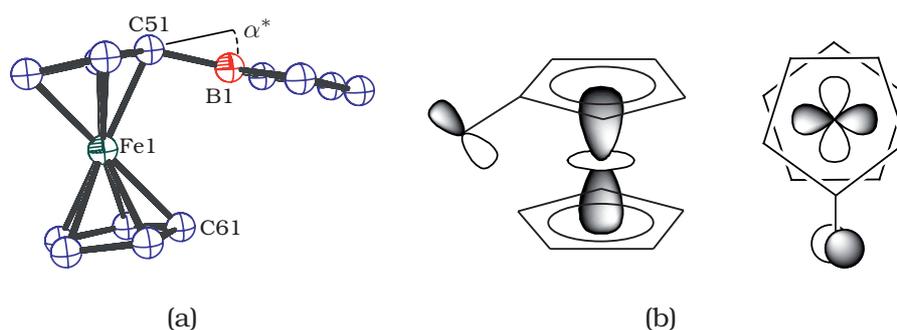


Abbildung 8.4: Die Borol-Einheit wird aufgrund der Wechselwirkung zwischen dem Eisen und dem Bor um α^* abgewinkelt (a). Die von *Wagner* vorgeschlagenen Orbitale, die an dieser Wechselwirkung beteiligt sind (b).^[236,237]

Folge ist eine partielle Unterbrechung der p_z - π -Konjugation im Borol, was wiederum im Einklang mit den Ergebnissen aus der UV/Vis-Spektroskopie steht. Wie schon in Kapitel 6 erwähnt, sind Borheterozyklen und somit auch die Borole Modellsysteme für die Theorie der Aromatizität bzw. Antiaromatizität. Aromatizität ist zwar nicht direkt als Größe messbar, steht jedoch in einem engen Zusammenhang mit magnetischen Eigenschaften wie zum Beispiel dem durch die Delokalisation induzierten Ringstrom, der wiederum eng mit dem NICS-Wert (nucleus-independent chemical shifts) verbunden ist. Vor allem der NICS(1)_{zz}-Index ist ein gutes Kriterium, um die Aromatizität einer Verbindung abzuschätzen, da dieser nur die relevanten zz -Komponenten des Abschirmungstensors berücksichtigt und zudem leicht zu berechnen ist.^[238] Sowohl für Borol **5** mit +15.57 ppm und Borol **9** mit +24.98 ppm sind die NICS(1)_{zz}-Indizes positiv.^[205] Daraus kann geschlossen werden, dass beide Borole antiaromatisch sind, wobei überraschenderweise die Spezies mit der stärker ausgebildeten p_z - π -Konjugation, Borol **9**, eine stärkere Antiaromatizität im Singulett-Grundzustand aufweist. Wird also das leere p_z -Orbital von einem Elektronen-Donor teilweise besetzt, wird nicht nur die Delokalisation der 4 π -Elektronen unterbrochen, das Borol ist auch weniger antiaromatisch.^[239] Im Allgemeinen konnten die Kristallstrukturen durch die Rechnungen mit den verwendeten Funktionalen und Basissätzen nicht exakt wiedergegeben werden, dennoch erwies sich die Übereinstimmung gut genug, um eine qualitative Voraussage für die Schwingungsmoden zu treffen. Die berechneten Schwin-

gungsspektren wichen zum Teil signifikant vom Experiment ab. So wird zum Beispiel die Schwingung der C-C-Doppelbindung bei etwa 1600 cm^{-1} beobachtet, während die Rechnungen diese Moden von 1530 cm^{-1} bis 1600 cm^{-1} abhängig von der Methode sowie des Substituenten des Borols vorhersagen. Die B-R-Schwingung bei 1300 cm^{-1} wird nur für Borol **5** korrekt wiedergegeben, während die Abweichung für Borol **9** fast 20 cm^{-1} beträgt. Aufgrund der großen Anzahl der Normalschwingungen in den Borolen ist eine genaue Zuordnung der Ramanbanden daher nicht möglich. Vielmehr dienen die DFT-Rechnungen als Hilfestellung, um die Moden auf Basis chemischer Argumente zuzuordnen.

8.3 Ramanspektroskopie

8.3.1 Mikro-Ramanmessungen

Um Aussagen über die Dynamik der angeregten Zustände treffen zu können, wurden die Resonanz-Ramanspektren der Borole **5** bis **8** aufgenommen. Die resonante Anregung erfolgte für alle Moleküle bei 514 nm . Bei dieser Wellenlänge wird ein elektronischer Übergang aus dem π -Orbital des Borol-Rings in das π^* angeregt. Die Spektren wurden jeweils im Bereich von 400 cm^{-1} bis

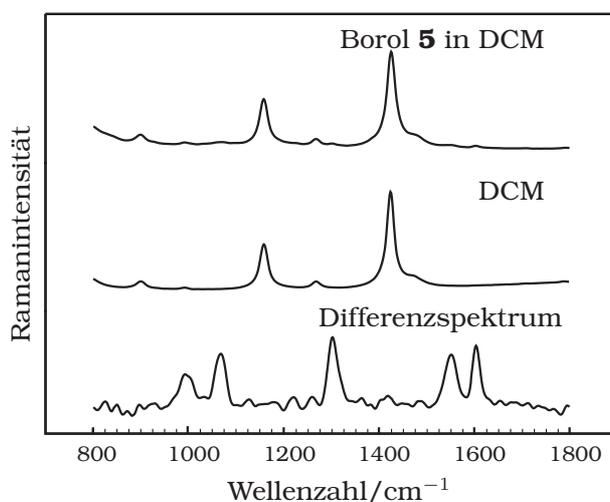
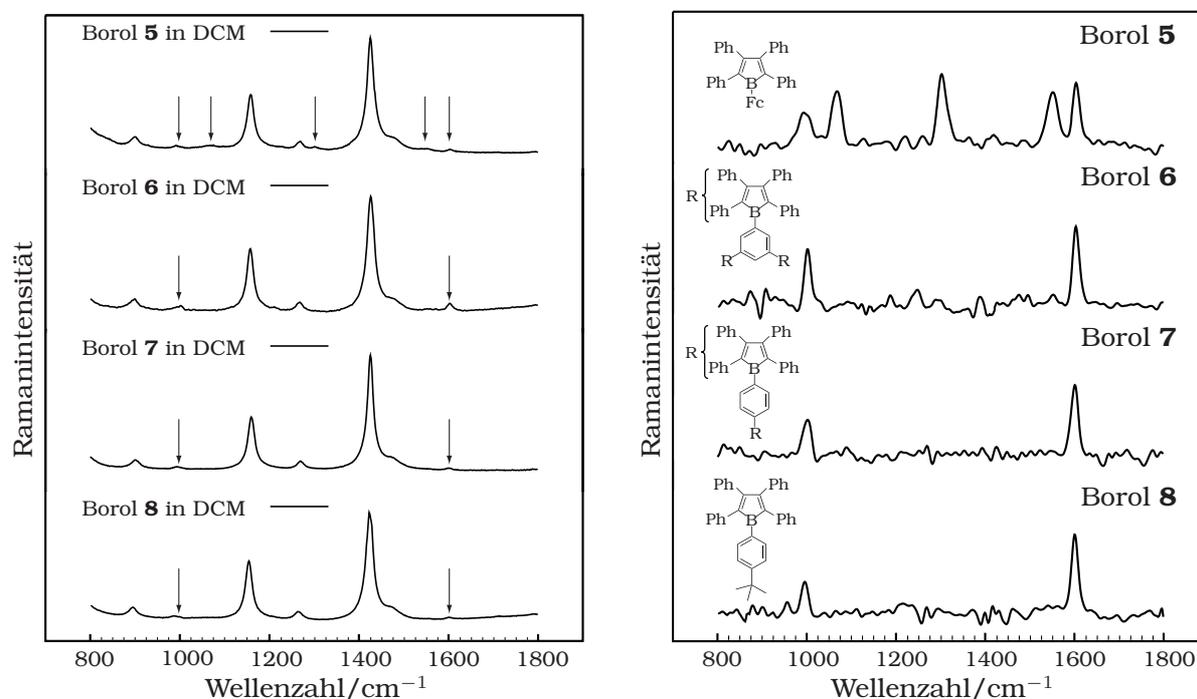


Abbildung 8.5: Das Resonanz-Ramanspektrum von Borol **5** in DCM (oben), des reinen Lösungsmittels (mitte) und das Differenzspektrum (unten) bei 514 nm .

3500 cm^{-1} aufgenommen. Im Folgenden ist jedoch nur der Ausschnitt von 800 cm^{-1} bis 1800 cm^{-1} gezeigt, da nur in diesem Bereich Änderungen in der Ramanintensität beobachtet wurden. In Abbildung 8.5 sind die Ergebnisse für die Experimente an Borol **5** dargestellt. Der obere Teil der Abbildung zeigt das Resonanz-Ramanspektrum von Borol **5** in Lösung. Im mittleren Teil ist das Spektrum des reinen Lösungsmittels, Dichlormethan, dargestellt. Dieses weist bei Anregung mit 514 nm Ramanbanden bei 900 cm^{-1} , 990 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} , 1270 cm^{-1} und 1425 cm^{-1} auf. Aus dem Vergleich mit dem oberen Spektrum lässt sich schließen, dass die intensivsten Banden vom reinen Lösungsmittel stammen. Die Differenz der beiden Spektren (Abbildung 8.5, unterer Teil) liefert schließlich die Resonanz-Ramanbanden des reinen Borols (Borol **5** in DCM). Für **5** werden fünf Moden bei 995 cm^{-1} , 1071 cm^{-1} , 1298 cm^{-1} , 1548 cm^{-1} und 1598 cm^{-1} beobachtet. Im Vergleich dazu sind in Abbildung 8.6 die Resonanz-Ramanspektren von Borol **5** bis **8** in Lösung, sowie die Differenzspektren abgebildet.



(a) Resonanz Raman Spektren der Borole in Lösung.

(b) Differenzspektren.

Abbildung 8.6: Vergleich der Resonanz-Ramanspektren der Borole.

Die Spektren der Borole **5** bis **8** zeigen eine Bande im Bereich von 992 cm^{-1} bis 995 cm^{-1} , die einer C-C-Streckschwingung in den aromatischen Substituenten zugeordnet werden kann. Sie ist auf die intensivste Bande im Benzol-Spektrum zurückzuführen (Benzol: 1000 cm^{-1})^[240] und tritt deshalb in fast allen Phenyl-substituierten Molekülen auf.

Eine zweite Bande bei 1598 cm^{-1} , die ebenfalls in allen Borol-Spektren beobachtet wird, resultiert aus einer symmetrischen Streckschwingung der C-C-Doppelbindungen im Borol-Ring. Diese beim π - π^* -Übergang auftretende Schwingung lässt sich anschaulich anhand der MOs in Abbildung 6.4(a) erklären (Kapitel 6). Während im π - π^* -Zustand die C-C-Doppelbindungen geschwächt und somit verlängert werden (aufgrund der gegenläufigen Phase der Orbitale im LUMO), kommt es bei der C-C-Einfachbindung zu einer bindenden Wechselwirkung und der C-C-Abstand wird verkürzt. Daraus resultiert eine resonant verstärkte Ringschwingung, die als symmetrisch betrachtet wird. Zwar liegt im Molekül selbst nur C_1 -Symmetrie vor, jedoch weist der Borol-Ring, die chromophore Einheit, lokale Symmetrie auf (Punktgruppe C_{2h}). Im Umkehrschluss kann die Zuordnung des π - π^* -Übergangs zur angeregten Bande durch die Verstärkung der Ringatmungsschwingung belegt werden.

Der Vergleich der Borole zeigt weiterhin, dass die Intensität der Bande bei 1598 cm^{-1} im Borol **6** sehr viel größer ist als in **5**, **7** und **8** (Abbildung 8.6(a)). Diese Beobachtung kann mit Konzentrationseffekten begründet werden. Borol **6** ist aus drei Borol-Einheiten aufgebaut, die über einen Phenyl-Ring miteinander verbunden sind. Da die Ramanintensität direkt proportional zur Konzentration der Verbindung ist, wird für Borol **6** eine höhere Intensität der Übergänge als in **5**, **7** und **8** beobachtet, die mit einer Geometrieänderung im BC_4 verbunden sind. Die Intensität der Ringatmung in Borol **7**, das immerhin zwei Borol-Einheiten besitzt, lässt jedoch nicht auf einen derartigen Effekt schließen, da die Signalstärke im Vergleich zum Hintergrund vermutlich zu gering ist.

Weiterhin ist auffällig, dass sich die Differenzspektren der Borole **6** bis **8** stark ähneln, wohingegen das Spektrum von Borol **5** zusätzliche Banden

bei 1071 cm^{-1} , 1298 cm^{-1} und 1548 cm^{-1} aufweist. Diese Tatsache ist durch die unterschiedliche Substitution der einzelnen Borole bedingt. Die Boroleinheit in **5** ist an eine Ferrocen-Einheit gebunden, woraus aufgrund ihrer Elektronendonator-Eigenschaften eine Wechselwirkung zwischen dem Eisen und dem Bor resultiert. Die Borole **6** bis **8** hingegen sind durch eine Phenyl-Gruppe substituiert, die nahezu keine elektronenschiebenden Eigenschaften aufweist. Dieser unterschiedliche Einfluss des Bor-gebundenen Rests sollte sich auch auf die Resonanz-Ramanspektren auswirken.

In einem Kontrollexperiment wurde zunächst ein Ramanspektrum von Ferrocen bei gleicher Anregungswellenlänge wie bei den Borolen **5** bis **8** aufgenommen, um zu prüfen, ob im Spektrum von Borol **5** Ramanbanden auftreten, die nur dem Ferrocen zuzuordnen sind.

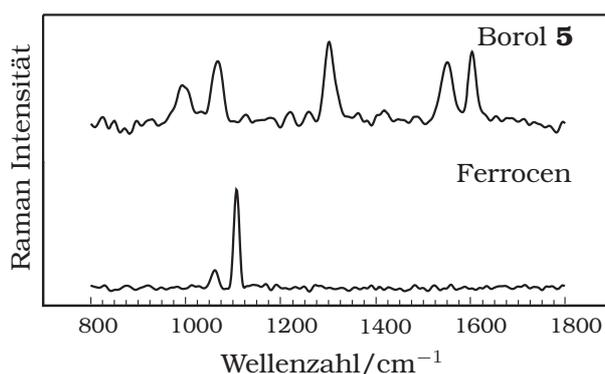


Abbildung 8.7: Vergleich des Resonanz-Raman-Spektrums von Borol **5** (oben) mit dem Raman-Spektrum von Ferrocen (unten) bei einer Anregungswellenlänge von 514 nm

Im unteren Teil von Abbildung 8.7 ist das Ramanspektrum von Ferrocen bei einer Anregungswellenlänge von 514 nm dargestellt. Es weist zwei Ramanbanden bei 1058 cm^{-1} und 1109 cm^{-1} auf.^[241,242] Letzterer Übergang korrespondiert mit einer Ringschwingung im Cyclopentadienyl-Ring,^[241,243,244] die nach den quantenchemischen Rechnungen im Borol **5** der Bande bei 1071 cm^{-1} zugeordnet werden kann. Es handelt sich dabei um die Ringschwingung des nichtsubstituierten Cp-Rings.

Die Bande bei 1548 cm^{-1} kann hingegen nicht genau zugeordnet werden. Sie resultiert vermutlich aus einer Streckschwingung der C-C-Doppelbindung in den Phenyl-Ringen, da sie ebenfalls in prä-resonanten Ramanspektren von

Benzol detektiert wurde.^[240]

Interessant ist die intensive Mode bei 1298 cm^{-1} , die aus einer Valenzschwingung zwischen dem Bor und dem ipso-Kohlenstoff des Cp-Rings resultiert. Aus den DFT-Rechnungen geht hervor, dass sich dabei nicht nur der B-C-Abstand ändert, sondern auch der B-Fe-Abstand. Demnach wird die Wechselwirkung zwischen der Ferrocen-Einheit und dem Borol-Ring bei der Anregung des π - π^* -Übergangs unterbrochen. Diese Tatsache kann auch mit dem MO Schema aus Abbildung 6.4(a) begründet werden. Für diese Wechselwirkung transferiert das Eisenatom Elektronendichte in das niedrigste unbesetzte Orbital, das LUMO, des Borols. Bei einer elektronischen Anregung des π - π^* -Übergangs wird das LUMO jedoch besetzt und steht nicht mehr für eine attraktive Wechselwirkung zwischen Bor und Ferrocen zur Verfügung, woraus sich die im Spektrum beobachtete Abstandsänderung ergibt.

Bei genauerer Betrachtung des Spektrums von Borol **6** tritt bei 1548 cm^{-1} ebenfalls eine sehr schwache Bande auf, die im Differenzspektrum komplett im Rauschen verschwindet. Aus diesem Grund sowie zum Erstellen eines Anregungsprofils wurden Messungen an einem hochauflösenden Ramanspektrometer durchgeführt, deren Ergebnisse im folgenden Kapitel vorgestellt werden.

8.3.2 Messungen am hochauflösenden Ramanspektrometer

Die Resonanz-Ramanmessungen am hochauflösenden Setup wurden bei drei verschiedenen Anregungswellenlängen durchgeführt. Dazu wurden die 458 nm-, die 488 nm- sowie die 514 nm-Linie eines Argon-Ionen Lasers verwendet. Wie aus dem UV/Vis-Spektrum der Borole ersichtlich ist, kann mit 458 nm, für Borol **6** auch schon mit 488 nm, nur prä-resonant angeregt werden, da der π - π^* -Übergang auf der blauen Seite durch einen weiteren Übergang überlagert wird. Deshalb ist eine Auswertung durch ein Anregungsprofil, aus dem sich die Symmetrie der Moden ergibt nicht möglich. Aufgrund der höheren Auflösung des Systems können dennoch wichtige Erkenntnisse über die Bor-Substituenten-Wechselwirkung gewonnen werden. Nachteilig ist lediglich das große Probevolumen, das für diese Messungen benötigt wurde. Aus

diesen Grund wurden auch nur Messungen an Borol **5** und **6** angefertigt, da für **7** und **8** ähnliche Spektren wie für **6** erwartet werden. Abbildung 8.8 zeigt die Spektren für Borol **5** und **6** im Bereich von 800 cm^{-1} bis 1800 cm^{-1} in Dichlormethan.

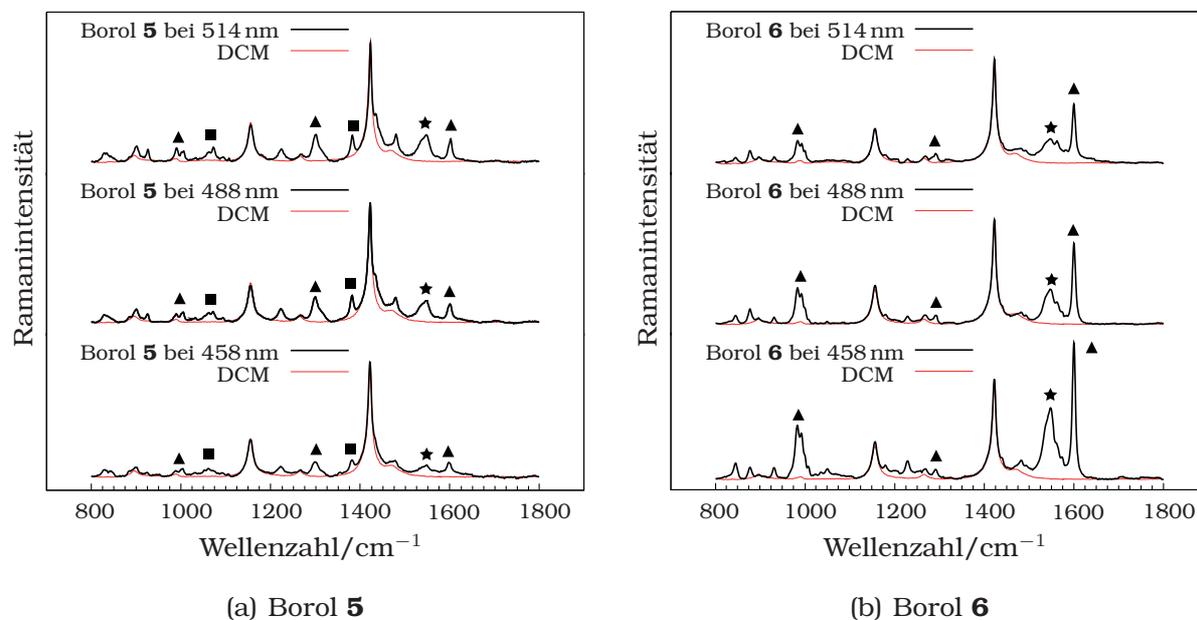


Abbildung 8.8: Hochaufgelöste Ramanspektren der Borole **5** und **6**, die den Einfluss der Anregungswellenlänge auf die Ramanintensitäten wiedergeben.

Zunächst werden auch in diesem Experiment fünf Banden bei 900 cm^{-1} , 990 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} , 1270 cm^{-1} und 1425 cm^{-1} beobachtet, die auf Schwingungen im Dichlormethan zurückzuführen sind. Um in der Diskussion der Ergebnisse die Intensität der Ramanbanden vergleichen zu können, wurden alle Spektren auf den intensivsten Lösungsmittelpeak bei 1425 cm^{-1} normiert. Dies ist notwendig, da die Ramanintensität unter anderem von der Anregungsenergie abhängt (Kapitel 7.1.1).

Auffällig ist, dass in den Spektren beider Borole wesentlich mehr Banden auftreten als im Mikro-Ramanspektrum, das bei einer Anregungswellenlänge von 514 nm im gleichen Bereich aufgenommen wurde. Desweiteren können alle Banden, die im Mikro-Ramanexperiment aufgetreten sind, auch in diesem Spektrum beobachtet werden, wobei die Intensitäten der Ramanbanden im Verhältnis zum Dichlormethan-Spektrum etwas größer sind. Es ist außerdem

deutlich zu erkennen, dass die Ramanmoden, die auf Schwingungen im Borol zurückzuführen sind, in Borol **6** aufgrund des Konzentrationseffekts deutlich intensiver sind.

Im Spektrum von Borol **5** treten zusätzlich zu den Banden bei 995 cm^{-1} , 1071 cm^{-1} , 1298 cm^{-1} , 1548 cm^{-1} und 1598 cm^{-1} zwei Schwingungsübergänge bei 1225 cm^{-1} und bei 1381 cm^{-1} auf. Die Banden bei 1071 cm^{-1} und 1298 cm^{-1} können nicht eindeutig bestimmt werden. Da letztere aber auch im Spektrum von Borol **6** bei 1231 cm^{-1} beobachtet wird, ist eine Zuordnung zur Ferrocen-Einheit auszuschließen. Die zweite Bande hingegen wird für Borol **6** nicht detektiert und wird durch eine Schwingungsanregung im Bor-gebundenen Cyclopentadienyl-Ring hervorgerufen. Weiterhin werden für die Ringatmung in den Phenyl-Ringen zwei Submaxima bei 990 cm^{-1} und 998 cm^{-1} aufgelöst. Die breite Bande bei 1548 cm^{-1} , die der C-C-Streckschwingung in den Phenyl-Substituenten zugeordnet wurde, liefert jedoch keine derartige Struktur.

Die Intensitäten der Banden bei den verschiedenen Anregungswellenlängen unterscheiden sich bei Borol **5** nur geringfügig, wobei die Spektren bei 514 nm und 488 nm nahezu gleiche Intensität aufweisen. Dagegen sind die Moden bei 458 nm weitaus weniger intensiv. Verglichen mit der Absorption des $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergangs folgen auch die Ramanintensitäten dem gleichen Trend, wobei das Absorptionsmaximum näher bei 488 nm zu finden ist als bei 514 nm . Da zum einen der $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang auf der blauen Seite durch einen weiteren Übergang überlagert wird und zum anderen nicht ausgeschlossen werden kann, dass der d-d-Übergang im Ferrocen einen Beitrag zur Absorption um 490 nm liefert, wird auf die Auswertung im Sinne eines Anregungsprofils verzichtet. Die beobachtete Änderung der Intensität mit der Wellenlänge zeigt jedoch, dass der größte Beitrag zur Intensität auf eine A-Term-Streuung zurückzuführen ist (Kapitel 7.2.2).

Auch im Spektrum von Borol **6** sind zusätzliche Banden zu den bereits im Mikro-Ramanexperiment detektierten Moden zu finden. Ferner war es möglich, die im Mikro-Raman vorhandenen Schwingungen mit einer höheren

Auflösung zu untersuchen. Während für die symmetrische Ringatmung im Borol bei 1598 cm^{-1} ein scharfer Peak beobachtet wird, lassen sich für die Ringatmung in den Substituenten ebenfalls mehrere Submaxima bei 982 cm^{-1} , 990 cm^{-1} und 998 cm^{-1} detektieren. Auch eine zusätzliche Bande, die analog zum Spektrum von Borol **5** den C-C-Streckschwingungen in den Phenyl-Ringen zugeordnet wird, weist zwei Maxima bei 1548 cm^{-1} und 1561 cm^{-1} auf. Interessant ist zudem die Bande bei 1292 cm^{-1} , obwohl sie mit einer sehr geringen Intensität auftritt. Aus den DFT-Rechnungen geht hervor, dass diese Bande analog zu Borol **1** aus einer Bor-Substituenten-Valenzschwingung resultiert. Da die Intensität der Bande von den elektronischen Eigenschaften der Substituenten abhängt, kann daraus eine Aussage über die Wechselwirkung zwischen dem Boratom und dem Substituent getroffen werden. Während die Störung der Eisen-Bor-Wechselwirkung nach π - π^* -Anregung eine starke Geometrieänderung zur Folge hat, wird nur eine schwache Änderung des Bor-Phenyl-Abstands beobachtet. Aus diesem Ergebnis ist ersichtlich, dass ein Phenyl-Substituent wie in den Borolen **6** bis **8** nahezu keinen Einfluss auf den Borol-Ring hat.

Alle signifikanten Schwingungen der Borole (\blacktriangle) sowie die zusätzlichen Moden von Borol **5** (\blacksquare) sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst. Die Zuordnung der Bande bei 1548 cm^{-1} (\star) ist unsicher.

Ramanbande [cm^{-1}]	Zuordnung
\blacktriangle 995	Ringatmung in den Phenyl-Substituenten
\blacksquare 1071	Ringatmung im Cp-Ring
\blacktriangle 1298	B-R-Streckschwingung
\blacksquare 1380	Ringatmung im Bor-gebundenen Cp-Ring
\star 1548/1561	Streckschwingung der C-C Doppelbindung in den Phenyl-Substituenten
\blacktriangle 1598	symmetrische Ringatmung im Borol-Ring

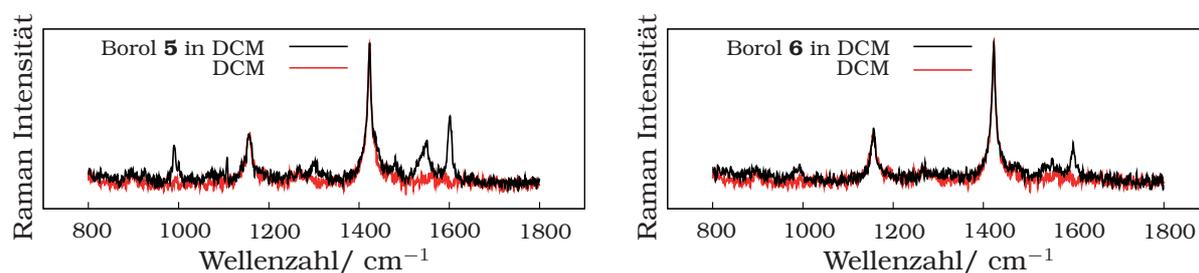
Tabelle 8.1: Zusammenfassung der in den Borolen beobachteten Resonanz-Ramanbanden.

Viele der wenig intensiven Ramanbanden, die in den Spektren beider Borole

auftreten, können nicht oder nur mit sehr großer Unsicherheit bestimmt werden. Die DFT-Rechnungen ergeben, dass vor allem im Bereich kleiner Wellenzahlen aufgrund der großen Anzahl an Schwingungsfreiheitsgraden in den Borolen viele energiegeliche Moden nah beieinander liegen und macht eine genaue Zuordnung nahezu unmöglich. Desweiteren können bei Resonanz-Ramanmessungen auch zu Kombinations- und Oberschwingungen auftreten, da nicht mehr nur Übergänge zwischen benachbarten Schwingungsniveaus erlaubt sind. Zwar treten Kombinations- und Oberschwingungen in niedriger Intensität auf als die dazu gehörigen Grundschiebungen, sie können aber trotzdem nur schwer nachgewiesen werden. Zum einen geben die DFT-Rechnungen keine Auskunft über derartige Moden und zum anderen ist der Ursprung, also die Grundschiebung, nicht bekannt, da nur ein kleiner Bereich des Spektrums aufgenommen wurde.

8.3.3 Nichtresonante Messungen am FT-Raman

Um zu bestätigen, dass es sich bei den in den vorherigen Kapiteln beobachteten Ramanbanden tatsächlich um resonant verstärkte Moden handelt, wurden in einem weiteren Kontrollexperiment die nichtresonanten Spektren der Borole **5** und **6** aufgenommen. Die Spektren bei einer Anregungswellenlänge von 1064 nm sind in Abbildung 8.9 gezeigt.



(a) Borol **5** bei nichtresonanter Anregung.

(b) Borol **6** bei nichtresonanter Anregung.

Abbildung 8.9: Ramanspektren der Borole **5** und **6** bei 1064 nm.

Aufgrund der Tatsache, dass die Ramanbanden mit größeren Wellenlängen an Intensität verlieren, ist das Signal/Rausch-Verhältnis sehr viel schlechter als bei den bisherigen Messungen. Dies zeichnet sich zum Beispiel in der In-

tensität der Lösungsmittelbanden ab. Während bei 514 nm fünf Banden im Spektrum zu sehen sind, treten bei 1064 nm nur die Banden bei 1160 cm^{-1} und 1425 cm^{-1} deutlich hervor, wohingegen die Moden bei 900 cm^{-1} , 990 cm^{-1} und 1270 cm^{-1} im Rauschen verschwinden. Auch die Spektren bei 1064 nm wurden auf die Lösungsmittelbande bei 1425 cm^{-1} normiert.

Für Borol **5** können die Moden bei 995 cm^{-1} , 1298 cm^{-1} , 1548 cm^{-1} sowie bei 1598 cm^{-1} beobachtet werden, allerdings im Vergleich zum hochauflösenden Experiment mit unterschiedlicher Intensität. Die Banden, die auf Schwingungen in den Phenyl-Substituenten zurückzuführen sind sowie die symmetrische Ringschwingung im Borol selbst, sind intensiver. Die B-Fe-Streckschwingung hingegen ist weniger stark ausgeprägt. Dennoch weisen die Intensitäten der Ramanbanden in allen Experimenten die gleiche Größenordnung auf. Da jedoch die Konzentration der Verbindungen in Lösung für die Messung bei 1064 nm um den Faktor 10^3 größer eingestellt wurde, werden die Banden bei 514 nm verstärkt beobachtet.

Im Spektrum von Borol **6** treten alle Moden mit geringerer Intensität auf, wobei die Bor-Substituent-Valenzschwingung bei 1291 cm^{-1} nicht detektiert wurde. Auch hier war die Konzentration der Lösung um den Faktor 10^3 größer als im resonanten Experiment. Demnach werden die Schwingungen auch für Borol **6** bei 514 nm resonant verstärkt.

9 Zusammenfassung & Ausblick

9.1 Zusammenfassung

Im zweiten Teil dieser Arbeit stand die Dynamik sowie die damit verbundenen strukturellen Änderungen in vier Borol-Derivaten nach elektronischer Anregung im Vordergrund. Dazu wurden die Verbindungen mittels Raman- sowie Resonanz-Ramanspektroskopie untersucht. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Substitution und der davon abhängigen Konjugation des leeren p_z -Orbitals des Boratoms mit dem π -System des Fünfrings sind die Borole interessante Moleküle für potentielle Anwendungen in der Materialwissenschaft.

Allgemein konnte gezeigt werden, dass die Borole **6** bis **8** nahezu identische Spektren nach einer π - π^* -Anregung besitzen. Dies ist auf ihre ähnliche Substitution zurückzuführen, bei der der Phenyl-Ring nur wenig Einfluss auf die BC_4 -Einheit hat. Im Vergleich dazu wurden deutliche Unterschiede im Spektrum von Borol **5** beobachtet. Das durch eine Ferrocen-Einheit substituierte Borol zeichnet sich durch eine starke Wechselwirkung zwischen den $d_{x^2-y^2}$ - bzw. d_{z^2} -Orbitalen des Eisenatoms und dem leeren p_z -Orbital des Boratoms aus, die sich auch im Resonanz-Ramanspektrum widerspiegelt.

Im Rahmen der durchgeführten Experimente wurden zwei signifikante Moden beobachtet, die jedoch in Abhängigkeit von der Substitution der Borole unterschiedliche Intensität aufwiesen. Die Bande bei 1598 cm^{-1} ist dabei auf eine symmetrische Ringschwingung im Borol-Ring zurückzuführen. Die Mode weist für Borol **6** die größte Intensität auf, da dieses aus drei Borol-Einheiten aufgebaut ist, die über einen Phenyl-Ring miteinander verbunden sind. Aufgrund dieses Konzentrationseffektes werden alle Banden, die auf Schwingun-

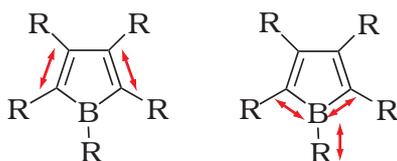


Abbildung 9.1: Schwingungen, die beim π - π^* -Übergang auftreten: links ist die symmetrische Ringatmung im Borol-Ring und rechts die B-R-Valenzschwingung dargestellt.

gen in der BC_4 -Einheit zurückzuführen sind für Borol **6** dreimal so intensiv erwartet wie für einfache Borole. Die Ringatmung ist im linken Teil der Abbildung 9.1 dargestellt.

Im rechten Teil von Abbildung 9.1 ist eine zweite wichtige Schwingung schematisch aufgezeigt. Dabei handelt es sich um eine Bor-Substituent-Valenzschwingung, die in Abhängigkeit von der Substitution bei 1298 cm^{-1} bis 1292 cm^{-1} auftritt. Zudem beeinflusst der Substituent die Intensität der Bande. Während für die Phenyl-substituierten Borole diese Bande nahezu keine Intensität aufweist, ist für Borol **5** eine starke Abstandsänderung zu beobachten. Im Grundzustand wurde für Borol **5** eine starke attraktive Wechselwirkung zwischen dem Eisen-Zentrum des Ferrocens und dem leeren p_z -Orbital des Bors beobachtet, die mit einem sehr kurzen Fe-B-Abstand einhergeht. Wird nun der π - π^* -Übergang angeregt, steht das p_z -Orbital für diese Wechselwirkung nicht mehr zur Verfügung. Der Abstand zwischen Borol und Ferrocen wird merklich vergrößert, was in den Ramanspektren von Borol **5** beobachtet werden konnte. Im Gegensatz dazu tritt eine derartige Wechselwirkung in den Borolen mit phenylischen Substituenten nicht auf, weshalb bei den Spektren dieser Verbindungen eine Verstärkung der B-R-Schwingung ausbleibt. Anhand der Intensität der B-R Schwingungsmoden können demnach Aussagen über den Einfluss der Substituenten auf die Borol-Einheit getroffen werden.

9.2 Ausblick

Um ferner Einblick in die Wechselwirkung zwischen dem Substituenten und dem leeren p_z -Orbital des Borols zu gewinnen, sollen in Zukunft drei weitere

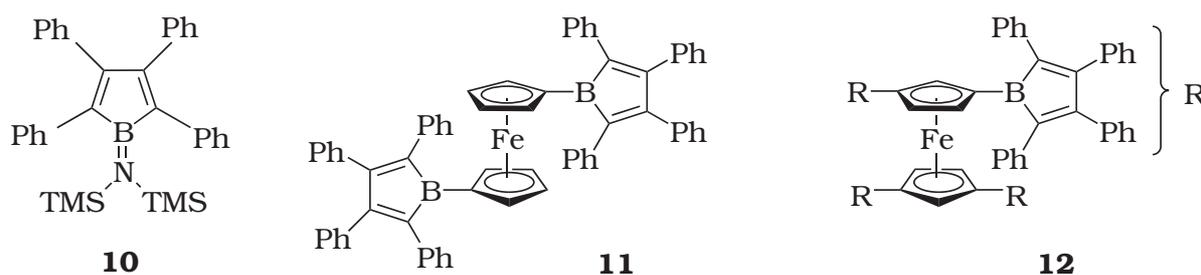


Abbildung 9.2: Borole mit unterschiedlich starker Bor-Substituent Wechselwirkung.

Borole (Abbildung 9.2) untersucht werden. Basierend auf den bisherigen Ergebnissen wird erwartet, dass die B-R-Valenzschwingung in Borol **10**, das mit einem sehr starken Stickstoff-Donor substituiert ist, eine noch intensivere Bande als Borol **5** zeigt. Aufgrund des elektronenschiebenden Charakters des Amins kommt es ebenfalls zu einer Besetzung des leeren p_z -Orbitals am Bor, weshalb auch hier ein sehr kleiner Bor-Substituenten Abstand erwartet wird, der im Bereich von B-N-Doppelbindungen zu finden ist.

Die Borole **11** und **12** hingegen verfügen über das gleiche Ferrocen-Grundgerüst wie Borol **5**, sind jedoch mit zwei bzw. vier Borol-Einheiten substituiert. Das Eisen-Atom kann demzufolge mit mehreren Elektronenakzeptoren gleichzeitig wechselwirken und die Elektronendichte gleichmäßig über die zwei bzw. vier Borol-Einheiten verteilen. Dies spiegelt sich auch in den Bindungsabständen und -winkeln wieder, wie Röntgenstrukturanalysen zeigen.^[245] Während die Borol-Einheit in **5** um 29.4° zur Ferrocen-Einheit geneigt ist, beträgt der Winkel in Verbindung **11** lediglich 14.3° bzw. 13.4° . Auch der Eisen-Bor-Abstand ist mit 2.953 \AA und 2.982 \AA deutlich länger als in Borol **5** (2.664 \AA). Die Wechselwirkung in **11** zwischen den einzelnen Borol-Einheiten und dem Ferrocen ist demnach nur halb so groß wie in **5**, weshalb auch die Streckschwingung zwischen Bor und Eisen nach optischer Anregung weniger stark ausgeprägt sein sollte. Für Verbindung **12**, die vier Borol-Einheiten aufweist, sollte eine Wechselwirkung wie bei **5** kaum mehr messbar sein. Für die Bor-Substituent-Streckschwingung wird daher, analog der Phenyl-substituierten Borole **6** bis **8**, eine Bande mit sehr geringer Intensität erwartet.

9.3 Summary

In the second part of this thesis, a resonance Raman study of four differently substituted boroles is presented. The aim of this project was the elucidation of the dynamics and the structural changes that occur upon π - π^* -excitation. As a consequence of the varying substitution of the borole one observes a difference in the extent of conjugation of the empty p_z -orbital of the boron with the carbon backbone. Hence, boroles are interesting systems for applications in material's science.

In general, the studies showed that the spectra of borole **6**, **7** and **8** are nearly identical which can be explained with a similar substitution of the three boroles. In this picture the aryl-substituent has almost no impact on the electronic structure of the borole-ring. In contrast, the spectrum of borole **5** shows additional modes. This molecule features a ferrocene subunit where the $d_{x^2-y^2}$ - and d_{z^2} -orbitals of the iron atom strongly interact with the empty p_z -orbital of the boron atom. Of course, a change in the interaction upon π - π^* -excitation will also be reflected in the RR-spectra.

In all experiments two significant modes that emerge with enhanced intensity were observed in the RR-spectra, in which the raman intensity depends essentially on the substituent of the borole. One mode at 1598 cm^{-1} is assigned to a symmetrical ring breathing of the BC_4 . This band appears with the highest intensity for borole **6** that consists of three borole units which are linked via a phenyl bridge. Due to this concentration effect all modes that correspond to vibrations in the borole ring are expected to be three times as high in its intensity as in normal boroles. The ring breathing is displayed on the left side of figure 9.3.

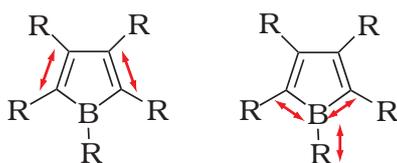


Abbildung 9.3: Vibrations that occur upon π - π^* excitation: the symmetric ring breathing in the borole ring is displayed on the left and the B-R bond stretching on the right.

The right side of figure 9.3 shows a second crucial vibration which is related to a boron-substituent valence stretching mode. This band appears between 1292 cm^{-1} and 1298 cm^{-1} depending on the substitution. Furthermore, the substituent has a great impact on the raman intensity of this vibration. For the phenyl-substituted boroles the intensity of the band is very small whereas for borole **5** a strong vibration that corresponds to a large change in the B-R-distance is observed. In the ground state of borole **5** one finds a distinct interaction between the iron center of the ferrocene and the empty p_z -orbital of the boron that comes along with a very short Fe-B-distance. When the π - π^* -transition is excited, the p_z -orbital is no longer available for this kind of interaction. Therefore the distance between the borole and the ferrocene elongates which is reflected in the RR spectra. In all boroles with a phenyl substituent there is no such interaction. Hence, an enhancement of the B-R-bond stretching cannot be detected. In conclusion, the intensity of the stretching mode provides information on the extent of the boron-substituent interaction.

10 Experimentalteil

10.1 Substanzen

In diesem Teil der Arbeit wurden die Borole **1** - **4** (Abbildung 6.5) mittels Resonanz-Ramanspektroskopie untersucht. Die Systeme wurden von *Dr. Thomas Kupfer* und *Daniela Gamon* am *Institut für Anorganische Chemie* der *Universität Würzburg* synthetisiert. Die Synthese der Borole ist in der Literatur beschrieben^[195, 196] Aufgrund der geringen Stabilität der Substanzen gegenüber Luft und Feuchtigkeit wurden alle Experimente unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Deshalb konnten mit dem vorhandenen Setup keine Experimente am Festkörper realisiert werden.

Um Effekte auszuschließen, die lediglich auf der metallorganischen Untereinheit von Verbindung **1** beruhen, wurden Vergleichsexperimente an Ferrocen (*Fluka*) durchgeführt.

10.2 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren der Borole wurden von *Dr. Thomas Kupfer* mit einem UV-Mini 1240 UV-Vis Photometer der Firma *Shimadzu* aufgenommen. Die Konzentration der Lösung betrug 1×10^{-3} M. Für das Spektrum von Ferrocen wurde ein Perkin Elmer UV/Vis/NIR-Spektrometer Lambda 19 verwendet. Das Spektrum wurde gegen das reine Lösungsmittel als Referenz aufgenommen. Als Probenhalter dienten Küvetten (Quarzglas SUPRASIL®) der Firma *Hellma* (Katalognummer: 114; Material-Farbcode ■ QS ■, Schichtdicke 10×10 mm). Die Konzentration der Lösung betrug 1×10^{-4} M. Die Inten-

sitäten der Absorptionsbanden wurden in molaren Extinktionskoeffizienten ϵ [$\text{l} \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$] angegeben.

10.3 Ramanspektroskopie

Bei allen Resonanz-Ramanexperimenten am Mikro-Ramanspektrometer wurde die Konzentration der Borol-Lösung auf 1×10^{-3} M bis 3×10^{-3} M eingestellt. Die Konzentrationen bei den Messungen am hochauflösenden Ramanspektrometer betragen 3×10^{-3} M. Für die Vergleichsexperimente an Ferrocen wurde ebenfalls eine Lösung mit der Konzentration von 3×10^{-3} M verwendet. Für die Messung wurden Küvetten (Quarzglas SUPRASIL®) der Firma *Hellma* (Katalognummer: 114; Material-Farbcode ■ QS ■, Schichtdicke 2×10 mm) verwendet. Diese wurden durch Parafilm oder mit hochviskosem Silikonfett der Firma *Fuchs* (Renolit SI HSV) luftdicht verschlossen. So wurde verhindert, dass sich die Probe zersetzt. Aufgrund der niedrigen Ramanintensitäten bei allen nichtresonanten Messungen (siehe Kapitel 8.3.3) wurde eine höher konzentrierte Lösung (1 M) verwendet.

10.4 Lösungsmittel

Die Borole wurden in reinem Dichlormethan gelöst. Dieses wurde vor Gebrauch unter Argonatmosphäre destilliert und zweifach entgast. Um Ferrocen spektroskopisch zu untersuchen, wurde Dichlormethan (*Fisher Scientific*; Reinheitsgrad: pro analyse) als Lösungsmittel verwendet.

Literatur II

- [182] S. Kirchmeyer, *Nachr. Chem.*, **2006**, *54*, 971–977.
- [183] C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4574–4585.
- [184] C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Angew. Chem.*, **2002**, *16*, 3051–3056.
- [185] H. Braunschweig, D. Rais, *Angew. Chem.*, **2005**, *117*, 8036–8038.
- [186] T. Noda, H. Ogawa, Y. Shirota, *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 283–285.
- [187] T. Noda, Y. Shirota, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 9714–9715.
- [188] S. Yamaguchi, T. Shirasaka, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 8816–8817.
- [189] S. Kim, K. Song, S. O. Kang, J. Ko, *Chem. Commun.*, **2004**, *24*, 68–69.
- [190] E. Hückel, *Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Berlin, **1938**.
- [191] E. Hückel, *Z. Phys.*, **1931**, *70*, 204–286.
- [192] E. E. Van Tamelen, G. Brieger, K. G. Untch, *Tetrahedron Lett.*, **1960**, *1*, 14–15.
- [193] J. J. Eisch, J. E. Galle, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 4436–4437.
- [194] J. J. Eisch, J. E. Galle, B. Shafii, A. L. Rheingold, *Organometallics*, **1990**, *9*, 2342–2349.
- [195] J. J. Eisch, J. E. Galle, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 379–385.

- [196] J. J. Eisch, N. K. Hota, S. S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 4575–4577.
- [197] E. H. Braye, W. Hübel, I. Caplier, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 1880–1889.
- [198] R. Breslow, H. W. Chang, R. Hill, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, 1112–1119.
- [199] R. Breslow, J. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 2110–2111.
- [200] M. Saunders, R. Berger, A. Jaffe, J. M. McBride, J. O'Neil, R. Breslow, J. M. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 3017–3018.
- [201] E. J. P. Malar, K. Jug, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, *42*, 417–426.
- [202] S. M. Kerk, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, *215*, 315–323.
- [203] P. v. R. Schleyer, P. K. Freeman, H. Jiao, B. Goldfuss, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 332–335.
- [204] G. H. Herberich, B. Buller, B. Hessner, W. Oschmann, *J. Organomet. Chem.*, **1980**, *195*, 253–259.
- [205] T. Kupfer, Dissertation, Universität Würzburg, **2008**.
- [206] A. B. Myers, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, *30*, 519–527.
- [207] J. I. Zink, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, *211*, 69–96.
- [208] R. S. Tobias, *J. Chem. Educ.*, **1967**, *44*, 2–8.
- [209] S. Cierullies, *Abstimmbarkeit und Schaltverhalten kaskadierter Raman-Faserlaser*, Cuvillier Verlag, **2006**.
- [210] D. Haarer, *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*, Steinkopff, **1995**.
- [211] F. M. Schnepel, *Chemie in unserer Zeit*, **1980**, *14*, 158–167.

- [212] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie - eine Einführung*, Georg Thieme Verlag, **1988**.
- [213] B. Schrader, *Angew. Chem.*, **1973**, 85, 925–950.
- [214] B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy - Methods and Application*, VCH, Wiley, **1995**.
- [215] F. Engelke, *Der Aufbau der Moleküle*, Teubner, **1992**.
- [216] F. Barth, P. Mühlbauer, F. Nikol, K. Wörle, *Mathematische Formeln und Definitionen*, J. Lindauer Verlag, **1994**.
- [217] F. S. Parker, *Applications of Infrared, Raman and Resonance Raman Spectroscopy in Biochemistry*, Plenum Press, **1983**.
- [218] R. J. H. Clark, T. J. Dines, *Angew. Chem.*, **1986**, 25, 131–160.
- [219] L. C. Hoskins, *J. Chem. Educ.*, **1984**, 61, 460–462.
- [220] C. F. Shaw, *J. Chem. Educ.*, **1981**, 58, 343–348.
- [221] A. B. Myers, T. R. Rizzo, *Laser Techniques in Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., **1995**.
- [222] J. M. Hollas, *Moderne Methoden der Spektroskopie*, Vieweg Verlag Chemie, Berlin, **1995**.
- [223] W. Kiefer, H. J. Bernstein, *Mol. Phys.*, **1972**, 23, 835–851.
- [224] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, A Wiley Interscience Publication, **1997**.
- [225] R. Geßner, Dissertation, Universität Würzburg, **2003**.
- [226] P. Rösch, Dissertation, Universität Würzburg, **2002**.
- [227] W. Kiefer, *Appl. Spectrosc.*, **1973**, 27, 253–257.

- [228] P. Knoll, R. Singer, W. Kiefer, *Appl. Spectrosc.*, **1990**, *44*, 776–782.
- [229] H. Braunschweig, I. Fernández, G. Frenking, T. Kupfer, *Angew. Chem.*, **2008**, *120*, 1977–1980.
- [230] Y. S. Sohn, D. N. Hendrickson, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 3603–3612.
- [231] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 1372–1377.
- [232] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, **1986**, *33*, 8822–8824.
- [233] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, **1986**, *34*, 7406.
- [234] V. A. Rassolov, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1982**, *77*, 3654–3665.
- [235] T. H. Dunning Jr, P. J. Hay, *Methods of electronic structure*, Plenum Press, **1977**.
- [236] A. Appel, F. Jäkle, T. Priermeier, R. Schmid, M. Wagner, *Organometallics*, **1996**, *15*, 1188–1194.
- [237] M. Scheibitz, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, I. Nowik, R. H. Herber, A. Krapp, M. Lein, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 584–603.
- [238] H. Fallah-Bagher-Shaidaei, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 863–866.
- [239] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chem. Commun.*, **2008**, *37*, 4487–4489.
- [240] L. D. Ziegler, B. Hudson, *J. Chem. Phys.*, **1981**, *74*, 982–992.
- [241] J. S. Hager, J. Zahardis, R. M. Pagni, R. N. Compton, J. Li., *J. Chem. Phys.*, **2004**, *120*, 2708–2717.
- [242] M. L. Ceccarani, P. Sassi, R. S. Cataliotti, *Faraday Trans.*, **1994**, *10*, 1397–1403.
- [243] T. V. Long, F. R. Huege, *Chem. Commun.*, **1968**, 1239–1241.

-
- [244] G. F. S. Andrade, L. J. Siqueira, M. C. C. Ribeiro, O. Sala, M. L. A. Temperini, *J. Raman Spectrosc.*, **2006**, 37, 498–507.
- [245] H. Braunschweig, F. Breher, C.-W. Chiu, D. Gamon, D. Nied, K. Radacki, *Angew. Chem.*, **2010**, 122, 9159–9162.

Abkürzungsverzeichnis

AD	Analog-Digital-Wandler
AM1	Austin Model 1
B3LYP	Becke (3 Parameter) Lee, Yang, Parr
BBO	Beta-Bariumborat
BP86	Becke, Perdew 86
CCD	charge coupeld device
CPA	chirped pulse amplification
CT	charge transfer
cw	continuous wave
DANS	4-Dimethylamino-4'-nitrostilben
DCE	Dichlorethan
DCM	Dichlormethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
DWFC	density of states weighted <i>Franck-Condon</i> factors
ET	Elektronentransfer
FC	<i>Franck-Condon</i> -Faktor
GVD	group velocity dispersion
HOMO	highest occupied molecular orbital
IR	Infrarot
IRF	instrument response function
KLM	<i>Kerr</i> -lens modelocking
KPD	Kaliumdiphosphat
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital

MCP	micro channel plates
Nd:YAG	Neodym-dotiertes Yttrium-Aluminium-Granat
Nd:YLF	Neodym-dotiertes Yttrium-Lithium-Fluorid
Nd:YVO ₄	Neodym-dotiertes Yttrium-Vanadiumoxid
NIR	Nahinfrarot
NOPA	non-colinear optic parametric amplifier
OLED	organic light emitting diodes
pBASEX	basis set expansion using polar coordinates
PLED	polymer light emitting diodes
POPOP	1,4-Di[2-(5-phenyloxazolyl)]benzol
PS	Phosphorschirm
RR	Resonanz-Raman
SHG	second harmonic generation
SFG	sum-frequency generation
SPM	self-phase modulation
SVP	split-valence + polarisation
TA	Transiente Absorption
TARA	Triarylamin
TD-DFT	time dependent density functional theory
TEM ₀₀	transverse electric magnetic modes, Grundmode eines Lasers
Ti:Sa	Titan-dotierter Saphir
TOF	time of flight
TPF	two-photon fluorescence
TR-PES	time resolved photoelectron spectrum
UV	Ultraviolett
Vis	visible
VMI	velocity map imaging

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und mich gleichzeitig bei all den wichtigen Personen entschuldigen, die trotz ihrer Unterstützung nicht namentlich aufgelistet sind. Ihr wisst, wer gemeint ist. Mein besonderer Dank gilt:

Prof. Dr. Ingo Fischer für die Vergabe des vielseitigen Themas, für die Unterstützung in jeglicher Hinsicht und die Möglichkeit an anderen Forschungseinrichtungen Erfahrungen zu sammeln und die Welt zu bereisen. Danke Chef!

Dr. Thomas Kupfer, Daniela Gamon, Sascha Stellwag und *Prof. Dr. Holger Braunschweig* für die interessante Zusammenarbeit an den Borolen und die Bereitstellung der Substanzen.

Dr. Barbara Geiß, Dr. Gilbert Nöll und *Prof. Dr. Christof Lambert* für die Synthese der Truxenone und die offene Tür bei jeglichen Fragen.

Tajana Quast, Florian Kanal und *Prof. Dr. Tobias Brixner* für die gemeinsame Laborarbeit an den Truxenonen. *Tatjana* gilt dabei mein besonderer Dank, ohne dich wär es auch in den Nächten und an den Wochenenden bei weitem nicht so lehrreich und lustig gewesen!

Meinen Zulassungskandidatinnen *Sonja Lindenmaier* und *Barbara Buchner* für ihre Hilfe bei den Borolen sowie der transienten Spektroskopie am biegsamen Pikolaser. Dank euch hab ich wieder Vertrauen in die deutsche Lehrerschaft!

Meiner Bürokollegin *Kathrin Fischer* für die Unterhaltung im Büro und auf vielen Konferenzen. Du warst mir die liebste Bettnachbarin!

Melanie Lang auch wenn sie dem Mädelsbüro den Rücken gekehrt hat und

mich regelmäßig beim Laufen überholt. Wir thüringer Madlich müssen zusammenhalten.

Dr. Patrick Hemberger für den lustigen und lehrreichen Aufenthalt am CEA in Paris. Ohne dich wärs nicht so leicht gegangen. Außerdem danke ich dir für die vielen Battles beim Kaffeetrinken und Laufen. Mit dir hats immer Spaß gemacht.

Michael Steinbauer sei ebenfalls für die vielen Trainingseinheiten gedankt. Auch wenn du jetzt schneller läufst als ich, auf 10 km bin ich immer noch eine Sekunde schneller gewesen.

Christof Schon für die vielen Kuchen und das gute Kreuzbergbier. Auch wenn wir nicht immer einer Meinung waren, so hat es das doch immer spannend gemacht.

Meinem F-Praktikanten *Jörg Herterich*, dass du auch nach dem eher relaxten Praktikum den Weg in die PC gefunden hast, du Disco-Boy!

Meinem F-Praktikanten *Fabian Rodler*, der dafür getadelt werden muss, dass er nicht den Weg in die PC gefunden hat.

Unseren Bachelorstudenten 1, 2, 3 ... nummeriert euch selber durch!

Alexander Schubert, Robert Kritzer, Mirjam Falge und *Prof. Dr. Volker Engel*, die lange Zeit eine Wand mit unserem Büro geteilt haben und sich trotzdem nie über Ruhestörung beklagt haben. Auch dem Rest des AK Engel sei für die freundschaftliche Zusammenarbeit gedankt.

Den Physikern der EP3 und TP1 dafür, dass ihr mich immer mit zum Essen nehmt und nicht verhungern lasst.

Den Ehemaligen, *Dr. Stefan Dümmler, Dr. Wolfgang Roth, Dr. Philipp Marquetand, Dr. Raman Maksimenka, Dr. Bastian Noller, Dr. Michael Schneider* und *Dr. Markus Margraf* für die freundschaftliche Aufnahme (mit Mettbrötchen) im Arbeitskreis als ich noch ein Küken war.

Dr. Roland Colditz für die lustigen Klausurkorrekturen und Geschichten sowie dem Rest der Belegschaft des 2. Stocks.

Der Elektronik- sowie der Mechanik-Werkstatt ohne die hier nicht sehr viel Laufen würde. Dafür sei auch allen technischen Angestellten gedankt, beson-

ders aber *Sabine Fuchs*, die ich während unserer gemeinsamen Zeit im Labor sehr zu schätzen gelernt habe. *Sabine*, von dir kann man was lernen.

Uschi „Head of Graduiertenkolleg 1221“ Rüppel für Verständnis und Hilfsbereitschaft. Ich habe selten so einen liebenswerten Menschen kennengelernt.

Dr. Lionel Poisson und *Giovanni Piani* vom CEA, Saclay danke ich für einen sehr erfolgreichen Forschungsaufenthalt. Ihr habt Geduld bewiesen.

Melanie Nößler für das Korrekturlesen dieser Arbeit und dem Rest der Berlin-Bande für unvergessliche Aufenthalte in der Hauptstadt.

Meinen Freunden sei dafür gedankt, dass sie da sind. Ganz besonderer Dank gilt dabei *Yasmin Hemberger* und *Johannes Brand*, die mich in jeder Situation unterstützt und dabei fast immer zum Lachen gebracht haben.

Zuallerletzt möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die mir in jeder Gelegenheit zur Seite gestanden ist. Besonders meine Mutter *Reinhild Köhler* sei gedankt, auf die vorallem in schwierigen Phasen Verlass war.

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation „Dynamik der angeregten Zustände Bor-haltiger π -Systeme und Donor-substituierter Truxenone“ selbstständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

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

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

Würzburg, 06. September 2011

Juliane Miriam Köhler