

**Aufklärung reaktiver nichtstrahlender
Relaxationsprozesse durch die
Echtzeitbeobachtung vibratorischer
Moleküldynamik**

Dissertation

der

Fakultät für Physik

der

Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Diplom-Physiker Alexander J. Wurzer

aus München

München, den 30.11.2000

1. Gutachter: Prof. Dr. E. Riedle

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Gaub

Tag der mündlichen Prüfung: 07. Februar 2001

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Wellenpaketdynamik reaktiver Prozesse in großen Molekülen in Lösung betrachtet. Dazu wurde die ultraschnelle nichtradiative Relaxation aus dem S_1 -Zustand von Azulen durch eine konische Durchschneidung in den Grundzustand und der intramolekulare Protontransfer im angeregten Zustand (ESIPT) in 2-(2-Hydroxyphenyl) benzothiazol (HBT) untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß durch die Analyse der optischen Echtzeitsignale detaillierte Aussagen über den mikroskopischen Ablauf der Prozesse erzielbar sind.

Um diese Prozesse direkt verfolgen zu können, ist eine extrem hohe experimentelle Zeitauflösung notwendig. In beiden Untersuchungen wurde ein Ti:Saphir-Lasersystem mit einem regenerativen Verstärker eingesetzt, dessen infrarote Lichtimpulse durch zwei nichtkollinear phasenangepaßte parametrische Verstärkerstufen (NOPA) über den gesamten sichtbaren Spektralbereich abgestimmt werden können. Für das Kurzzeitexperiment am HBT wurden die Impulse eines NOPAs durch Frequenzverdoppeln in den UV-Spektralbereich konvertiert, um die Anregung der S_1 -Bande zu ermöglichen. Die erzielte Zeitauflösung war in beiden Experimenten im Bereich von 35 fs. Die Moleküle waren in Cyclohexan gelöst. Die Messungen an Azulen wurden in einer Durchflußküvette, die Messungen an HBT in einem 70 μm Flüssigkeitsfreistrahl durchgeführt.

Bei der Untersuchung der S_1 -Relaxationsdynamik von Azulen wurde eine Überschußenergieabhängigkeit des Relaxationsprozesses beobachtet. Die Anregung der S_1 -Bande erfolgte bis zu einer vibratorischen Energie von über 5500 cm^{-1} oberhalb des schwingungsenergiefreien 0-0-Übergangs. Aus der Abhängigkeit der S_1 -Dynamik von der Anregungsenergie konnte die energetische Lage der Durchschneidung zu etwa 2300 cm^{-1} über dem Potentialminimum bestimmt werden. Dieser Wert ist in Übereinstimmung mit frequenzspektroskopischen Messungen und theoretischen Vorhersagen. Unterhalb einer Schwellenenergie von ca. 1300 cm^{-1} relaxiert das Molekül durch Tunneln durch eine effektive Potentialbarriere in der Relaxationskoordinate. Oberhalb der Schwellenenergie wird ein biexponentielles Relaxationsverhalten mit oszillatorischen Signalanteilen beobachtet. Die Schwingungsanregung ist auf nur zwei Moden verteilt. Dies kann als Schwingungswellenpaketdynamik in niederfrequenten „out-of-plane“-Gerüstschwingungsmoden mit Energien von 160 cm^{-1} und 200 cm^{-1} verstanden werden. Die Anregung dieser Moden erfolgt während des Relaxationsprozesses durch ballistische Wellenpaketpropagation durch die konische Durchschneidung. Da Schwingungsformen experimentell beobachtet wurden, die mit dem Relaxationsprozeß korrelieren und optisch nicht direkt angeregt werden können, entstehen die in der zeitaufgelösten Messung detektierten Signale nicht im Franck-Condon-Bereich der Anregung, sondern in einer alternativen Region der Potentialtopologie.

Bei den Untersuchungen zum ESIPT-Prozeß in HBT wurde der S_1 -Zustand mit UV-Pulsen angeregt und die transiente Absorptionsänderung über die gesamte cw-Fluoreszenzbande von 450 nm bis 680 nm detektiert. Es wurde ein stufenartiger Anstieg der stimulierten Emission in der keto-Konfiguration abhängig von der Zentralwellenlänge der Abfrageimpulse nach 30 - 50 fs beobachtet. Diese Zeitdauer entspricht der ballistischen Wellenpaketpropagation bis in das Detektionsfenster in der keto-Konfiguration. Das heißt, im Gegensatz zu einem Ratenmodell wird kein exponentieller Signalanstieg im Kurzzeitsignal detektiert, sondern das am Franck-Condon-Punkt in der enol-Konfiguration erzeugte Wellenpaket propagiert auf der Potentialhyperfläche entlang des „minimum energy reaction path“ zur keto-Konfiguration und wird dort im energetischen Detektionsfenster der Abfrageimpulse beobachtet.

In den zeitaufgelösten Signalen konnten vier prominente oszillatorische Anteile mit Energien von 118 cm^{-1} (Frq_1), 254 cm^{-1} (Frq_2), 289 cm^{-1} (Frq_3) und 529 cm^{-1} (Frq_4) beobachtet werden. Diese Schwingungsbewegungen sind mit Gerüstdeformationen des Moleküls während des ESIPT-Prozesses verbunden. Die Moden haben im Gegensatz zu den restlichen Schwingungsfreiheitsgraden eine große Projektion auf die Deformation des zentralen H-Chelatringes, die mit dem Wechsel der elektronischen Konfiguration verbunden ist. Der primäre Prozeß des ESIPT ist die initiale Einschnürung des H-Chelatringes nach der optischen Anregung. Diese Bewegung entspricht der ersten Bewegungsform (Frq_1). Durch diese Deformation wird die O-N-Distanz minimiert und der elektronische Konfigurationswechsel ermöglicht. Das Proton folgt adiabatisch der ultraschnellen; perizyklischen; elektronischen Umverteilung. Nun befindet sich das Molekül in der keto-Konfiguration. Nach dem Wechsel der Elektronenkonfiguration setzt sich das Wellenpaket aus den Schwingungsmoden $\text{Frq}_2 - \text{Frq}_4$ zusammen. Die Geschwindigkeit des Prozesses wird durch die reduzierte Masse der Schwingungsmoden bestimmt. Die restlichen 65 Schwingungsfreiheitsgrade werden nicht direkt angeregt. Sie wirken als Bad für die Moden, die an die Geometrieänderung am stärksten koppeln. Das Wellenpaket oszilliert im elektronischen Potential der keto-Konfiguration. Das Molekül schwingt in diesen Edukt-Bewegungsformen nach dem Protontransfer.

Zusammenfassend wurde durch die Analyse der photoinduzierten Dynamik zweier reaktiver Prozesse, der nichtradiativen S_1 -Relaxation von Azulen und des ESIPT-Prozesses in HBT, jeweils ein detailliertes mikroskopisches Bild des Reaktionsablaufs erzielt. Die Echtzeitbeobachtung von Wellenpaketdynamik in reaktiven Koordinaten großer Moleküle in Lösung ist möglich. Die S_1 -Relaxation findet in Azulen oberhalb einer Schwellenenergie durch einen konischen Schnitt fernab des Franck-Condon-Punkt statt. Das Modell des ESIPT-Prozesses ist ein ballistischer Protontransfer, der mit der Deformation des H-Chelatringes und einer starken Auslenkung von Edukt-Schwingungsmoden einhergeht.

Die in dieser Dissertationsschrift vorgestellten Ergebnisse wurden zum Teil schon in folgenden Publikationen und Vorträgen veröffentlicht:

Begutachtete Veröffentlichungen

1. J. Wachtveitl, T. Nägele, A.J. Wurzer, M. Schenk and L. Moroder, *Ultrafast Photomodulation of Conformation in Azobenzene Containing Cyclic Peptides*, Ultrafast Phenomena XI, Eds. T. Elsässer, J.G. Fujimoto, D.A. Wiersma und W. Zinth, Springer, Berlin: 1998, S. 609
2. A.J. Wurzer, T. Wilhelm, J. Piel, E. Riedle, *Comprehensive measurement of the S_1 azulene relaxation dynamics and observation of vibrational wavepacket motion*, Chem. Phys. Lett. **299**, 296 (1999)
3. A.J. Wurzer, S. Lochbrunner and E. Riedle, *Highly localized vibronic wavepackets in large reactive molecules*, Appl. Phys. B. **71**, 405 (2000)
4. S. Lochbrunner, A.J. Wurzer, and E. Riedle, *Ultrafast excited state proton transfer and subsequent coherent skeletal motion of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazol*, J. Chem. Phys. **112**, 24 (2000)
5. E. Riedle, S. Lochbrunner, A.J. Wurzer, V. de Waele, R. de Vivie-Riedle, *Does the proton move during ultrafast excited state intramolecular proton transfer?*, Ultrafast Phenomena XII, Eds. T. Elsässer, S. Mukamel, M. Murnane, and N.F. Scherer, Springer, Berlin: 2000

Vorträge

6. A.J. Wurzer, T. Wilhelm, J. Piel, E. Riedle, W. Zinth, *Untersuchung der Wellenpaketdynamik bei der ultraschnellen Relaxation von Azulen*, DPG-Fühjahrstagung, 1998, Konstanz
7. S. Lochbrunner, A.J. Wurzer and E. Riedle, *Ultrafast excited state proton transfer and subsequent coherent skeletal motion*, Faraday Discussion 113, Leeds, 1999
8. A.J. Wurzer and E. Riedle, *Oszillatorische Wellenpaket-Bewegung fern vom Franck-Condon-Punkt*, DPG-Frühjahrstagung, 1999, Heidelberg
9. E. Riedle, A.J. Wurzer and S. Lochbrunner, *Highly localized vibronic wavepackets in large reactive molecules*, International Workshop on „Optimal Control of Quantum Dynamics: Theory and Experiment“, 25.-27 July 1999, Ringberg Castle, Germany
10. S. Lochbrunner, A.J. Wurzer, and E. Riedle, *Ultrafast excited state proton transfer in HBT and subsequent coherent skeletal motion*, 16. Vortragsforum der GDCh, 1999

Poster

11. A.J. Wurzer and E. Riedle, *Ultrafast processes in large organic molecules - towards a direct observation of wavepacket pathway*, German-Russian Laser Symposium, München, 1998
12. A.J. Wurzer and E. Riedle, *Comprehensive Measurement of the Ultrafast S_1 Decay in Azulene and Observation of Vibrational Wavepacket Motion*, 16. Vortragsforum der GDCh, 1999
13. A.J. Wurzer, T. Wilhelm, J. Piel and E. Riedle, *Control of the ultrafast S_1 decay in azulene through vibrational excess energy deposition*, Faraday Discussion 113, Leeds, 1999

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung	5
2. Offene Fragestellungen zur Aufklärung von Photoreaktionsmechanismen durch die Beobachtung von Wellenpaketdynamik in molekularen Systemen in Lösung	7
2.1 Wellenpaketdynamik an einer konischen Durchschneidung	7
2.1.1 Modellsystem: S_1 -Relaxation von Azulen	8
2.1.2 Beobachtbarkeit der Relaxationsdynamik an einer konischen Durchschneidung	11
2.2 Entwicklung eines detaillierten Modells zum Protontransfer.....	12
2.2.1 Der ultraschnelle ESIPT-Prozeß	13
2.2.2 Modellsystem: Protontransfer in HBT	16
3. Grundlagen zu den molekularen Eigenschaften und den Photoprozessen der Modellsysteme	17
3.1 Molekülstruktur	17
3.2 Molekülschwingungen	21
3.3 Auswahlregeln vibronischer Übergänge.....	25
3.4 Nichtstrahlende elektronische Übergänge	27
3.5 Optische Signaturen von Relaxationsprozessen großer Moleküle in kondensierter Phase	31
3.6 Dynamik von Schwingungswellenpaketen.....	33
3.7 Signalmodulation durch Schwingungswellenpakete	36
4. Spektroskopische Meßmethode für höchste Zeitauflösung	39
4.1 Pump-Probe-Meßmethode.....	39
4.2 Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie.....	41
5. Ergebnisse der Messungen von Azulen	43
5.1 Absorptions- und Fluoreszenzspektren.....	43
5.2 Zeitaufgelöste Messungen	46
5.2.1 Beschreibung des Fluoreszenzexperimentes	46
5.2.2 Charakterisierung der Meßkurven	47
5.2.3 Überschußenergieabhängige S_1 -Relaxationsdynamik	48
5.2.4 Auswertung der Meßergebnisse.....	50
6 Relaxationsdynamik an einer konischen Durchschneidung	55
6.1 Energetische Lage der konischen Durchschneidung	55
6.2 Detektion fernab der Franck-Condon-Region	58
6.3 Überschußenergieabhängige Relaxationsdynamik	59

7. Ergebnisse der Messungen von HBT	65
7.1 Absorptions- und Emissionsspektren	65
7.2 Zeitaufgelöste Messungen	68
7.2.1 Beschreibung des transienten Transmissionsexperiments	68
7.2.2 Charakterisierung der Meßkurven	68
7.2.3 Transiente Absorption bei verschiedenen Wellenlängen	69
7.2.4 Auswertung der Meßergebnisse	72
8. Detaillierte Beschreibung des ultraschnellen ESIPT-Prozesses in HBT	79
8.1 Vergleich mit bisherigen Beschreibungen	79
8.2 Ballistische Wellenpaketbewegung	81
8.3 Am Prozeß beteiligte Gerüstbewegungen	82
8.4 Umschalten der Elektronenkonfiguration	86
8.5 Neues ESIPT Modell	87
9. Ausblick und Zusammenfassung	89
9.1 Ausblick	89
9.2 Zusammenfassung	91
10. Anhang	93
10.1 Messung an Azulen	93
10.1.1 Meßaufbau	93
10.1.1.1 Optischer Aufbau	93
10.1.1.2 Präparation der Probe	96
10.1.1.3 Datenerfassung und Normierung	96
10.1.2 Meßdatenanalyse	98
10.2 Messung an HBT	104
10.2.1 Meßaufbau	104
10.2.1.1 Optischer Aufbau	104
10.2.1.2 Präparation der Probe	106
10.2.1.3 Datenerfassung und Normierung	106
10.2.2 Meßdatenanalyse	107
10.3 Signalanalyse durch Sliding-Window-Fourier-Transformation	118
11. Literaturverzeichnis	119

1. Einführung

Photoinduzierte Prozesse in molekularen Systemen sind von fundamentaler Bedeutung für das Verständnis vieler dynamischer Vorgänge in der Physik, Chemie und Biologie. Wesentlicher Aspekt des physikalischen Interesses an reaktiven unimolekularen Prozessen ist die Aufklärung des mikroskopischen Mechanismus dieser Vorgänge. Dabei liegen in der Geschwindigkeit der Elementarprozesse und in der Komplexität der Systeme die besondere Herausforderung für die Beschreibung und experimentelle Untersuchung. Die Zeitskala, auf der sich effektive Reaktionsprozesse in Molekülen abspielen, liegt im Bereich weniger Schwingungsperioden des Molekülgerüsts. Selbst niederenergetische Normalschwingungen großer Moleküle besitzen eine Periodendauer von nur wenigen 100 fs (Femtosekunden, 10^{-15} s). Die reaktiven Primärdeformationen können sich im Bereich von wenigen 10 fs abspielen. Die Komplexität des Systems liegt in der großen Anzahl von Freiheitsgraden in einem vielatomigen Molekül. Neben den Schwingungsfreiheitsgraden des Kerngerüsts und den energetischen Zuständen der Elektronen muß bei ultraschnellen Prozessen die Elektron-Kern-Wechselwirkung und zusätzlich in flüssiger Phase die Lösungsmittelwechselwirkung berücksichtigt werden.

In der klassischen optischen Spektroskopie wird durch eine möglichst genaue Präparation und Untersuchung des Anfangs- und Endzustandes eines molekularen reaktiven Prozesses eine Aufklärung der Vorgänge während des Prozesses angestrebt. Die dabei verwendeten Methoden beruhen auf einer möglichst exakten spektralen Auflösung. Der eigentliche Reaktionsprozeß wird so nur indirekt beobachtet. Ein alternativer Zugang ist die direkte zeitaufgelöste Beobachtung des molekularen Systems. Dabei können Messungen durch das Anrege- und Abtastexperiment (Abschnitt 4) mit einer Zeitauflösung von wenigen 10 fs durchgeführt werden.

Mit der zunehmenden Verfügbarkeit von ps- (Pikosekunden, 10^{-12} s) und fs-Laserlichtquellen seit Anfang der 80er Jahre wurde diese Methode vielfach zur Untersuchung schnellster Prozesse in Molekülen verwendet. Für das neue wissenschaftliche Gebiet wurde der Begriff der „Femtochemie“ geprägt [1,2]. Es gelang die direkte zeitaufgelöste Beobachtung von Schwingungswellenpaketen in isolierten Molekülen, wie zum Beispiel I_2 [3] und Na_2 [4]. Bei diesen Experimenten wird ein Wellenpaket durch die kohärente Superposition von Eigenzuständen in einem annähernd harmonischen Potential eines bindenden elektronischen Zustands angeregt. Diese Wellenpaketbewegung entspricht in ihrer Periodizität der Schwingung eines klassischen Massenpunktes mit der reduzierten Masse des bewegten Molekülgerüsts. Die Lokalisierung des Wellenpaketes im quantenmechanischen Molekülsystem erlaubt eine quasiklassische Betrachtung der Gerüstynamik.

In flüssiger Phase wurden solche Schwingungswellenpakete in ungekoppelten Normalmoden in Farbstoffen [5] und sogar in biologischen Systemen [6, 7] beobachtet. Bei diesen Untersuchungen konnten keine wesentlichen neuen Erkenntnisse über die spektral aufgelösten Messungen hinaus gewonnen werden. Auch bei reaktiven Systemen, wie der Dissoziation von NaI und HgI_2 in Gasphase, wurde eine durch Wellenpaketdynamik verursachte charakteristische Modulation im zeitaufgelösten Anrege- Abfragesignal beobachtet [8, 9].

Für die Untersuchung reaktiver Systeme in flüssiger Phase verbleiben offene Fragestellungen. Als reaktiv werden im weiteren sowohl photophysikalische Systeme bezeichnet, die nach einer optischen Anregung in ihren Ausgangszustand relaxieren, wie auch photochemische Systeme, die sich nach der Relaxation in einem alternativen Bereich der Grundzustandpotentialfläche befinden.

Bei der eingeschränkten Dimensionalität der meisten bisher untersuchten Systeme können die beteiligten Schwingungsmoden leicht identifiziert werden. In großen Molekülen ist eine Zuordnung von beobachteten Oszillationen zu molekularen Schwingungsmoden sehr viel schwieriger. Insbesondere ist die Frage zu klären, ob Wellenpaketdynamik bei Molekülen auch in reaktiven Koordinaten beobachtbar ist. Durch die große Anharmonizität reaktiver Koordinaten, insbesondere bei effektiven Prozessen, entstehen Kopplungen zwischen Schwingungskordinaten, die zu einer schnellen Umverteilung der vibratorischen Energie im Molekül führen können. Ebenfalls können Umverteilungsprozesse, die von der Lösungsumgebung induziert werden, dazu führen, daß das Wellenpaket nicht lange genug in der reaktiven Koordinate fokussiert bleibt, um experimentell detektiert werden zu können.

Bei einem reaktiven Prozeß ist die Edukt- und Produktgeometrie des Molekülgerüsts unterschiedlich. Die Gerüstatome folgen dem Potential der elektronischen Produktwellenfunktion. Mit Hilfe zeitaufgelöster Anrege- Abfrageexperimente sollte eine Echtzeitbeobachtung der Gerüstdeformationen während des reaktiven Prozesses möglich sein. Die Untersuchung der für die Reaktion relevanten Bewegungsformen führt zu einem detaillierten mikroskopischen Bild des Prozesses. Die Echtzeitbeobachtung der Schwingungswellenpaketdynamik in großen reaktiven molekularen Systemen in flüssiger Phase könnte somit zur Aufklärung der mikroskopischen Reaktionsprozesse führen.

In der vorliegenden Arbeit werden zwei Moleküle in Lösung mittels Anrege- und Abfrageexperimenten mit einer Zeitauflösung von wenigen 10 fs untersucht. Aufgrund der zunehmenden Zahl von Molekülen, in welchen konische Durchschneidungen der Potentialhyperflächen als wesentlich für einen nichtradiativen Relaxationsprozeß erachtet werden, bildet der antiaromatische bitykliche Kohlenwasserstoff Azulen ein geeignetes Modellsystem. Die anomale S_2 -Fluoreszenz ist ein bekanntes Beispiel der Photophysik, als Ausnahme von der „Kasha-Regel“ [10]. Es wird die ultraschnelle schwingungsenergieabhängige Relaxation der S_1 -Population durch eine konische Durchschneidung in den Grundzustand untersucht. Aufgrund der beobachteten Wellenpaketdynamik kann die Existenz und Lage der konischen Durchschneidung bestimmt werden (siehe Kapitel 5 und 6).

Beim zweiten vorgestellten Reaktionsprozeß (Kapitel 7 und 8) handelt es sich um den intramolekularen Protontransfer im angeregten elektronischen Zustand (ESIPT) in 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazol (HBT). Bei Protontransfer im angeregten Zustand handelt es sich um eine Modellreaktion eines photochemischen Prozesses. Es wird die Bindung zwischen einem Wasserstoffatom und einem Sauerstoffatom geschwächt und die Bindung zu einem Stickstoffatom gestärkt. Bei diesem ESIPT-Prozeß spielen Gerüstdeformationen eine entscheidende Rolle. Die resultierenden Schwingungsbewegungen in der Produktkonfiguration geben Aufschluß über den Reaktionsmechanismus. Der experimentelle Aufbau und die numerischen Ergebnisse der Datenauswertung werden in Kapitel 10 präsentiert.

2. Offene Fragestellungen zur Aufklärung von Photo- reaktionsmechanismen durch die Beobachtung von Wellenpaketdynamik in molekularen Systemen in Lösung

Im folgenden Kapitel werden die Fragestellungen erläutert, die zur Auswahl der Modellsysteme und zu den anschließend vorgestellten Experimenten führen. Am Modellsystem Azulen wurde die Relaxationsdynamik an einer konischen Durchschneidung von Potentialhyperflächen betrachtet. Beim Modellsystem HBT wurde die Frage nach dem detaillierten mikroskopischen Mechanismus des ultraschnellen Protontransfers untersucht. In Kapitel 3 werden die Grundlagen zu den hier verwendeten Begriffen und physikalischen Vorstellungen beschrieben. In Kapitel 4 wird ein kurzer Überblick zur kurzzeitspektroskopischen Meßmethode gegeben.

2.1 Wellenpaketdynamik an einer konischen Durchschneidung

Konische Durchschneidungen (conical intersection, CI) von Potentialflächen sind für ultraschnelle nichtstrahlende Relaxationsprozesse in großen Molekülen von großer Bedeutung und speziell die Dynamik der Population auf den Potentialflächen ist dabei von Interesse. Insbesondere interessant ist die Fragestellung, ob es möglich ist, ein Wellenpaket in einer reaktiven Koordinate zu erzeugen und ob es während oder nach dem Durchgang durch eine Potentialkurvenkreuzung noch detektierbar ist. Für die Beobachtung eines Schwingungswellenpaketes an einer konischen Durchschneidung in einem reaktiven System in Lösung müssen gewisse Bedingungen erfüllt sein. Daß eine solche Wellenpaketdynamik in großen Molekülen in Lösung beobachtbar ist, wurde in mehreren Messungen an Farbstoffen experimentell gezeigt [5, 11, 12]. Ebenfalls wurden zeitaufgelöste Messungen von Wellenpaketen in einem harmonischen elektronischen Potential, analog Abbildung 3.7.1c,d, an großen biologischen Molekülen in Lösung durchgeführt [7]. Das heißt, die theoretischen Vorhersagen von kohärenter Schwingungsanregung und anschließender Propagation eines Wellenpaketes unter dem Einfluß des elektronischen Potentials und der Dephasierungsprozesse im gelösten Molekül, konnten nachgewiesen werden [13, 14]. Insbesondere wurde gezeigt, daß die Schwingungswellenpakete im elektronischen Potential, trotz Lösungsmittelumgebung, lange genug existieren, um detektiert werden zu können. Jedoch sind die bisher beobachteten Systeme nicht reaktiv, das heißt, das Schwingungswellenpaket bewegt sich in einem annähernd harmonischen Potential. Für reaktive, nicht dissoziative Prozesse liegen experimentelle Untersuchungen für Isomerisierungsprozesse [6, 15, 16] und theoretische pump-probe-Simulationen für ein Modellsystem vor [17]. Der zweifelsfreie Nachweis eines Wellenpaketes im angeregten Zustand ist insbesondere aufgrund des Grundzustandswellenpakets schwierig, welches durch die optische Anregung gleichzeitig hervorgerufen werden kann. Detektionsprozesse, die in oder aus dem Grundzustand erfolgen, wie in den publizierten Experimenten, sind diesbezüglich kritisch zu betrachten.

Das hier vorgestellte Modellsystem Azulen besitzt gemäß den theoretischen Berechnungen eine energetisch niedrige, aber nicht im Potentialminimum liegende, konische Durchschneidung zwischen dem S_1 - und dem S_0 -Zustand und damit einen sehr effektiven nichtstrahlenden Relaxationskanal aus dem S_1 - in den S_0 -Zustand. Die Dynamik der S_1 -Population kann durch eine S_1 - S_2 -Absorption mit anschließender S_2 -Fluoreszenz nachgewiesen werden [18, 19]. Damit kann eine Beeinflussung der Beobachtung der S_1 -Dynamik durch den Grundzustand ausgeschlossen werden. Darüber hinaus liegen umfangreiche Untersuchungen über Molekülstruktur und Vibrationsmoden von Azulen vor [20 - 35]. Das heißt, Azulen erscheint hervorragend als Modellsystem für die Untersuchung von Schwingungswellenpaketdynamik in einem reaktiven System in Lösung geeignet.

2.1.1 Modellsystem: S_1 -Relaxation von Azulen

Azulen zeigt eine „anomale“ Fluoreszenz nach optischer Anregung aus dem S_2 -Zustand. Die Anomalie bezieht sich auf die empirische Regel von Michael Kasha, der 1955 das Fluoreszenzverhalten organischer Moleküle in der Veröffentlichung „*Characterisation of electronic transitions in complex molecules*“ beschrieben hat [10]. Danach relaxieren organische Moleküle nach optischer Anregung höherer elektronischer Zustände aus diesen nichtstrahlend bis zum niedrigsten Zustand der gleichen Multiplizität. Aus diesem Zustand erfolgt die Relaxation radiativ. Als prominente Ausnahme dieser Regel wurde von Beer und Longuet-Higgins ebenfalls 1955 die S_2 -Fluoreszenz von Azulen publiziert [18]. Diese experimentellen Ergebnisse wurden schon wenige Wochen später von Kasha selbst überprüft und bestätigt [19]. Daraufhin wurde ein Vielzahl von Messungen zu den spektralen Eigenschaften und insbesondere zur Lebensdauer des S_1 -Zustandes von Azulen durchgeführt und veröffentlicht (siehe Tabelle 2.1.1).

Azulen besitzt nicht nur mit seinem Fluoreszenzverhalten eine für große organische Moleküle anomale Eigenschaft. Sein Relaxationsverhalten bezüglich seiner Umgebung ist ebenfalls unüblich. Grundsätzlich würde man aufgrund der Wechselwirkungsmöglichkeiten erwarten, daß ein elektronischer Zustand in der Gasphase langsamer relaxiert als in Lösung bzw. im Kristall. Aus den aufgeführten Meßergebnissen in Tabelle 2.1.1 zur S_1 -Relaxation von Azulen ergibt sich jedoch ein anderes Bild. Es zeigt sich, daß die Relaxationszeiten in der Gasphase kleiner sind als die in Lösung und die Kristallmessungen im Vergleich zur flüssigen Phase eine noch langsamere Dynamik zeigen. Es scheint, daß für die S_1 -Relaxation von Azulen ein Mechanismus verantwortlich ist, der von der Steifigkeit der Umgebungsphase abhängig ist.

Die Rolle der Umverteilung der vibratorischen Energie, insbesondere im ersten angeregten elektronischen Singlettzustand, ist in verschiedenen Experimenten untersucht bzw. interpretiert worden. In zwei Publikationen wurde ultraschnelles IVR (*intrastate vibrational relaxation*, siehe Abschnitt 3.5), deutlich schneller als die elektronische Relaxation, identifiziert und für eine nicht beobachtete Abhängigkeit der Relaxationsdynamik von der Anregungswellenlänge verantwortlich gemacht [36, 37]. Im Gegensatz dazu befinden sich Messungen, die ebenfalls in Lösung durchgeführt wurden und eine deutliche Abhängigkeit der Relaxationsdynamik von einzelnen vibratorischen Zuständen im S_1 -Zustand zeigen [38].

Die Überschußenergieabhängigkeit, also die Korrelation der Relaxationsdynamik mit der vibratorischen Energie oberhalb des 0-0-Übergangs zwischen dem Grundzustand und dem S_1 -Zustand, wurde auch in mehreren Linienbreitenmessungen beobachtet [39, 40].

Publikation	Jahr	Phase	λ_{Anreg} (nm)	T (K)	τ_{S_1} (ps)	Messung/Nachweis
[41]	1968	L (Brombezol)	530	R	7	TPF
[42]	1972	K (Naphtalen)	700	1,2	3,3	Linienbreite
[38]	1975	L (Benzol, Ethanol)	610	R	7,5	TPF
[34]	1976	L (Cyclohexan)	500 600	R	< 1 < 2	TPF
[43]	1976	L (Cyclohexan)	615	R	1,9±0,2	TPF
[35]	1978	L (Benzol)	615	R	1,9±0,2	TPF
[40]	1984	G (jet)	700 668 638	Ü	0,8±0,2 0,6±0,2 0,4±0,2	Linienbreite
[33]	1987	G (jet)	700	Ü	1	Linienbreite
[39]	1988	G (jet)	700 668 638 600	Ü	1,1±0,2 0,7±0,2 0,4±0,2 0,3±0,2	Linienbreite
[44, 45]	1990	L (Cyclohexan)	697	295	1,4±0,2	Linienbreite
[46]	1991	L (Ethylenglycol)	648 638 628 617	R	0,3 0,15 0,1 0,05	Pump-Probe
[47]	1991	L (Cyclohexan)	613	R	1,0±0,1	Pump-Probe
[36]	1992	L (Cyclohexan)	685	R	0,97	Pump-Probe
[37]	1995	L (Cyclohexan)	620 - 685	R	1,0±0,08	Pump-Probe

Tabelle 2.1.1: Übersicht der S_1 -Relaxationszeitmessungen von Azulen. Abkürzungen: λ_{Anreg} : Anregungswellenlänge des S_1 -Zustandes, T – Temperatur; TPF- two photon fluorescence pattern; L - Lösung; K - Kristall; G - Gasphase; R – Raumtemperatur; Ü – Überschallexpansion.

Die Quantenausbeute des $S_0 \leftarrow S_1$ -Übergangs wurde in Lösung bestimmt: $\eta_F(S_0 \leftarrow S_1) \approx 10^{-7}$ [48]. Die Quantenausbeute des $S_0 \leftarrow S_2$ -Übergangs wurde in Lösung zu $\eta_F(S_0 \leftarrow S_2) \approx 0,031$ bestimmt [49]. Die Relaxationszeit des S_2 -Zustands in Cyclohexanlösung beträgt 1,3 ns [50] [51]. Es kann anhand der Literatur zusammenfassend festgestellt werden, daß es *die* Relaxationszeit für Azulen nicht gibt. Der Prozeß scheint sowohl signifikant von der Überschußenergie als auch von der Rigidität der Umgebungsphase abzuhängen.

Bisherige Erklärung des Prozesses

Eine Besonderheit, die als Ansatz für eine Erklärung des Relaxationsverhaltens von Azulen verwendet wird, sind die Energieabstände der ersten beiden elektronischen Singulettzustände. Der S_1 -Zustand ist etwa gleich weit vom Grundzustand entfernt wie der S_2 -Zustand vom S_1 -Zustand: $\Delta E(S_0-S_1) \approx \Delta E(S_1-S_2) \approx 14000 \text{ cm}^{-1}$ (siehe Abb. 5.2.2).

Die vibratorische Struktur ist in beiden elektronischen Zuständen ähnlich [32, 52, 53]. Aufgrund der guten Übereinstimmung der Relaxationsdynamik in vielen großen organischen Molekülen [54, 55] mit dem Energielückengesetz wurde es auch bei Azulen (siehe Abschnitt 3.4, Gleichung (3.4.2)) auf das Relaxationsverhalten angewandt [33, 56].

Bei dieser Regel ist der Wert für die IC-Rate zwischen dem S_1 -Zustand und dem Grundzustand von $k_{IC}(S_1 \rightarrow S_0)$ $0,5 - 1 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ zu berücksichtigen. Die IC-Rate zwischen dem S_2 -Zustand und dem S_1 -Zustand beträgt $k_{IC}(S_2 \rightarrow S_1)$ $7 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ [57]. Daraus folgt als Ergebnis der bisherigen experimentellen Untersuchungen die Tatsache, daß bei annähernd gleichem Energieabstand zwischen den elektronischen Zuständen S_0-S_1 und S_1-S_2 , der S_1 -Zustand um 10^4 schneller relaxiert als der S_2 -Zustand.

Das in Abschnitt 3.4 beschriebene Energielückengesetz beruht auf Fermi's Goldener Regel, Gleichung (3.4.1) [58]. Die unterschiedlichen Relaxationsraten verschiedener angeregter Zustände in aromatischen Kohlenwasserstoffen können in der Regel durch Unterschiede in dem Produkt aus dem Überlappintegral der Schwingungswellenfunktionen und der Zustandsdichte ρ erklärt werden [55, 59, 60]. Aufgrund der ähnlichen Energieabstände und der ebenfalls ähnlichen vibratorischen Struktur ist die Zustandsdichte des niederenergetischen koppelnden Zustandes in etwa gleich groß. Der Überlappintegral der Schwingungswellenfunktionen besitzt einen großen Wert für große Unterschiede in der Gerüstgeometrie, also für eine starke Verschiebung der Normalkoordinatenursprünge zwischen den beiden Zuständen (siehe Abschnitt 3.2). Die gemessenen und berechneten Frequenzen in den Zuständen sind für Moden über 400 cm^{-1} sehr ähnlich [26, 30]. In den niederfrequenten Normalkoordinaten findet jedoch eine relativ starke Änderung zwischen dem S_0 - und dem S_1 -Zustand statt. Eine Mode mit 326 cm^{-1} im S_0 -Zustand findet sich im S_1 mit 230 cm^{-1} [33]. Ebenfalls beobachtet wird eine Mode mit 183 cm^{-1} im S_0 und 193 cm^{-1} im S_1 sowie 180 cm^{-1} im S_0 und 135 cm^{-1} im S_1 -Zustand [30]. Ein weiterer Hinweis auf eine wesentliche Beteiligung von niederfrequenten Moden am Relaxationsprozeß ist das Ausbleiben eines signifikanten Deuteriumeffektes bei verschiedenen S_1 -Relaxationsmessungen [35, 36]. Das heißt, es sind eher niederfrequente C-C-Biegemoden und C-C-Streckmoden am Prozeß beteiligt als hochfrequente C-H-Moden. Insbesondere können niederfrequente nichtplanare-Moden, die in Azulen nicht optisch aktiv sind (siehe Abschnitt 3.3), eventuell am Relaxationsprozeß beteiligt sein [33].

Die Beschreibung der Relaxationsdynamik durch Fermi's Goldene Regel entspricht einer Rate für die Depopulation eines Zustandes. Im allgemeinen wird die Depopulation von einem relaxierten Zustand aus betrachtet. In diesem Modell ist bei einer Energielücke von 14000 cm^{-1} keine oder nur eine sehr geringe Überschussenergieabhängigkeit im System zu erwarten. Für eine starke Abhängigkeit der Relaxationsdynamik von der vibratorischen Energie im S_1 -Zustand von Azulen gibt es jedoch mehrere experimentelle Hinweise [40, 39].

Für die Relaxation des S_1 -Zustandes von Azulen wurde schon in der Originalarbeit zur Entdeckung der S_2 -Fluoreszenz der Vorschlag eines unkonventionellen Relaxationsprozesses gemacht [18]. M. Beer und H.C. Longuet-Higgins schlugen schon 1955 zur Erklärung eine Durchschneidung der Potentialflächen des S_0 - und S_1 -Zustandes als effektiven Relaxationskanal der S_1 -Population vor.

2.1.2 Beobachtbarkeit der Relaxationsdynamik an einer konischen Durchschneidung

In den theoretischen Arbeiten der Gruppe um M. Olivucci wird eine energetisch tief liegende konische Durchschneidung in Azulen zwischen dem Grundzustand und dem S_1 -Zustand beschrieben [61, 62]. Wie in Abbildung 2.1.1 dargestellt, liegt die Durchschneidung nicht im Potentialminimum des S_1 -Zustands. Entlang einer symmetrieerhaltenden Bewegungsform, bei der sich im wesentlichen die transannulare Bindung von 1.5 \AA bei der FC-Geometrie auf 1.31 \AA an der S_0/S_1 -CI verkürzt, liegt die Durchschneidung etwa 2600 cm^{-1} über dem S_1 -Minimum (Abb. 2.1.1.a). Der Saum der CI spannt sich im Raum mit einer, zur totalsymmetrischen Mode orthogonalen, niederenergetischen symmetrierniedrigenden nichtplanaren-Mode auf (Abb. 2.1.1.b). Entlang dieser Koordinate liegt die Durchschneidung zum Grundzustand energetisch niedriger als in der totalsymmetrischen Geometrie.

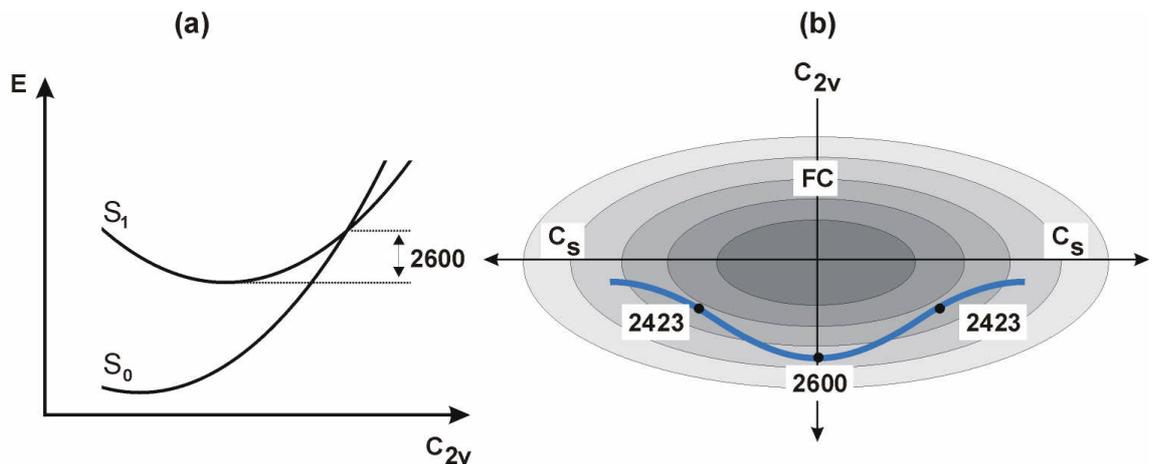


Abbildung 2.1.1: Konische Durchschneidung des Grundzustandes mit dem S_1 -Zustand in Azulen (a) Potentialflächen entlang der symmetrieerhaltenden Koordinate [61] (b) 2D-Darstellung des Durchschneidungssaums in den C_{2v} - C_s -Symmetriekoordinaten [61, 62]. Alle Angaben in cm^{-1} ; FC – Franck-Condon-Geometrie.

Aufgrund der in Abbildung 2.1.1 dargestellten Potentialtopologie, insbesondere der Verbindung der FC-Region mit der CI durch eine totalsymmetrische Mode, der nicht im Potentialminimum liegenden Durchschneidung zum Grundzustand und des energetisch niedriger liegenden Saums entlang einer nichtplanaren-Mode erscheint Azulen als ideales Modellsystem für die Untersuchung der Relaxationsdynamik an einer konischen Durchschneidung.

Vorteile von Azulen für die Untersuchung ultraschneller IC-Prozesse

Sowohl der $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang als auch der $S_2 \leftarrow S_1$ -Übergang liegen im sichtbaren Spektralbereich. Damit sind diese Übergänge mit Hilfe von ultrakurzen Laserlichtimpulsen optimal erreichbar (siehe Abschnitt 10.1). Die vibratorische Struktur von Azulen ist gut untersucht und aufgrund der Potentialtopologie kann mit dem Einfluß von niederenergetischen Moden auf den Relaxationsprozeß gerechnet werden. Vibratorische Wellenpakete in den Potentialen niederfrequenter Schwingungsformen sind mit der verfügbaren experimentellen Zeitauflösung beobachtbar.

Durch die energetische Lage der elektronischen Niveaus und die Eigenschaften der S_2 -Fluoreszenz kann der S_2 -Zustand als Detektionszustand verwendet werden (siehe Abschnitt 5). Da die radiative Relaxation des S_2 -Zustands kaum Überschußenergieabhängigkeit aufweist, findet keine Maskierung der S_1 -Dynamik statt [51, 63, 64]. Die Detektion von Wellenpaketdynamik im S_1 -Zustand wird nicht durch Grundzustandsdynamiken verfälscht, die z.B. durch RISRS (resonant impulsive stimulated raman scattering)-Prozeß hervorgerufen werden. Ebenso kann eine Maskierung durch einen Triplet-Übergang, wie er bei vielen anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen zum T_1 -Zustand [65] eine große Rolle spielt, bei geringen Überschußenergien von wenigen 1000 cm^{-1} im ersten angeregten Singulettzustand ausgeschlossen werden [39].

Fragestellungen zur Relaxationsdynamik von Azulen

Das Modellsystem Azulen eignet sich also in besonderer Weise zur Klärung der direkten zeitaufgelösten Beobachtbarkeit von Relaxationsdynamiken an einer konischen Durchschneidung. Insbesondere wird die Fragestellung nach der Überschußenergieabhängigkeit der Wellenpaketdynamik in einem ultraschnellen photophysikalisch reaktiven System untersucht. Ebenso soll die Beteiligung von Gerüstmoden an der Relaxationsdynamik und die energetische Lage der CI geklärt werden.

2.2 Entwicklung eines detaillierten Modells zum Protontransfer

Der photoinduzierte Protontransfer stellt eine der wichtigsten elementaren chemischen Reaktionen dar [66]. Bei einem Protontransfer-Prozeß, der über einen angeregten elektronischen Zustand verläuft, spricht man von einem ESIPT (excited state intramolecular proton transfer)-Prozeß. Der prinzipielle Ablauf eines Protontransfer-Prozesses im angeregten Zustand ist in Abbildung 2.2.1 dargestellt.

Der ESIPT-Prozeß führt zu einer drastischen Änderung der elektronischen Struktur des Moleküls (siehe Abbildung 3.1.3). Daher rührt die ungewöhnlich große Fluoreszenz-Stokesverschiebung im Dauerstrichspektrum (siehe Abbildung 7.2.1). Albert Weller schrieb bei der Salicylsäure und dem Salicylsäuremethylester erstmals den großen Stokes-Shift einem intramolekularen Protontransfer zu [67, 68]. Damit war zunächst für die späteren Arbeiten das Bild des transferierten Protons in der keto-Form und damit auch der Verantwortlichkeit des Protons für die spektralen Eigenschaften gefestigt [69].

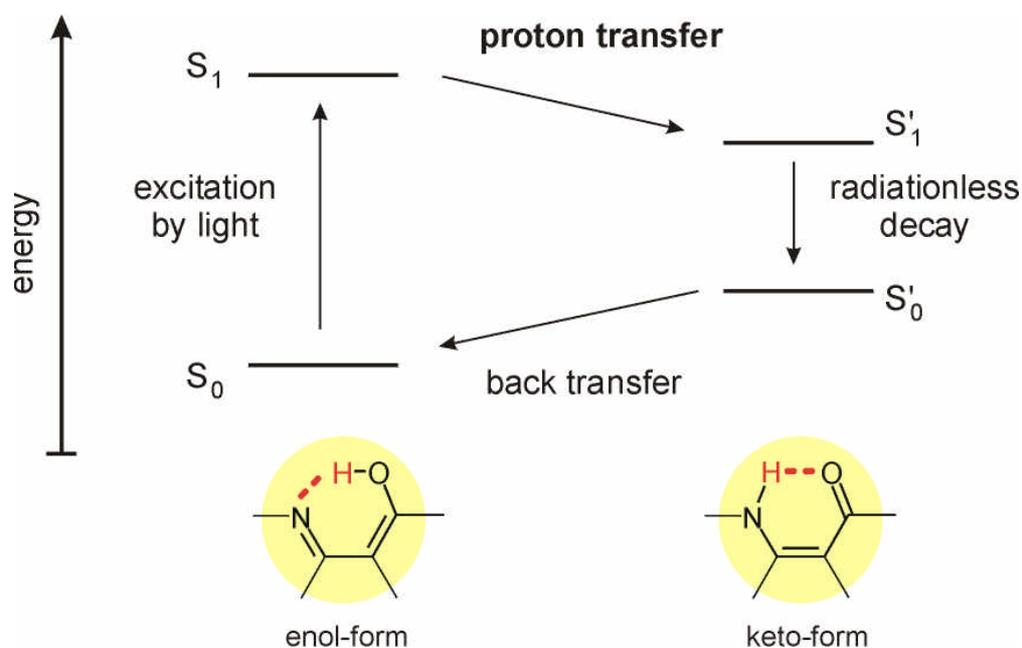


Abbildung 2.2.1: Schematische Darstellung des ESIPT-Prozesses. Nach der optischen Anregung aus dem enol- S_0 -Zustand findet der Protontransfer im ersten angeregten Singulettzustand zum keto- S'_1 -Zustand statt. Nach dem nichtstrahlenden Übergang in den keto-Grundzustand relaxiert das System durch den Protonrücktransfer in den enol-Grundzustand.

2.2.1 Der ultraschnelle ESIPT-Prozeß

Die Geschwindigkeit des ESIPT-Prozesses hängt von dem jeweiligen System und der damit verbundenen Potentialtopologie ab. In Abbildung 2.2.2 sind die verschiedenen Typen von möglichen Potentialflächen im S_1 -Zustand und entsprechende molekulare Systeme aufgeführt, die unterschiedlich schnelle ESIPT-Zeiten zeigen.

Durch zeitaufgelöste Messungen im Pikosekundenbereich wurde der ultraschnelle Charakter des ESIPT bei Tinuvin P und HBT nachgewiesen [70 - 72]. In beiden Systemen wurde ein barriereloser Übergang vom S_1 -enol zum S'_1 -keto-Zustand diskutiert (Abbildung 2.2.2.c). Neuere Messungen mit einer Zeitauflösung im Bereich von 100 fs bestätigen die ultraschnellen Transferzeiten bei HBT, HBO und Tinuvin P [73 - 75]. Bei den meisten bisherigen Messungen war die Zeitauflösung jedoch nicht gut genug, um die eigentliche Transferdynamik zu beobachten. Eine ausreichende Zeitauflösung wurde bei Messungen an Tinuvin P erreicht [76].

Im Falle des ultraschnellen ESIPT wird ein barriereloser Potentialverlauf entlang der „Protontransfer“-Reaktionskoordinate angenommen [73, 74, 77]. Eine experimentelle Bestätigung dieser Annahme ist die nicht beobachtete Verlangsamung der Transferzeiten bei der Deuterierung von HBT (O–H/O–D) [78] sowie durch das Ausbleiben einer überschußenergieabhängigen Beschleunigung des Protontransfers bei Tinuvin P [79]. Ebenso wird der charakteristische barrierefreie Potentialverlauf nach Abbildung 2.2.2.c durch ab-initio Potentialflächenberechnungen für die ultraschnellen ESIPT-Systeme Methylsalicylsäure (MS) und o-Hydroxybenzaldehyd (OHBA) bestätigt [77].

Neben der Frage nach der Protontransferzeit ist die Dynamik des eigentlichen Transferprozesses von Bedeutung. Durch ein zeitaufgelöstes IR-Experiment konnte am HBT der Protontransfer im angeregten Zustand direkt nachgewiesen werden [80]. Es konnte im S_1 -keto Zustand das Auftauchen einer N–H- und einer C=O-Bande beobachtet werden (siehe Abbildung 2.2.1 keto-Form).

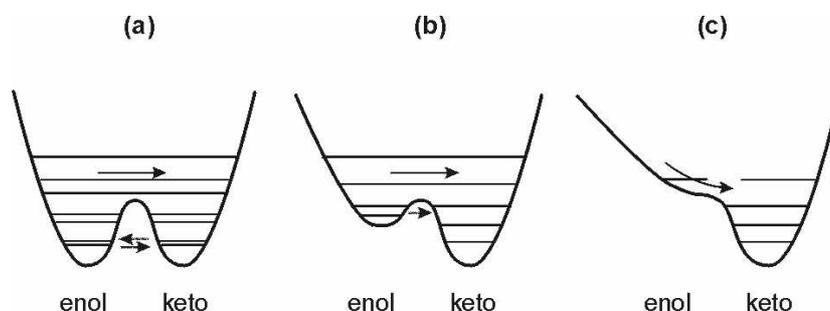


Abbildung 2.2.2: Darstellung möglicher S_1 -Potentialflächen bei ESIPT-Systemen entlang der „Protontransfer“-Reaktionskoordinate. (a) Symmetrisches Doppelminimum mit einer hohen Barriere dazwischen; ein Tunnelprozeß ermöglicht den Transfer – System: Topolon (TRP) [77]; (b) Asymmetrisches Doppelminimum mit einer kleinen Barriere – Systeme: 1-hydroxy-2-acetonaphthon (HAN), 2-(2'-hydroxyphenyl)5-phenyloxatol (HPPPO) [77]; (c) Barrierelose ultraschnelle ESIPT – Systeme Methylsalicylat (MS)[77, 81], HBT [73], Tinuvin P [74].

Neben dieser Klärung des ESIPT-Produktes im S_1 -Zustand bleibt jedoch die Frage offen, welchen Beitrag die Gerüstodynamik zum ultraschnellen Protontransfer liefert. Mehrfach wurde die Modulation einer Barriere durch eine niederfrequente Gerüstschwingung [75, 77] [82] bzw. eine „transfer-promoting-mode“ vorgeschlagen [83]. Nur in einem pump-probe-Experiment am Tinuvin P konnte bisher die notwendige Zeitauflösung erreicht werden, um den Beitrag niederfrequenter Gerüstschwingungsmoden am ESIPT-Prozeß zu untersuchen [76].

Fragen zum detaillierten Bild des ultraschnellen ESIPT-Prozesses

Für ein tiefergehendes Verständnis des ultraschnellen ESIPT-Prozesses ist es notwendig, den gesamten Prozeß zunächst in Teilprozesse zu zerlegen und zusätzlich bei jedem Teilprozeß die beteiligten aktiven Elemente zu identifizieren. Der gesamte Prozeß ist in Abbildung 2.2.1 dargestellt, mit der optischen Anregung in der keto-Konfiguration, dem Protontransfer vom keto- S_1 zum enol- S_1 -Zustand und der anschließenden strahlungslosen Relaxation in den Grundzustand. Beim Protontransferprozeß im angeregten Zustand stellt sich die Frage nach

dem eigentlichen Transferschritt, bzw. nach der Rolle des Protons bei diesem Schritt. Nach dem Postulat der enol- und keto-Konfiguration im ersten angeregten Singulettzustand in den frühen Arbeiten von Weller und Cohen [67, 68] und nach der fast 30 Jahre später erfolgten zeitaufgelösten spektroskopischen Bestätigung dieser Vorstellung durch Elsässer und Kaiser [80], ist die Vorstellung von einer aktiven Rolle des Protons geprägt. Aufgrund der geringen Masse des Protons müßte man extrem kurze Zeiten, im Bereich von 10 fs, für den Protontransferschritt erwarten. So kurze Zeiten wurden jedoch bei keinem bisher untersuchten barrierelosen ESIPT-Prozeß beobachtet. Übereinstimmend wurden bei Messungen mit ausreichender Auflösung Zeiten im Bereich von 60 fs für den Protontransferschritt bei HBO [81], Tinuvin P [76] und MS [81] beobachtet. Das heißt, die reine Protonbewegung kann nicht das alleinige Element des Protontransferschrittes sein.

Neben der Rolle des Protons ist ebenfalls der Beitrag des Molekülgerüsts für den Protontransfer zu klären. Aus den üblichen Potentialflächenbildern, wie sie in Abbildung 2.2.2 dargestellt sind, ergibt sich in der Diskussion des ESIPT-Prozesses eine Fokussierung auf die Reaktionskoordinate entlang der intramolekularen O–N Verbindungslinie. Insbesondere das Verschwinden der enol-typischen O–H-Schwingungsbande und das Auftreten der keto-typischen C=O Schwingung nach dem Protontransfer [80] heißt nicht, daß die Auslenkung bzw. Anregung der hochfrequenten O–H-Mode für den Transferschritt entscheidend oder notwendig ist. Damit verbunden ist die Frage, ob die Schwingungsüberschußenergie im S_1 bei einem ESIPT-Experiment ausreicht, um eine solche hochfrequente Mode anzuregen.

Die Beteiligung niederfrequenter Gerüstmoden am Transferschritt wird schon länger diskutiert (s.o.). Im Falle von nur einer einzigen, eine kleine Barriere im S_1 modulierenden, Gerüstschwingungsmode stellt sich die Frage nach der Irreversibilität des Prozesses. In keinem Experiment wurde bisher der Rücktransfer des Protons im angeregten Zustand beobachtet. Sollte nur eine relevante Bewegungsmode existieren, wie zum Beispiel eine Biegeschwingung zur Modulation des O–N-Abstandes, so wäre die Wahrscheinlichkeit eines Hin- und eines Rücktransfers als zumindest sehr ähnlich anzunehmen. Der Gerüstschwingungsanteil muß daher sehr viel komplexer strukturiert sein als durch eine einzige „transfer promoting mode“. Insbesondere stellt sich die Frage nach der Möglichkeit einer kohärenten Anregung von Gerüstschwingungsmoden und der Bedeutung eines Schwingungswellenpakets im Edukt- und/oder im Produktzustand für den Transferschritt.

Da sich die elektronische Struktur der enol- und der keto-Konfiguration, insbesondere im H-Chelat Ring stark unterscheidet, ist neben dem Proton- und dem Gerüstanteil auch die Wechselwirkung des elektronischen Zustandes beim Transferprozeß zu klären. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß eine detaillierte mikroskopische Beschreibung der dynamischen Prozesse während des intramolekularen Protontransfers im ersten angeregten Singulettzustands noch aussteht.

Probleme bei der experimentellen Beobachtung des ESIPT-Prozesses

Da es sich beim ESIPT um einen sehr effektiven und damit sehr schnellen Prozeß handelt und darüber hinaus die Schwingungswellenpaketdynamik in Gerüstmoden beobachtet werden soll, muß eine ausreichende experimentelle Zeitauflösung gesichert sein. Mit dem in Kapitel 10.2 beschriebenen Aufbau können Experimente mit einer Zeitauflösung von 30 fs durchgeführt werden. Dies genügt, um sowohl schnellste Protontransferdynamiken als auch Molekülschwingungsanteile bis zu einer Frequenz von über 500 cm^{-1} zu beobachten. Der spektrale Bereich der Absorption und der Emission muß unter Berücksichtigung der bei ESIPT-Systemen bis zu 10000 cm^{-1} großen Stokesverschiebung im Bereich der möglichen Zentralwellenlängen der Anrege- und Abtastimpulse liegen.

Um eine Maskierung der Protontransferdynamik durch die Relaxation des angeregten Zustandes zu vermeiden, sollte ein Modellsystem einen ausreichend langsamen IC-Prozeß vom S'_1 -Zustand (siehe Abbildung 2.2.1) in den Grundzustand aufweisen. Darüber hinaus sollte bei einem Experiment, das die stimulierte Emission aus dem S'_1 -Zustand untersucht, die transiente Absorption zu höheren elektronischen Zuständen nicht zu groß sein.

2.2.2 Modellsystem: Protontransfer in HBT

Die im vorigen Abschnitt geschilderten Schwierigkeiten bzw. die Forderungen zu deren Umgehung sind beim Modellsystem HBT erfüllt (siehe Abschnitt 3.1 und 3.2). Durch die lange S_1 -Lebensdauer [73] ist die Trennung der S_1 -Dynamik vom Grundzustand, auch bei einer stimulierten $S_1 \leftarrow S_0$ -Emissionsmessung, gewährleistet. Durch die große Stokesverschiebung zwischen der Emissions- und der Absorptionsbande (siehe Abbildung 7.2.1) ist die spektral unabhängige Anregung und Abtastung des Systems möglich. Aufgrund seiner Größe besitzt HBT relativ viele niederenergetische Gerüstschwingungsmoden. Die vibratorische Struktur ist bekannt (siehe Abschnitt 3.2).

Die experimentellen Vorteile von HBT liegen in der Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln (siehe Kapitel 7, Abbildung 7.1.3), insbesondere in Cyclohexan, das sich von seinen spektralen Eigenschaften als Lösungsmittel bei UV-Anregung empfiehlt. Dazu kommt die ausreichende Verfügbarkeit der Substanz. Damit kann ein Experiment im Freistrahldurchgeführt werden, wodurch sich die hohe zeitliche Auslösung realisieren läßt (siehe Abschnitt 10.2). Die Absorptions- und Emissionsbande liegen im experimentell zugänglichen Bereich (siehe Abbildung 7.2.1).

Vor dem Hintergrund der besonderen Bedeutung des ESIPT-Prozesses und der spezifischen Eigenschaften des Modellsystems HBT scheint dieses in besonderer Weise geeignet für die zeitaufgelöste Untersuchung des intramolekularen Protontransfers im ersten angeregten Singulettzustand.

3. Grundlagen zu den molekularen Eigenschaften und den Photoprozessen der Modellsysteme

In den folgenden Abschnitten werden die molekularphysikalischen Eigenschaften und photo-physikalischen Prozesse der untersuchten Modellsysteme erläutert, sowie Begriffe und Modellvorstellungen eingeführt die für die Diskussion der Meßergebnisse in den Kapiteln 6 und 8 von Bedeutung sind.

3.1 Molekülstruktur

Molekülstruktur von Azulen

Zur Strukturbestimmung von Azulen wurden Kristallstrukturanalysen [24, 31] und NMR-Untersuchungen [25] durchgeführt. Ebenso ergeben sich aus theoretischen Untersuchungen Daten für die Molekül- und Bindungsstruktur [22, 23, 26]. Insbesondere die Resonanzstruktur des π Elektronensystems wurde in [28] untersucht. Azulen besteht aus zwei organischen Ringen, einem 7-C-Ring und einem 5-C-Ring (siehe Abbildung 3.1.1). Azulen hat ein Molekulargewicht von $128,17 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$. Die beiden Ringe sind entlang des „transannular Bond“ zwischen dem C3- und dem C9-Atom verbunden. Im Grundzustand hat Azulen eine ebene Gerüststruktur (Abbildung 3.3.1b). Die Kohlenstoffe C1, C2, C4, C5, C6, C7, C8 und C10 haben jeweils eine σ -Bindung zu einem Wasserstoffatom. Die Kohlenstoffatome in dem bicyklischen Ringsystem sind sp^2 -hybridisiert. Die Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen C3 und C9 hat trotz der sp^2 -Hybridisierung kaum Doppelbindungscharakter. Sie ist mit $1,488 \text{ \AA}$ um etwa 7 % länger als alle anderen Kohlenstoffbindungen im Ringsystem mit ca. $3,89 \text{ \AA}$ [23]. Die 10 π -Elektronen sind entlang der beiden Ringe verteilt, jedoch schließt dieses

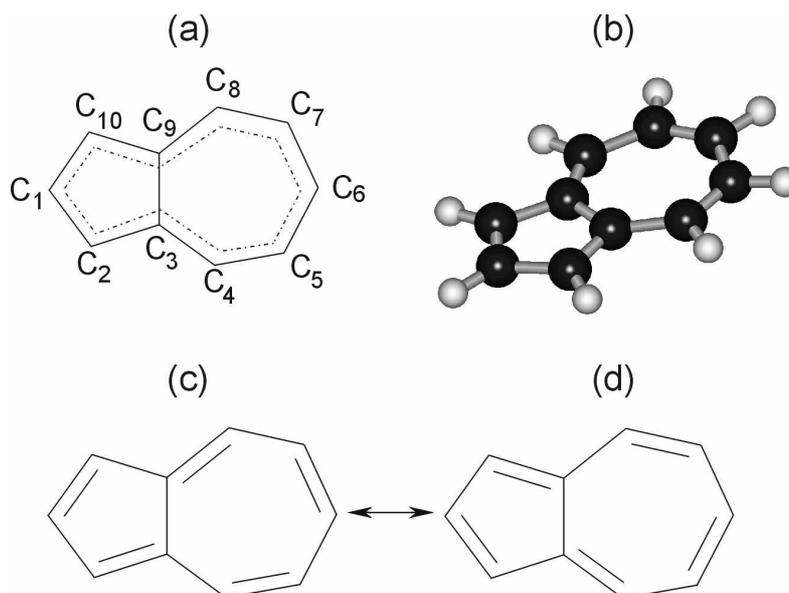


Abbildung 3.1.1: Molekülstruktur von Azulen. (a) Delokalisierung des π -Elektronensystems, Nomenklatur der C-Atome nach [28]; (b) Kugel-Stab-Modell; (c)(d) Kekulé-Strukturformeln.

System der alternierenden Kekulé-Doppelbindungen nicht die C3-C9- transannular Bindung ein (siehe Abbildung 3.3.1). Die beiden möglichen Kekulé-Strukturformeln sind in Abbildung 3.1.1c und 3.1.1d dargestellt.

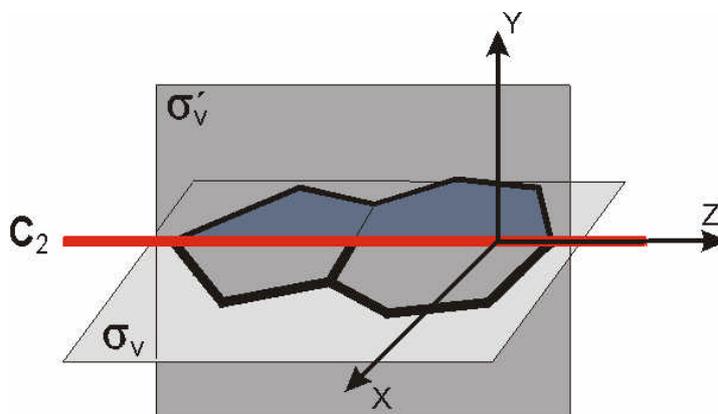


Abbildung 3.1.2: Symmetrieelemente der C_{2v} -Punktgruppe und Achsenwahl bei Azulen

Wie in Abbildung 3.1.2 dargestellt besitzt Azulen als Symmetrieelemente, neben der trivialen Identität, zwei Symmetrieebenen und eine Symmetrieachse. Die beiden Symmetrieebenen sind vertikal bezüglich der Symmetrieachse. Die Ebene σ_v (xz) (Schönfliesymbole nach [84]) wird durch die x - und die z -Achse aufgespannt. Die zweite Ebene σ'_v (yz) steht auf der Ersten senkrecht und beinhaltet ebenfalls die Symmetrieachse. Die Symmetrieebene σ'_v wird durch die y - und die z -Achse aufgespannt. Die beiden Symmetrieebenen erlauben die Symmetrieebenenoperation der Spiegelung an der jeweiligen Ebene. Die Achse entlang der größten Ausdehnung des Moleküls erlaubt die Symmetrieebenenoperation der 180° -Drehung und ist damit eine zweifache Drehachse, bzw. eine C_2 -Achse. Damit gehört das Azulen zur C_{2v} -Punktgruppe [84].

Die Koordinaten werden nach der Konvention für ebene Moleküle in einem [84] orthogonalen rechtshändigen Achsensystem gewählt. Die z -Achse liegt entlang der höchsten Symmetrieachse, in diesem Fall der C_{2v} -Achse und die x -Achse liegt in der Molekülebene. Insbesondere bei Azulen wird in der Literatur auch eine andere Achsenwahl verwendet. In diesem Fall liegt die y -Achse in der Molekülebene. Dadurch verändern sich die irreduziblen Darstellungen der Molekülbewegungen aus der Molekülebene (σ_v (xz)) heraus. Das heißt, aus der irreduziblen Darstellung B_1 bzw. b_1 wird B_2 bzw. b_2 und umgekehrt. Diese Nomenklatur ist insbesondere für die Überlegungen zur den vibronischen Auswahlregeln (Kapitel 3.3) von Bedeutung.

Molekülstruktur von HBT

Die chemische Strukturformel von 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazol – HBT ist in Abbildung 3.1.3 dargestellt. Die Verbindung besitzt eine Hydroxygruppe (O7'-H8'), die durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke in einem H-Chelat-Ring (durch gelben Kreis in Abb. 3.1.3 gekennzeichnet) an ein Heteroatom – N3 gebunden ist. Als zweites Heteroatom ist im 5-Ring (S1-C2-N3-C4-C5) ein Schwefelatom S1 enthalten. HBT gehört zu einer Gruppe von Molekülen mit sehr ähnlichen photochemischen Eigenschaften die mit HBX abgekürzt werden,

wobei X für das zweite Heteroatom im 5-Ring steht. Dies sind HBO – 2(2'-Hydroxyphenyl)benzoxazol [75], mit einem Sauerstoffatom: X = O und HBI – 2(2'-Hydroxyphenyl)benzimidazol, mit einer Imidgruppe: X = NH. Diese Verbindungen durchlaufen den gleichen photochemischen Prozeß (siehe Abbildung 2.2.1), wobei der intramolekulare Protontransfer im angeregten Zustand – ESIPT (excited state intramolecular proton transfer) die entscheidende Rolle spielt.

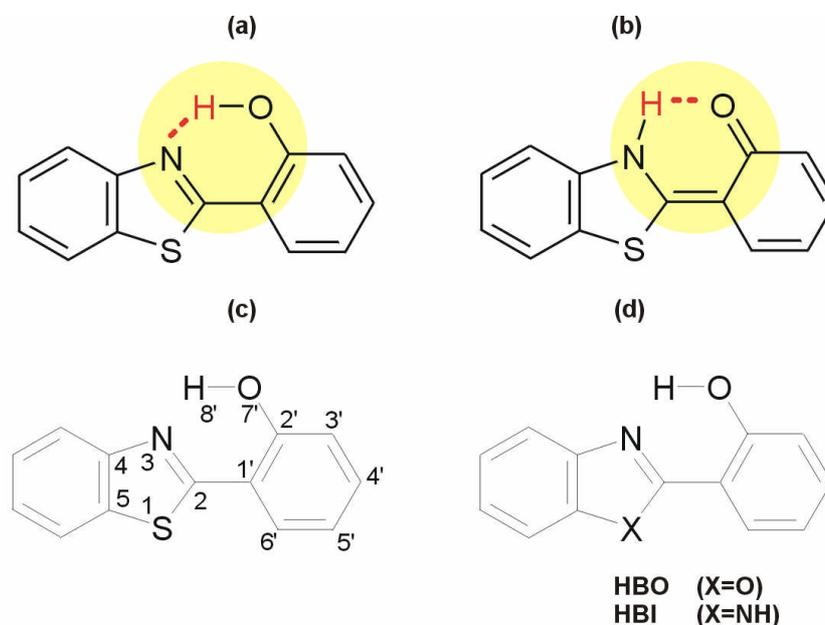


Abbildung 3.1.3: Molekülstruktur von HBT (a) in der enol- und (b) in der keto-Konfiguration. Der gelbe Kreis kennzeichnet den Chelat-Ring mit der intramolekularen Wasserstoffbrücke. (c) Nomenklatur analog [89] (d) HBX-Derivate.

HBT existiert somit in zwei Konfigurationen. Ohne Photoanregung als enol-Form mit dem Proton H8' gebunden an das O7'-Atom und nach der Anregung in der keto-Form mit dem Proton H8' gebunden am N3-Atom. Dieser intramolekulare H-Transfer wird für den starken Stokes-Shift (siehe Abbildung 7.2.1) des Fluoreszenzspektrums bei HBT verantwortlich gemacht [85]. Die enol- und die keto-Form weisen eine unterschiedliche Doppelbindungsstruktur im H-Chelat-Ring auf. In der enol-Form ist das Sauerstoffatom durch eine Einfachbindung an den aromatischen Phenylrest gebunden. Dabei bildet der Stickstoff N3 im 5-Ring eine Doppelbindung im H-Chelat-Ring aus. Hingegen ist in der keto-Form das Sauerstoffatom durch eine Doppelbindung an den aromatischen Phenylrest gebunden und der Stickstoff besitzt drei Einfachbindungen, jedoch hat hier die H-Chelat-Ringbindung 2-1'-Doppelbindungscharakter. Der H-Chelat-Ring als Chromophor mit seinen photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften findet sich ebenfalls in anderen Molekülen mit analogem Verhalten, die intensiv zeitaufgelöst spektroskopisch und theoretisch untersucht werden, wie 2(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazol mit dem Handelsnamen Tinuvin P® bzw. TIN® [119], Salicylsäure [121], Methylsalicylsäure [108] und Malonaldehyd [122].

Der Abstand des Stickstoffatoms zum Wasserstoff H8' wird in [123] im Grundzustand durch ab-initio Rechnungen auf SCF/3-21G*-Niveau in der enol-Konfiguration mit 1,777 Å angegeben. Der Abstand des Sauerstoffatoms zum Wasserstoff H8' wird mit der gleichen Methode in der keto-Konfiguration mit 1,763 Å im Grundzustand angegeben. Im angeregten Zustand

verkleinern sich die Abstände im H-Chelat-Ring insgesamt. In Abschnitt 8 wird die Gerüstdeformation nach der Photoanregung im Detail diskutiert.

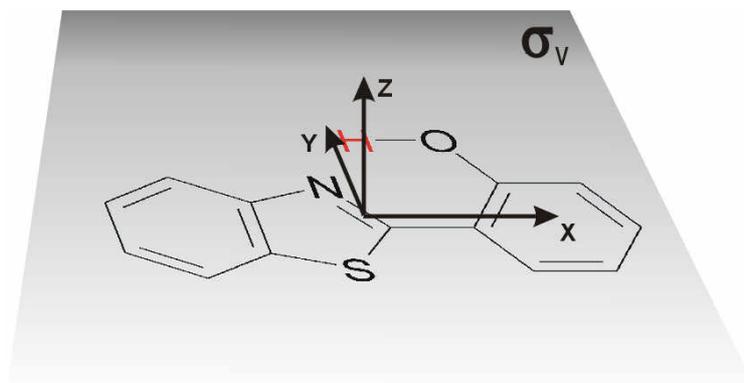


Abbildung 3.1.4: C_s -Symmetrie von HBT und Achsenwahl mit der Molekülebene als Symmetrieebene σ_v .

Die in Abbildung 3.1.4 dargestellte cis-Konformation von HBT wird durch die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert. Eine Wasserstoffbrücke entspricht einer attraktiven Wechselwirkung zwischen einer Wasserstoffdonorgruppe X–H und einem Protonakzeptor Y: X–H·····Y. Donor und Akzeptor können dabei Gruppen des gleichen Moleküls sein, dies entspricht einer intramolekularen Wasserstoffbrücke. Bei einer intermolekularen Wasserstoffbrücke gehören Donor und Akzeptor zu Gruppen zweier verschiedener Moleküle. Typische Donorgruppen sind O–H und $-NH_2$ während eine typische Akzeptorgruppe die C=O-Gruppe darstellt. In bifunktionalen Molekülen mit Donor- und Akzeptorgruppe wird die H-Brücke im elektronischen Grundzustand gebildet. Die Bildung und genaue Natur der H-Brücke hängt stark von der elektronischen Ladungsverteilung im Molekül ab. Auf Ladungsveränderungen, bzw. Veränderungen der elektronischen Struktur reagiert die H-Brücke sehr empfindlich. Solche Fluktuationen können im Grundzustand zum Beispiel durch die Wahl des Lösungsmittels hervorgerufen werden (siehe duale Fluoreszenz in HBT, Abbildung: 7.1.3, orange Kurve).

HBT besitzt eine photoaktivierbare Rotationsbeweglichkeit um die 2-1'-Bindung [90]. Der Konformationswechsel zum trans-Konformer ist mit einem Triplet-Übergang mit einer Zeitkonstante von 30 ms verbunden [125 - 128].

Wie in Abbildung 3.1.4 dargestellt, besitzt HBT als Symmetrieelemente, neben der trivialen Identität, eine Symmetrieebene, die Molekülebene [123, 129]. Die Ebene σ_v (xy) (Schönflies-Symbole nach [109]) wird entlang der x- und der y-Achse aufgespannt. Die z-Achse steht senkrecht auf der Molekülebene. Damit gehört das HBT zur C_s -Punktgruppe.

3.2 Molekülschwingungen

Für die Diskussion der experimentellen Ergebnisse sind die Gerüstschwingungen der untersuchten Moleküle von besonderer Bedeutung. Insbesondere wird in der Diskussion die Beteiligung einzelner Bewegungsmoden der Moleküle am untersuchten Prozeß besprochen. Daher wird das Konzept der Normalmoden kurz erläutert. Die beobachteten bzw. berechneten Werte für die Frequenzen der Normalmoden im Bereich der niederfrequenten, bzw. niedere-nergetischen Moden sind für die Interpretation in den Kapiteln 6 und 8 wichtig.

Molekülschwingungen in der harmonischen Näherung

Aufgrund des vier bis fünf Größenordnungen umfassenden Massenunterschiedes zwischen den Atomkernen und den Elektronen, die im molekularen Vielteilchensystem miteinander wechselwirken, kann dieses System trotz seiner hohen Anzahl an Freiheitsgraden durch einen Separationsansatz beschrieben werden. Im Rahmen der adiabatischen Born-Oppenheimer Näherung für die zeitunabhängige Schrödingergleichung eines Moleküls:

$$H(\vec{e}, \vec{Q})\Psi(\vec{e}, \vec{Q}) = E\Psi(\vec{e}, \vec{Q}), \text{ mit dem Hamiltonoperator } H = T_e + T_k + V_{ee} + V_{kk} + V_{ek} \quad [84]$$

(mit T_e , T_k für die kinetische Energie der Elektronen und Kerne, V_{ee} und V_{kk} für die Coulombwechselwirkung zwischen jeweils den Elektronen und Kernen und V_{ek} für die Wechselwirkung der Elektronen mit den Kernen) wird die Wellenfunktion des Moleküls in einen elektronischen Anteil $\Phi_e(\vec{e}, \vec{Q})$ und einen Kernanteil $\Theta_n(\vec{Q})$ separiert. \vec{e} steht für die elektronischen Koordinaten und \vec{Q} für die Kernkoordinaten. Diese Näherung entspricht der Vorstellung, daß bei einer Änderung der Kernkoordinaten die Elektronen instantan folgen und somit ein effektives Potential $V_e(\vec{Q})$ für die Kerne darstellen. Die Kernkoordinaten stellen in der elektronischen Wellenfunktion nur noch einen Parameter dar. Damit wird in der Born-Oppenheimer Näherung die dynamische Kopplung zwischen den Elektronen und Kernen vernachlässigt und sie ist in diesem Sinne adiabatisch. Insbesondere im Falle eines geringen Energieabstandes zwischen den elektronischen Potentialhyperflächen $V_e(\vec{Q})$ im Vergleich zu den vibratorischen Energieabständen innerhalb der Potentiale ist diese Betrachtungsweise nicht mehr gerechtfertigt. Der Fall dieser „vibronischen Kopplung“ wird in Abschnitt 3.4 besprochen und ist für ultraschnelle Relaxationsprozesse von entscheidender Bedeutung [96].

Zur Berechnung der Normalmoden wird die potentielle Energie $V_e(\vec{Q})$ durch eine Taylorentwicklung genähert [97]. Im Bereich kleiner Auslenkungen um die Ruhelage der N Kerne bei $\vec{Q} = 0$, kann dies geschrieben werden als:

$$V_e(\vec{Q}) = V_e(0) + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_0 Q_i Q_j + \dots \quad (3.2.1).$$

Der erste Summand wird als konstante Verschiebung des Potentials gleich Null gesetzt. Der zweite Term entspricht der Kraftwirkung auf die Kerne an der Gleichgewichtslage und ist per Definition identisch Null. Wird die Taylorentwicklung nach dem zweiten Glied wie in Gleichung (3.2.1) abgebrochen, ist dies die harmonische Näherung [97]. Die so entstandenen $3N$ linearen Differentialgleichungen können durch Diagonalisieren des Differentialausdrucks im dritten Summanden entkoppelt werden. Dadurch lassen sich für nichtlineare Moleküle $3N-6$ von Null verschiedene Eigenfrequenzen des molekularen Vielteilchensystems berechnen. Die zugehörigen Schwingungsbewegungen – Normalschwingungen oder Normalmoden - aller Koordinaten Q_i werden im Molekülgerüst von den Atomen mit gleicher Frequenz und gleicher Phasenlage, jedoch in der Regel mit verschiedener Amplitude ausgeführt.

Normalmoden von Azulen

Azulen hat 10 Kohlenstoffatome und 8 Wasserstoffatome und somit 48 Normalschwingungsmoden. Da Azulen zur C_{2v} -Punktgruppe gehört, besitzt es 17 Moden mit a_1 -Symmetrie, 6 Moden mit a_2 -Symmetrie, 9 Moden mit b_1 -Symmetrie und 16 Moden mit b_2 -Symmetrie. Nach der vorgeschlagenen Achsenwahl aus Abschnitt 3.1 verlassen die Atome bei a_1 - und b_1 -Moden die Molekülebene nicht, während a_2 - und b_2 -Moden nichtplanare (**out of plane** – OOP) Moden darstellen. Bei den theoretischen Werten für die Frequenzen der Normalschwingungen sind die Werte aus den aktuellsten Veröffentlichungen in den Tabellen 3.2.1 – 3.2.4 angegeben [22, 23]. Diese wurden mit Dichtefunktionalmethoden berechnet und werden mit experimentellen Werten aus Infrarot- und Raman-Messungen verglichen. In den Tabellen sind die Frequenzen für den Grundzustand, bis zu einer Frequenz von ca. 1000 cm^{-1} angegeben, da höherenergetische Schwingungsformen in den vorgestellten Experimenten (Kapitel 5) nicht mehr beobachtet werden können.

Schwingung	Calc [22]	Calc [23]	Raman [21]	IR [21]	IR [23]
ν_{17}	403	413	404	404	405
ν_{16}	664	682	676	675	675
ν_{15}	812	831	821	821	821
ν_{14}	897	916	897	899	899
ν_{13}	939	969	936		942

Tabelle 3.2.1: Frequenzwerte (in cm^{-1}) der Schwingungsmoden von Azulen mit a_1 -Symmetrie unterhalb von 1000 cm^{-1} .

Schwingung	Calc [22]	Calc [23]	Raman [21]	IR [21]	IR [23]
ν_{23}	160	167	165	171	171
ν_{22}	421	432	425	418	418
ν_{21}	714	732			702
ν_{20}	781	798			773
ν_{19}	859	883			
ν_{18}	975	997			968

Tabelle 3.2.2: Frequenzwerte (in cm^{-1}) der Schwingungsmoden von Azulen mit a_2 -Symmetrie unterhalb von 1000 cm^{-1} .

Schwingung	Calc [22]	Calc [23]	Raman [21]	IR [21]	IR [23]
ν_{48}	331	337	332	333	333
ν_{47}	487	499	480	483	483
ν_{46}	728	750	708	709	709
ν_{45}	998	1041	966	968	968

Tabelle 3.2.3: Frequenzwerte (in cm^{-1}) der Schwingungsmoden von Azulen mit b_1 -Symmetrie unterhalb von 1000 cm^{-1} .

Schwingung	Calc [22]	Calc [23]	Raman [21]	IR [21]	IR [23]
ν_{32}	167	172		181	181
ν_{31}	315	324		311	311
ν_{30}	563	575		558	558
ν_{29}	600	611	726	730	593
ν_{28}	726	747		759	730
ν_{27}	767	787		793	764
ν_{26}	918	963		954	899
ν_{25}	957	981			954

Tabelle 3.2.4: Frequenzwerte (in cm^{-1}) der Schwingungsmoden von Azulen mit b_2 -Symmetrie unterhalb von 1000 cm^{-1} .

Im Frequenzbereich unterhalb von 1000 cm^{-1} liegen sehr viel mehr nichtplanare niederfrequente Moden mit a_2 und b_1 -Symmetrie als totalsymmetrische a_1 -Normalschwingungen oder planare b_1 -Gerüstoszillationen.

Normalmoden von HBT

Das HBT Molekül besitzt 25 Atome (9 Wasserstoffatome, 13 Kohlenstoffatome, 1 Schwefelatom, 1 Stickstoff- und 1 Sauerstoffatom) und damit 69 Schwingungsfreiheitsgrade. Diese lassen sich bezüglich der C_s -Punktgruppe (siehe Abschnitt 3.1) in ebene Schwingungsformen mit der irreduziblen Darstellung A' – in-plane Moden – und in nichtebene Schwingungsformen mit der irreduziblen Darstellung A'' – OOP-Moden – einteilen.

Die Daten in Tabelle 3.2.5 stammen aus [95], in der experimentelle Daten aus Resonanz-Raman und IR-Messungen mit semiempirischen Berechnungen auf PM3-Niveau verglichen werden. Die Schwingungsenergien wurden mit den Ergebnissen der Normalmodenanalyse mit dem Quantenchemieprogramm HyperChem 5.0 auf PM3-Niveau verglichen und in den Werten bestätigt. Auf der Basis dieser Normalmodenanalyse können auch die entsprechenden Bewegungsformen des Molekülgerüsts identifiziert werden. Diese Daten stellen die Basis der Molekülschwingungsdarstellungen in Abbildung 8.3.1 dar.

Die Nummerierung in Tabelle 3.2.5 erfolgt von den niederenergetischen Moden beginnend, da in der Literatur die hochfrequenten Moden der einzelnen irreduziblen Darstellungen nicht zugeordnet sind. Es sind nur Frequenzen bis 800 cm^{-1} angegeben, da höherenergetische Schwingungsmoden in den vorliegenden Experimenten (Abschnitt 7) nicht aufgelöst werden können. Die Moden sind für die enol-Konfiguration (siehe Abbildung 3.1.3) im Grundzustand berechnet und beobachtet worden.

Aufgrund der Größe von HBT und den schweren Heteroatomen existieren viele niederfrequente Moden im Schwingungsspektrum. Auf die Beobachtbarkeit verschiedener Schwingungszustände einer irreduziblen Darstellung innerhalb einer Punktgruppe im optischen Experiment wird im nächsten Abschnitt eingegangen.

Mode	A'-Symmetrie			A''-Symmetrie		
	PM3	Res. Raman	IR	PM3	Res. Raman	IR
1				39		
2				57		
3	118	118				
4				130		
5				174		
6				222		
7	278	266				
8				289		
9	323	293				
10				398		
11	406					
12				440		
13				479		
14	500	505				
15				501		521
16	536	537	541			
17	553		587			
18				558		
19	590	580				
20				604		626
21	685	663	661			
22	702					
23	730	715				
24				733		
25				746		
26				779		
27				780		

Tabelle 3.2.5: Normalmoden unterhalb von 800 cm^{-1} für den Grundzustand der enol-Konfiguration von HBT. Alle Angaben in cm^{-1} .

3.3 Auswahlregeln vibronischer Übergänge

Im folgenden Abschnitt wird die Argumentation analog [98] geführt.

S₁ → S₀ – Übergang von Azulen

Für einen erlaubten elektronischen Dipolübergang muß das Quadrat des Übergangsmomentes ungleich Null sein (siehe Gleichung (4.2.4) in Abschnitt 4.3). Dabei muß aus Symmetriegründen für das direkte Produkt der irreduziblen Darstellung des Endzustandes $\Gamma(\Phi_e')$ mit der irreduziblen Darstellung eines der drei Übergangsdipolmomente $\Gamma(\mu_{x/y/z})$ und der irreduziblen Darstellung des Ausgangszustandes $\Gamma(\Phi_e'')$ im Falle nichtentarteter Zustände die Gleichheit mit der totalsymmetrischen Darstellung gelten:

$$\Gamma(\Phi_e') \times \Gamma(\mu_{x/y/z}) \times \Gamma(\Phi_e'') = A \quad (3.3.1).$$

Für einen vibronischen Übergang, also bei der Anregung von Schwingungszuständen im oberen und unteren elektronischen Zustand, muß die Auswahlregel (3.3.1) erweitert werden. Unter Berücksichtigung der irreduziblen Darstellungen der Schwingungszustände $\Gamma(\Theta_n')$ und $\Gamma(\Theta_n'')$ läßt sich Gleichung (3.3.1) umformen zu:

$$\Gamma(\Phi_e') \times \Gamma(\Theta_n') \times \Gamma(\Phi_e'') \times \Gamma(\Theta_n'') = \Gamma(\mu_{x/y/z}) \quad (3.3.2).$$

Für den HOMO → LUMO Übergang ($\Gamma(\text{HOMO}) = A_2$; $\Gamma(\text{LUMO}) = B_2$) von Azulen gilt, gemäß der Multiplikationstabelle für die C_{2v}-Punktgruppe $A_2 \times B_2 = B_1$ [99]. Es gilt also für den ersten elektronischen Singulettzustand: $\Gamma(\Phi_e') = \Gamma(S_1) = B_1$ [33]. Der Grundzustand ist totalsymmetrisch: $\Gamma(\Phi_e'') = \Gamma(S_0) = A_1$. Es gilt für die vibratorischen Anteile die Auswahlregel:

$$\Gamma(\Theta_n') \otimes \Gamma(\Theta_n'') = B_1 \otimes \Gamma(\mu_{x/y/z}) \quad (3.3.3).$$

Mit der Auswertung von Gleichung (3.3.3) unter der Annahme, daß der vibratorische Ausgangszustand totalsymmetrisch ist und damit der vibronische Übergang in vibratorischen Grundzuständen beginnt: $\Gamma(\Theta_n'') = a_1$ folgt, daß aus Symmetriegründen keine b₂-Moden („butterfly“-Moden) im S₁-Zustand direkt optisch angeregt werden können. Nur a₂ und b₁-Moden können neben den totalsymmetrischen a₁-Schwingungen angeregt werden.

Nach Herzberg-Teller können vibronische Übergänge mit nichttotalsymmetrischen Moden durch eine Beimischung aus höheren elektronischen Zuständen Intensität erzielen. Um zu klären, ob diese vibronischen Übergänge beobachtet werden können, müssen die Symmetriebedingungen für die Herzberg-Teller-Kopplung, also die Symmetriebeeinflussung durch höhere elektronische Zustände Φ_e^n berücksichtigt werden:

$$\Gamma(\Phi_e^n) \otimes \Gamma(\Theta_n') = \Gamma(\Phi_e') = B_1 \quad (3.3.4),$$

wobei $\Gamma(\Phi_e^n)$ der irreduziblen Darstellung höherer elektronischer Zustände entspricht. Da die höheren elektronischen Zustände von Azulen nur A_1 oder B_1 Darstellungen besitzen [33], ergibt die Auswertung der Gleichung (3.3.4) für die Übergangsdipolmomente μ_y und μ_z , daß die a_2 -Moden („twist“-Moden) keine Intensität erzielen. Diese Symmetrieüberlegungen stimmen sowohl mit den berechneten $S_1 \leftarrow S_0$ Spektren [26] wie auch mit den schwingungsaufgelösten S_1 -Spektren [33] überein.

$S_1 \rightarrow S_0$ – Übergang von HBT

Wie bei anderen typischen ESIPT-Systemen ist auch bei HBT der S_1 -Zustand ein π, π^* -Zustand [100, 101] mit HOMO \rightarrow LUMO Anregung [102]. Bei HBT besitzt der HOMO \rightarrow LUMO-Übergang ein sehr großes Übergangsdipolmoment (CASSCF-Rechnung [103]). Nach [89] ist HBT sowohl als enol- wie auch als keto-Tautomer planar. Aufgrund der Planarität gehört HBT zur C_s -Punktgruppe (siehe Abschnitt 2.2.1, Abbildung 2.2.4) [99]

Die irreduzible Darstellung des S_1 -Zustand ist $\Gamma(\Phi_e') = \Gamma(S_1) = A'$. Der Grundzustand ist ebenfalls totalsymmetrisch, $\Gamma(\Phi_e'') = \Gamma(S_0) = A'$. In der C_s -Punktgruppe sind die irreduziblen Darstellungen der Übergangsdipolmomente $\Gamma(\mu_{x/z}) = A'$ und $\Gamma(\mu_y) = A''$. Damit kann die Gleichung (3.3.2) ausgewertet werden:

	$\Gamma(\mu_i)$	$\Gamma(\Theta_n') = A' \otimes \Gamma(\mu_i)$	Schwingungscharakter
μ_x, μ_z	A'	A'	Totalsymmetrisch (in plane)
μ_y	A''	A''	„out of plane“

Tabelle 3.3.1: Auswertung der Symmetriebetrachtung für einen erlaubten Franck-Condon-Übergang in HBT.

3.4 Nichtstrahlende elektronische Übergänge

Unter der internen Konversion (internal conversion IC), wird der nichtstrahlende Relaxationsprozeß von einer Potentialhyperfläche zu einer anderen mit gleicher Spinnultiplizität verstanden [104]. Dabei wird die elektronische Anregungsenergie in Schwingungsenergie umgewandelt. Zur Beschreibung ist es notwendig über die in der Born-Oppenheimer-Näherung vorgenommene Entkopplung von elektronischer und vibratorischer Energie hinaus eine Wechselwirkung verschiedener elektronischer Zustände über die Kernbewegung zu berücksichtigen. Die Beschreibung der Relaxationsprozesse an den Punkten des geringsten Abstandes zwischen den Potentialhyperflächen läßt sich in zwei Darstellungen unterscheiden. Im Falle von sich nicht durchschneidenden Potentialhyperflächen spricht man von vermiedenen Kreuzungen (avoided crossing) und macht hier zur Abschätzung der Übergangswahrscheinlichkeit einen störungstheoretischen Ansatz der zum Energielückengesetz führt [105]. Im Falle von sich durchschneidenden Potentialhyperflächen spricht man von einer „conical intersection - CI“ – konischen Durchschneidung [106, 107] und geht hier von der Bewegung eines Wellenpaketes auf einer Trajektorie („pathway approach“) von einem elektronischen Zustand zu einem anderen aus [108, 109].

Vermiedene Kreuzungen

Eine vermiedene Kreuzung entsteht bei gleicher Symmetrie der koppelnden Zustände, durch die Vermischung der Basiszustände und die Abstoßung der Eigenzustände. In Abbildung 3.4.1 sind die beiden Fälle der stark vermiedenen Kreuzung mit einer Übergangswahrscheinlichkeit von nahe Null und der schwach vermiedenen Kreuzung mit einer Übergangswahrscheinlichkeit nahe 1 für den Wechsel der adiabatischen Potentialflächen dargestellt.

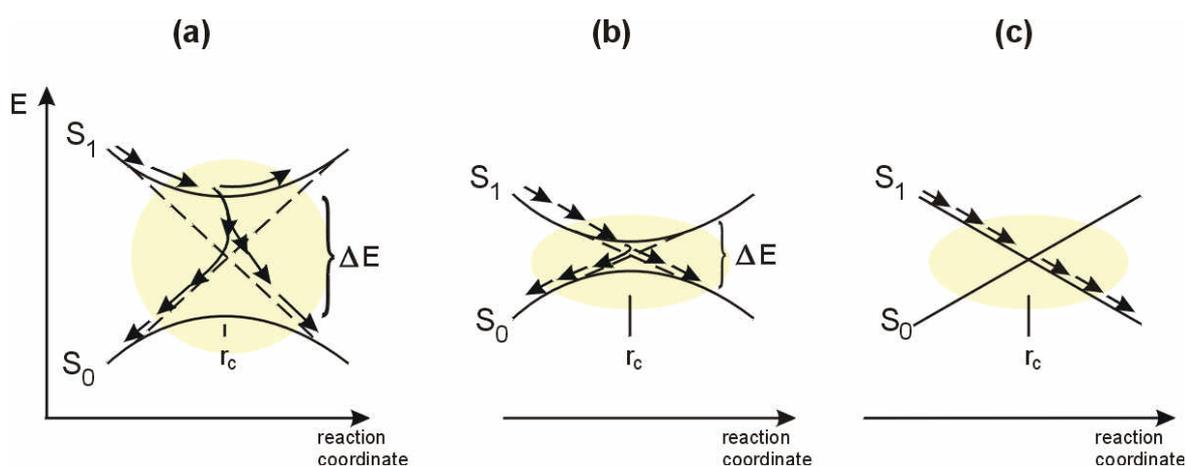


Abbildung 3.4.1: Schematische Darstellung der Trajektorienverläufe auf adiabatischen Potentialflächen für drei unterschiedlich große Kopplungsstärken an der kritischen Gerüstkonfiguration r_c . Die Populationsdynamik ist durch Pfeile dargestellt. (a) Stark vermiedene Kreuzung mit grossem Energieabstand und sehr geringer Übergangswahrscheinlichkeit. (b) Schwach vermiedene Kreuzung mit geringem Energieabstand und großer Übergangswahrscheinlichkeit. (c) Durchschneidung der Potentialflächen.

Diese Übergangswahrscheinlichkeiten bzw. die Rate für einen nichtstrahlenden Prozeß für sich nicht kreuzende Potentialflächen kann nach Fermis Goldener Regel mit

$$k_{ic} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho \beta_{el}^2 FC \quad (3.4.1)$$

angegeben werden, wobei ρ die Dichte der Schwingungszustände im niederenergetischen elektronischen Zustand darstellt, β_{el} entspricht dem elektronischen Matrixelement im Falle schwacher Kopplung der Ausgangs- und Endzustände und FC dem Betragsquadrat des Überlappintegrals zwischen der Schwingungsfunktion des Anfangszustandes und der des Endzustandes (analog zum Franck-Condon-Faktor beim optischen Übergang, siehe Abschnitt 4.2) [110]. Die Gleichung (3.4.1) geht von der Annahme aus, daß der Ausgangszustand relativ schwach mit einer dichten Mannigfaltigkeit von Endzuständen wechselwirkt.

Bei schwacher nicht-adiabatischer Kopplung kann in diesem Modell ein exponentieller Zusammenhang zwischen der Entvölkerung des Ausgangszustandes und dem energetischen Abstand der beiden elektronischen Zustände:

$$k_{ic} \propto e^{-\frac{\gamma \Delta E}{\hbar \omega_v}} \quad (3.4.2)$$

hergeleitet werden [105], das „energy gap law“ - Energielückengesetz. In Gleichung (3.4.2) entspricht ΔE dem Energieabstand zwischen den beiden elektronischen Zuständen entlang einer Normalkoordinate mit der Frequenz ω_v die für die Aufnahme der Schwingungsenergie verantwortlich ist („accepting mode“). In die Größe γ geht die effektive Verschiebung der elektronischen Potentialflächen entlang dieser Koordinate ein.

Dieser Ansatz läßt sich im Falle starker nichtadiabatischer Kopplung und weniger koppelnder Moden nicht mehr rechtfertigen. Insbesondere für die Erklärung ultraschneller Relaxationszeiten wird die Existenz einer konischen Durchschneidung unerläßlich. Diese nicht vermiedene Berührung, also Bild c in Abbildung 3.4.1, stellt einen Extremfall dar, bei dem die obere und die untere Elektronenwellenfunktion am Berührungspunkt ihren Charakter vertauschen und die Wahrscheinlichkeit des Übergangs bei Eins liegt.

Gerade im Falle des Modellsystems Azulen für einen ultraschnellen IC-Prozeß sind die Eigenschaften der Relaxation nur durch eine konische Durchschneidung zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Singulettzustand zu erklären (siehe Abschnitt 2.1).

Konische Durchschneidungen

Das Konzept der konischen Durchschneidungen als Berührungsort von Potentialhyperflächen ist seit den zwanziger Jahren des vorigen Jahrhunderts bekannt [111, 112]. Jedoch wurde lange Zeit davon ausgegangen, daß solche Durchschneidungen an Stellen in den Potentialhyperflächen liegen, die keinen oder wenig Einfluß auf den Relaxationsprozess besitzen. Erst in den letzten Jahren wurde die große Bedeutung dieser speziellen Stellen für die Photophysik und Photochemie erkannt [113 - 115]. Durch vielfache quantenchemische Untersuchungen an organischen Molekülen wurde festgestellt, daß konische Durchschneidungen in Bereichen

der Potentialflächen liegen, die nach elektronischer Anregung leicht erreichbar sind [116, 117].

Gleichzeitig liefern, durch die gesteigerte Zeitauflösung, experimentelle Befunde für Relaxationsprozesse durch konische Durchschneidungen extrem hohe Relaxationsgeschwindigkeiten im Bereich weniger 10 fs [118, 119]. Das Phänomen der nichtadiabatischen Photoreaktionen wird damit immer mehr als Regelfall denn als Ausnahme in der Photochemie und Photophysik der Moleküle verstanden [120].

In Abbildung 3.4.2 ist eine Prinzipskizze einer konischen Durchschneidung dargestellt. Die geometrischen Eigenschaften der CI kann aus Symmetrieüberlegungen für die Eigenfunktionen des molekularen Hamiltonoperators gefolgert werden. Nichtlineare Moleküle mit N -Atomen besitzen $k = N - 6$ interne Freiheitsgrade (siehe Abschnitt 3.2). Der entsprechende Vektor verallgemeinerter Ortskoordinaten für das Molekülgerüst ist dann wie in Abschnitten 4.1 und 4.2: \vec{Q} . Der Durchschneidung zweier Potentialflächen entspricht die Forderung, daß die Energiewerte $E_1(\vec{Q})$ und $E_2(\vec{Q})$ für eine bestimmte Kernkonfiguration \vec{Q}_{CI} identisch sind. Daraus lassen sich mit [141] aus der Eigenwertgleichung und damit für die Lösung der Eigenwertdeterminante die Bedingungen für die Matrixelemente H_{ij} des Hamiltonoperators herleiten: $H_{11}(\vec{Q}_{IC}) = H_{22}(\vec{Q}_{IC})$ und $|H_{12}(\vec{Q}_{IC})| = 0$.

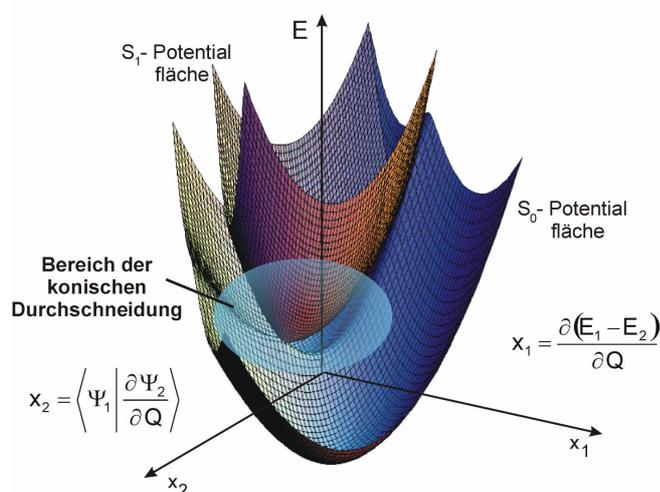


Abbildung 3.4.2 : Darstellung einer konischen Durchschneidung mit den zwei Koordinaten: x_1 -„tuning mode“ und x_2 -„coupling mode“.

Diese zwei unabhängigen Bedingungen für die Energieentartung der beiden Potentialflächen ergeben, daß sich in einem $k-2$ -dimensionalen Unterraum im k -dimensionalen Konfigurationsraum die Potentialflächen schneiden können. Der konische Schnitt ist damit eine Hyperlinie im k -dimensionalen Hyperraum. Für ein zweiatomiges Molekül mit nur einem Schwingungsfreiheitsgrad können die beiden Entartungsbedingungen nicht gleichzeitig erfüllt werden, es sei denn, die beiden beteiligten elektronischen Zustände besitzen die gleiche Symmetrie. Dies führt zur empirischen Regel der „vermiedenen Kreuzung von Potentialkurven“ (siehe Abbildung 3.4.1).

Bei einer Erweiterung der Beschreibung um eine zusätzliche Koordinate oder in einem mindestens dreiatomigen Molekül kann in einer orthogonalen Richtung zur symmetrienerhaltenden Koordinate ein Durchschneidungsbereich gefunden werden. Die beiden Koordinaten in welchen sich eine Durchschneidung beschreiben läßt, werden als symmetrienerhaltende „tuning mode“ (in Abbildung 3.4.2: x_1) und als symmetrierniedrigende „coupling mode“ (in Abbildung 3.4.2: x_2) bezeichnet [116].

Entlang dieser beiden Koordinaten wird die Energieentartung aufgehoben. Die Potentialflächen bilden in der Projektion auf diese Verzweigungs koordinaten einen Doppelkegel. Die Variation der übrigen $k-2$ Koordinaten ändert an der Energieentartung in erster Näherung nichts. Das heißt, bei entsprechender Wahl der Koordinaten kann in einer 3-dimensionalen Darstellung der Durchschneidungsbereich ein Punkt bzw. eine Linie sein. Abhängig von der Anregung der verschiedenen Koordinaten im molekularen Relaxationsprozeß spannt sich also die CI in verschiedenen Dimensionen für die Population auf. Dies kann zu sehr komplexem Relaxationsverhalten der Population führen, insbesondere nach der Anregung und während der Detektion von vibratorischen Wellenpaketen (siehe Diskussion in Kapitel 6).

Neben der Existenz und Erreichbarkeit solcher Potentialflächendurchschneidungen gilt das besondere Interesse der eigentlichen Relaxationsdynamik am Ort der CI. Besondere Aufmerksamkeit hat die Arbeitsgruppe um Domcke, Stock und Köppel der theoretischen Untersuchung dieses Punktes gewidmet. Dabei wurden die Aspekte der Energiedissipierung in vibronisch gekoppelten Systemen [121], der Dynamik an der konischen Durchschneidung [122] und der Simulation von Pump-Probe-Spektren an theoretischen Modellsysteme [123 - 125] untersucht. Aus den Simulationen wird deutlich, daß ein sehr schneller Wechsel der Potentialflächen möglich ist. Die Zeitskala liegt im Bereich von einer halben bis zu wenigen Molekülschwingungsperioden der beteiligten Bewegungsmoden. Darüber hinaus zeigt sich insbesondere bei der Untersuchung von photoinduzierten Isomerisierungsprozessen [126 - 129], daß dieser Wechsel des elektronischen Charakters nur dann irreversibel ist, wenn mindestens drei zugängliche Schwingungsfreiheitsgrade für das System existieren. Dann verteilt sich die Energie aus dem höheren Zustand effizient auf die zur Verfügung stehenden Moden. Andernfalls kommt es zu einer Oszillation der Besetzung zwischen den elektronischen Zuständen.

Vereinfacht dargestellt läßt sich die Bedeutung der CI für die nichtstrahlende Relaxation wie folgt verstehen. Am Durchschneidungspunkt selbst verschwindet die Kopplung zwischen den elektronischen Zuständen, da diese sonst eine Abstoßung erfahren würden und es verschwindet somit auch die Relaxationsrate aus dem höherenergetischen Zustand. Weit weg von der CI verschwindet wegen der großen Energieabstände zwischen den Potentialflächen eine effiziente Relaxation. In der Umgebung der CI jedoch ist die ultraschnelle nichtstrahlende Relaxation möglich.

3.5 Optische Signaturen von Relaxationsprozessen großer Moleküle in kondensierter Phase

Die optischen Spektren molekularer Systeme in kondensierter Phase sind stark durch die Relaxationsprozesse nach der primären optischen Anregung beeinflusst. Die Absorptions- und Emissionsspektren großer organischer Moleküle in Lösung bestehen aus elektronischen Banden mit einer oft sehr großen Breite aufgrund der vibronischen Strukturen und einer Linienbreite der Übergänge von einigen hundert Wellenzahlen (siehe Abb 5.1.1). Die Schwingungsstruktur, die in kalten Jet-Messungen sichtbar wird [130], ist in der kondensierten Phase durch Lösungsmittelwechselwirkung stark verbreitert. Dennoch können Schultern in den Banden auf dominant an den elektronischen Übergang ankoppelnde Schwingungsmoden hindeuten.

Die Spektren im Lösungsmittel (siehe Abb. 5.2.1 und Abb. 7.1.1) müssen auf entsprechende Signaturen hin überprüft werden, um mögliche Korrelationen mit den Ergebnissen der zeitaufgelösten Spektren identifizieren zu können. Nach der Anregung eines Molekülensembles mit kohärentem Laserlicht finden in diesem unterschiedliche Relaxationsprozesse statt. Zunächst zerfällt im Ensemble elektronische Kohärenz aufgrund der Phasenrelaxation durch die Lösungsmittelwechselwirkung. Danach findet die Intraband-Relaxation bzw. Schwingungsrelaxation statt. Diese entspricht der Dephasierung der Schwingungsbewegung und der Umverteilung der vibratorischen Energie auf andere Moden innerhalb eines elektronischen Zustands. Zusätzlich treten Interband-Relaxationen, also Populationsdynamik oder Besetzungsänderungen wie die interne Konversion zu elektronischen Zuständen der gleichen Spinmultiplizität oder spinverbotenes inter-system-crossing – ISC zu Zuständen anderer Multiplizität auf.

Phasenrelaxation elektronischer Übergänge

Bei der Anregung eines Molekülensembles mit kohärentem Licht wird eine kohärente optische Polarisation im Ensemble induziert. Die Wechselwirkung der Materie mit dem Strahlungsfeld führt in erster Ordnung zu einer Kohärenz der Niveaus des elektronischen Grundzustandes mit den Niveaus der dipolerlaubten angeregten elektronischen Zustände. In der Lösungsumgebung sind Modulationen der elektronischen Übergangsfrequenz, die durch dynamische Wechselwirkungen zwischen dem betrachteten gelösten Molekül und der Umgebung hervorgerufen werden, für phasenerstörende Prozesse verantwortlich. Diese Prozesse führen zur Verbreiterung der Linien im Spektrum. Auf der Zeitskala einiger 10 fs klingt die Polarisation exponentiell in der Lösungsumgebung ab [131].

Die Phasenrelaxation der elektronischen Übergänge bei den in dieser Arbeit vorgestellten Anregungs- und Abfrageexperimenten, findet innerhalb der Kreuzkorrelationszeit der Messungen statt. Daher können über diese Prozesse aus den vorliegenden Untersuchungen keine Aussagen getroffen werden. Vielmehr wird in den zeitaufgelösten Messungen die Relaxation der optisch erzeugten Population in den angeregten Zuständen untersucht. Diese Relaxation kann unter zwei Gesichtspunkten betrachtet werden – der Relaxation der Schwingungszustände und der Relaxation der elektronischen Population.

Intraband Relaxation – intrastate vibrational relaxation

Mit ultrakurzen Lichtimpulsen lassen sich mehrere Schwingungszustände gleichzeitig anregen. Die kohärente Anregung solcher Moden und die daraus entstehenden Schwingungswellenpakete werden in Abschnitt 3.6 besprochen, da sie zur Interpretation der oszillatorischen Signalanteile in den Pump-Probe-Messkurven notwendig sind. In diesen Kurven ist der oszillatorische Anteil exponentiell gedämpft. Diese Dämpfung kann dem IVR – **intrastate vibrational relaxation** -Prozeß zugeschrieben werden. Sie hat Ihren Ursprung in zwei Relaxationsprozessen der vibratorischen Zustände.

Zum einen in der Schwingungsdephasierung bei gelösten Molekülen. In der kondensierten Phase übt das intermolekulare Wechselwirkungspotential zwischen dem gelösten Molekül und dem Lösungsmittel einen phasenverändernden Einfluß auf die vibratorischen Molekülschwingungen aus. Die Schwingungsdephasierung großer Moleküle in Lösung wurde in Anrege- und Abfrageexperimenten vielfach an Farbstoffen untersucht [11, 12].

An kohärenten Überlagerungen von Schwingungseigenzuständen – Schwingungswellenpaketen – wurden hier Abklingzeiten von 0,2 ps bis zu einigen Pikosekunden beobachtet. Insbesondere wurde beobachtet, daß sogar beim Wechsel einer elektronischen Potentialfläche eine Schwingungskohärenz erhalten bleiben kann [6]. Diese führt zu der im Abschnitt 2 diskutierten Fragestellung der Beobachtbarkeit von Wellepaketdynamik an einer Durchschneidung von Potentialhyperflächen (siehe Abschnitt 3.4). Eine deutliche Abhängigkeit der Schwingungsdephasierung von der Viskosität des verwendeten Lösungsmittels wurde in diesen Untersuchungen nicht beobachtet. Insofern scheint die Viskositätsabhängigkeit für die Fragestellungen aus Abschnitt 2 nicht von erheblicher Bedeutung zu sein.

Zum anderen kann Schwingungsenergieumverteilung zur Population anderer intramolekularer Schwingungsfreiheitsgrade führen, die zunächst nicht angeregt wurden. Diese Relaxation basiert auf anharmonischen Kopplungen der verschiedenen Moden untereinander oder ist lösungsmittelinduziert. Die Relaxation der Schwingungsenergie in großen Molekülen unterscheidet sich vom Fall kleiner Moleküle durch die deutlich höhere Dichte der Schwingungszustände, die vom Anteil der niederfrequenten Schwingungsmoden dominiert wird (siehe Abschnitt 3.2). Insbesondere bei höheren vibratorischen Überschußenergien über dem reinen elektronischen Energieniveau, müssen neben der harmonischen Näherung aus Abschnitt 3.2 anharmonische Potentialanteile berücksichtigt werden. Diese ergeben eine Kopplung der Schwingungsbewegung in unterschiedlichen Normalkoordinaten und führen zur Umverteilung der Schwingungsenergie in andere Moden. Das heißt, in dem Differentialausdruck, Gleichung (3.2.1) sind höhere Terme nicht mehr vernachlässigbar. Das Differentialgleichungssystem ist nicht mehr in die Normalkoordinatendarstellung zerlegbar. Die intramolekulare Umverteilung von Schwingungsanregungen auf andere Schwingungsfreiheitsgrade ist sowohl im Falle des Modellsystems Azulen [36 - 38], wie auch beim Protontransfer System HBT [91, 132] ein wichtiger Prozeß im Relaxationsverhalten.

Interband Relaxation

Neben der Besetzungsänderung innerhalb eines elektronischen Zustandes kann bei der Relaxation in Molekülen auch der Wechsel der elektronischen Zustände beobachtet werden. Die Population in einem höheren Singulettzustand S_n relaxiert in der Regel in großen organischen Molekülen bis zu hochangeregten vibratorischen Niveaus des S_1 durch den IC-Prozeß. Diese vibratorischen S_1 -Niveaus relaxieren bis zum schwingungsenergiefreien S_1 -Zustand. Daran können sich Energietransferprozesse in die Lösungsmittelumgebung und in optisch nicht aktive Schwingungsmode anschließen. Aufgrund dieser schnellen nichtstrahlenden Relaxationsprozesse wird die Fluoreszenz im wesentlichen aus dem schwingungsrelaxierten S_1 -Zustand beobachtet. Der Effizienzgrad dieser nichtstrahlenden Relaxationsprozesse hängt von den spezifischen Verhältnissen der Potentialhyperflächen der beteiligten elektronischen Zustände ab (siehe Abschnitt 3.4). Diese Erfahrung der IC-Relaxation mit anschließender S_1 -Fluoreszenz bei der überwiegenden Anzahl von organischen Molekülen hat schon 1955 zur Formulierung der „Kasha-Regel“ geführt [10]. Die S_2 -Fluoreszenz von Azulen ist hier eine prominente Ausnahme (siehe Abschnitt 2).

Neben der Fluoreszenz genannten Singulettmission, deren Abklingzeit für gelöste Moleküle in der Regel im Nanosekunden Bereich liegt, wird auch Triplettmission – Phosphoreszenz – beobachtet. Die Phosphoreszenz nach einem spinverbotenen Triplettübergang ISC liegt im Zeitbereich von μs bis ms und wird im weiteren nicht betrachtet.

Eine andere Möglichkeit der Energierelaxation in Molekülen sind photoinduzierte chemische Reaktionen. Der photoinduzierte intramolekulare Protontransfer stellt eine elementare chemische Reaktion dar, bei der nach optischer Anregung eine bestehende Bindung geschwächt und eine neue gestärkt wird [90]. An diesen sehr schnellen strahlungslosen Prozeß schließen sich Intraband- und Interbandrelaxationen an. Aufgrund der unterschiedlichen optischen Signaturen der verschiedenen Phototautomere können diese Prozesse spektroskopisch, speziell zeit aufgelöst untersucht werden.

3.6 Dynamik von Schwingungswellenpaketen

Mit kohärenten Lichtimpulsen, die eine spektrale Breite von wenigstens einigen 100 cm^{-1} aufweisen und damit kürzer sind als relevante Schwingungsperioden können Moleküle in einem kohärenten Schwingungszustand – einem vibratorischen Wellenpaket - präpariert werden. Diese Wellenpaketdarstellung eignet sich besonders zur Beschreibung ultraschneller photoinduzierter Relaxationsprozesse, wie sie durch die Anrege- und Abfrageexperimente beobachtet werden können.

Schwingungswellenpakete nach kohärenter optischer Anregung

Unter einem Wellenpaket ist eine kohärente Superposition von Eigenzuständen zu verstehen [110]. Wie in Abschnitt 3.2 dargestellt, stellen im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung die Kernkoordinaten \bar{Q} nur Parameter für die elektronische Wellenfunktion Φ dar. Mit dem

zeitabhängigen Produktansatz für die Gesamtwellenfunktion (analog Abschnitt 3.2) $\Psi(\vec{Q}, t) = |\Phi\rangle |\Theta(\vec{Q}, t)\rangle$, läßt sich ein Schwingungs-Hamiltonoperator $h_e(\vec{Q})$ für jeden elektronischen Zustand definieren, der die zeitabhängigen Kernpositionen und damit die Bewegung des Molekülgerüsts beschreibt. In der Darstellung der Normalkoordinaten Q_n gilt:

$$h_e(\vec{Q}) = -\sum_n \frac{\hbar}{2m_n} \frac{\partial^2}{\partial Q_n^2} + V_e(\vec{Q}) \quad (3.6.1),$$

wobei m_n die reduzierte Masse der n-ten Eigenschwingung bezeichnet. $V_e(\vec{Q})$ entspricht der Energie des e-ten elektronischen Zustandes für die Kernpositionen \vec{Q} und damit einer n-dimensionalen Potentialhyperfläche (vgl. Abschnitt 3.2). Die Schwingungswellenfunktion $\Theta_e(\vec{Q}, t)$ enthält im e-ten elektronischen Zustand die gesamte Zeitabhängigkeit. Für sie gilt die Schrödingergleichung

$$h_e(\vec{Q}) |\Theta_e(\vec{Q}, t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Theta_e(\vec{Q}, t)\rangle \quad (3.6.2).$$

Wird das Molekül in einem Schwingungseigenzustand präpariert, so wird die Zeitabhängigkeit bis auf einen Phasenfaktor zu keiner Veränderung des Systems führen. Dies ist jedoch bei einem Schwingungswellenpaket, das durch einen Anregungs-Lichtimpuls erzeugt wurde, nicht der Fall. Nach der optischen Anregung befindet sich die Gerüstgeometrie nach dem Franck-Condon-Prinzip in der Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustandes. Das heißt, die in den angeregten elektronischen Zustand projizierten Schwingungswellenfunktionen sind keine Eigenfunktionen dieses Zustandes. Dieser neue Schwingungszustand $\Theta_e(\vec{Q}, t)$ kann als kohärente Superposition der Eigenfunktionen $\Theta_{ev}(\vec{Q}, t)$ des angeregten Zustandes mit

$$|\Theta_e(\vec{Q}, t)\rangle = \sum_v c_{ev}(t) |\Theta_{ev}(\vec{Q}, t)\rangle \quad (3.6.3)$$

dargestellt werden, wobei die Zeitabhängigkeit mit der Schrödingergleichung (3.6.2) gegeben ist. Die formale Lösung für die zeitliche Entwicklung eines vibratorischen Wellenpaketes in einem elektronischen Zustand entspricht:

$$\Theta_e(\vec{Q}, t) = e\left(-\frac{i h_e t}{\hbar}\right) \Theta_e(\vec{Q}, 0) \quad (3.6.4).$$

Dieses Wellenpaket wurde zum Zeitpunkt $t = 0$ erzeugt und propagiert unter dem Einfluß des Schwingungs-Hamiltonoperators h_e auf der Potentialhyperfläche eines elektronischen Zustandes [133]. Dieses Bild des propagierenden vibratorischen Wellenpaketes, welches sich im Kraftfeld des elektronischen Potentials bewegt, entspricht dem „pathway approach“ aus Abschnitt 3.4. Dieses Bild läßt sich auch auf Zustände mit vibronischer Kopplung erweitern. Die ultraschnelle Relaxation zum Beispiel durch eine konische Durchschneidung, kann als Propagation eines vibratorischen Wellenpaketes entlang von Trajektorien von der Potentialhyper-

fläche des einen elektronischen Zustandes zu einer anderen Potentialhyperfläche verstanden werden. Dieses Bild wird in Kapitel 6 zur Interpretation der experimentellen Ergebnisse der überschußenergieabhängigen Relaxation von Azulen diskutiert.

Schwingungswellenpakete in reaktiven Systemen

Im Falle eines reaktiven Systems kann man die Propagation des Wellenpaketes auch unter einem anderen Gesichtspunkt betrachten. Bei einer photoinduzierten ultraschnellen chemischen Reaktion, ändert sich während der Propagation des Wellenpaketes die elektronische Konfiguration. Dies muß zu einer erweiterten Betrachtungsweise führen.

Zum einen kann das Wellenpaket sich nach der Erzeugung in der Franck-Condon-Region schnell von dieser entfernen. Diese schnelle Propagation entspricht einem steilen Gradienten auf einer stark nichtharmonischen Potentialhyperfläche. Dieses „ballistische“ Verhalten des Wellenpaketes führt in eine Potentialregion mit einer neuen Gleichgewichtskonfiguration und neuen Eigenmoden, in die die ursprünglichen Schwingungswellenfunktionen entwickelt werden müssen (analog Gleichung (3.6.4)) [134]. In dieser neuen Potentialregion oszilliert nun das Wellenpaket in einem harmonischen Potential. Im steilen Bereich der Potentialhyperfläche spielt sich der primäre reaktive Prozeß des Moleküls ab. An der gesamten Reaktion müssen mindestens drei Schwingungsmoden stark koppeln, um zu einer Energiedissipation und damit zur Irreversibilität des Prozesses zu führen. Der anschließende harmonische Teil entspricht der neuen Gerüstkonfiguration des Moleküls. In dieser neuen Konfiguration „sieht“ das Wellenpaket ein harmonisches Potential.

Eine analoge Betrachtungsweise führt ebenfalls zu einem ausgelenkten Schwingungswellenpaket in einem neuen quasiharmonischen Potential. Dazu ist die Vorstellung, daß im Eduktpotential, welches als annähernd harmonisch angenommen werden kann, das Wellenpaket nahe dem Potentialminimum wenig ausgelenkt propagiert. Durch die chemische Reaktion kommt es zu einer Umkonfiguration des Molekülgerüsts und damit zu neuen Potentialflächen. Das Schwingungswellenpaket setzt sich dann bezüglich der neuen Potentialfläche aus neuen Eigenzuständen zusammen. Das heißt, das Wellenpaket muß als Superposition der neuen Schwingungseigenzustände analog Gleichung (3.6.4) dargestellt werden. Damit oszilliert das Wellenpaket in dem neuen elektronischen Produktpotential.

In beiden Betrachtungsweisen ist das Resultat einer ultraschnellen photoinduzierten chemischen Reaktion ein oszillierendes Wellenpaket im Produktpotential. Dieses Bild wird in Kapitel 8 zur Interpretation der experimentellen Ergebnisse des ESIPT-Prozesses in HBT diskutiert.

3.7 Signalmodulation durch Schwingungswellenpakete

Unabhängig vom Initialprozeß für ein Schwingungswellenpaket in einem annähernd harmonischen Potential führt diese kohärente Superposition von Schwingungszuständen zu einer oszillatorischen Signalmodulation in einem Anrege- und Abfrageexperiment. Dies soll kurz erläutert werden. Da sowohl in den Azulen- wie auch in den HBT-Messungen die Beeinflussung des Meßsignals durch ein bei der Anregung entstehendes Grundzustandswellenpaket (z.B. durch RISRS-Prozesse) aufgrund der spezifischen experimentellen Bedingungen (siehe Kapitel 5 und 7) ausgeschlossen werden kann, wird dieses in der folgenden Beschreibung nicht berücksichtigt. Zunächst kann das Wellenpaket auf zwei unterschiedliche Weisen im Detektionsbereich der Potentialhyperfläche erzeugt werden. Zum einen kann durch einen ultrakurzen Lichtimpuls mit einer spektralen Breite, die mehrere vibratorische Niveaus im angeregten elektronischen Zustand überdeckt, ein Schwingungswellenpaket angeregt werden (siehe Abbildung 3.7.1.a).

Alternativ kann durch einen reaktiven Prozeß im Molekül das Wellenpaket in einem neuen Gleichgewichtspotential des Molekülgerüsts (siehe Abbildung 3.7.1.b) ausgelenkt sein. Die weitere Dynamik des Schwerpunktes dieses Schwingungswellenpaketes kann nun gemäß dem „pathway approach“ analog einem Korpuskel in einem harmonischen Potential betrachtet werden (siehe Abbildung 3.7.1.c). Es wird in dem Potential oszillieren und dabei Relaxationsprozessen, wie z. B. der vibratorischen Dephasierung unterworfen sein (siehe Abschnitt 3.5). Für den quantenmechanischen Oszillator ergibt sich für die beiden Energieniveaus E_{v+1} und E_v eine Oszillationsperiode T_{oszi} von :

$$T_{\text{oszi}} = \frac{1}{\nu_{\text{oszi}}} = \frac{h}{E_{e+1} - E_e} \quad (3.7.1).$$

Mit dieser Oszillationsperiode bewegt sich das Wellenpaket im elektronischen Potential zwischen den Umkehrpunkten.

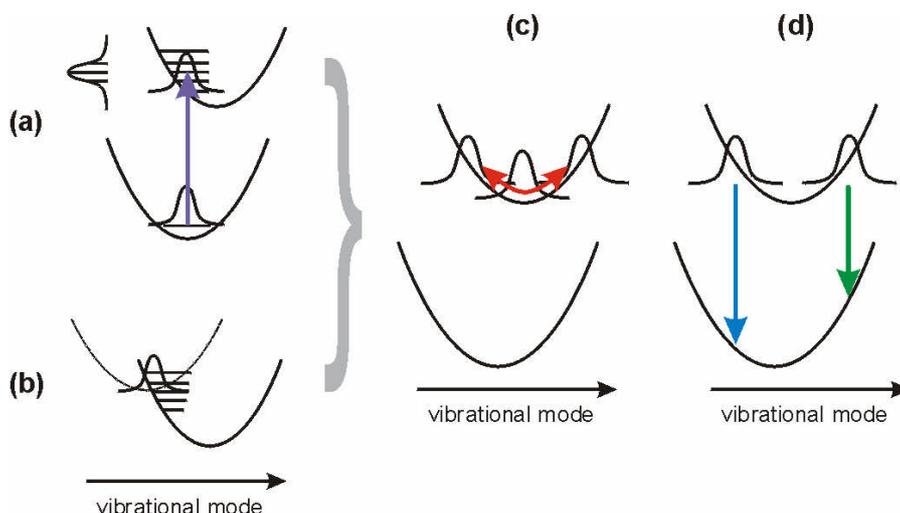


Abbildung 3.7.1: Schematische Darstellung der Entstehung und Detektion vibratorischer Wellenpakete. (a) Erzeugung einer kohärenten Superposition von Schwingungszuständen durch einen ultrakurzen Laserlichtimpuls (b) Entstehung eines Wellenpaketes in einer neuen elektronischen Konfiguration (c) Oszillation des Schwingungswellenpaketes unter dem Einfluß des elektronischen Potentials (d) Detektion des Wellenpaketes mit verschiedenen Abfragewellenlängen und damit an verschiedenen Stellen in der Potentialfläche.

Beim Abfrageprozeß durch den zweiten Laserimpuls wird die Signalstärke durch den Überlapp der Wellenfunktion im angeregten Zustand mit dem Grundzustand bestimmt (siehe Abbildung 3.7.1.d). Eine bestimmte Abfragewellenlänge entspricht einem bestimmten Energieabstand zwischen den beiden Potentialen und damit einem bestimmten Abfrageort auf der Potentialhyperfläche. Das Wellenpaket erscheint dort periodisch und moduliert dadurch die Signalstärke des Abfragesignals.

Eine analoge Betrachtung läßt sich für das gesamte Fluoreszenzspektrum zwischen dem ersten angeregten Zustand und dem Grundzustand anstellen. Durch die Wellenpaketdynamik oszilliert die zentrale Übergangsfrequenz (siehe Abbildung 3.7.2). Die Oszillation findet zwischen den beiden Umkehrpunkten im annähernd harmonischen Potential des angeregten Zustands statt. Bei einem Abtastimpuls mit einer festen Wellenlänge erscheint somit die Stärke der stimulierten Fluoreszenz und damit das Signal periodisch moduliert. Eine solche Modulation des Fluoreszenzspektrums durch ein vibratorisches Wellenpaket im angeregten Zustand ist in Abbildung 7.2.5 aus den experimentellen Daten der HBT-Messungen berechnet worden und dargestellt.

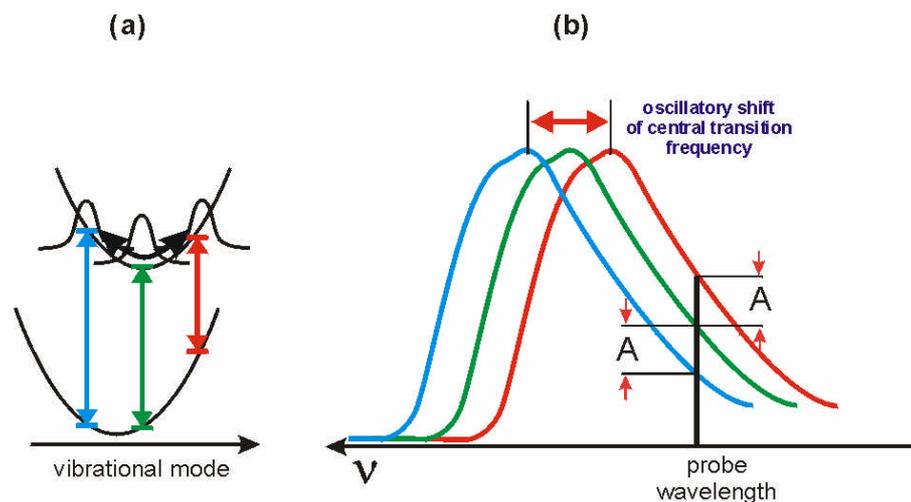


Abbildung 3.7.2: Schematische Darstellung der Signalmodulation im Anrege- Abfrageexperiment durch ein Schwingungswellenpaket. (a) Darstellung der verschiedenen Abfragewellenlängen und damit verschiedener Orte der Abtastung auf den Potentialflächen (b) Modulation des stimulierten Fluoreszenzsignals durch die Oszillation des gesamten Fluoreszenzspektrums um die Zentralfrequenz.

4. Spektroskopische Meßmethode für höchste Zeitauflösung

Die primären molekularen Prozesse, die in dieser Arbeit untersucht werden, laufen auf der Femtosekundenzeitskala ab. Die zeitliche Auflösung von elektronischen und elektrooptischen Detektoren ist auf die Piko- und Nanosekundenzeitskala begrenzt. Die für die vorgestellten Experimente gewünschte zeitliche Auflösung im Bereich von 10 – 50 fs ist nur durch die Ausnutzung ultrakurzer Laserlichtimpulse möglich. Ein Femtosekundenlaserlichtimpuls entspricht einer modengekoppelten bzw. phasenrichtigen Superposition kohärenter Frequenzanteile einer breitbandigen Strahlung. Die zeitliche und die spektrale Breite dieser Lichtimpulse sind eng miteinander verknüpft.

Die Laserlichtimpulse, des in den Experimenten verwendeten Titan-Saphir-Oszillators, besitzen bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm eine spektrale Breite von (full width half maximum – FWHM) 70 nm (vgl. Kapitel 10) und damit Impulsdauern von weniger als 10 fs. Mit Hilfe eines regenerativen Verstärkers wird die Energie der Lichtimpulse verstärkt [135]. Diese Lichtimpulse werden in zwei nichtkollinear phasenangepasste parametrische Verstärkerstufen (noncollinear parametric amplifier – NOPA) [136, 137] eingekoppelt. Mit jedem der beiden NOPA's lassen sich Impulse mit Dauern von weniger als 20 fs über den gesamten sichtbaren Frequenzbereich erzeugen. Somit stehen für eine optische Untersuchung von Molekülen in Lösungsumgebung Lichtimpulse zur Verfügung, die aufgrund ihrer extrem kurzen Zeitdauer eine Echtzeitbeobachtung im Bereich einzelner Molekülschwingungen erlauben.

In diesem Kapitel wird kurz das Prinzip der verwendeten optischen Meßmethode für extrem hohe Zeitauflösung beschrieben. Die experimentellen Details zu den einzelnen Messungen sind im Anhang, Kapitel 10 dargestellt.

4.1 Pump-Probe-Meßmethode

Das inzwischen am weitesten verbreitete Meßprinzip der Kurzzeitspektroskopie ist das Anrege- (pump) Abfrage- (probe) Experiment [138]. Die Grundidee beruht darauf, daß ein erster Laserlichtimpuls von der Probe teilweise absorbiert wird und dabei die Moleküle in der Probe anregt. Ein zweiter Laserlichtimpuls wird mit dem Anregeimpuls räumlich überlagert, durchläuft die Probe aber zeitlich verzögert. Dieser zweite Lichtimpuls, der Abfrageimpuls, dient zur zeitlich aufgelösten Erfassung der sich durch und nach der Anregung der Probe ergebenden Probeneigenschaften.

Im Falle der Untersuchung von transienten Transmissionsänderungen ist der erste Laserimpuls energetisch relativ stark (im Bereich einiger 10 nJ bis 1 µJ) und der Abfrageimpuls energetisch relativ schwach (im Bereich einiger nJ). Durch die Anregung werden Prozesse ausgelöst, die in der Probe eine Transmissionsänderung hervorrufen. Diese lassen sich durch die Messung der transmittierten Energie des Abfrageimpulses in Abhängigkeit von seiner Verzögerung gegen den Anregeimpuls beobachten. Die Energie des Abfragelichtimpulses nach

der Transmission wird durch zeitliche Integration des Photonenflusses auf einen Detektor bestimmt.

Der prinzipielle Aufbau eines solchen Experimentes ist in Abbildung 4.1.1 im Blockdiagramm dargestellt. Die Impulserzeugung beinhaltet den Titan-Saphir-Oszillator und den regenerativen Verstärker. In den beiden NOPA-Stufen werden die Anrege- und die Abfrageimpulse mit den für das Experiment geeigneten Zentralwellenlängen erzeugt. Die Verzögerung

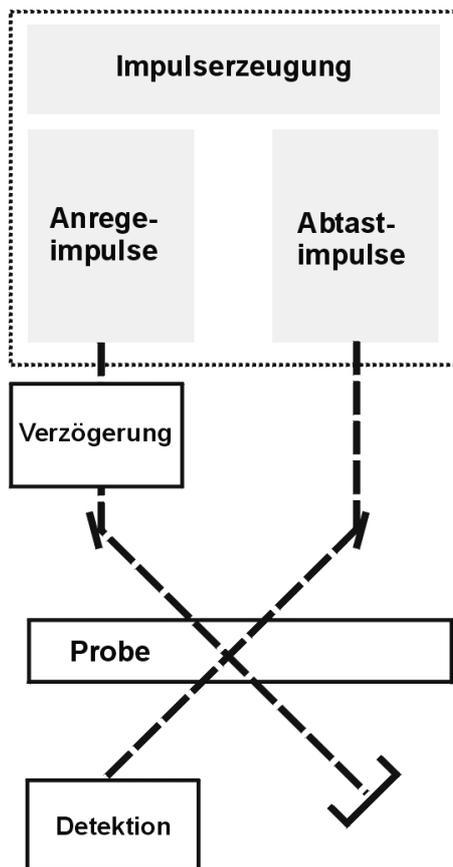


Abbildung 4.1.1: Blockdiagramm des Anrege-Abfrage-Experimentes. Der Anregeimpuls wechselwirkt mit der Probe. Der probe-Impuls wird gegen den pump-Impuls verzögert, durch die Verkürzung des Lichtweges im Anregestrahlengang.

des Abfrage- gegen den Anregeimpuls wird durch die Verstellung einer mechanischen Laufzeitstrecke im Anregestrahlengang ermöglicht. Beide Lichtimpulse treffen sich am Ort der Probe. Durch die Wiederholung des Experimentes zu verschiedenen Verzögerungszeiten zwischen dem Anrege- und dem Abfrageimpuls wird eine Detektion der zeitlichen Entwicklung des durch den Anregeimpuls ausgelösten Prozesses in der Probe erreicht. Variiert man nun noch die Zentralwellenlängen der Anrege- und/oder Abfrageimpulse, so erhält man zeitlich aufgelöste Spektren des Systems, daher auch die Bezeichnung Femtosekunden-Spektroskopie. Somit ist bei dieser optischen Meßmethode keine Elektronik notwendig, die im Experiment gewünschte Zeitauflösung erreicht. Die Methode der zeitaufgelösten Messung der transienten Transmissionsänderung ist bei den Messungen am HBT-Modellsystem verwendet worden (siehe Abschnitt 10.2).

Alternativ zu diesem Aufbau kann die Detektion im optischen Anrege- Abfrage- Experiment auch durch den Nachweis von Fluoreszenz erfolgen. Die Anregung wird ebenfalls durch den ersten Laserimpuls erreicht. Der zweite Lichtimpuls präpariert anschließend in der Probe einen fluoreszierenden Zustand. Die zeitlich integrierte Fluoreszenz aus diesem Zustand wird dann gegen die zeitliche Verzögerung der beiden Lichtimpulse aufgezeichnet. Bei Relaxation des Zwischenzustandes klingt auch die Möglichkeit zur Erzeugung der Fluoreszenz ab. Diese Methode ist bei den Experimenten an Azulen verwendet worden (siehe Abschnitt 5.2.1 und 10.1).

In beiden Versuchsanordnungen des experimentellen Anrege- und Abfrageverfahrens ist die erreichbare zeitliche Auflösung des Experimentes im wesentlichen durch die Impulsdauern der verwendeten Lichtimpulse bestimmt. Daneben spielen die Laufzeitunterschiede der Lichtimpulse mit stark unterschiedlichen Zentralwellenlängen (**group velocity mismatch** – GVM) eine wichtige Rolle bei der experimentell erreichbaren Zeitauflösung. Diese Laufzeitunterschiede können durch eine möglichst dünne Flüssigkeitsschicht in der Probenküvette, wie in den Messungen an Azulen (siehe Kapitel 5), oder durch einen dünnen Flüssigkeitsfreistrah, wie bei den Messungen an HBT (siehe Kapitel 7) minimiert werden. Insgesamt konnte in den beiden, in dieser Arbeit präsentierten Messungen, durch die optische Anrege-Abfrage-Methode eine experimentelle zeitliche Auflösung entsprechend der Kreuzkorrelationsdauer zwischen den pump- und probe-Lichtimpulsen, von 45 fs für die Messungen an Azulen und von 35 fs für die Messungen an HBT realisiert werden.

4.2 Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie

Die Beschreibung der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie kann im Falle schwacher Lichtfelder halbklassisch durchgeführt werden. Ein äußeres elektrisches Feld, das klassisch beschrieben wird, koppelt an das Dipolmoment eines quantenmechanisch beschriebenen Moleküls. Für vibronische Übergänge ist das molekulare Dipolmoment durch den Dipoloperator \vec{M} für die Elektronen mit dem Ortsvektor \vec{r}_i gegeben, durch

$$\vec{M}(\mathbf{r}) = -|e| \sum_i \vec{r}_i \quad (4.2.1) [142].$$

Im Sinne der Franck-Condon-Näherung [84] ist der Beitrag der Kerne zum Dipolmoment zu vernachlässigen, da diese aufgrund ihrer Massenträgheit dem elektromagnetischen Feld im optischen Frequenzbereich nicht folgen können.

Für die stimulierte Emission oder die Absorption von elektromagnetischer Strahlung durch ein Molekül gilt die Übergangswahrscheinlichkeit $W_{en; fm}$ zwischen zwei vibronischen Zuständen Ψ_{en} und Ψ_{fm} , mit den Indizes e und f für die elektronischen Zustände und den Indizes n und m für die vibratorischen Zustände. Diese Übergangswahrscheinlichkeit ist proportional zum Quadrat des Dipolmatrixelements $\vec{M}_{en;fm}$ [139]:

$$W_{en;fm} \propto \left| \vec{M}_{en;fm} \right|^2 \quad (4.2.2).$$

Das Dipolmatrixelement $\vec{M}_{en;fm}$ ist das Produkt des Dipolmomentes $\vec{M}_{ef}(\vec{Q}_0)$ zwischen den beiden elektronischen Zuständen Φ_e und Φ_f für die Kernkoordinaten in der Gleichgewichtslage \vec{Q}_0 , und dem Überlappintegral $FC_{en;fm}^k$ der Eigenschwingungen n und m entlang einer Normalkoordinate \vec{Q}_k :

$$\vec{M}_{en;fm} = \vec{M}_{ef}(\vec{Q}_0) \cdot \prod_{k=1, \dots, 3N-6} FC_{en;fm}^k \quad (4.2.3).$$

Das Betragsquadrat dieses Überlappintegrals $FC_{\text{en;fm}}^k$ ist der Franck-Condon Faktor. Sein Wert hängt für einen gegebenen Übergang von der Form der Potentialflächen ab. Da es sich bei vielatomigen Molekülen bei diesen Potentialflächen um die potentielle Energie bezüglich $3N-6$ Kernkoordinaten handelt, spricht man von Potentialhyperflächen.

Damit ergibt sich für die Übergangswahrscheinlichkeit aus Gleichung (4.2.2) folgende Abhängigkeit:

$$W_{\text{en;fm}} \propto \left| \vec{M}_{\text{ef}}(\vec{Q}_0) \right|^2 \cdot \prod_{k=1, \dots, 3N-6} \left| FC_{\text{en;fm}}^k \right|^2 \quad (4.2.4).$$

Das heißt, die Wahrscheinlichkeit eines optischen Übergangs wird zum einen durch das rein elektronische Übergangsmoment $\vec{M}_{\text{ef}}(\vec{Q}_0)$ am Ort der Gleichgewichtskordinaten des Kerngerüsts bestimmt und zum anderen durch das Produkt der Franck-Condon-(FC)-Faktoren. Falls zwei elektronische Zustände ein von Null unterschiedliches elektronisches Übergangsmoment besitzen, spielt die Form der beteiligten Potentialflächen über die FC-Faktoren die entscheidende Rolle. Die Stärke des Übergangsmomentes entspricht der integrierten Fläche der Bande und die Bandenform entspricht dem FC-Faktor.

Für zwei nicht im Potentialminimum verschobene elektronische Zustände Φ_e und Φ_f , deren Potentialverlauf mit der Normalkoordinate \vec{Q}_k harmonisch ist, verschwinden die FC-Faktoren für Übergänge mit unterschiedlichen Schwingungsquantenzahlen. Es treten nur solche vibronische Übergänge auf, bei denen kein Wechsel des Schwingungszustandes erfolgt. Alle Übergangsfrequenzen sind identisch und es tritt im Absorptionsspektrum nur diese eine Übergangsfrequenz auf. Falls keine Verschiebung des Potentialminimums vorliegt, jedoch eine unterschiedlich starke Krümmung der Potentiale und damit unterschiedliche Frequenzen in den beiden Potentialen vorliegen werden im Absorptionsspektrum auch Übergänge mit der zweiten harmonischen Frequenz beobachtet.

Für zwei Potentialhyperflächen, die entlang einer Normalkoordinate \vec{Q}_k verschoben sind bzw. deren Potentialverlauf entlang der Normalkoordinate nicht harmonisch ist, können vibronische Übergänge mit Änderung der Schwingungsquantenzahl beobachtet werden. Welche Übergänge beobachtet werden können, hängt vom Grad der Verschiebung der Potentialminima bzw. vom Grad der unterschiedlichen Krümmung in den beiden elektronischen Zuständen ab. Die Normalmoden dieser vibronischen Übergänge sind optisch aktiv [140].

5. Ergebnisse der Messungen von Azulen

Im folgenden Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen von Azulen präsentiert. Im ersten Abschnitt sind die integralen Absorptions- und Fluoreszenzspektren dargestellt. Um die Abhängigkeit der S_1 -Dynamik von der Zentralwellenlänge der Abfrageimpulse im Kurzzeitexperiment zu untersuchen werden Messungen mit verschiedenen Abfragewellenlängen verglichen. Im zweiten Abschnitt werden die S_2 -Fluoreszenzmessungen mit höchster Zeitauflösung vorgestellt.

5.1 Absorptions- und Fluoreszenzspektren

In Abbildung 5.1.1 sind die Absorptionsspektren von Azulen in verschiedenen Lösungsmitteln dargestellt. Die Absorptionmessungen wurden mit einem Perkin Elmer UV/VIS/NIR Absorptionsspektrometer Lambda 19 durchgeführt. Das Absorptionsspektrum von Azulen ist geprägt von der schwachen S_1 -Bande bei 14000 cm^{-1} und der S_2 -Bande bei 28000 cm^{-1} . Beim Vergleich der Bandenstrukturen für die verschiedenen Lösungsmittel sind die vibronischen Übergänge in Cyclohexan am ausgeprägtesten. Sollte eine Selektivität in der Reaktionsdynamik für einzelne vibronische Zustände existieren, wäre dies im Lösungsmittel Cyclohexan am besten zu untersuchen. In der S_1 -Bande in flüssiger Phase kann keine niederenergetische Progressionsstruktur identifiziert werden. Der 0-0-Übergang für die Anregung vom Grundzustand in den ersten angeregten Singulettzustand liegt in Cyclohexan bei 14331 cm^{-1} . Er besitzt eine Linienbreite von ca. 60 cm^{-1} (Abbildung 5.1.1). Diese Linienbreite ist auf elektronische Dephasierungsprozesse im Lösungsmittel zurückzuführen (siehe Abschnitt 3.5). Für die zeitaufgelösten Messungen wurde aus den oben genannten Gründen Cyclohexan als Lösungsmittel verwendet.

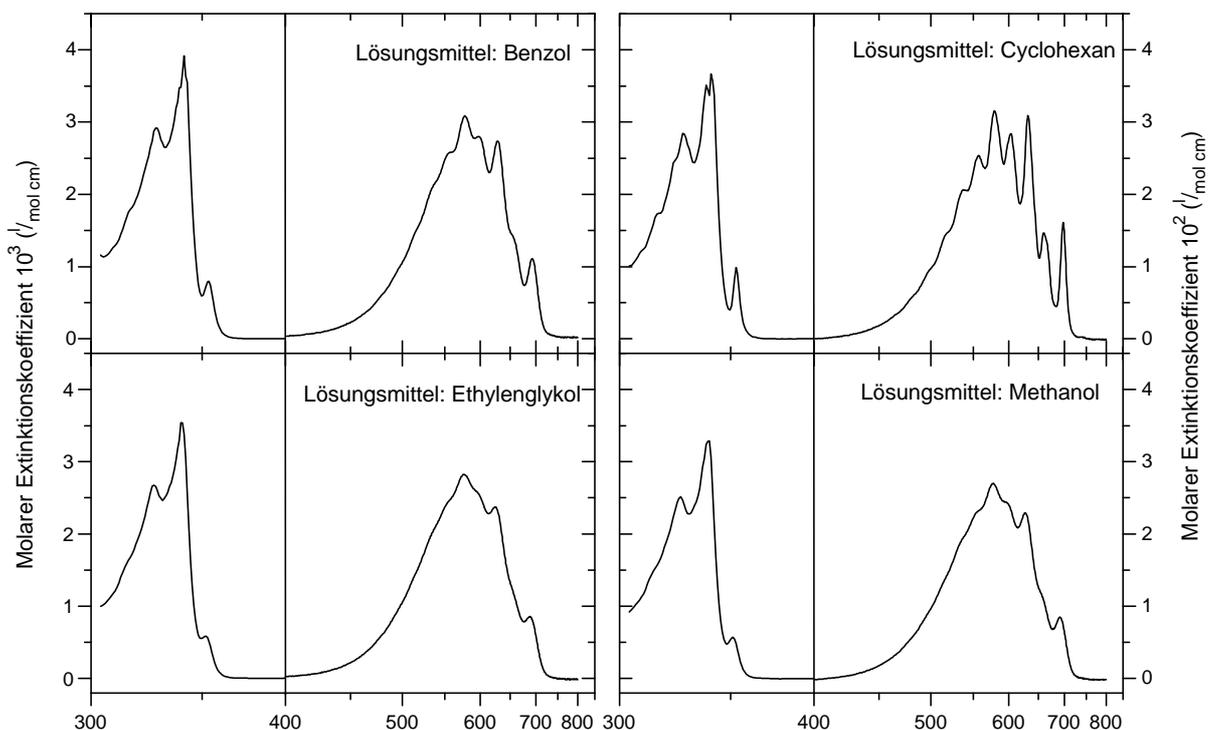


Abbildung 5.1.1: Absorptionsspektren von Azulen in verschiedenen Lösungsmitteln. Jeweils links die 28000 cm^{-1} Bande des $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergangs. Jeweils rechts die Bande für des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs, die bei 14000 cm^{-1} liegt. In der jeweils rechten Darstellung sind die Absorptionswerte mit 10 multipliziert.

Auffällig ist der im Vergleich zu Farbstoffen schwache S_1 -Übergang. Der molare Extinktionskoeffizient für den $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang ist $\epsilon_{550} \approx 300 \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$. Aufgrund dieser geringen Übergangsstärke kann im zeitaufgelösten Experiment (Abschnitt 5.2) nicht wie bei den HBT-Messungen (Kapitel 7) die transiente Absorption zur Detektion verwendet werden. Da Azulen die in Abschnitt 2 besprochene S_2 -Fluoreszenz aufweist, läßt sich diese zur Detektion

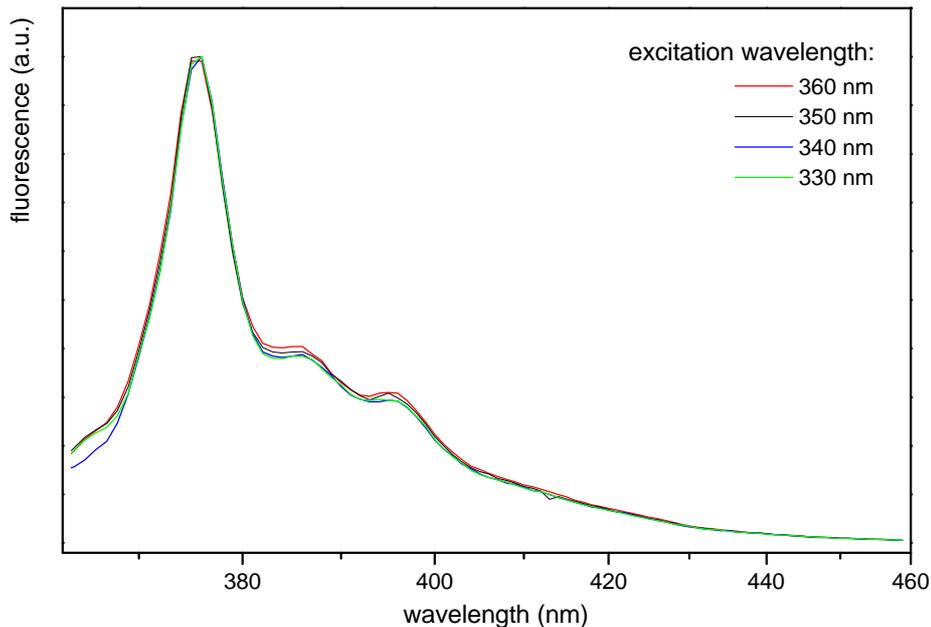


Abbildung 5.1.2: Anregungsabhängige Fluoreszenzmessung. Die $S_2 \rightarrow S_0$ -Emissionsbande wurde bei verschiedenen Anregungswellenlängen gemessen. Die Kurven sind auf das Emissionsmaximum bei 375 nm normiert.

verwenden [36, 37, 46, 47]. Bei der Detektion der S_1 -Dynamik über die S_2 -Fluoreszenz (siehe Anregungsschema, Abbildung 5.2.2) ist jedoch sicherzustellen, daß bezüglich der unterschiedlichen Abfragewellenlängen im Kurzzeitexperiment keine Abhängigkeit besteht. Da die zeitaufgelösten Experimente mit einer festen Zentralwellenlänge für den Abfrageimpuls von 720 nm, aber mit unterschiedlichen Anregungswellenlängen von 503 nm – 700 nm durchgeführt wurden, entspricht dies einer energetisch unterschiedlich hohen Anregung im S_2 -Zustand. Um eine mögliche Maskierung der S_1 -Dynamik durch unterschiedliches Relaxationsverhalten des S_2 -Zustand auszuschließen, wurden mehrere Kontrollmessungen durchgeführt.

In Abbildung 5.1.2 ist die $S_2 \rightarrow S_0$ -Emissionsbande von Azulen für verschiedene Anregungswellenlängen in Cyclohexanlösung dargestellt. Die Fluoreszenzmessungen wurden mit einem Spex-Fluorolog-2 Fluoreszenzspektrometer von Instruments SA durchgeführt. Das Maximum der Emissionsbande liegt bei 375 nm.

Die Bandenform verändert sich bei den jeweiligen Anregungswellenlängen nicht. Das heißt, bei verschiedenen Überschußenergien im S_2 -Zustand relaxieren die vibratorischen Zustände im Bereich einiger ps und damit sehr viel schneller im Vergleich zur Fluoreszenzlebensdauer von 1,33 ns [48]. Es kann keine Selektivität für die vibratorische Struktur im S_2 -Zustand gefunden werden. Dies entspricht der Aussage der Kasha-Regel über das Verhältnis der Wahrscheinlichkeit von nichtstrahlender zu strahlender Relaxation nach einer optischen Anregung (siehe Abschnitt 2.1.1).

Einen möglichen Einfluß des ursprünglich angeregten vibronischen S_2 -Zustands bei der Detektion der S_1 -Dynamik wurde auch in einer zeitaufgelösten Kontrollmessung untersucht. In Abbildung 5.1.3 sind zwei Meßkurven für unterschiedliche Abfragewellenlängen dargestellt. Die Zentralwellenlänge der Anregeimpulse war für beide Messungen 643 nm. Die übrigen Meßbedingungen waren ebenfalls gleich. In beiden Fällen wird dieselbe S_1 -Dynamik mit einer Abklingzeit von ca. 950 fs und den gleichen oszillatorischen Anteilen nach der Anregung beobachtet. Der größere Sockelanteil in der Messung mit einer Abfragewellenlänge von 710 nm resultiert aus dem größeren spektralen Überlapp dieses Abfrageimpulses mit der $S_0 \rightarrow S_1$ -Absorptionsbande vor dem Zeitnullpunkt (siehe Absorptionsspektrum Abb. 5.2.1). Diese gezeigte und ähnliche Kontrollmessungen bestätigen, daß die transiente S_2 -Fluoreszenz ein guter Detektionsmechanismus für die Untersuchung der S_1 -Relaxationsdynamik von Azulen ist.

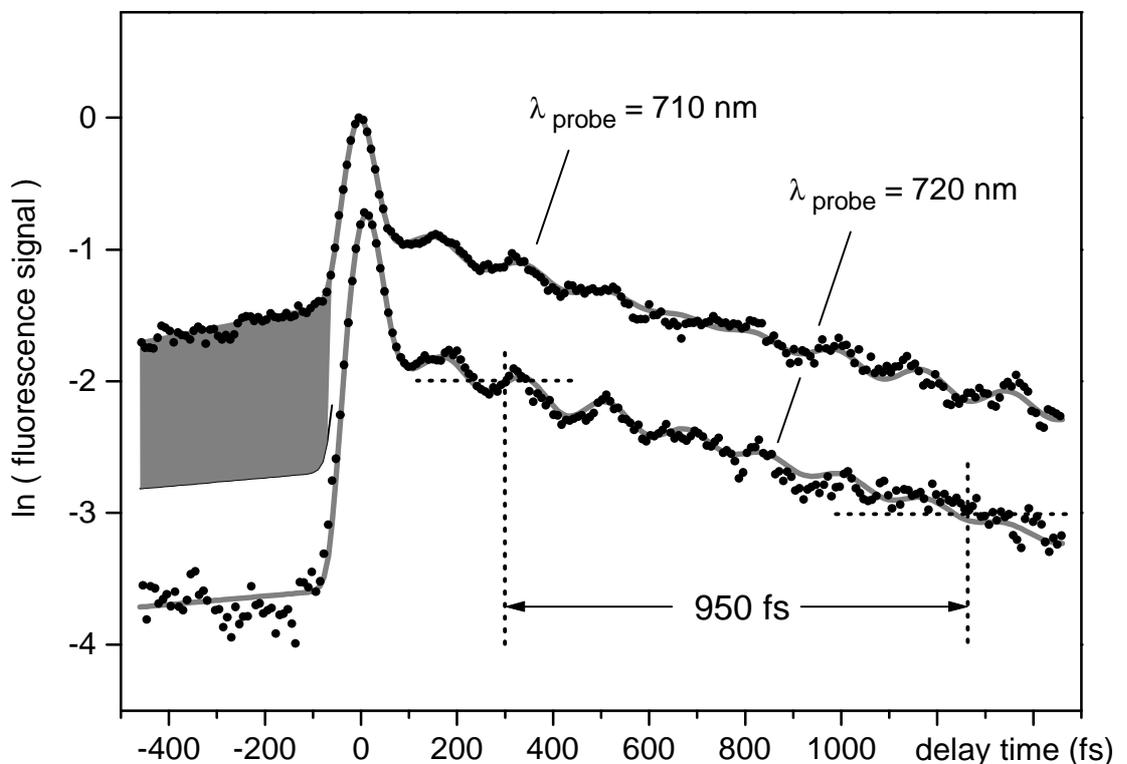


Abbildung 5.1.3: Zeitaufgelöste S_2 -Fluoreszenzkurven bei verschiedenen Abtastwellenlängen. Der graue Bereich vor dem Zeitnullpunkt entspricht dem Signalsockel bei einer Zentralwellenlänge der Abfrageimpulse von 710 nm. Dieser Sockel vor dem Zeitnullpunkt ist im Vergleich zu den 720 nm Abfrageimpulsen größer, aufgrund des größeren spektralen Überlapps der 710 nm Abfrageimpulse mit dem Absorptionsspektrum (siehe Abbildung 5.2.1). Die obere Kurve ist um den Faktor 2 nach oben versetzt angetragen.

5.2 Zeitaufgelöste Messungen

Der gesamte Meßaufbau des Kurzzeitspektrometers mit Lichterzeugung und nichtkollinear phasenangepaßten parameterischen Verstärkern sowie die ausführliche Darstellung der Meßdatenanalyse mit Anpassungsmodell und den numerischen Fitergebnissen sind in Abschnitt 10.1 aufgeführt.

5.2.1 Beschreibung des Fluoreszenzexperimentes

In Abbildung 5.2.1 ist das S_1 - S_0 - Absorptionsspektrum von Azulen dargestellt. Zusätzlich ist das Spektrum eines ultrakurzen Anregungsimpulses mit der Zentralwellenlänge 541 nm und eines Abfrageimpulses mit einer Zentralwellenlänge von 720 nm eingezeichnet. Der Farbbalken oberhalb der Wellenlängenskala gibt den Bereich an, über den die Anregeimpulse durchgestimmt wurden. Mit diesen Impulsen wurde im Experiment eine Zeitauflösung von etwa 40 fs erreicht.

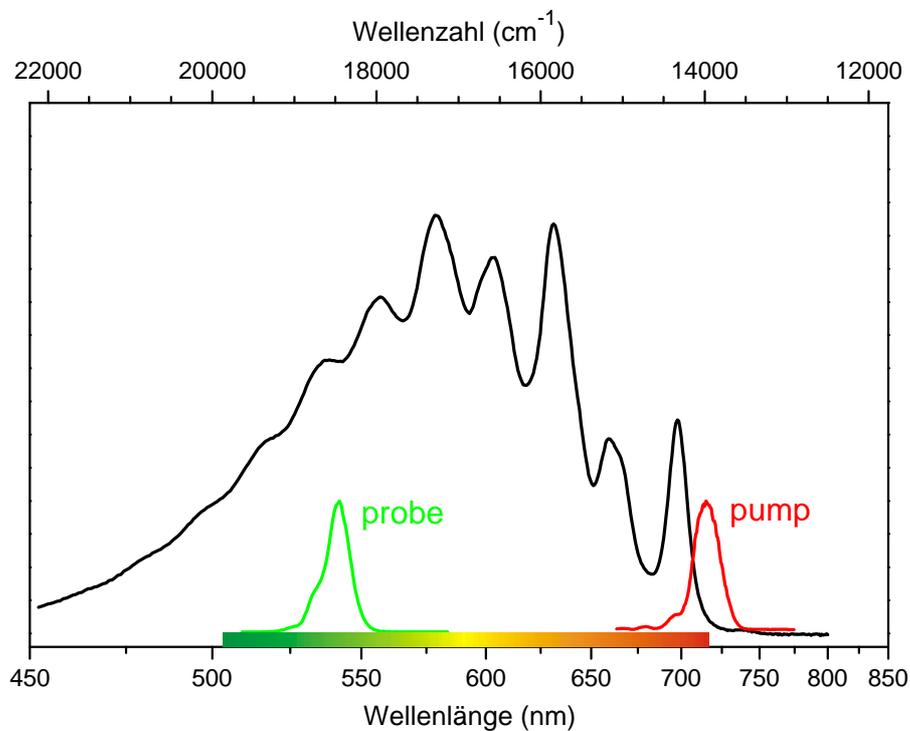


Abbildung: 5.2.1: Absorptionsspektrum der S_1 -Bande von Azulen, mit dem Spektrum eines Anregungsimpulses bei 541 nm (grün) und dem Spektrum eines Abfrageimpulses bei 720 nm (rot). Der Farbbalken oberhalb der Wellenlängenskala gibt den Durchstimmbereich der Zentralwellenlängen der Anregeimpulse an.

Im Experiment wurden die in Cyclohexan gelösten Moleküle durch den Anregungsimpuls in den S_1 -Zustand angeregt. Die transiente S_1 -Population wird durch den Abfrageimpuls nachgewiesen. Der Abfragepuls mit einer Zentralwellenlänge von 720 nm detektiert die Relaxationsdynamik der S_1 -Population in den Grundzustand durch eine verzögerte Anregung in den S_2 -Zustand. Wenn zum Zeitpunkt des Abfrageimpulses noch S_1 -Population vorliegt, kann die S_2 -Fluoreszenz mit einem Photomultiplier nachgewiesen werden. Die Fluoreszenz erfolgt im Nanosekundenbereich verzögert nach dem Abfrageimpuls. Die Anregung erfolgte über den gesamten spektralen Bereich der S_1 -Absorptionsbande mit insgesamt 23 verschiedenen Zentralwellenlängen im Bereich von 503 nm – 700 nm (siehe Tabelle 10.1.1). Das Anregungsschema ist in Abbildung 5.2.2 dargestellt.

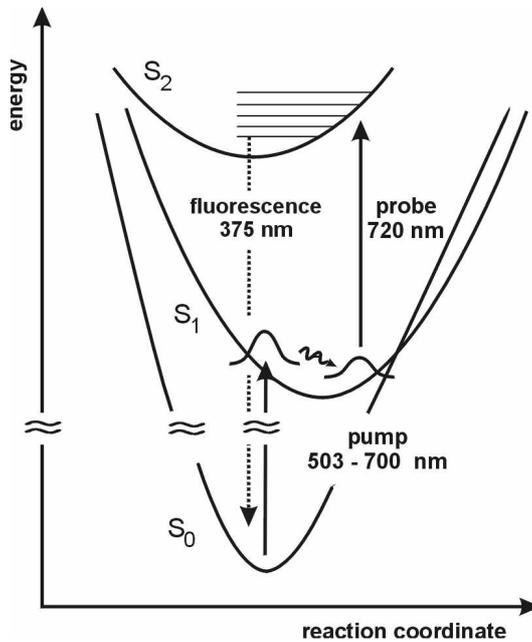


Abbildung 5.2.2. Anregungs- und Detektionsschema für das Azulen-Kurzzeitexperiment. Die Anregimpulse wurden im Bereich von 503 nm – 700 nm über die Bande des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs durchgestimmt. Die S_1 -Relaxationsdynamik wurde durch einen Abfrageimpuls über den S_2 -Zustand detektiert. Die S_2 -Fluoreszenz wird nachgewiesen.

5.2.2 Charakterisierung der Meßkurven

Eine typische Meßkurve ist in Abbildung 5.2.3 für die Anregewellenlänge 612 nm dargestellt. Entlang der Abszisse ist die Stärke des S_2 -Fluoreszenzsignals angetragen. Entlang der Ordinate ist die Verzögerungszeit der Abfrageimpulse bezüglich der Anregimpulse in Pikosekunden aufgetragen. Der Signalanteil vor dem Zeitnullpunkt entsteht durch die Anregung des S_1 -Zustandes durch den nominellen Abfrageimpuls. Da dieser, wie in Abbildung 5.2.1 dargestellt, einen gewissen spektralen Überlapp zur S_1 -Absorptionsbande besitzt, ist er in der Lage S_1 -Population zu erzeugen. Zu negativen Zeiten vertauschen also die Anrege- und Abfrageimpulse ihre zeitliche Reihenfolge und damit ihre Funktion. Aufgrund der Energieabstände in Azulen sind beide Impulse energiereich genug, um eine S_1 -Population über den S_2 -Zustand zu detektieren. Daher entsteht vor dem Zeitnullpunkt ein exponentiell ansteigender Signalanteil. Die Zeitkonstante für diesen Exponentialanteil entspricht der Relaxationszeit des überschußenergiefreien S_1 -Zustands.

Am Zeitnullpunkt ist eine Signalüberhöhung durch nichtresonante Zweiphotonenabsorption zu erkennen (siehe Abschnitt 10.1.2). Für positive Zeiten fällt das Signal exponentiell ab. Zu langen Zeiten fällt das Signal bis auf den Nullwert ab. Abhängig von der Anregewellenlänge zeigt das exponentielle Abfallen des Signals mono- oder biexponentielles Verhalten. Ebenfalls abhängig von der Anregewellenlänge zeigt das Signal oszillatorische Anteile.

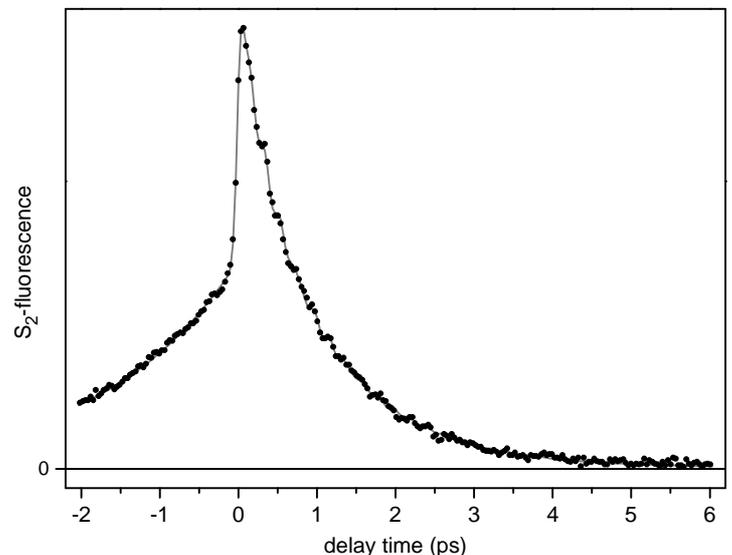


Abbildung 5.2.3: Typische Meßkurve des S_2 -Fluoreszenzsignals in den Kurzzeitmessungen von Azulen. Die Zeitschritte in der Darstellung betragen 33 fs.

5.2.3 Überschußenergieabhängige S_1 -Relaxationsdynamik

Exponentielles Relaxationsverhalten

In Abbildung 5.2.4 sind die Azulenmeßkurven ohne den Signalanteil dargestellt, der durch das Vertauschen der Anrege- und Abtastimpulse zu negativen Zeiten entsteht. Ebenfalls abgezogen ist der Signalanteil der nichtresonanten Zweiphotonenabsorption. Dieser Anteil wird bei größeren Anregungswellenlängen im Bereich des Zeitnullpunktes dominant. Um die S_1 -Dynamik in den Meßkurven möglichst gut zu erkennen, wurden diese Anteile zunächst mit einem Fitmodell angepaßt (siehe 10.1.2) und anschließend die Modellkurven vom Signal

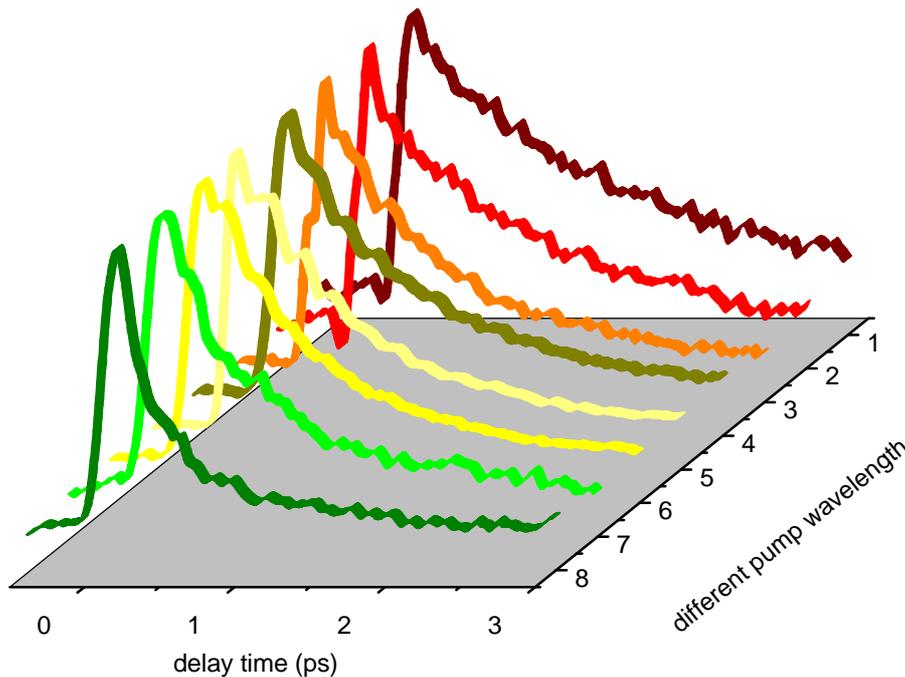


Abbildung 5.2.4: Zusammenstellung normierter S_1 -Dynamikkurven. Der Signalanteil zu negativen Zeiten ist nicht dargestellt. Die Anregungswellenlänge der jeweiligen Meßkurve (1) 700 nm (2) 691 nm (3) 652 nm (4) 632 nm (5) 617 nm (6) 604 nm (7) 540 nm (8) 500 nm.

abgezogen. Die Meßkurven stellen somit die S_1 -Relaxationsdynamik in Abhängigkeit von der vibratorischen Überschußenergie bezüglich des reinen 0-0-Übergangs dar. Die Schwingungsenergie wurde von 0 cm^{-1} bei 698 nm bis über 5500 cm^{-1} bei 500 nm variiert (siehe Tabelle 10.1.1). Die S_1 -Dynamikkurven zeigen überschußenergieabhängige Signaturen. In Abbildung 5.2.4 ist das unterschiedliche exponentielle Verhalten der Meßkurven bei verschiedenen Anregungswellenlängen gut zu erkennen. Ab einer Zentralwellenlänge des Anregungsimpulses von 616 nm können die S_1 -Relaxationsdynamikkurven von Azulen besser durch ein biexponentielles Verhalten als durch eine monoexponentielle Fitkurve angepaßt werden. Ein Vergleich für einen monoexponentiellen und einen biexponentiellen Fit an diese Meßkurve ist in Abbildung 5.2.5 dargestellt. Beim Vergleich der Residuen fällt auf, daß bei der monoexponentiellen Anpassung (grünes Residuum) ein systematischer Anteil unberücksichtigt bleibt. Bei der biexponentiellen Anpassung der Fitkurve ist im Residuum kein verbleibender systematischer Exponentialanteil mehr erkennbar (siehe blaues Residuum).

Die S_1 -Relaxationsdynamik zeigt monoexponentielles Verhalten für Anregungswellenlängen von 700 nm bis 652 nm. Dies entspricht einer vibratorischen Überschußenergie von 0 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} . Die S_1 -Relaxationsdynamik zeigt biexponentielles Verhalten für Anregungswellenlängen ab 640 nm. Dies entspricht einer Schwingungsenergie über dem 0-0-Übergang von 1300 cm^{-1} .

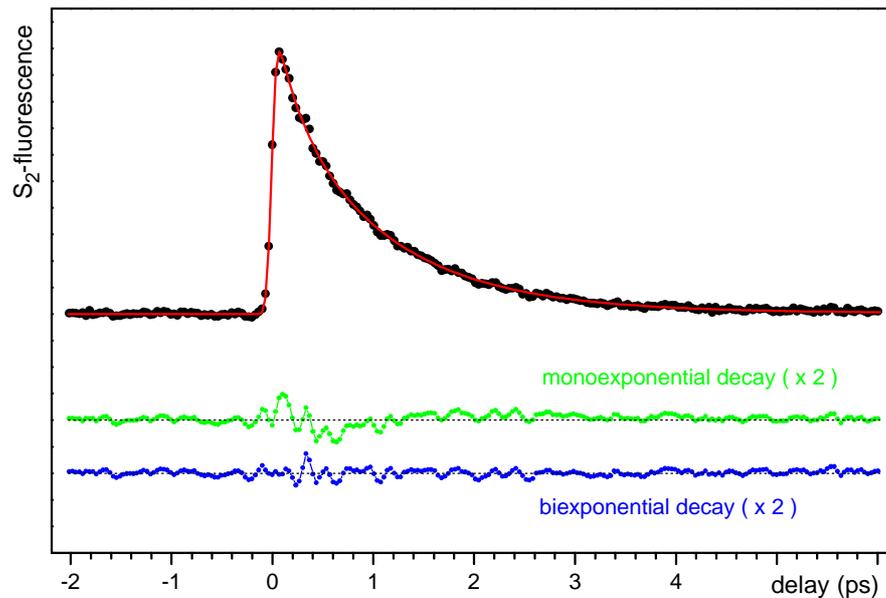


Abbildung 5.2.5: Vergleich der Fitergebnisse für die Meßkurve bei einer Anregungswellenlänge von 616 nm. Die grüne Kurve zeigt das Residuum für die Anpassung mit einem monoexponentiellen Abfall des S_1 -Dynamiksignals zu positiven Zeiten. Die blaue Kurve zeigt das Residuum für eine Anpassung mit biexponentiellem Abfall des Signals zu positiven Zeiten.

Oszillatorische Signalanteile

Meßkurven, die mit Anregungspulsen mit Zentralwellenlängen im Bereich von 700 nm – 640 nm aufgenommen wurden, zeigen keine oszillatorischen Signalbeiträge. Für Meßkurven mit Anregungspulsen mit kürzeren Zentralwellenlängen, also im Bereich von 646 nm – 564 nm, konnten oszillatorische Signalanteile identifiziert werden (Tabelle 10.1.2). Das heißt, erst bei vibratorischen Überschußenergien größer als etwa 1300 cm^{-1} sind die oszillatorischen Anteile detektierbar. Dies entspricht dem Energiebetrag, bei dem auch der zweite Reaktionskanal, bzw. das biexponentielle Verhalten in den S_1 -Dynamikkurven einsetzt. Die Signalanteile treten in den S_1 -Dynamikkurven für positive Zeiten auf. Die Oszillationen klingen nach ca. 6-7 Perioden im Signal ab. Sie beginnen am Zeitnullpunkt und sind nach der Maskierung durch den Peak der nichtresonanten Zweiphotonenabsorption beobachtbar. In Abbildung 5.2.6 ist die S_1 -Dynamikkurve für eine Zentralwellenlänge des Anregungspulses von 617 nm dargestellt. In dem Insert oben rechts ist der oszillatorische Anteil des Signals nach Abzug des Exponentialanteils vergrößert angetragen.

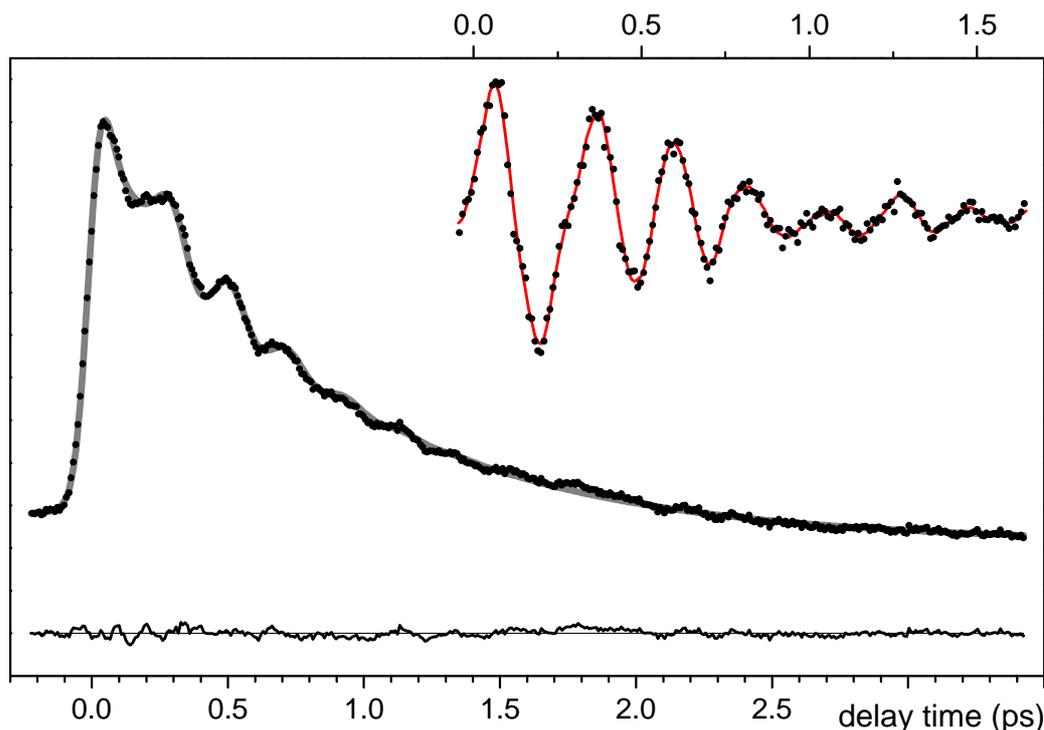


Abbildung 5.2.6: S_1 -Dynamikkurve für eine Zentralwellenlänge des Anregungsimpulses von 617 nm. Die Signalkurve (schwarze Punkte) ist ohne den Signalanteil, der durch das Vertauschen der Anregungs- und Abfrageimpulse zu negativen Zeiten entsteht, und ohne die nichtresonante Zweiphotonenabsorption dargestellt. Die graue Linie stellt die Fitkurve nach optimaler Parameteranpassung dar (siehe Abschnitt 10.1.2). Der oszillatorische Signalanteil ist oben rechts vergrößert dargestellt (rote Kurve und schwarze Punkte).

5.2.4 Auswertung der Meßergebnisse

Modellbeschreibung

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Meßdatenauswertung der Azulen-Messungen präsentiert. Die Beschreibung des Fitmodells und der Vorgehensweise bei der Anpassung der Parameter ist in Kapitel 10.1 beschrieben. Die numerischen Werte der Fitparameter für die einzelnen Meßkurven sind in den Tabellen 10.1.1 und 10.1.2 zusammengestellt.

Exponentielle Anteile

In Abbildung 5.2.7 sind die Relaxationszeiten der S_1 -Population gegen die Überschußenergie im ersten angeregten Singulettzustand über dem 0-0 Übergang aufgetragen. Anhand des Relaxationsverhaltens lassen sich energetisch zwei verschiedene Bereiche identifizieren. Der Bereich des monoexponentiellen Verhaltens, mit einem Überschußenergiebereich von 0 cm^{-1} bis etwa 1300 cm^{-1} und der Bereich des biexponentiellen Verhaltens mit einer Überschußenergie von mehr als 1300 cm^{-1} .

Im monoexponentiellen Bereich (in Abbildung 5.2.7 blaue Punkte) wird eine gewisse Streuung der Relaxationszeiten beobachtet. Dies spricht für eine Selektivität bei verschiedenen optisch erreichbaren Schwingungszuständen im S_1 -Zustand. Trotz der großen spektralen Breite der ultrakurzen Pulse werden nur wenige Zustände angeregt und diese verschiedenen Zustände relaxieren inkohärent, unterschiedlich schnell in den Grundzustand.

Die Relaxationszeit der S_1 -Population nimmt in diesem Energiebereich von 0 bis 1300 cm^{-1} von $1,7\text{ ps}$ für den schwingungsenergiefreien 0-0-Übergang bis auf etwa 800 fs ab. Die Relaxationszeit für den schwingungsenergiefreien 0-0-Übergang entsprechen den Ergebnissen früherer Linienbreitenmessungen in flüssiger Phase [43, 51] (siehe Tabelle 2.1.1). Die kürzlich im Molekularstrahl gemessene Relaxationszeit von $900 \pm 100\text{ fs}$ [143] bei einer Anregung mit 615 nm entspricht der Relaxation von angeregten Zuständen im Bereich des ansteigenden Untergrunds des hochaufgelösten Absorptionsspektrums in Gasphase [130] (siehe Abschnitt 6.1). Die überschußenergieabhängige Beschleunigung der Relaxationszeiten wurde schon in Messungen in Gasphase und in Lösung gefunden [39, 46] (siehe Tabelle 2.1.1 und Diskussion, Abschnitt 6.1).

Für größere vibratorische Energie im S_1 -Zustand verändert sich das Relaxationsverhalten und wird biexponentiell. Dieses Verhalten wird ab 1300 cm^{-1} bis über 5500 cm^{-1} beobachtet. Die langsame Zeitkonstante τ^{bi}_2 nimmt von ca. 1 ps bei einer Zentralwellenlänge der Anregungsimpulse von 640 nm auf $0,7\text{ ps}$ bei 543 nm ab. Im Vergleich zum starken Abfall der monoexponentiellen Relaxationszeit mit einer Halbierung der Relaxationszeit bei 1300 cm^{-1} Überschußenergie nimmt im biexponentiellen Bereich die Relaxationszeit für eine Zunahme der Überschußenergie von über 4000 cm^{-1} nur wenig ab. Dies entspricht einer Sättigung der Relaxationsrate, die durch größere vibratorische Energie im S_1 -Zustand erreicht wird. Beim biexponentiellen Verhalten tritt eine schnellere Zeitkonstante τ^{bi}_1 auf. Diese ist für alle Überschußenergien über 1300 cm^{-1} relativ konstant bei 300 fs .

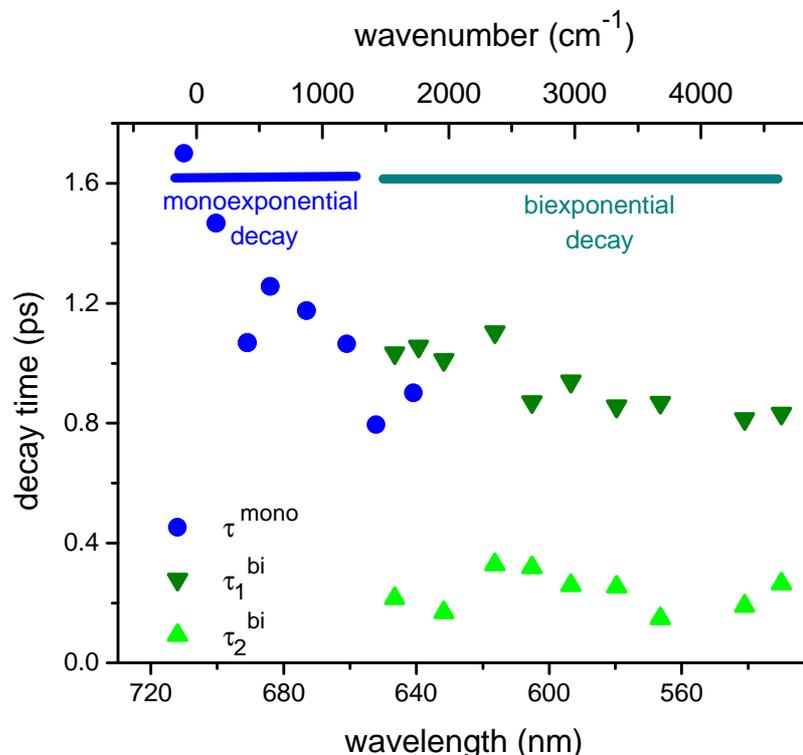


Abbildung 5.2.7: Überschußenergieabhängigkeit des Relaxationsverhaltens der S_1 -Population in Azulen. Der Bereich des monoexponentiellen Verhaltens ist blau, der Bereich des biexponentiellen Verhaltens ist grün gekennzeichnet. Die obere Ordinatenachse gibt den Wert der Schwingungsüberschußenergie im S_1 -Zustand über dem energetischen Niveau des 0-0-Übergangs an.

Das Relaxationsverhalten unterhalb und oberhalb von 1300 cm^{-1} Überschußenergie im S_1 -Zustand entspricht der Relaxation einer Population beim Vorhandensein einer energetischen Barriere in der Relaxationskoordinate. Unterhalb der Schwellenenergie verhindert die Barriere eine schnellere Relaxation.

Das Verhalten der Relaxationszeit bei einer Steigerung der vibratorischen Energie im angeregten Zustand entspricht einem Durchtunneln der Energiebarriere, um in den Grundzustand zu relaxieren [52, 144] (siehe Abschnitt 6.3). Oberhalb der Barriere kann die Relaxation durch einen neuen, schnelleren Weg stattfinden. Dieser alternative Prozeß zeigt eine schnelle direkte Komponente und eine langsamere Komponente. Die beiden Komponenten des hochenergetischen Relaxationsprozesses werden durch ein Steigern der Überschußenergie kaum beschleunigt.

Oszillatorische Anteile

In allen Meßkurven mit Zentralwellenlängen der Anregungsimpulse kleiner als 640 nm werden oszillatorische Anteile beobachtet. Die Modulation der Signale erfolgt über $6 - 7$ Oszillationsperioden (siehe Abbildung 5.2.8). In der Datenauswertung konnten zwei Schwingungsbeiträge identifiziert werden (siehe Tabelle 10.1.2). Die Fourieranalyse zeigt zwei eng zusammenliegende Maximas für die beiden Frequenzkomponenten (Abb. 5.2.8, rechts). Für einen Überschußenergiebereich von 1300 cm^{-1} bis zu 3500 cm^{-1} wurden konsistente Oszillationsfrequenzen von $\nu_1 \approx 160\text{ cm}^{-1}$ und $\nu_2 \approx 200\text{ cm}^{-1}$ gefunden (siehe Abbildung 5.2.9).

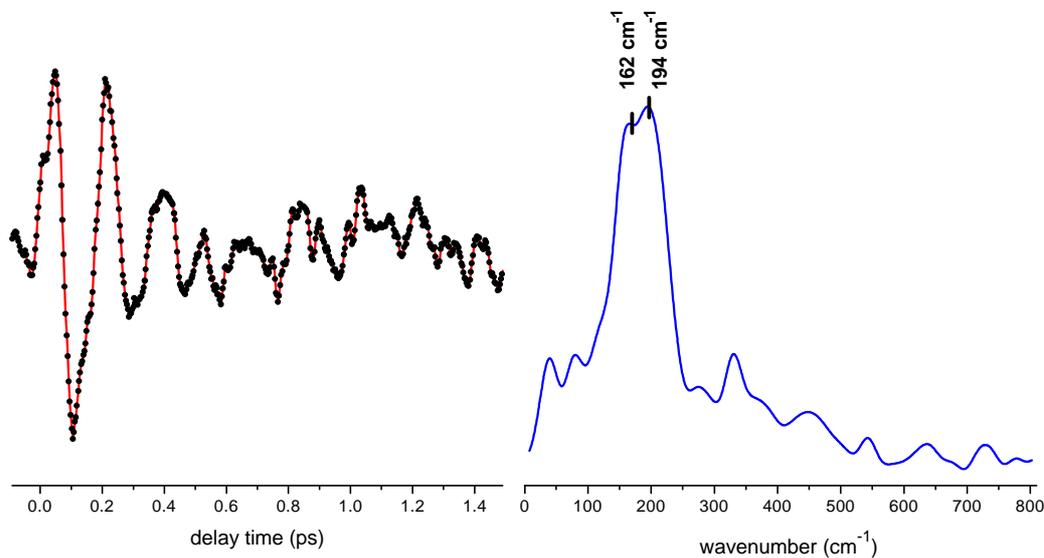


Abbildung 5.2.8: Im linken Teil der Abbildung ist der oszillatorische Anteil des transienten Fluoreszenzsignals für einen Anregungsimpuls mit einer Zentralwellenlänge von 579 nm (ca. 2900 cm^{-1} Überschußenergie) dargestellt. Im rechten Teil der Abbildung ist das Fourier-Spektrum der Oszillation dargestellt.

Aufgrund der nah benachbarten Schwingungsenergie wurde für beide oszillatorischen Signalbeiträge eine gleiche Dämpfungskonstante in der Parameteranpassung vorgesehen. Die Dämpfungskonstante für beide Oszillationen liegt im Bereich von $0,4 - 1,4\text{ ps}$. Diese Dämpfungswerte in Lösung sind ähnlich zu den Dämpfungskonstanten in Farbstoffmolekülen

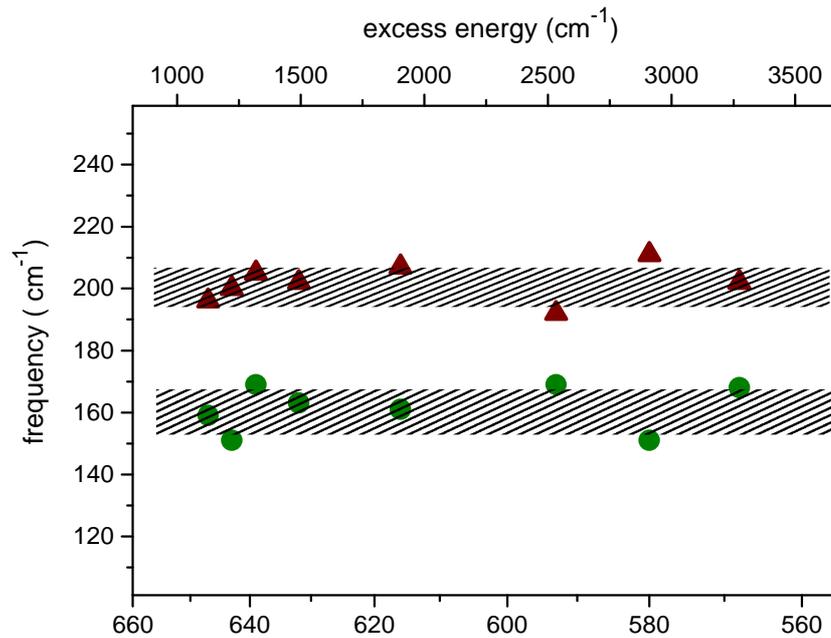


Abbildung 5.2.9: Schwingungsfrequenzen der beiden Moleküloszillationen. Die schraffierten Balken geben die Breite der Standardabweichung des Mittelwertes der Schwingungsfrequenzen an. Die obere Ordinatenachse gibt den Wert der Schwingungsüberschußenergie im S_1 -Zustand über dem energetischen Niveau des 0-0-Übergangs an.

in flüssiger Phase [11]. Da die oszillatorische Signatur in den Meßkurven über viele Perioden beobachtet werden konnte, ist der Effekt des intrinsischen IVR zwischen verschiedenen anharmonisch koppelnden Moden im S_1 -Zustand, und die lösungsmittelinduzierte Schwingungsenergieumverteilung in Azulen nicht größer, als in gelösten Farbstoffmolekülen.

Die beobachteten oszillatorischen Signalbeiträge können als Schwingungswellenpaket im S_1 -Zustand aufgefaßt werden (siehe Abschnitt 3.7). Dieses Wellenpaket entspricht einer kohärenten Anregung niederenergetischer Gerüstschwingungen. Niederfrequente Moden wurden in der Literatur mehrfach als relaxationsinduzierender Beitrag im Sinne von „promoting modes“ beschrieben [33, 145]. Es konnten jedoch weder im Spektrum der S_1 -Bande in Lösung (siehe Abbildung 5.1.1 und 5.2.1) noch in der Gasphase [130] niederfrequente Progressionen identifiziert werden. Aufgrund der Symmetrieüberlegung zum $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang von Azulen können solche OOP-Schwingungen auch nicht direkt optisch vom Grundzustand aus angeregt werden. Die kohärente Anregung der Gerüstdeformationen muß also aus dem Relaxationsprozeß selbst erfolgen (siehe Diskussion, Abschnitt 6.3)

Sowohl die cw-Spektren als auch die Symmetrieüberlegungen zum optischen Übergang beziehen sich auf die Franck-Condon-Region der S_1 -Potentialhyperfläche. Daraus kann geschlossen werden, daß die im vorliegenden Kurzzeitexperiment detektierte Wellenpaketdynamik nicht in diesem Bereich der Potentialregion stattfindet (siehe Diskussion, Abschnitt 6.2).

Um Aussagen über den Beitrag der Wellenpaketdynamik zum Relaxationsprozeß im S_1 -Zustand machen zu können, ist eine Auswertung der Phasen der Schwingungen von Bedeutung. Eine Analyse der Phaseninformation in der Parameteranpassung ist aufgrund des geringen Anteils der oszillatorischen Signalbeiträge zum Gesamtsignal schwierig. Die Analyse der Phaseninformation konnte bei den Messungen an HBT (Kapitel 7 und 8) wesentlich besser durchgeführt werden. Für die Schwingung mit einer Frequenz von 160 cm^{-1} konnten die Phasenlagen konsistent analysiert werden. In Abbildung 5.2.10 sind die Phasenlagen gegen die Überschußenergie über dem schwingungsenergiefreien Energieniveau des 0-0-Übergangs dargestellt. Die Phaseninformation ist mit der Periodendauer von 212 fs für diese Bewegungsform des Molekülgerüsts auf eine Zeitskala umgerechnet. Analog zu der Darstellung des Anregungsschemas in Abbildung 5.2.2 würde man bei der Phasenlage einen konstanten Wert erwarten. Jedoch wird eine Abnahme des Phasenwinkels und damit eine Zunahme der Zeit zwischen dem Zeitnullpunkt und dem ersten Minimum der \cos -Funktion mit der Steigerung der Überschußenergie beobachtet. Bei einer Überschußenergie von 2200 cm^{-1} ergibt sich eine Phasenverschiebung von 121° für die \cos -Funktion in der Datenanpassung. Damit ist das erste Minimum der \cos -Funktion gegen den Zeitnullpunkt um 34 fs verschoben (entspricht der Abszisse (time in fs)). Das heißt, die erste extremale Auslenkung in dieser Schwingungsbewegung findet zum zeitlichen Nullpunkt um 34 fs verspätet statt.

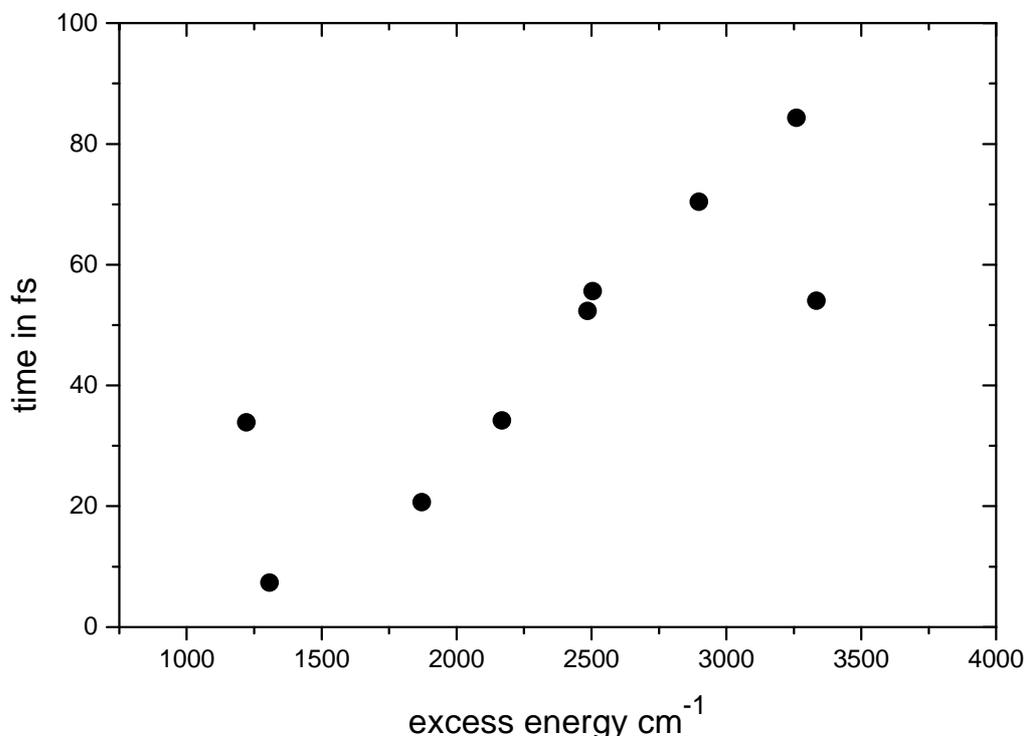


Abbildung 5.2.10: Phasenauswertung des Oszillationsanteils mit der Frequenz 160 cm^{-1} . Die Periodendauer der Schwingung ist 212 fs. Die Abszisse gibt den Wert der Schwingungsüberschußenergie im S_1 -Zustand über dem energetischen Niveau des 0-0-Übergangs an. Die Ordinate entspricht der Verschiebungszeit des Maximums der \cos -Funktion bei verschiedenen Phasenwinkeln; umgerechnet auf die Periodendauer der Schwingung.

6. Relaxationsdynamik an einer konischen Durchschneidung

Die in Abschnitt 5 erzielten experimentellen Ergebnisse lassen sich durch ein im folgenden erläutertes Relaxationsverhalten interpretieren. Die wesentlichen Elemente dieser Interpretation sind die Wellenpaketdynamik bei der Relaxation der S_1 -Population durch die konische Durchschneidung in den Grundzustand und die Detektion der Population fernab der Franck-Condon-Region im Kurzzeitexperiment.

6.1 Energetische Lage der konischen Durchschneidung

Beobachtung der Kurzzeitmessung

In den Meßergebnissen aus Kapitel 5 wird eine überschußenergieabhängige Beschleunigung der Relaxationsgeschwindigkeit festgestellt. Dieses Verhalten wurde schon bei Linienbreitenmessungen im Jet [40] und in Lösung [46] beobachtet (siehe Tabelle 2.1.1). Bei einem Vergleich des Relaxationsverhalten mit bisherigen Messungen ergeben sich analoge Werte für die überschußenergieabhängigen Relaxationszeiten (siehe Abschnitt 5.2.4 und Tabelle 2.1.1). Jedoch wurde in diesen Untersuchungen nur eine maximale Überschußenergie von 2300 cm^{-1} erreicht. Das Relaxationsverhalten des S_1 -Zustandes wechselt bei einer Zentralwellenlänge der Anregempulse von 640 nm von einem monoexponentiellen Verhalten zu einem biexponentiellen Verhalten (siehe Abbildung 5.2.7). Durch die größere Energie der Anregewellenlängen wird mehr Schwingungsüberschußenergie in die relevanten, an die Reaktionskoordinate

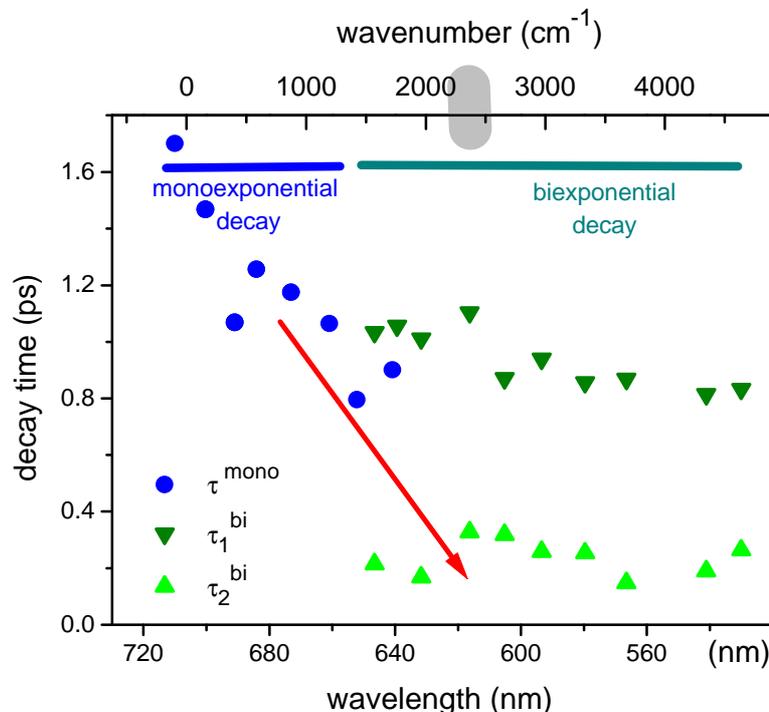


Abbildung 6.1.1: Überschußenergieabhängigkeit des Relaxationsverhaltens der S_1 -Population analog Abbildung 5.2.7. Roter Pfeil: Extrapolation der Beschleunigung der monoexponentiellen Relaxationszeit auf sehr kurze Zeiten. Die obere Ordinate gibt den Wert der Schwingungsüberschußenergie im S_1 -Zustand über dem energetischen Niveau des 0-0-Übergangs an. Der graue Balken kennzeichnet die untere Grenze der energetischen Lage der konischen Durchschneidung.

koppelnden, Moden deponiert. Im monoexponentiellen Bereich wird die Relaxationszeit bei ca. 1300 cm^{-1} Schwingungsenergie halbiert. Damit ist eine Unabhängigkeit der Relaxationszeit von der Überschußenergie unterhalb von 1760 cm^{-1} wie sie in [37] gefordert nicht haltbar. Da die Relaxationszeiten oberhalb der Schwellenenergie keine starke Abnahme zeigen, wird hier der Prozeß nicht mehr durch zusätzliche Schwingungsenergie beschleunigt. Die vibratorische Energie wird nicht mehr direkt in die Relaxationskoordinaten deponiert. Die Streuung der Relaxationszeiten entspricht den Linienbreitenschwankungen, wie sie im hochaufgelösten $S_0 \rightarrow S_1$ Absorptionsspektrum gefunden werden [130].

Die starke Abhängigkeit der Relaxationsrate von der Überschußenergie ist durch eine Übergangswahrscheinlichkeit, die nur von dem Energieabstand der Potentialflächen, der Differenz der Potentialflächenkrümmungen und der Kerngerüstgeschwindigkeit am Übergangspunkt abhängt, wie bei der Landau-Zener-Relation [116], nicht zu erklären. Dieses Relaxationsverhalten ist nur durch eine komplexe Potentialtopologie an einer konischen Durchschneidung zu verstehen. Als obere Grenze für die energetische Lage der konischen Durchschneidung und damit für die Barrierenhöhe in der Relaxationskoordinate dient die Verlängerung der Relaxationszeitkurve des monoexponentiellen Verhaltens in den Bereich sehr kurzer Zeiten. In Abbildung 6.1.2 ist diese Verlängerung als roter Pfeil eingezeichnet. Damit liegt die obere Grenze der Barriere im Bereich von 2300 cm^{-1} (siehe grauer Balken auf der Wellenzahlskala).

Über den optischen Übergang in der Franck-Condon-Region können nach [61] nur totalsymmetrische Moden mit a_1 -Symmetrie und in-plane-Moden mit b_1 -Symmetrie angeregt werden. Die in [61] berechnete Lage der konischen Durchschneidung zwischen dem S_1 -Zustand und dem Grundzustand (siehe Abschnitt 2.1.2) liegt entlang einer totalsymmetrischen Bewegungsform. Entlang dieser Mode schnürt sich die transannulare Bindung zwischen dem 5- und dem 7-Ring ein. Über diese Koordinate ist die Franck-Condon-Region mit der Gerüstgeometrie der konischen Durchschneidung direkt verbunden.

Beobachtung in den Spektren

In Resonanz-Raman Experimenten wird die Topologie der Franck-Condon-Region untersucht. In [20] werden in den Resonanz-Raman-Signalen nur totalsymmetrische Moden beobachtet. Bei der theoretischen Simulation des Spektrums sind FC-aktive totalsymmetrische Moden und in-plane- b_1 -Moden mit Herzberg-Teller-Aktivität (siehe Abschnitt 3.3) notwendig, um die korrekte vibratorische Struktur zu erreichen [26].

Linienbreitenmessungen

Die Überschußenergieabhängigkeit der Relaxationszeit wurde auch in Linienbreitenmessungen des $S_0 \leftarrow S_1$ -Übergangs beobachtet. In [38, 41] wurde bis zu einer vibratorischen Energie von 1600 cm^{-1} bzw. 2300 cm^{-1} gemessen. In beiden Fällen wird ein deutlicher Anstieg der Linienbreiten beobachtet.

In neuesten Messungen eines hochaufgelösten Absorptionsspektrums des $S_0 \rightarrow S_1$ -Spektrums in Gasphase [130] wurde eine geringe Variation der Linienbreiten bis zu einer Überschußenergie von 2100 cm^{-1} über dem schwingungsenergiefreien Niveau des 0-0-Übergangs festgestellt. Für größere vibratorische Energien im S_1 -Zustand wird eine signifikante

Änderung des Spektrums beobachtet. Die Linienbreiten werden deutlich größer und fluktuieren in der Breite mit steigender Überschussenergie stark. Dies deutet auf die Existenz einer konischen Durchschneidung in diesem Bereich hin, die zu einer wesentlichen Änderung in der Relaxationsdynamik der S_1 -Population führt. Zusätzlich wird ein kontinuierlich ansteigender Untergrund ab $1000 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ im Spektrum beobachtet. Dies kann auf die Existenz sehr kurzlebiger Zustände hindeuten, die mit direkten Relaxationsprozessen durch die konische Durchschneidung in den Grundzustand verknüpft sind.

Analoge Beobachtungen der Zustandsvermischung bei schwingungsaufgelösten Fluoreszenzspektren sind bei zyklischen aromatischen Verbindungen im Bereich von $670 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ Überschussenergie im S_1 -Zustand bekannt. Hierfür wird ein energieabhängiger IVR-Prozess verantwortlich gemacht [95]. Dabei nimmt die Dichte der Schwingungszustände mit zunehmender Energie dramatisch zu, was zur Zunahme der Kopplungen führt. Die Umverteilungsprozesse von Schwingungsenergie führen zur Besetzung von Moden, die nicht direkt über den optischen Übergang angeregt wurden. Jedoch ist eine solche Energieumverteilung nicht effektiv genug, um für einen direkten Relaxationsmechanismus im Bereich von 300 fs verantwortlich zu sein.

Berechnungen zur Potentialtopologie

Auf der Basis von ab-initio CASSCF-Berechnungen [61] wird für die energetische Lage der konischen Durchschneidung zwischen dem ersten angeregten Singulettzustand und dem Grundzustand ein Bereich zwischen 1 und 13 kcal/mol, also zwischen 350 cm^{-1} und 4548 cm^{-1} je nach Berechnungsmethode angegeben. Die genauesten Rechnungen geben einen Bereich von 2550 cm^{-1} und 2625 cm^{-1} (etwa 7,3 und 7,5 kcal/mol) an (siehe Abbildung 6.1.2).

Konsequenz

Aus den vorliegenden kurzzeitspektroskopischen Messungen kann übereinstimmend mit hochaufgelösten Linienbreitenmessungen des $S_0 \rightarrow S_1$ Absorptionsspektrums und theoretischen Berechnungen erstmals die energetische Lage der konischen Durchschneidung zwischen dem S_1 -Zustand und dem Grundzustand bestimmt werden (siehe Abbildung 6.1.2). Die energetische Obergrenze der Durchschneidung in der Reaktionskoordinate liegt bei 2300 cm^{-1} über dem S_1 -Minimum.

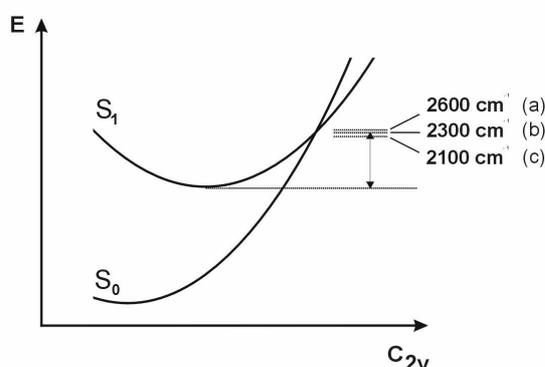


Abbildung 6.1.2: Energetische Lage der konischen Durchschneidung in der symmetriehaltenden Koordinate. (a) Wert aus hochaufgelöster Gasphasenabsorptionsspektroskopie; (b) Wert aus der vorliegenden ultrakurzzeitaufgelösten Spektroskopie; (c) Wert aus ab-initio Berechnungen.

6.2 Detektion fernab der Franck-Condon-Region

Fokussierung des Wellenpaketes auf wenige Moden

In den vorliegenden Experimenten wird eine Fokussierung der Schwingungsanregung auf zwei niederenergetische Moden beobachtet. Aufgrund der großen Anzahl von Schwingungsfreiheitsgraden (siehe Abschnitt 3.2) ist für das Molekül nach der optischen Anregung ein großer Phasenraum zugänglich. Da die Oszillationen erst ab Überschußenergien von mehr als 1300 cm^{-1} beobachtet werden, steht eine ausreichend große Menge an vibratorischer Energie im System zur Verfügung, um viele niederenergetische Moden anzuregen. Jedoch kommt es offensichtlich erst zu einer Umverteilung der Schwingungsenergie auf die restlichen Schwingungsfreiheitsgrade auf der Zeitskala von Pikosekunden.

Da schnelle effektive Relaxationsprozesse, wie die hier beobachtete Relaxation der S_1 -Population, nicht ausreichend schnell durch Umverteilungsprozesse (siehe Abschnitt 3.6 und 3.7) angeregt werden können, müssen die entsprechenden Koordinaten direkt angeregt werden oder die beobachtete Dynamik ist direkt mit dem Relaxationsprozeß verknüpft. Solche ausgezeichneten Koordinaten führen das Molekülgerüst nach der Anregung zur Relaxationsgeometrie, also in den Bereich größter Annäherung der Potentialflächen wie zum Beispiel bei einer konischen Durchschneidung und damit größter Übergangswahrscheinlichkeit in den energetisch niedriger liegenden elektronischen Zustand.

Experimentelle Ergebnisse bestätigen die Annahme, daß die Relaxationsgeschwindigkeit nicht von der Zustandsdichte, sondern von ausgezeichneten Koordinaten abhängt. Durch eine größere Zustandsdichte, die durch ein größeres Molekül erreicht wird, wird die Reaktionsgeschwindigkeit für die gleiche Reaktion nicht erniedrigt. Das heißt, eine Reaktion, zum Beispiel die photoinduzierte Ringöffnung bei zyklischen Ketonen läuft über wenige ausgezeichnete Bewegungsformen ab [146]. Auch Simulationen von Relaxationsprozessen an einer konischen Durchschneidung zeigen, daß die wesentlichen Charakteristika von Kurzzeitsignalen aus Anrege- Abfrageexperimenten mit nur 3 Bewegungsformen dargestellt werden können [126, 127].

Wellenpaketdynamik und Signaloszillationen

Durch den optischen Anregungsimpuls entsteht auf der S_1 -Potentialfläche eine kohärente Schwingungsanregung. Gemäß Abschnitt 3.7 wird durch die Bewegung eines Schwingungswellenpaketes in einem gebundenen Potential das durch den Abfrageimpuls entstehende Signal periodisch moduliert.

Intrinsische und lösungsmittelinduzierte Schwingungsenergieumverteilungsprozesse verbreitern das vibratorische Wellenpaket (siehe Abschnitt 3.5). Ein verbreitertes Wellenpaket führt zu einer weniger starken Modulation der Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den beiden Abfragezuständen. Dies entspricht einem weniger großen Hub in der Signaloszillation. Die beobachteten Signaloszillationen über 6-7 Perioden mit bis zu 20 % Anteil am Gesamtsignal stellen somit ein, mit der vorhandenen experimentellen Zeitauflösung, gut detektierbares Wellenpaket im S_1 -Zustand dar. Damit findet sich bei der S_1 -Relaxation von Azulen kein ultraschnelles IVR wie in [36] und [37] vermutet.

Detektierte Dynamik in alternativer Potentialregion zum FC-Bereich

Das Wellenpaket propagiert nach der Anregung im wesentlichen entlang des stärksten Gradienten auf der Potentialhyperfläche. Diese Bewegung führt das Wellenpaket von der Franck-Condon-Region weg. Im Falle großer Reaktionsgeschwindigkeiten bzw. effektiver Relaxationsprozesse muß die Propagationsgeschwindigkeit des Wellenpaketes schnell sein und entlang Koordinaten erfolgen, die die Franck-Condon-Region direkt mit dem Bereich der Relaxationsgeometrie verbinden. Da die Abfrage durch den zweiten Laserimpuls gegen den ersten Anregeimpuls verzögert erfolgt, kann die kohärente Schwingungsanregung entlang einer steilen Potentialfläche während der Verzögerungszeit in einen anderen Bereich der Potentialtopologie propagieren.

Die Signaloszillationen sind erst ab einer Überschußenergie von 1300 cm^{-1} im Kurzzeitsignal beobachtbar. Ebenfalls wird das biexponentielle Relaxationsverhalten erst ab dieser vibratorischen Energie detektiert. Das Auftreten einer schnelleren Relaxationskomponente mit ca. 300 fs entspricht dem Öffnen eines schnellen Relaxationskanals. Die Oszillationen können aufgrund der Symmetrienauswahlregeln des Übergangs nicht direkt optisch in der Franck-Condon-Region angeregt werden (siehe Abschnitt 3.3). Die Oszillationen sind stark fokussiert auf zwei Schwingungsformen und modulieren das Kurzzeitsignal erheblich. Dies läßt sich so interpretieren, daß die auftretenden Oszillationen einer Wellenpaketdynamik entsprechen, die mit dem schnellen Relaxationsprozeß korreliert. Dieser Relaxationsprozeß findet nicht in der Franck-Condon-Region statt. Somit findet auch die Wellenpaketdynamik nicht in der Franck-Condon-Region statt.

Konsequenz

Eine Wellenpaketdynamik ist in einem ultraschnellen reaktiven System beobachtbar. Die kohärente Schwingungsanregung wird nicht ultraschnell in alle Schwingungsfreiheitsgrade umverteilt. Die typische Zeitskala für intrinsisches IVR aufgrund intramolekularer Kopplungen und lösungsmittelinduzierter Schwingungsenergieumverteilung ist analog den Werten aus Experimenten an Farbstoffmolekülen im Bereich 0,5 bis 2 ps. Die Wellenpaketdynamik kann innerhalb dieser Zeitskala im Sinne einer klassischen Trajektorie (siehe Abschnitt 3.2) als ballistische Propagation des Wellenpaketes angesehen werden.

6.3 Überschußenergieabhängige Relaxationsdynamik

Überschußenergieabhängig unterschiedliche Relaxationsprozesse

In Abbildung 6.3.1 ist die Aufteilung des Relaxationsverhaltens der S_1 -Population in Abhängigkeit von der vibratorischen Überschußenergie schematisch dargestellt. Im niederenergetischen Anregungsbereich, für Zentralwellenlängen der Anregeimpulse von mehr als 640 nm, also unter einer Überschußenergie von 1300 cm^{-1} , findet eine Relaxation unterhalb der Barrierenhöhe in der Reaktionskoordinate statt (siehe Abbildung 6.3.1, blauer Bereich). Die Relaxation der S_1 -Population in den Grundzustand entspricht einem Tunnelprozeß durch diese Potentialbarriere. Dieses Tunneln der Population liefert ein monoexponentiell abklingendes Signal in der Kurzzeitmessung. Die Tunnelrate ist abhängig von der Überschußenergie.

Im hochenergetischen Anregungsbereich für Zentralwellenlängen der Anregeimpulse kleiner 640 nm, findet eine Relaxation im Bereich und oberhalb der Potentialbarriere statt. (siehe Abbildung 6.3.1, grüner Bereich). Dieser Reaktionskanal trifft die konische Durchschneidung zum Grundzustand nahezu direkt. Analog einer Wellenpaketspropagation auf einer Trajektorie (siehe Abschnitt 3.4) findet die Relaxationsdynamik beginnend bei der Franck-Condon-Region entlang der Potentialhyperfläche in den Bereich der Durchschneidung statt. Die direkte Reaktion ist mit der schnellen Zeitkonstante von ca. 300 fs verbunden. Zusätzlich findet eine nicht direkte Relaxation aus dem S_1 -Zustand mit einer Zeitkonstante von ca. 800 fs statt. Die Wellenpaketoszillationen sind mit dem neuen Relaxationskanal durch die konische Durchschneidung verbunden.

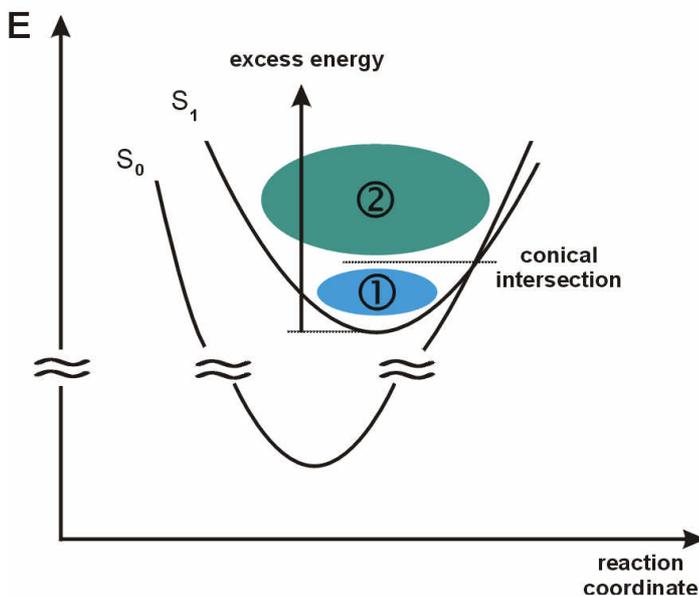


Abbildung 6.3.1: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der S_1 -Relaxationsdynamik von der vibratorischen Überschussenergie. (1) niedrigerenergetischer Bereich – Tunnelprozeß durch effektive Potentialbarriere in der Reaktionskoordinate (2) hochenergetischer Bereich – Wellenpaketdynamik durch die konische Durchschneidung in den Grundzustand.

Tunnelprozeß für Überschussenergien kleiner 1300 cm^{-1}

Die Anregung im S_1 -Zustand erfolgt in der Franck-Condon-Potentialregion. Nach [61] liegt diese vom Potentialminimum aus direkt gegenüber der konischen Durchschneidung in der totalsymmetrischen Koordinate (siehe Abschnitt 2.1.2). Da der Bereich der Durchschneidung nicht im Potentialminimum liegt, wird ein gewisser Betrag an vibratorischer Energie benötigt, um die Energiebarriere zu überwinden. Die S_1 -Population verfügt bei einer Anregung mit weniger als 1300 cm^{-1} über nicht genügend Energie, um direkt durch die Durchschneidung der Potentialflächen in den Grundzustand zu relaxieren.

Nach G.R. Hunt, E.F. McCoy und Ross [52, 144] lassen sich aus den Absorptions- und Fluoreszenzspektren aromatischer Verbindungen wie Benzol, Naphtalen, Anthracen und Azulen mit einem einfachen Modell gut Ableitungen für die Potentialhyperflächen der angeregten Zustände und das Relaxationsverhalten der Moleküle treffen. Insbesondere wird in [144] mit Hilfe eines Parameters R für die geometrische Veränderung des Molekülgerüsts zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand eine empirische Formel abgeleitet,

die das Tunneln einer Population aus dem S_1 -Zustand durch eine effektive Barriere unterhalb einer konischen Durchschneidung beschreibt. Der Parameter R bezieht sich auf die Änderung der Länge r jeder Bindung j zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand:

$$R = \left(\sum_j \Delta r_j^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6.3.1)$$

R wird aus den entsprechenden cw-Spektren abgeleitet. Der IC-Prozeß (siehe Abschnitt 3.5) der S_1 -Population vollzieht sich mit der größten Wahrscheinlichkeit an der kürzesten (multidimensionalen) Entfernung zwischen dem S_1 -Zustand mit einer bestimmten Überschußenergie und der entsprechenden isoenergetischen Stelle in der Potentialhyperfläche des Grundzustandes. Unter der Annahme parabolischer Potentiale und einheitlicher Kraftkonstanten für die betrachteten Moleküle ist damit die Tunnelrate nur noch von der effektiven Barrierenbreite R_{Barriere} (in Å) abhängig. Daraus wird in [144] die empirische Gleichung für die Tunnelrate k_{Tunnel} (in 1/s) abgeleitet:

$$\log_{10}(k_{\text{Tunnel}}) = 13,6 \cdot 42,5 \cdot R_{\text{Barriere}} \quad (6.3.2)$$

Mit der vereinfachenden Annahme, daß die wesentliche Gerüstbewegung beim Relaxationsprozeß im Einschnüren des trans-annular Bond (R_{C3-C9} siehe Abbildung 3.1.1.a) liegt, geht damit aus den Berechnungen zur Gerüstkonfiguration zwischen der S_1 -Minimumgeometrie ($R_{C3-C9} = 1,38$ Å) und der Geometrie bei der konischen Durchschneidung ($R_{C3-C9} = 1,31$ Å) [61] ein effektives R von ca. $0,07$ Å hervor. Damit erhält man Relaxationszeiten für Überschußenergien von bis zu 1300 cm^{-1} im Bereich von 1 – 2 ps.

Dieses einfache Modell für einen IC-Prozeß der S_1 -Population mittels Tunneln durch eine effektive Potentialbarriere zwischen dem S_1 -Zustand und dem Grundzustand kann das monoexponentielle Relaxationsverhalten der Messungen unterhalb der Schwellenergie gut erklären. Mit steigender Überschußenergie nimmt aufgrund der Potentialtopologie die effektive Breite der Barriere entlang der isoenergetischen Verbindungslinie vom angeregten Zustand zum Grundzustand stark ab und damit die Relaxationsgeschwindigkeit stark zu.

Wellenpaketpropagation für Überschußenergien größer 1300 cm^{-1}

Für Überschußenergien von mehr als 1300 cm^{-1} über dem schwingungsenergiefreien Niveau des 0-0-Übergangs wird für die S_1 -Population ein neuer Relaxationskanal zugänglich. Dieser Relaxationsprozeß ist eine direkte Wellenpaketbewegung. Das Wellenpaket wird durch den Anregungsimpuls in der Franck-Condon-Region der Potentialtopologie des S_1 -Zustandes erzeugt. Es bewegt sich von dort entlang des steilsten Gradienten in Richtung des Potentialminimums des S_1 -Zustands. Aufgrund seiner großen vibratorischen Überschußenergie bewegt sich das Wellenpaket über das Minimum hinaus in den Bereich der konischen Durchschneidung mit dem Grundzustand.

Dieser Bereich der Durchschneidung ist in Abbildung 2.1.1 in einer 2D-Draufsicht dargestellt. Entlang der totalsymmetrischen Mode liegt die Durchschneidung in einem energetischen Bereich, der für das Wellenpaket mit einer Überschußenergie von 1300 cm^{-1} nicht direkt

erreichbar ist. Entlang einer symmetrierniedrigenden OOP-Mode orthogonal zur C_{2v} -Koordinate liegt der Saum der konischen Durchschneidung mit dem Grundzustand energetisch niedriger. Dieser Bereich ist durch ein Wellenpaket mit geringerer Überschußenergie zu erreichen.

Die beiden unterschiedlichen Relaxationszeiten im biexponentiellen Verhalten entstehen aufgrund unterschiedlicher Prozesse für die verschiedenen Anteile des Schwingungswellenpaketes (siehe Abbildung 6.3.2). Die Randbereiche des Wellenpaketes treffen auf den Bereich der konischen Durchschneidung früher als der Zentralbereich, da sich der Saum der Durchschneidung entlang der C_s -Koordinate zur Franck-Condon-Region hin krümmt (siehe Abbildung 2.1.1). Da das Wellenpaket beim Auftreffen auf den Durchschneidungssaum noch eine große kinetische Energie und damit eine große Geschwindigkeit besitzt, propagiert das Wellenpaket auf diabatischen Potentialflächen. Das heißt, es propagiert durch den Saum der Durchschneidung hindurch auf der Grundzustandspotentialfläche oberhalb der Durchschneidung (siehe Abbildung 6.3.2 (a)). In diesem Bereich der Potentialtopologie sind die Potentialflächen so gekrümmt, daß die beiden Randbereich einen Impuls orthogonal zur C_{2v} -Koordinate in Richtung der C_s -Koordinate bekommen. Dies führt zu einer Oszillation des Wellenpaketes in den Schwingungsmoden die am stärksten an diese OOP-Bewegungsform ankoppeln. Diese niederfrequenten Schwingungen werden im zeitaufgelösten Signal mit den Frequenzen von 160 cm^{-1} und 200 cm^{-1} detektiert. Diese oszillierenden Wellenpaketanteile führen zu einer Relaxation im Bereich von 800 fs, dem langsamen exponentiellen Anteil im Fluoreszenzsignal.

Die niederfrequenten Moden tragen am Ort der Relaxation wesentlich zum Relaxationsprozeß bei, wie dies auch für strahlungslose Prozesse an konischen Durchschneidungen theoretisch gefordert wird [147]. Insbesondere erklärt eine wesentliche Beteiligung von OOP-Moden am Relaxationsprozeß das Verhalten der strahlungslosen Relaxation von Azulen in Gasphase, Lösung und Kristall. Die zunehmende Rigidität der Phase ist für eine erschwerte Gerüstdeformation aus der Molekülebene heraus verantwortlich und damit für eine Verlangsamung der Relaxationszeit mit der Steifigkeit der Umgebung. Aus der Phasenauswertung (Abbildung 5.2.10) folgt ein früheres Erscheinen des Wellenpaketes im Detektionsbereich, das mit der Überschußenergie korreliert. Dies entspricht wie in Kapitel 3.6 ausgeführt einer ballistischen Propagation des Wellenpaketes auf der Potentialhyperfläche. Der mittlere Teil des Wellenpaketes propagiert bis zum oberen Scheitelpunkt der Durchschneidung in der symmetrieerhaltenden C_{2v} -Koordinate. Dieser Anteil besitzt am Ort der Durchschneidung nur noch eine geringe Geschwindigkeit und propagiert direkt entlang der adiabatischen Potentialflächen in den Grundzustand (siehe Abbildung 6.3.2 (b)), analog den Berechnungen aus [148]. Diese direkte Relaxation in den S_0 -Zustand führt zum schnellen exponentiellen Signalanteil mit 300 fs.

Alternativ zu dem hier vorgestellten Modell besteht auch die Möglichkeit, daß Azulen im S_1 -Zustand keine planare Struktur besitzt. Damit würde in der vorliegenden Diskussion die Voraussetzung der Symmetrierauswahlregeln (Abschnitt 3.3) fehlen und somit die Argumentation der nicht FC-Detektion (Abschnitt 6.2) des Schwingungswellenpaketes. Für einen nichtplanaren S_1 -Zustand mit einer Doppelminimumstruktur wäre die direkte optische

Anregung der OOP-Moden möglich. Ebenfalls wäre eine Topologie der Potentialhyperfläche denkbar, die ein flaches lokales Minimum im Bereich der CI aufweist. In diesem Bereich der Potentialfläche könnte das Wellenpaket in einer Bewegung, die eine zur symmetrienerhaltenden C_{2v} -Koordinate orthogonale Richtung einschließt, oszillieren.

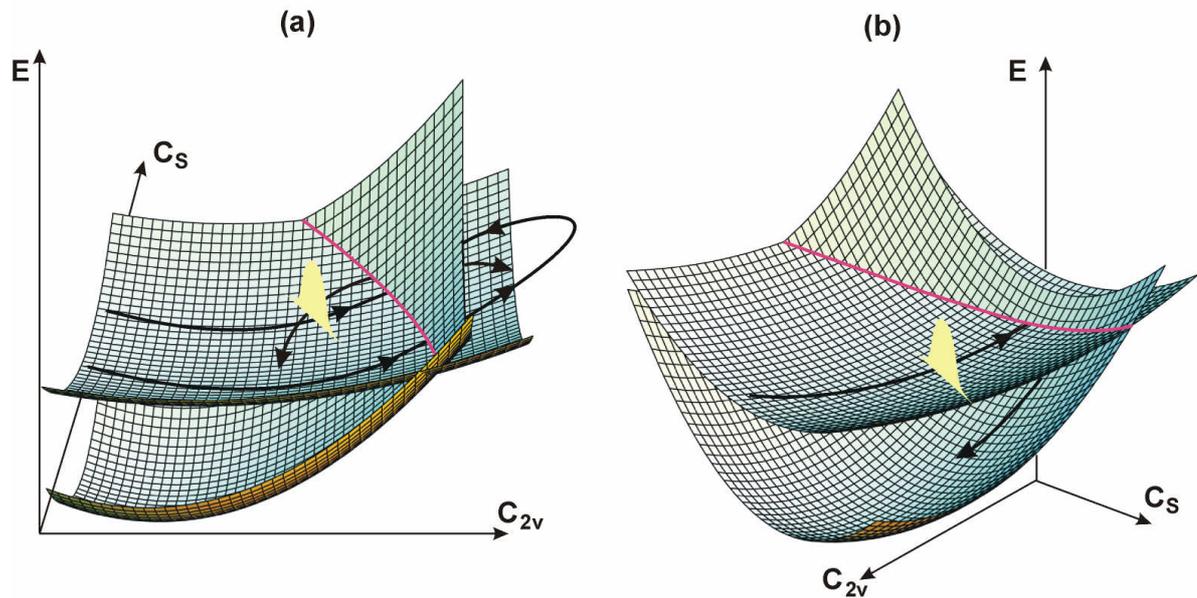


Abbildung 6.3.2: Schematische Darstellung der Potentialflächen des Grundzustandes (untere Potentialfläche) und des S_1 -Zustandes (obere Potentialfläche) entlang der symmetrieerhaltenden Mode C_{2v} (Einschnürung der trans-annular Bindung) und der OOP-Bewegungsform C_s . Rote Linie: Saum der Durchschneidung. (a) Trajektorien für die außenliegenden Bereiche des Wellenpaketes, die entlang der diabatischen Flächen propagieren. (b) Propagation des Zentralbereiches des Wellenpaketes entlang der adiabatischen Flächen bei der direkten Relaxation in den Grundzustand.

Schlußfolgerungen

Aus den Ergebnissen der vorliegenden Messungen zur strahlungslosen Relaxation des S_1 -Zustands von Azulen zeigt sich die Überschußenergieabhängigkeit der Relaxationsprozesse. Im niederenergetischen Bereich kann die Relaxationsdynamik analog einem Tunnelprozeß durch eine effektive Potentialbarriere zwischen dem S_1 -Zustand und dem Grundzustand beschrieben werden. Im hochenergetischen Bereich der vibratorischen Überschußenergie kann die Relaxationsdynamik durch eine ballistische Wellenpaketdynamik beschrieben werden. Die Zeit, die das Wellenpaket von der Franck-Condon-Region bis in den Bereich der konischen Durchschneidung benötigt, ist überschußenergieabhängig. Die durch den Anregungsprozeß nicht populierte OOP-Moden werden durch den Relaxationsprozeß in der Relaxationsregion kohärent angeregt und erzeugen die beobachtete Signalmodulation. Die Wellenpaketbewegung an der konischen Durchschneidung ist durch den Relaxationsprozeß ausgelöst und ermöglicht die direkte zeitaufgelöste Beobachtung der Gerüstynamik.

7. Ergebnisse der Messungen von HBT

Im folgenden Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen von HBT präsentiert. Im zweiten Abschnitt werden die Messungen der transienten Absorption mit höchster Zeitauflösung vorgestellt. Vorangestellt sind Messungen zum integralen Absorptionsspektrum sowie die anregungsenergieabhängigen und lösungsmittelabhängigen Fluoreszenzspektren.

7.1 Absorptions- und Emissionsspektren

In Abbildung 7.1.1 ist das integrale Absorptionsspektrum von HBT dargestellt. Es wurde mit einem Perkin Elmer UV/VIS/NIR Absorptionsspektrometer Lambda 19 gemessen. HBT wurde dazu in Cyclohexan mit einer Konzentration von $c = 0,418 \text{ mM}$ gelöst. Die Messung wurde mit einer Küvette mit 1 cm Schichtdicke durchgeführt. Die $S_1 \leftarrow S_0$ -Bande von HBT hat einen molaren Extinktionskoeffizienten von: $\epsilon_{350 \text{ nm}} \approx 10000 \text{ l/mol cm}$. Aufgrund der spektralen Lage der Absorptionsbande ist im zeitaufgelösten Experiment eine Anregung im ultravioletten Spektralbereich notwendig, um den ersten angeregten Singulettzustand zu erreichen. Da die Absorption von HBT groß genug ist, wird im Anrege- Abfrage- Experiment bei der Detektion der stimulierten Emission eine ausreichende Signalstärke erreicht. In der Absorptionsflanke konnten auch mit einer spektralen Auflösung von 0,1 nm keine Strukturen gefunden werden.

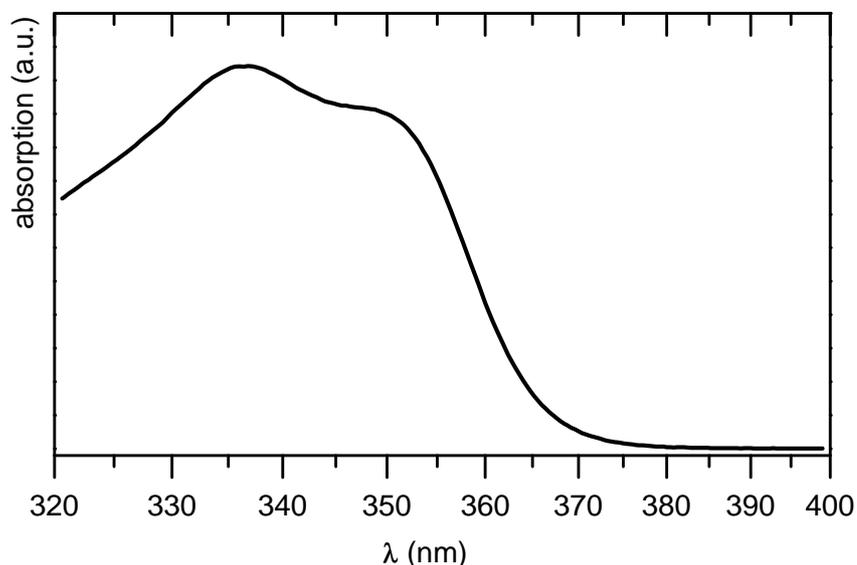


Abbildung 7.1.1: Absorptionsspektrum von HBT in Cyclohexan.

In Abbildung 7.1.2 sind Fluoreszenzspektren von HBT in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge im Lösungsmittel Cyclohexan dargestellt. Die Fluoreszenzmessungen wurden mit einem Spex-Fluorolog-2 Fluoreszenzspektrometer von Instruments SA durchgeführt. Die Anregungswellenlänge wurde im Bereich von 330 nm bis 370 nm in 10 nm Schritten variiert. Wie im rechten Teilbild zu erkennen ist, verändert sich die Form der Emissionsbande in

Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge nicht. Das heißt, unabhängig von der Anregung findet die radiative Relaxation des angeregten Zustands im gleichen Bereich der S_1 -Potentialfläche statt, bzw. es wird die gleiche Zustandsmannigfaltigkeit im Grundzustand erreicht. Im linken Teilbild ist erkennbar, daß das Fluoreszenzsignal mit kürzerwelliger Anregung abnimmt. Bei energetisch höherer Anregung erreicht die Population Bereiche mit stärkerer Kopplung der elektronischen Zustände. Dadurch bekommen alternative Relaxationsprozesse wie IC (siehe Abschnitt 3.5) immer mehr Bedeutung.

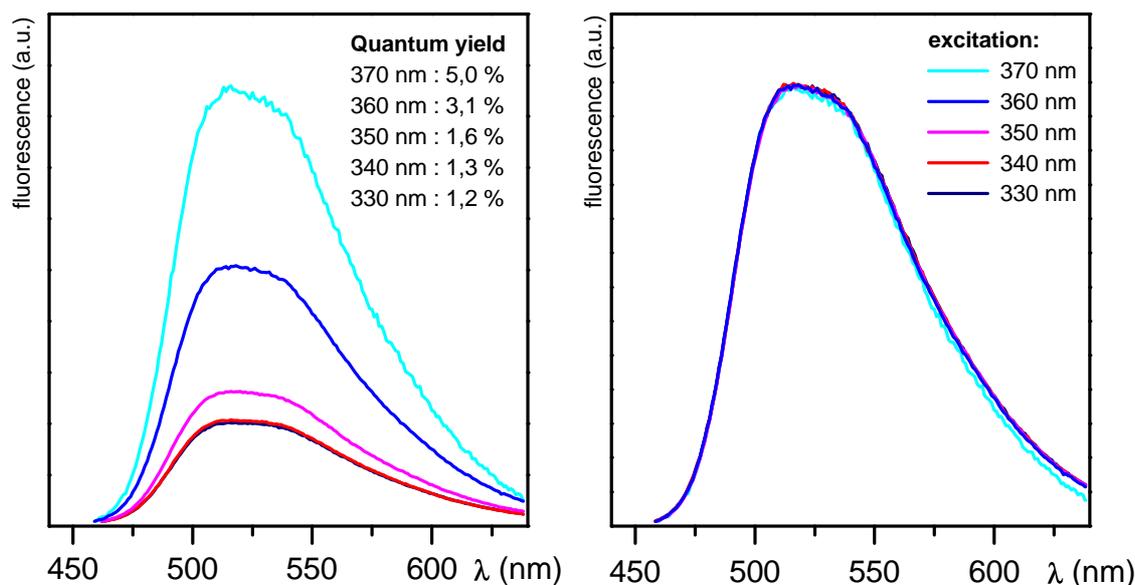


Abbildung 7.1.2: Anregungsabhängige Fluoreszenzspektren von HBT in Cyclohexan. Links: Abnahme des Fluoreszenzsignals mit kürzerwelliger Anregung. Angabe der unkalibrierten Quantenausbeute für die verschiedenen Anregungswellenlängen. Rechts: Anregungsunabhängige Bandenform des Fluoreszenzspektrums.

Im Fluoreszenzspektrum ist eine Struktur im Maximum mit einem Frequenzabstand von ca. 700 cm^{-1} erkennbar. Diese Linie mit 717 cm^{-1} wird auch im Ramanspektrum in Lösung beobachtet [67]. In der Lösungsumgebung bei Raumtemperatur konnten keine Strukturen in der Flanke der Fluoreszenzbande, wie sie bei Fluoreszenzspektren im Kristall bei 12 K [71] beobachtet wurden, identifiziert werden. Solche Schwingungsstrukturen wären für einen Vergleich mit den Oszillationssignaturen der Kurzzeitmessungen, die unter den gleichen Bedingungen (in Cyclohexanlösung, bei Raumtemperatur) durchgeführt wurden, von Bedeutung. Bei einer eventuell vorhandenen Potentialbarriere zwischen der enol- und der keto-Konfiguration im Grundzustand könnte die radiative Relaxation aus dem S_1 -Zustand auf diskrete Zustände treffen. Bei einer gerätespezifischen Auflösung von 136 cm^{-1} wäre eine Progression niederenergetischer Schwingungen in HBT (z.B. im Bereich von 250 cm^{-1}) mit der vorhandenen apparativen Ausstattung meßbar gewesen. Die elektronische Dephasierung im Lösungsmittel führt mit etwa 30 fs (siehe Abschnitt 3.5) zu einer Verbreiterung der vibronischen Linien von nur etwa 180 cm^{-1} . Dieses Ergebnis läßt auf eine große Zustandsdichte beim Relaxationsprozeß in den Grundzustand schließen, was einer steilen Potentialfläche am Ort der Relaxation im S_0 -Zustand entspricht.

In Abbildung 7.1.3 ist die Fluoreszenz von HBT in verschiedenen Lösungsmitteln dargestellt. In Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels verschiebt sich die Emissionsbande. Wie in Abschnitt 3.2 diskutiert, besitzt HBT zwei Rotationskonformere, eine cis- und eine trans-Form. Das cis-Konformer wird durch die Wasserstoffbrücke im H-Chelat-Ring stabilisiert. Die Polarität des Lösungsmittels führt in Ethanol zum Auftreten von dualer Fluoreszenz, das heißt, es gibt sowohl Fluoreszenz überwiegend aus der S_1 -enol- Form und sehr viel schwächer auch aus der S_1' -keto-Konfiguration (rote Kurve in Abb. 7.1.3). Bei unpolaren Lösungsmitteln liegt HBT in der cis-Form vor. Die Fluoreszenz wird dann aus der S_1' -keto-Konfiguration beobachtet. Im unpolaren Lösungsmittel wird keine Fluoreszenz aus der enol-Konfiguration beobachtet. Damit scheint der ESIPT-Prozeß effektiv bzw. schnell zu sein. In den zeitaufgelösten Messungen wurde das unpolare Lösungsmittel Cyclohexan verwendet. Aus dem Abstand der Fluoreszenzsignale der Enol- und Ketoform läßt sich der energetische Abstand zwischen der S_1 - und der Grundzustandpotentialfläche zwischen den Konfigurationen zu ca. 7000 cm^{-1} bestimmen.

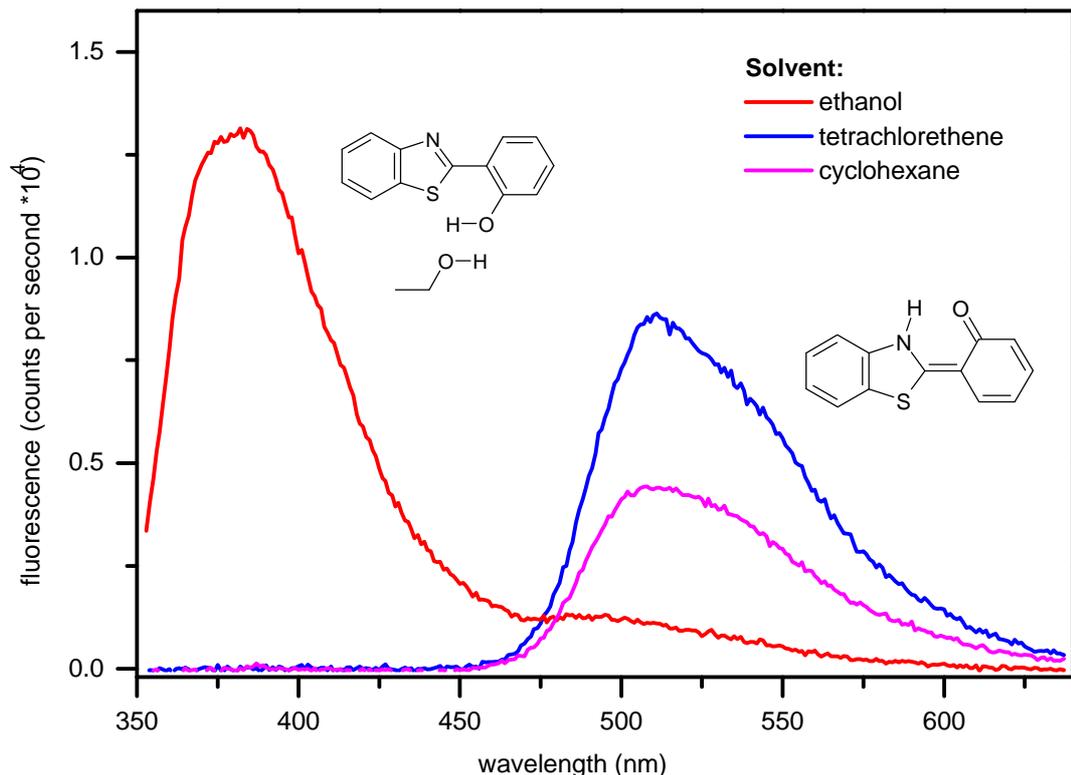


Abbildung 7.1.3: Lösungsmittelabhängige Fluoreszenzspektren von HBT bei Anregung mit 340 nm. Für das polare Lösungsmittel Ethanol läßt sich die duale Fluoreszenz bei 370 nm und 500 nm erkennen. Links oben: trans-Konfiguration von HBT mit Ethanol-Lösungsmittelmolekül, das die trans-Konfiguration stabilisiert. Rechts: HBT in der keto-Konfiguration.

7.2 Zeitaufgelöste Messungen

Der gesamte Meßaufbau mit Lichterzeugung, nichtkollinearer parametrischer Verstärkung und UV-Erzeugung für das Kurzzeitspektrometer sowie Angaben zur Meßdatenanalyse, wie Fitmodell und numerische Fitergebnisse, sind in Abschnitt 10.1 und 10.2 aufgeführt.

7.2.1 Beschreibung des transienten Transmissionsexperiments

In Abbildung 7.2.1 sind das Absorptions- und das cw-Emissionsspektrum dargestellt. Zusätzlich sind das Spektrum des UV-Anregeimpulses mit einer Zentralwellenlänge von 347 nm und die Spektren der Abtastimpulse eingezeichnet. Im Experiment wurden die in Cyclohexan gelösten Moleküle durch den UV-Pumpimpuls in den S_1 -Zustand angeregt und anschließend die S_1 -Dynamik durch den Probeimpuls mittels stimulierter Emission in den Grundzustand detektiert. Die Detektion erfolgte in 11 Messungen über den gesamten spektralen Bereich der Emissionsbande von 451 nm bis 682 nm für die Zentralwellenlängen der Abfrageimpulse (siehe Impulsspektren in Abbildung 7.2.1).

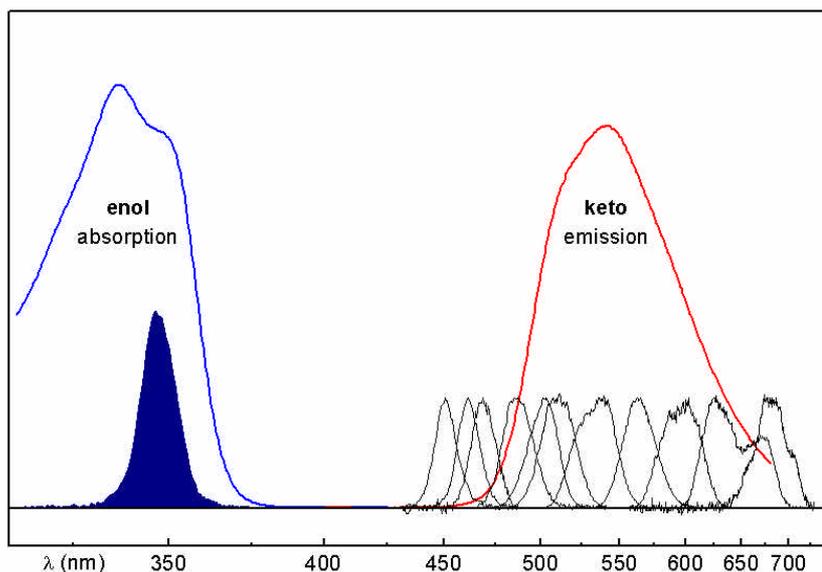


Abbildung 7.2.1: Absorptions- und cw-Emissionsspektrum von HBT in Cyclohexan. Im Absorptionsspektrum der enol-Konfiguration ist das Spektrum des Anregeimpulses eingezeichnet. In der Emissionsbande der keto-Konfiguration sind die Spektren der Abfrageimpulse eingezeichnet.

7.2.2 Charakterisierung der Meßkurven

Eine typische Meßkurve ist in Abbildung 7.2.2 für die Abtastwellenlänge 502 nm dargestellt. Das Signal für die transiente Absorptionsänderung liegt im Bereich von 5 ‰. Zunächst ist die Rauschmut des Signals und das prägnante oszillatorische, bzw. nicht rein exponentielle, Verhalten des Signals zu erkennen. Die transiente Absorption führt zu einer Verringerung der Transmission und ist in Richtung der negativen Abszisse aufgetragen. Die stimulierte Emission führt zu einer Verstärkung des transmittierten Abfragelichtes und ist in Richtung der positiven Abszisse aufgetragen. Entlang der Ordinate ist die Verzögerungszeit der Anregimpulse gegen die Abfragimpulse in Pikosekunden aufgetragen.

Am Zeitnullpunkt ist das Einsetzen der transienten Absorption zu erkennen. Mit einer Verzögerung erscheint die stimulierte Emission als starker Signalanstieg. Anschließend wird ein starker oszillatorischer Anteil im Signal detektiert. Insgesamt fällt das Signal zu positiven Zeiten hin exponentiell ab.

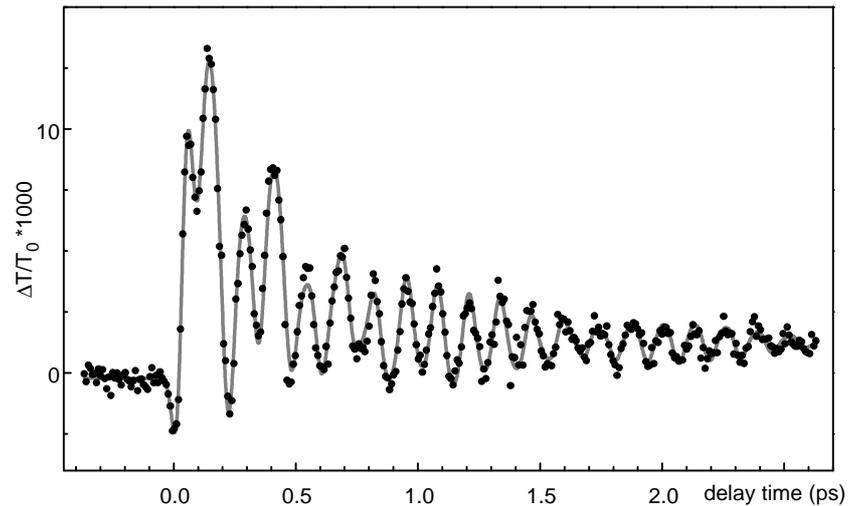


Abbildung 7.2.2: Typische Meßkurve der zeitabhängigen Transmissionsänderungen in den Kurzzeitmessungen von HBT. Die Zeitschritte in der Darstellung betragen 8,4 fs.

7.2.3 Transiente Absorption bei verschiedenen Wellenlängen

Die gesamten Messkurven sind in Abschnitt 10.2 dargestellt. In Abbildung 7.2.3 sind Ausschnitte der Meßkurven für die Zentralwellenlängen 487 nm, 534 nm, 564 nm, 597 nm und 642 nm der Abfrageimpulse dargestellt. Durch die Spreizung der Zeitachse ist der Bereich um den Zeitnullpunkt vergrößert.

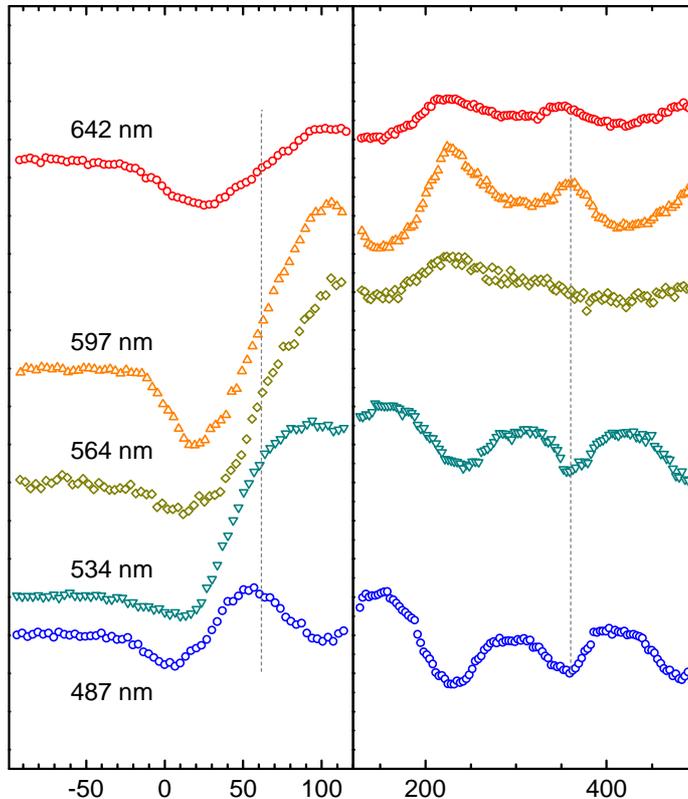


Abbildung 7.2.3: HBT-Meßkurven für Detektionswellenlängen im Spektralbereich der gesamten Emissionsbande mit vergrößertem Zeitbereich um den Zeitnullpunkt.

Zu erkennen ist ein erster Signalabfall direkt am Zeitnullpunkt. Dann ist das instantane Einsetzen der transienten Absorption durch das steile, stufenartige Anstieg der Emission zu erkennen. Darüber hinaus ist die Abhängigkeit des Einsetzens der stimulierten Emission von den Abfragewellenlängen erkennbar. Bei einer Zentralwellenlänge von 487 nm für den Abfrageimpuls ist nach 60 fs (siehe senkrechte gestrichelte Linie bei 60 fs in Abbildung 7.2.3) das Signal schon jenseits des ersten Maximums. Hingegen ist bei 597 nm zum gleichen Zeitpunkt das Signal gerade an der Hälfte des Anstiegs.

Bei den vorliegenden Messungen kann eine Zunahme der Transmission

aufgrund der großen Stokesverschiebung nicht durch Ausbleichen des Grundzustands sondern nur durch stimulierte Emission hervorgerufen werden. Aus den Ergebnissen von Abschnitt 7.1 folgt ferner, daß für die vorliegende Wahl der Abtastwellenlängen eine Beobachtung der keto-Konfiguration gesichert ist. Daher kann das stufenartige Einsetzen dieses Emissionsignals als das Auftauchen der Population im S_1^* -keto-Detektionsfenster angesehen werden. Diese Beobachtung läßt sich erklären durch einen „ballistischen Protontransfer“ im Sinne eines Erscheinens des Protons in der keto-Konfiguration (siehe Kapitel 8).

Neben dem steilen Anstieg am Zeitnullpunkt ist bei späteren Zeiten die prägnante Oszillation der Signale zu erkennen. Wenn man die Signale für die verschiedenen Abtastwellenlängen zu einem bestimmten Zeitpunkt vergleicht (siehe senkrechte gestrichelte Linie bei 350 fs in Abbildung 7.2.3), läßt sich ein Phasensprung um π zwischen den Oszillationen erkennen. Wenn sich das Signal bei 487 nm in einem Minimum befindet, zeigt das Signal bei 597 nm gerade ein Maximum.

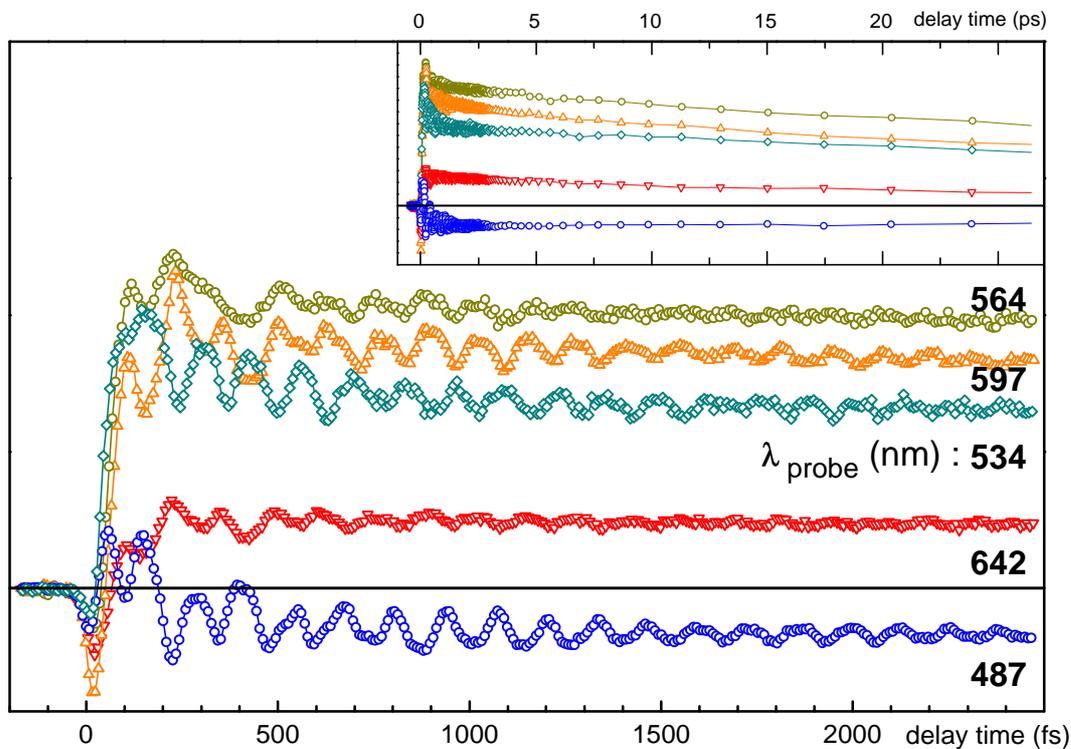


Abbildung 7.2.4: HBT-Meßkurven für Detektionswellenlängen im Spektralbereich der gesamten Emissionsbande im Zeitbereich bis 3 ps. Im Insert oben rechts sind die gleichen Meßkurven im Zeitbereich bis 28 ps dargestellt.

Die Oszillationen im Signal lassen sich durch eine Modulation des stimulierten Emissionsspektrums durch ein Schwingungswellenpaket im S_1^* -keto-Zustand erklären (siehe Abschnitt 3.7). Das Wellenpaket moduliert die spektrale Lage der Emissionsbande und führt so zu einem oszillierenden Meßsignal.

In Abbildung 7.2.4 sind die gleichen Messungen wie in Abbildung 7.2.3 dargestellt, jedoch in einem größeren Zeitbereich. Sehr gut ist die Abhängigkeit der Amplitude des Gesamtsignals von der Abfragewellenlänge zu erkennen. Die horizontale Linie stellt die Nulllinie für die Transmissionsänderung dar. Die transiente Absorption ist in allen Meßkurven ähnlich groß.

Der Anteil der stimulierten Emission korreliert mit der Emissionsbande der keto-Konfiguration (siehe Abbildung 7.2.1). In der Darstellung mit der maximalen Verzögerungszeit von 3 ps zwischen Anreg- und Abfrageimpuls, fällt das Signal kaum ab. Es ist ein schnellerer exponentieller Anteil im Anfangsbereich des Signals in den ersten 500 – 1000 fs zu erkennen. Bei allen Abfragewellenlängen trägt ein schwach gedämpfter oszillatorischer Anteil zum Gesamtsignal bei.

In Abbildung 7.2.5 sind die gesamten zeitaufgelösten Messungen der transienten Transmission dargestellt. Durch Interpolation entlang der Wellenlängenachse ist es möglich, ein 2D- bzw. 3D-Diagramm aus allen Messungen zu erstellen. In dieser Darstellung ist die zeitliche Entwicklung des transienten Emissionsspektrums deutlich zu erkennen. Insbesondere ist der Phasensprung bzw. das periodische Oszillieren des gesamten Emissionsspektrums gut zu sehen. Dieses Oszillieren im transienten Signal entspricht gemäß Abschnitt 3.7 der Modulation der Übergangsfrequenz durch ein Schwingungswellenpaket. Die Amplitude dieses Schwingungswellenpakets ist bis 800 fs nur schwach gedämpft. Ebenfalls gut zu erkennen ist das verspätete stufenartige Erscheinen des stimulierten Emissionsanteils und die Abhängigkeit dieses Einsetzens von der Detektionswellenlänge. Im Bereich der langwelligen Abfrageimpulse erscheint die Stufe im Vergleich zur kurzwelligen Detektion später (siehe gestrichelte Nulllinie in Abbildung 7.2.5).

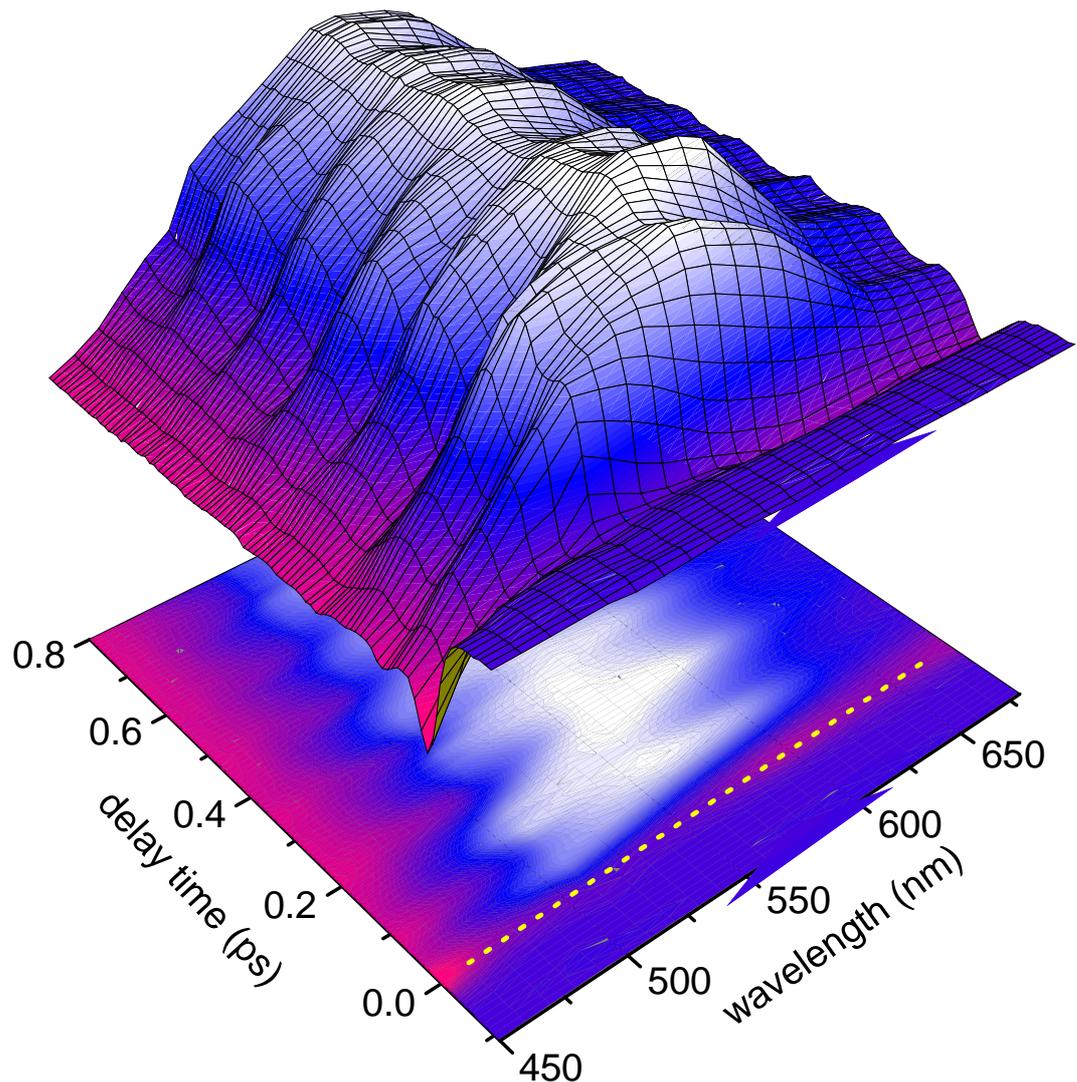


Abbildung 7.2.5: 3D-Darstellung der transienten Spektren im Zeitbereich bis 800 fs.

7.2.4 Auswertung der Meßergebnisse

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Meßdatenauswertung der HBT-Messungen präsentiert. Die Beschreibung des Fitmodells und der Vorgehensweise bei der Anpassung der Parameter ist in Kapitel 10.2 dargestellt. Die numerischen Werte der Fitparameter für die einzelnen Meßkurven sind in den Tabellen 10.2.1 - 10.2.5 zusammengestellt.

Exponentieller Anteil der transienten Absorption

Die transiente Absorption in höhere elektronische Zustände tritt sofort nach der Anregung durch den Pumpimpuls auf, da die Übergangswahrscheinlichkeit zu höheren Zuständen aufgrund der hohen Zustandsdichte für alle Abfragewellenlängen annähernd gleich groß ist. Dies korreliert mit der Auswertung der Meßergebnisse für die Amplituden der transienten Absorption. Die Abklingzeit wird als gleich der langsamen Zeitkonstante der stimulierten Emission (τ_{SE2} , Tabelle 10.2.1) angenommen, da beide Signalanteile von der Schwingungsrelaxation der S_1 -keto-Population bestimmt werden. Die Zeitkonstante entspricht der Relaxationsgeschwindigkeit für die räumliche Orientierung der Moleküle in der flüssigen Phase. Da in den Experimenten nicht mit dem magischen Winkel zwischen den Polarisationen der Anrege- und Abfrageimpulse von $54,7^\circ$ gemessen wurde, findet sich dieser langsam exponentiell abfallende Signalanteil in den Meßkurven [149]. Für diese Orientierungsrelaxation des Molekülensembles nach der Anregung wird eine Zeitkonstante von mehreren 10 ps gefunden. Neben diesem Prozeß trägt zur Zeitkonstante auch die interne Konversion der S_1 -Population in den Grundzustand bei (Meßkurven siehe Insert in Abbildung 7.2.4). Für den IC-Prozeß werden Zeitkonstanten von einigen 100 ps angegeben [78, 73]. Kontrollmessungen im magischen Winkel wurden durchgeführt und es konnte im Rahmen der Meßgenauigkeit kein Unterschied bei der schnellen Dynamik festgestellt werden.

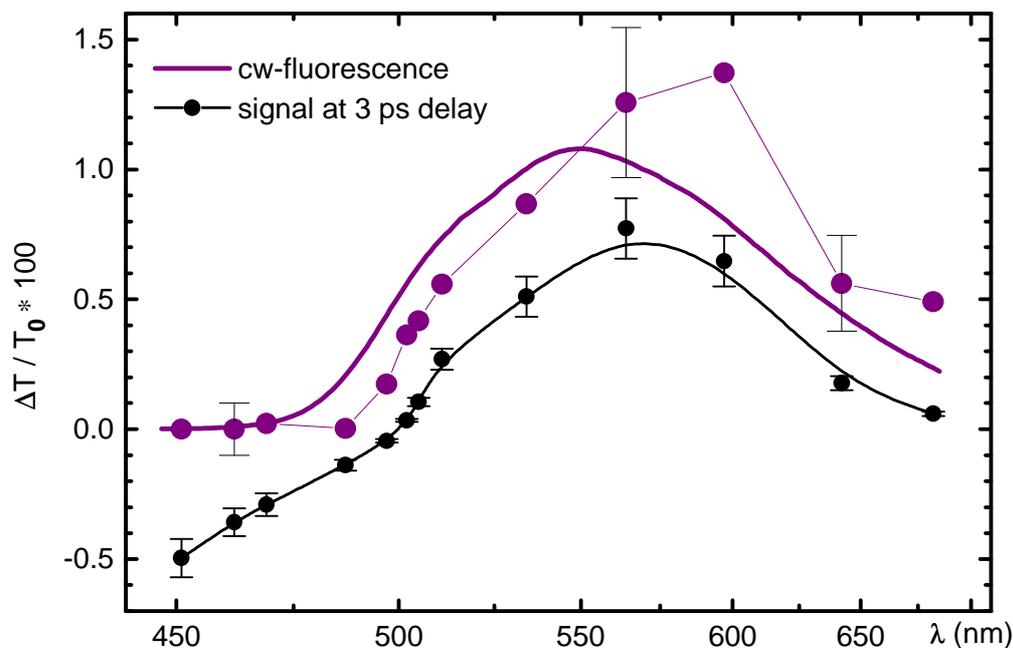


Abbildung 7.2.6: Darstellung des positiven Transmissionsignals (A_{SE2} , Tabelle 10.2.1) aus der zeitaufgelösten Messung (violette Punkte) und des Sockelanteils des Signals nach 3 ps (schwarze Punkte) mit einem λ^3 -korrigierten cw-Emissionsspektrum von HBT.

Exponentieller Anteil der stimulierten Emission

In Abbildung 5.2.6 ist der Vergleich der positiven Transmissionsänderung in zeitaufgelösten Messungen mit dem cw-Emissionsspektrum dargestellt. Das cw-Emissionsspektrum wurde mit einem λ^3 -Faktor multipliziert, um einen Vergleich des spontanen Prozesses im Fluoreszenzspektrometer und des stimulierten Prozesses im Kurzzeitspektrometer zu ermöglichen. Die Amplitude des positiven Transmissionsanteils (A_{SE2} in Tabelle 10.2.1) und der Sockelanteil des Signals nach 3 ps korrelieren mit dem korrigierten Emissionssignal. Das heißt, der Signalanteil zu langen Zeiten entspricht der stimulierten Emission des Moleküls. Die im Diagramm eingetragenen Fehlerbalken entsprechen der Unsicherheit bei der Bestimmung des Anregungsgrades in der Probe und dem Fehler in der Fitprozedur (siehe Abschnitt 10.2.2).

In Abbildung 7.2.7 ist der Vergleich der Fitanpassung zwischen einem exponentiellen Anstieg und einem stufenartigen Anstieg dargestellt. Die Meßdaten (siehe Abbildung 7.2.3 und 7.2.4) lassen sich am besten durch einen sprunghaften Anstieg der stimulierten Emission anpassen, der um eine Verzögerungszeit verschoben zum Zeitnullpunkt erscheint. Diese Verschiebung bezüglich des Zeitnullpunktes entspricht der Protontransferzeit, also der Zeit, die das Proton benötigt, um im Detektionsfenster der S_1' -keto-Konfiguration zu erscheinen. Dieses Bild entspricht einem ballistischen Protontransfer im Gegensatz zur statistischen Rate (siehe Abbildung 7.2.7, links oben), wie sie in allen bisherigen Modellen angenommen wurde (siehe Abschnitt 8.1). Die ermittelte Zeitkonstante ist ähnlich, entspricht jedoch einem vollständig anderen Bild des ablaufenden Prozesses (siehe Abschnitt 8). Nur durch die in diesen Experimenten erreichte höchste Zeitauflösung kann hier der in Abbildung 7.2.7 dargestellte Unterschied in der Signalen differenziert werden.

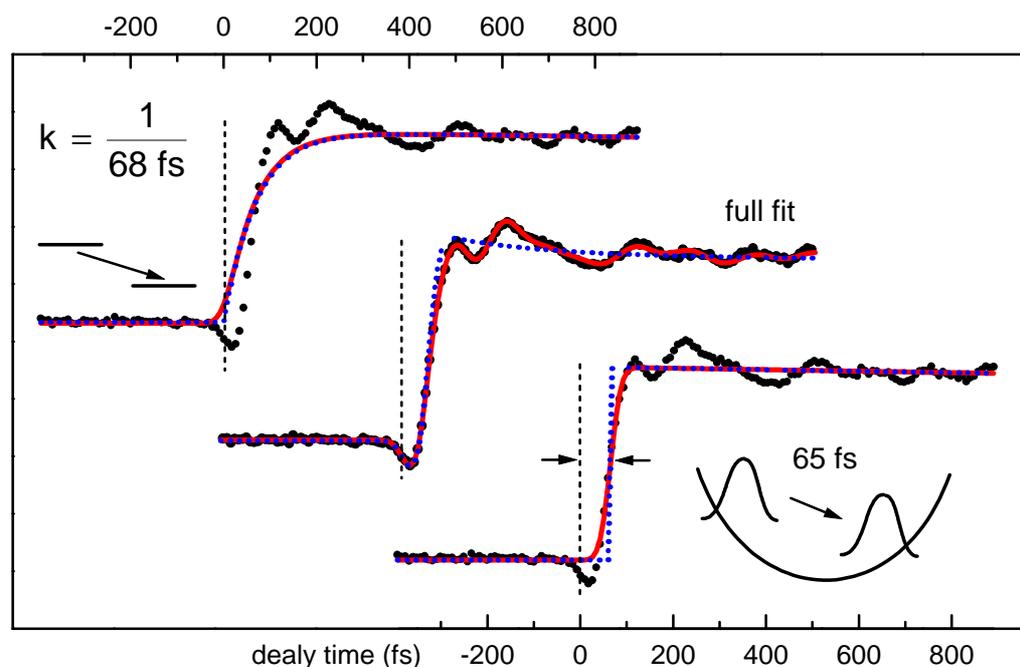


Abbildung 7.2.7: Fitanpassung im Rahmen eines ballistischen Protontransfermodells am Beispiel der Meßkurve für die Abfragewellenlänge 564 nm. Die schwarzen Punkte entsprechen der Meßkurve, die durchgezogene rote Linie entspricht dem Fit mit dem jeweiligen Modell und die blauen Punkte jeweils nur dem exponentiellen Anstieg (links oben) für eine Rate mit einer 68 fs Zeitkonstante, der mit der Kreuzkorrelationsfunktion gefalteten Stufe (mitte) und einer reinen Stufenfunktion mit einer Verschiebung zum Zeitnullpunkt von 65 fs (unten rechts).

Die Änderung der zeitlichen Verschiebung des Anstiegs der stimulierten Emission (t_0 in Tabelle 10.2.1) mit der Abtastwellenlänge, entspricht der unterschiedlichen Detektionsposition in der Potentialtopologie. Das heißt, das Proton wird erst zu einem späteren Zeitpunkt in der keto-Konfiguration detektiert.

Die biexponentielle Modellierung des Anteils der stimulierten Emission in den Meßkurven führt neben der 100 ps-Zeitkonstante für die Orientierungsrelaxation auch zu einer schnellen Komponente mit den Parametern τ_{SE1} und A_{SE1} . Für τ_{SE1} werden Werte im Bereich von 300 fs gefunden. Dies entspricht einer ersten Schwingungsrelaxation des in der keto-Konfiguration verzerrten Moleküls. Für diesen IVR-Prozeß stellen die nicht direkt an den Prozeß koppelnden Gerüstschwingungsmoden ein Bad von Freiheitsgraden dar (siehe Kapitel 8).

Oszillatorische Anteile

Im folgenden Abschnitt werden die Charakteristika der oszillatorischen Signalanteile besprochen.

Frequenzen

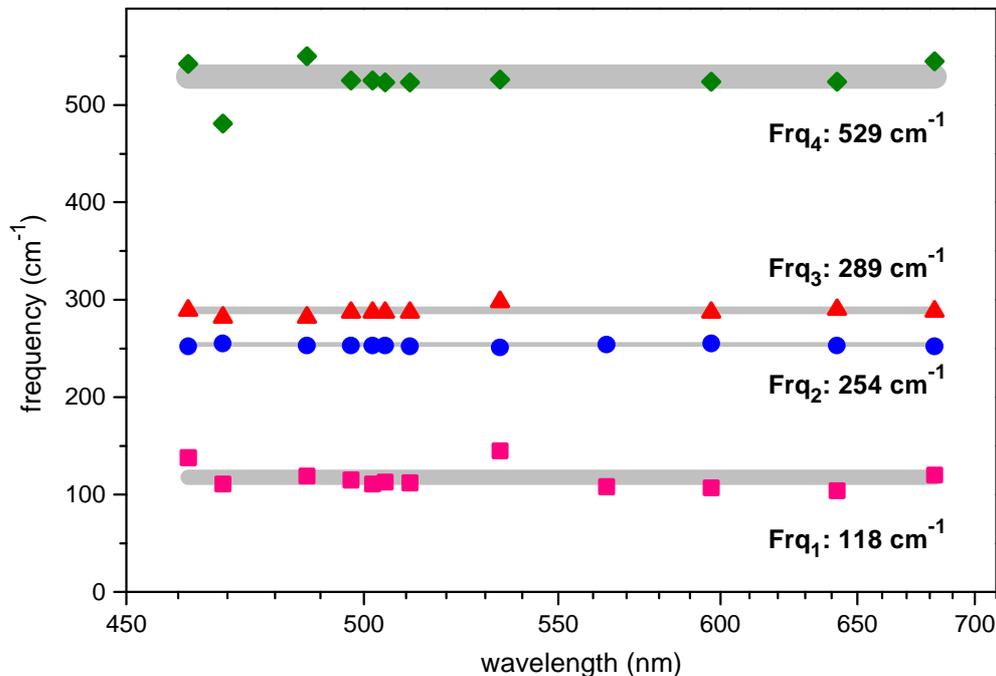


Abbildung 7.2.8: Frequenzen der oszillatorischen Signalanteile. Die Breite der grauen Balken entspricht der jeweiligen Standardabweichung der Mittelwerte über die Messungen bei verschiedenen Abfragewellenlängen.

In Abbildung 7.2.8 sind die Frequenzen der oszillatorischen Anteile $\nu_1 - \nu_4$ (Tabelle 10.2.2 – 10.2.5) gegen die Abfragewellenlängen dargestellt. Es können über den gesamten Wellenlängenbereich der Emissionsbande (Abbildung 7.2.1), in dem die Zentralwellenlänge der Abfrageimpulse verändert wurde, sehr konstant die gleichen Oszillationsfrequenzen beobachtet werden. Die beiden Oszillationen mit den stärkeren Amplituden, mit den Frequenzen 118 cm^{-1} (Frq_1) [152] und 254 cm^{-1} (Frq_2), konnten mit einer geringeren Unsicherheit bestimmt werden als die beiden Oszillationen mit den schwächeren Amplituden, mit den Frequenzen 289 cm^{-1} (Frq_3) und 529 cm^{-1} (Frq_4). Die Frequenz der Frq_2 wurde auch als Struktur im Fluoreszenzspektrum im Kristall bei 12 K beobachtet [11].

Frequenzen und Dämpfung

Um den zeitlichen Verlauf der oszillatorischen Signalbeiträge zu analysieren und insbesondere die Dämpfung der jeweiligen Oszillation zu untersuchen, wurde auf die Meßkurven eine **Sliding-Window-Fourier-Transform (SW-FT)** angewendet (siehe Abschnitt 10.3). In Abbildung 7.2.9 sind die SW-FT-Spektren sowie transiente Fourierspektren zu drei verschiedenen Zeitpunkten für die Meßkurven mit den Abfragewellenlängen 487 nm und 597 nm dargestellt. Auf beiden Seiten der Emissionsbande, in der blauen Flanke bei 487 nm und in der roten Flanke bei 597 nm (siehe Abbildung 7.2.1), sind die beiden dominanten oszillatorischen Anteile Frq_1 mit 118 cm^{-1} und Frq_2 mit 254 cm^{-1} , sowohl in der 2D-SW-FT-Spektren, wie auch in den transienten Fourierspektren zu den Verzögerungszeiten 0,5 ps, 1 ps und 2 ps ausgeprägt zu erkennen. Der hochfrequente Anteil Frq_4 mit 529 cm^{-1} ist bei 597 nm schärfer ausgeprägt als bei 487 nm, bei beiden Abtastwellenlängen jedoch eindeutig identifizierbar. Der Anteil Frq_3 ist bei beiden Abfragewellenlängen in der hochfrequenten Flanke der Frq_2 -Bande zu erkennen.

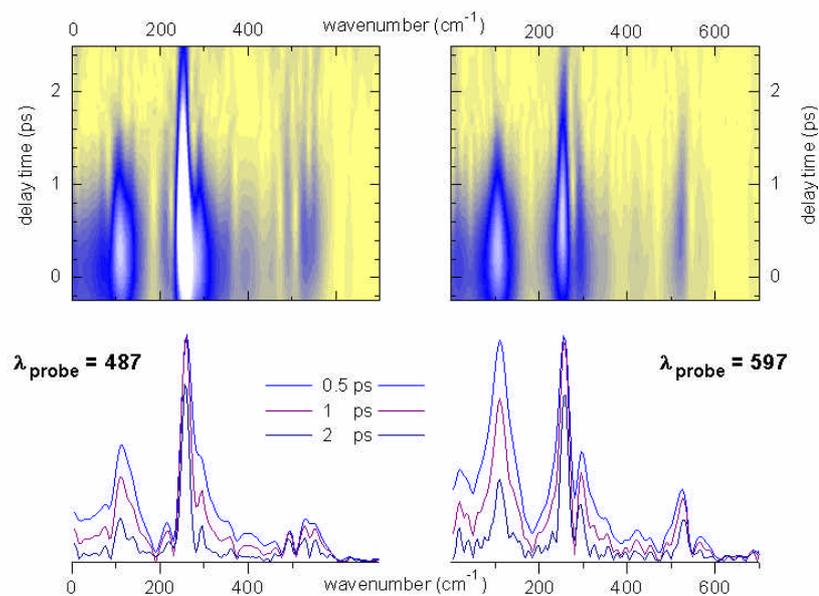


Abbildung 7.2.9: Sliding-Window-Fourier-Transform-Analyse der Signale bei 487 nm und 597 nm. Oben links und oben rechts: 2D-Darstellung der Spektren gegen die Verzögerungszeit der Anregung gegen die Abfrageimpulse. Unten links und unten rechts: Darstellung der transienten Fourierspektren zu verschiedenen Zeitpunkten.

Darüber hinaus zeigt die Darstellung die unterschiedlich starke Dämpfung der verschiedenen Oszillationen, insbesondere beim Vergleich der beiden starken Oszillationen Frq_2 und Frq_4 . Die Oszillation Frq_1 ist mit einer Zeitkonstante von etwa 0,25 ps gedämpft, der Anteil Frq_2 mit etwa 1 ps; die beiden anderen Anteile mit etwa 0,7 ps (siehe Tabellen 10.2.2 – 10.2.5).

Die am stärksten ausgelenkte Bewegungsform Frq_1 ist auch am stärksten gedämpft und koppelt besonders gut an das Bad der restlichen Gerüstschwingungsfreiheitsgrade, bzw. an die Lösungsumgebung. Die Bewegungsform Frq_2 ist sehr viel schwächer gedämpft und koppelt daher an die Freiheitsgrade offensichtlich wesentlich schwächer. Diese unterschied-

lich starke Ankopplung der Gerüstschwingungsmoden beim Schwingungsenergieumverteilungsprozeß wurde in zweitaufgelösten Ramanmessungen in Lösung beobachtet [151]. Die Dämpfungseigenschaften des Lösungsmittels wirken sich auf die Bewegungsformen Frq_1 - Frq_3 nur sehr schwach aus. Es ergeben sich Dämpfungen, wie sie auch bei Schwingungswellenpaketen in nichtreaktiven Farbstoffmolekülen in Lösung beobachtet werden [11].

Oszillationsamplituden

Analog zu den Erläuterungen in Abschnitt 3.7 (Abbildung 3.7.2) führt die Oszillation eines Schwingungswellenpaketes in einem annähernd harmonischen Potential zu einer Modulation der zentralen Übergangsfrequenz und verschiebt damit periodisch die gesamte Emissionsbande. Das heißt, die Steigung der Emissionsbande entspricht der Stärke der Oszillationsamplitude. In Abbildung 7.2.10 ist die erste Ableitung des um den Faktor λ^3 korrigierten cw-Emissionsspektrums und die Amplitude des am schwächsten gedämpften Oszillationsanteils Frq_2 dargestellt. Die sehr gute Korrelation zeigt, daß die vereinfachende Annahme der Beobachtung des Schwingungswellenpaketes bei allen Abfragewellenlängen gerechtfertigt ist.

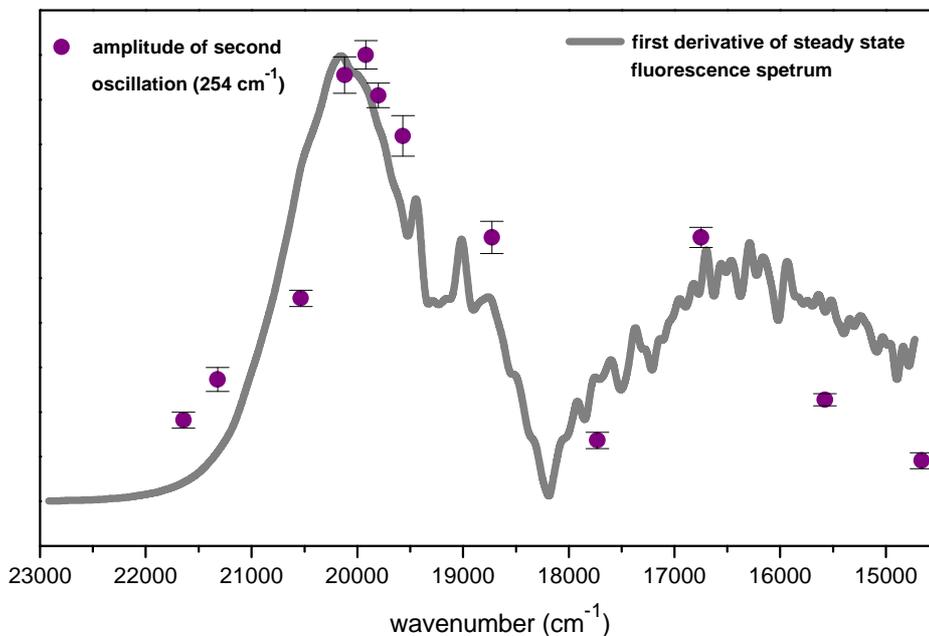


Abbildung 7.2.10: Vergleich der ersten Ableitung der korrigierten Emissionsbande mit der Amplitude (A_{v2} Tabelle 8.2.4) des oszillatorischen Signalbeitrags Frq_2 .

Die gute Korrelation der Daten bestätigt zum einen das in Abschnitt 3.7 eingeführte Modell zur optischen Signatur einer Schwingungswellenpaketdynamik in der zeitaufgelösten Messung und zeigt zum anderen, daß in den Signalen tatsächlich Molekülbewegungen in Lösung in einem reaktiven System detektiert werden. Aufgrund der allgemeinen Potentialtopologie in den bisher theoretisch untersuchten ultraschnellen ESIPT-Systemen (siehe Abschnitt 8.3) ist keine Maskierung der Wellenpaketdetektion durch ein Grundzustandwellenpaket zu erwarten. Da die Detektion der stimulierten Emission in einen sehr hochenergetischen Bereich der Grundzustandpotentialfläche erfolgt, ist die Wahrscheinlichkeit einer Wechselwirkung mit einem Wellenpaket, das im relaxierten Grundzustand beim $\text{enol-S}_1 \leftarrow \text{S}_0$ -Übergang angeregt wurde, extrem gering.

Phasenwinkel

Für die Diskussion des Protontransferprozesses ist die Auswertung der Phasenlagen der oszillatorischen Signalbeiträge von Bedeutung. Die Phaseninformationen über die einzelnen Bewegungsformen lassen Schlüsse auf die geometrischen Verhältnisse während des Prozesses zu. Das heißt, über die Phaseninformation aus dem zeitaufgelösten Signal ist eine Korrelation zur mikroskopischen Gerüstmechanik während des Protontransfers möglich. Damit steht aus

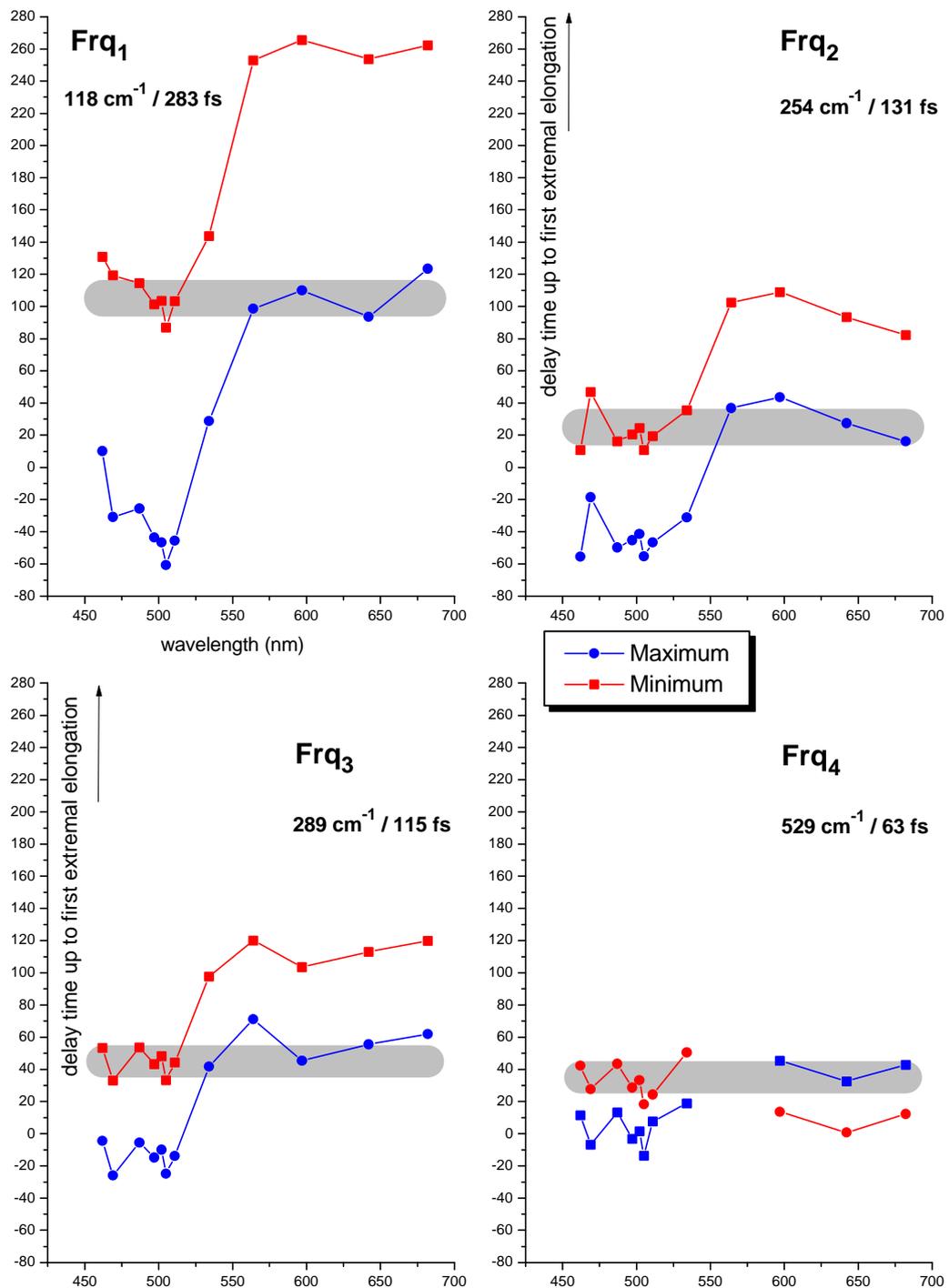


Abbildung 7.2.11: Phasenauswertung der oszillatorischen Signalanteile. Für jede Bewegungsform ist die Energie in resziproken Zentimetern und die Periodendauer in fs angegeben. Die Phasenlage ist jeweils für ein Maximum (blaue Kurven) und ein Minimum (rote Kurven) dargestellt. Die grauen Balken geben den Zeitpunkt des ersten Minimums bzw. Maximums nach den Zeitnullpunkt an. Die Phasenlage der Oszillationsanteils Frq₄ konnte für die Messung mit der Abfragewellenlänge 564 nm nicht bestimmt werden.

zeitaufgelösten Messungen eine dynamische Information zur Verfügung die in spektral aufgelösten Messungen nicht vorliegt. In Abbildung 7.2.11 sind die Phasen für die oszillatorischen Signalanteile $\text{Frq}_1 - \text{Frq}_4$ dargestellt. Auf der y-Achse ist die Verzögerung bis zur ersten Extremalauslenkung aufgetragen.

Die Phasenlagen sind für die einzelnen Schwingungen mit der Periodendauer auf Zeitdauern umgerechnet. Für jede Bewegungsform ist die Phase jeweils um eine ganze Periode (Maximum, blaue Kurve) und um eine halbe Periode (Minimum, rote Kurve) versetzt dargestellt. Die grauen Balken geben an, in welchem Zeitbereich nach dem Nullpunkt der Verzögerungszeit zwischen dem Anrege- und Abfrageimpuls ein positiver bzw. ein negativer Umkehrpunkt der Oszillationen bei den verschiedenen Abfragewellenlängen zusammenfallen.

Sehr gut zu erkennen ist der Phasensprung für alle oszillatorischen Signalanteile beim Maximum der Emissionsbande, bei ca. 540 nm. Darüber hinaus ergeben sich für alle Anteile konsistente Zeitbereiche, in welchen die Schwingungen die maximale positive und negative Auslenkung durchlaufen. Die Anteile Frq_2 , Frq_3 und Frq_4 sind ca. 30 fs nach dem Zeitnullpunkt maximal positiv bzw. negativ ausgelenkt. Die am stärksten ausgelenkte Bewegungsform ist gleichzeitig die am stärksten gedämpfte Oszillation Frq_1 und erreicht den Umkehrpunkt mit maximaler positiver oder negativer Elongation ca. 30 fs vor dem Zeitnullpunkt.

Die Zeitdauer des ballistischen Protontransfers liegt im Bereich von 30-50 fs. Nach dieser Zeit taucht das Proton im keto-Detektionsfenster auf. Zu dieser Zeit sind die Bewegungsformen Frq_2 , Frq_3 und Frq_4 maximal bzw. minimal ausgelenkt. Dies entspricht einer dynamischen Situation ohne Impuls. Dem gegenüber befindet sich die Bewegungsform Frq_1 schon vor dem Zeitnullpunkt in einer Auslenkung. Das heißt, das diese Schwingung direkt nach dem Protontransfer kinetische Energie, bzw. einen von Null unterschiedlichen Impuls besitzt.

8. Detaillierte Beschreibung des ultraschnellen ESIPT-Prozesses in HBT

Die in Abschnitt 7 erzielten experimentellen Ergebnisse lassen sich durch ein im folgenden erläutertes detailliertes Modell zum ESIPT-Prozess in HBT interpretieren. Die wesentlichen Elemente dieser Interpretation sind die ballistische Wellenpaketbewegung die mit Gerüstdeformationen des Moleküls beim Protontransfer korreliert ist, ein Umschalten der elektronischen Konfiguration und kohärente Produktschwingungen in der keto-Konfiguration.

8.1 Vergleich mit bisherigen Beschreibungen

Gemäß Abschnitt 7.2.4 folgt aus den Messungen, daß abhängig von der Zentralwellenlänge des Abfrageimpulses nach 30-50 fs das Schwingungswellenpaket im keto-Zustand detektiert werden kann. Diese Zeiten müssen durch ein mikroskopisches Modell mit dem Reaktionsmechanismus verknüpft werden. Im folgenden Abschnitt werden die bisherigen Überlegungen zum Reaktionsmechanismus mit den experimentellen Befunden dieser Arbeit verglichen. Diese Modelle beinhalten im wesentlichen folgende Annahmen:

- (a) Die Protonbewegung findet eindimensional entlang der O–H–N Reaktionskoordinate statt. Dabei findet ein Wechsel der Bindung von O–H···N zu O···H–N statt.
- (b) Entlang der O–H–N Reaktionskoordinate befindet sich eine Barriere. Der Prozeß des Protontransfers ist durch eine statistische Rate determiniert.
- (c) Die Barriere kann durch eine niederfrequente Gerüstschiwingung in ihrer effektiven Höhe moduliert werden.

Protonbewegung / Barriere / Tunnelprozeß

Für die Geschwindigkeit des Protontransfers wurde in bisherigen Überlegungen die Existenz einer Barriere in der Reaktionskoordinate in Betracht gezogen. Aus Abschnitt 2.2.1 sind verschiedene Modellpotentiale für den ESIPT-Prozeß bekannt. Wesentlicher Unterschied ist die Existenz bzw. die Höhe einer Potentialbarriere zwischen den beiden Minima der enol- resp. keto-Konfiguration, entlang der O–H–N Reaktionskoordinate. Unter der Voraussetzung, daß die O-H-Bindung in der enol-Konfiguration während des ESIPT-Prozeß im angeregten Zustand geschwächt und die N-H-Bindung in der keto-Konfiguration gestärkt wird [80], muß das Proton eine Bewegung vom Sauerstoff- zum Stickstoffatom durchführen. Die naheliegende und wahrscheinlichste Bewegung ist die entlang der O–H–N Verbindungskurve. Damit ist die Verschiebung entlang dieses Weges die primäre Reaktionskoordinate für den ESIPT-Prozeß.

Existenz der Barriere entlang der O-H-N Reaktionskoordinate?

Wenn der ESIPT-Prozeß im Bereich von 30-50 fs erfolgt, muß er direkt und effektiv barriereelos sein. Denn falls es eine signifikante Barriere gäbe, muß es sich beim ESIPT um einen extrem schnellen Tunnelprozeß handeln, das heißt, die effektive Masse kann kaum größer

sein als die Protonmasse. Da kein Deuteriumeffekt für die ESIPT-Zeit bei HBT festgestellt worden ist [78], kann Tunneln als Mechanismus ausgeschlossen werden. Die ESIPT-Zeit in HBT kann gut mit anderen, ähnlichen ultraschnellen ESIPT-Systemen verglichen werden. Bei Tinuvin P wird eine Zeit für den Protontransfer von 60-80 fs berichtet [76]. Bei der Methylsalicylsäure findet sich ebenfalls 60 fs und auch in diesem Fall kann kein Deuteriumeffekt nachgewiesen werden [81]. Auch beim ultraschnellen ESIPT-System OHBA [153] ist mit einer Zeitauflösung im Bereich von 100 fs kein Deuteriumeffekt meßbar. Die Protontransferzeit kann ebenfalls mit einem schnellen aber nicht ultraschnellen ESIPT-System wie HPPO [77] verglichen werden. Für die Potentialtopologie dieses Moleküls wird eine kleine Potentialbarriere entlang der O–H–N Reaktionskoordinate (analog Abbildung 2.2.2.b) diskutiert [77]. Die gemessene ESIPT-Zeit beträgt ca. 220 fs und es kann eine signifikante Erniedrigung der ESIPT-Rate bei Deuterierung um den Faktor 4-6, abhängig von der Überschußenergie im S_1 -Zustand, gemessen werden [77].

Falls der Protontransfer nur auf der Protonbewegung entlang der Reaktionskoordinate ohne Barriere erfolgt (analog Abbildung 2.2.2.c), müßte die beobachtete ESIPT-Zeit deutlich schneller als 30 fs sein. Denn für einen solchen barrierelosen Transfer des extrem leichten Protons entlang der Reaktionskoordinate im angeregten Zustand von ca. $0,7 \text{ \AA}$ [89], würde man eine Transferzeit im Bereich von 10 fs erwarten. Da eine solche extrem kurze Zeit den vorliegenden Experimenten widerspricht, muß die Zeitskala des barrierelosen Prozesses durch eine mit dem Protontransfer korrelierte Gerüstbewegung bestimmt sein.

Gerüstschwingungsbeitrag

Der Gerüstschwingungsbeitrag zum ESIPT-Prozeß wird in der Literatur als Beeinflussung der Potentialbarriere entlang der Reaktionskoordinate diskutiert [75]. Diese Barriere wird durch eine niederfrequente Gerüstschwingungsmode in ihrer Höhe periodisch moduliert. Die Geschwindigkeit des Prozesses wird durch die Barrierenhöhe und die Frequenz der Mode bestimmt. Dieses Modell kann in einer zweidimensionalen Darstellung beschrieben werden. Die eine Achse stellt die barrierenmodulierende Mode, auch „transfer promoting mode“ genannt dar und die andere Achse entspricht der Reaktionskoordinate, das heißt dem O-H-Abstand [83]. In dieser Beschreibung geht die enol-Konfiguration fließend in die keto-Konfiguration über [76]. Es stellt sich die Frage nach der Möglichkeit, eine O-H-Streckschwingung in der enol-Konfiguration durch den optischen Übergang anzuregen, bzw. ob nach dem Protontransfer in der keto-Konfiguration genügend Schwingungsüberschußenergie für die Anregung einer solchen Mode zur Verfügung steht. Zusätzlich ist die Beschreibung mit einer Gerüstmode, wie z.B. einer Biegeschwingung, die die N–O Distanz am Umkehrpunkt der Oszillation minimiert, grundsätzlich reversibel. Dies widerspricht der in allen Experimenten beobachteten Irreversibilität des ESIPT-Prozesses.

Da in den vorliegenden Messungen vier Gerüstschwingungsmoden mit konsistenten Phasen detektiert wurden (siehe Abbildung 7.2.11), genügt das Bild von einer einzigen modulierenden Gerüstmode nicht zur Interpretation der Meßergebnisse. Zusätzlich entsprechen die Phasenlagen von drei Moden einer Auslenkung der Oszillationen, die erst nach dem Wechsel von der enol- in die keto-Konfiguration erfolgt.

Zur Beschreibung der experimentellen Ergebnisse muß also ein Modell erarbeitet werden, das zunächst einen barrierelosen Protontransfer beschreibt. Dabei ist die Rolle des Protons und die dynamische Wechselwirkung mit der elektronischen Wellenfunktion zu berücksichtigen. Zusätzlich muß das Umschalten zwischen der enol- und der keto-Konfiguration mit der beobachteten kohärenten Wellenpaketdynamik in vier Gerüstmoden in Einklang gebracht werden. Das heißt, insbesondere die Erzeugung eines Schwingungswellenpaketes in der keto-Konfiguration durch den reaktiven Prozeß selbst muß berücksichtigt werden.

8.2 Ballistische Wellenpaketbewegung

Die aufgeführten Schwierigkeiten bzw. Inkonsistenzen bei den bisherigen Beschreibungen des Protontransfers können durch ein ballistisches Protontransfermodell vermieden werden. Dies entspricht einem direkten Prozeß ohne eine effektive Barriere entlang der Reaktionskoordinate von der enol- zur keto-Konfiguration. Daraus ergibt sich in der Messung ein stufenartiges Ansteigen des stimulierten Emissionssignals (siehe Abbildung 7.2.7). Für einen barriere-limitierten Prozeß würde man ein exponentiell ansteigendes Signal für die stimulierte Emission erwarten, dem eine Rate im Sinne eines statistischen Modells zugeordnet werden kann.

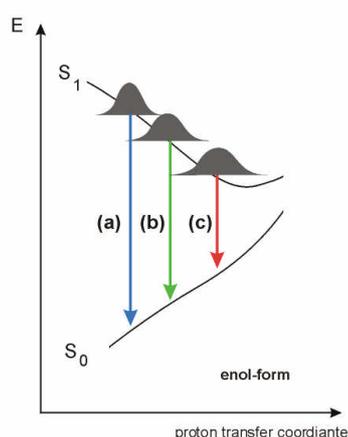


Abbildung 8.2.1: Schematischer Verlauf der Potentialtopologie und Detektion des Schwingungswellenpaketes durch stimulierte Emission in den Grundzustand. Das Wellenpaket wird abhängig von den Zentralwellenlängen zu einem immer späteren Zeitpunkt abgefragt.

Für ein Schwingungswellenpaket, das entlang einer Trajektorie im Sinne des „pathway approach“ (siehe Abschnitt 3.4) propagiert, erwartet man ein stufenartiges Auftauchen des Signals, sobald sich das Wellenpaket im Detektionsbereich befindet. Das Detektionsfenster ist durch die Wellenlänge der Abstimmpulse definiert. Diese Laserimpulse fragen die stimulierte Emission bei einem bestimmten Energieabstand zwischen dem ersten angeregten Singulettzustand und dem Grundzustand ab (siehe Abschnitt 7.2.4). Dieser Energieabstand entspricht aufgrund der großen Stokesverschiebung zwischen der Absorption und der Emission für alle Abfragewellenlängen der enol-Konfiguration. Daher wird das Wellenpaket in der vorliegenden Potentialtopologie frühestens beim Erreichen der keto-Konfiguration detektiert. Dieses früheste Erreichen ist von der Wellenlänge abhängig. Es folgen unterschiedliche Verzögerungszeiten für den stufenartigen Anstieg der stimulierten Emission bei verschiedenen Wellenlängen.

Bei einer Potentialtopologie, wie sie in Abbildung 8.2.1 schematisch dargestellt ist, erwartet man für kurzwellige Detektionsimpulse ein früheres Erscheinen des Wellenpaketes als für langwellige Detektionsimpulse. In den Meßergebnissen werden tatsächlich für die Abfrage im blauen und grünen Spektralbereich Zeiten im Bereich von 30 fs für das Auftauchen des Schwingungswellenpakets im Detektionsbereich gefunden. Für die Abfrage im roten Spektralbereich werden Zeiten von 50 fs gefunden.

Bei der hier beschriebenen ballistischen Wellenpaketbewegung ist die geschwindigkeits-determinierende Masse im ES IPT-Prozeß nicht die des Protons, sondern die des Molekülgerüsts. Die Transfargeschwindigkeit wird von der reduzierten Masse, der an den primären Prozeß koppelnden Molekülschwingungen bestimmt. Das heißt auch, daß für einen solchen Prozeß kein signifikanter Deuteriumeffekt beim Austausch von O–H gegen O–D zu erwarten ist. Dies entspricht den experimentellen Beobachtungen für die Protontransferzeit an HBT [78].

8.3 Am Prozeß beteiligte Gerüstbewegungen

Das experimentelle Ergebnis von Kapitel 7.2.4 zeigt einen prominenten Beitrag zum stimulierten Emissionssignal von vier Oszillationen. Im Gegensatz zu der Vorstellung von ultraschnellen IVR-Prozessen beim Protontransfer [71], insbesondere in Lösungsumgebung, liegen die Dämpfungszeiten im Bereich von 250 fs für Frq_1 bis zu einer Pikosekunde für Frq_2 . Diese oszillatorischen Anteile lassen sich als kohärentes Schwingungswellenpaket in schwach koppelnden Potentialen interpretieren.

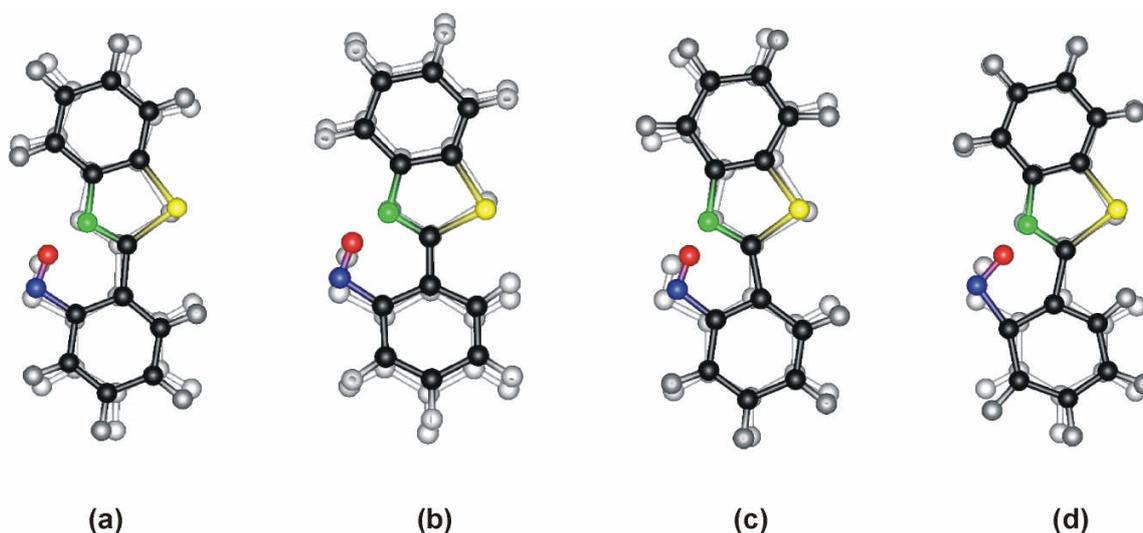


Abbildung 8.3.1: Bewegungsformen der relevanten Gerüstschwingungen. Die Bewegungsformen wurden semiempirisch auf PM3-Niveau mit HyperChem5.0 nach Geometrieoptimierung im enol- S_0 -Zustand gerechnet. Das graue Bild entspricht bei der jeweiligen Bewegungsform der maximalen Auslenkung mit maximaler negativer Amplitude und das farbige Bild entspricht der Auslenkung mit maximaler positiver Amplitude (a) entspricht einer PM3-Frequenz von 118 cm^{-1} (Frq_1), (b) entspricht einer PM3-Frequenz von 278 cm^{-1} (Frq_2), (c) entspricht einer PM3-Frequenz von 323 cm^{-1} (Frq_3), (d) entspricht einer PM3-Frequenz von 553 cm^{-1} (Frq_4).

Identifikation der Bewegungsformen

Die Zuordnung der Bewegungsformen zu den beobachteten Schwingungsfrequenzen muß über die vorhandenen Daten der S_0 -enol-Moden erfolgen (siehe Abschnitt 3.2, Tabelle 3.2.5), da bis dato noch keine Daten über die S'_1 -keto Moden zur Verfügung stehen. Es ist jedoch zwischen der S_0 -enol- und S'_1 -keto-Konfiguration bei den betrachteten Moden für HBO kein erheblicher Unterschied auf SCF/3-12G*-Niveau bestimmt worden [82]. Insbesondere können nach den Überlegungen aus Abschnitt 3.1 zur planaren Molekülstruktur von HBT und aus Abschnitt 3.3 zur Symmetrie und den Auswahlregeln für optische Übergänge signifikante Beiträge von out-of-plane-Schwingungen zur S_1 -Dynamik von HBT ausgeschlossen werden. Ein Vergleich der beobachteten mit den berechneten Frequenzen, beziehungsweise den entsprechenden Bewegungsformen ergibt vier niederfrequente Schwingungsformen, die den H-Chelating deformieren. In Abbildung 8.3.1 sind die Bewegungsformen dieser vier Gerüstschwingungen dargestellt. Es ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Frequenzen der einzelnen Schwingungsmoden. Folglich kann eine sichere Zuordnung der Bewegungsformen, auch für die S'_1 -keto-Konfiguration von HBT durchgeführt werden. Die Frequenzen der Moden sind in Tabelle 8.3.1 zusammengestellt.

Der wesentliche Charakter der Schwingungsformen aus Abbildung 8.3.2 ist die Deformation des H-Chelatrings im Zentrum des Moleküls. Bei der Bewegungsform Frq_2 wird diese Deformation durch eine Verkürzung entlang der 2-1'-Bindung (Nomenklatur analog Abbildung 3.3) erreicht, während die anderen Bewegungsformen einen Knick entlang der Moleküllängsachse hervorrufen. Alle diese Bewegungen führen einem ihrer Umkehrpunkte bei extremer Elongation zu einer Verkürzung der O-N-Distanz im H-Chelating.

Konfiguration	Methode	Bewegungsform (a) Frq_1	Bewegungsform (b) Frq_2	Bewegungsform (c) Frq_3	Bewegungsform (d) Frq_4
S_0 -enol	STO-3G	126	292	333	544
	PM3	118	278	323	559
	res. Raman	118	266	293	537
S_1 -keto	Stimulierte Emission	118	254	290	529

Tabelle: 8.3.1: Frequenzen für die relevanten Bewegungsformen. Die PM3 und res. Raman-Daten entsprechen den A'-Moden aus Tabelle 3.2.5 (Abschnitt 3.2) [95]. STO-3G-Daten stammen aus [154].

Ein Vergleich mit den restlichen 65 Schwingungsfreiheitsgraden und deren Bewegungsformen ergibt, daß diese vier ausgezeichneten Moden den maximalen Beitrag zur Veränderung der O-N-Distanz bzw. zur Deformation des H-Chelatrings leisten. Diese restlichen Schwingungsfreiheitsgrade bilden ein Bad von Moden, in welche die vibratorische Energie nach dem reaktiven Prozeß relaxieren kann. Dieser Relaxationsprozeß ist mit einer Zeitkonstante von 300 fs als exponentielles Abklingen bzw. Ansteigen in den Signalen und einer Rotverschiebung im transienten Emissionsspektrum erkennbar (siehe Abschnitt 7.4.2).

Beteiligung der Gerüstschwingungen am Protontransfer-Prozeß

Die identifizierten Bewegungsformen koppeln stark an die Deformation des H-Chelatringes beim Protontransferprozeß. Die primäre Reaktion des Molekülgerüsts nach der optischen Anregung entspricht einer Einschnürung resp. Verengung des H-Chelatringes (siehe Abschnitt 8.4). Dies kann auch aus den Berechnungen zum analogen ultraschnellen ESIPT im H-Chelatring des Malonaldehyd geschlossen werden [88]. Das heißt, die enol-Konfiguration des Moleküls im angeregten Zustand ist durch die Deformation des H-Chelatrings gekennzeichnet. Der eigentliche Transfer des Protons und damit die Änderung der elektronischen Konfiguration zur keto-Form des Moleküls wird erst bei dieser primären Einschnürung erreicht. Die experimentell beobachteten Schwingungsmoden koppeln im Vergleich zu den restlichen Schwingungsfreiheitsgraden besonders stark an diese H-Chelatringdeformation, das heißt, ihre Projektion auf die Deformationskoordinaten ist besonders groß. Dadurch sind diese Moden in der keto-Konfiguration erheblich ausgelenkt. Dadurch entsteht analog zu der Beschreibung von Abschnitt 3.6 ein kohärentes Schwingungswellenpaket im Potential der keto-Konfiguration durch den reaktiven Prozeß. Dieses Wellenpaket wird durch den Abfrageimpuls durch stimulierte Emission in den Grundzustand detektiert.

WP-Dynamik entlang des Reaktionstrajektorie

Durch den Anregelaserimpuls wird in der Franck-Condon-Region der S_1 -Potentialfläche in der enol-Konfiguration ein Wellenpaket erzeugt (siehe Abschnitt 3.6). Diese Anregung hat analog zu den Resonanz-Raman Daten [95, 83] auch Projektionen auf hochenergetische Moden. Gemäß der Phasenauswertung von Frq_1 muß schon zu diesem frühen Zeitpunkt eine erhebliche Projektion auf die Mode Frq_1 erfolgen, da diese schon vor dem Protontransferprozeß ausgelenkt ist (siehe Abbildung 7.2.11). Das Wellenpaket bewegt sich ballistisch im wesentlichen entlang des **Minimal Energy Path (MEP)** weg von der FC-Region in Richtung auf die keto-Konfiguration. Dies entspricht der Einschnürung des H-Chelatringes (s.o.). Nach dem Wechsel der Elektronenkonfiguration setzt sich das Wellenpaket aus den Schwingungsmoden zusammen, die die stärksten Projektionen auf die H-Chelatringdeformation bezüglich der Minimumsgeometrie der keto-Konfiguration besitzen oder durch die Bewegung aus der FC-Region einen signifikanten Impulszuwachs erfahren haben.

Anregung der O-H- bzw. N-H-Mode; Energiepartitionierung des Stokes-Shift

Für Überlegungen zur Anregung der enol-O–H-Mode bzw. der keto-N–H-Mode ist es notwendig, die durch die Potentialtopologie des Systems vorgegebene Energiepartitionierung zwischen dem Grundzustand und dem S_1 -Zustand zu betrachten. Beide Moden besitzen bei einer Anregung mit einem Schwingungsquant eine erhebliche vibratorische Energie. Für die O–H-Bindung in der enol-Konfiguration von HBT ergibt sich mit HF/6-316* [155] ein Wert von: $\bar{\nu}_{\text{O-H}}^{\text{enol}} = 3894 \text{ cm}^{-1}$. Für die N–H-Bindung in der keto-Konfiguration von HBT ergibt sich auf dem gleichen ab-initio-Niveau: $\bar{\nu}_{\text{N-H}}^{\text{keto}} = 3630 \text{ cm}^{-1}$.

Diese Werte sind unskaliert und damit aus systematischen Gründen ca. 10% zu hoch. Für eine Abschätzung der zur Verfügung stehenden vibratorischen Energie im angeregten keto-Zustand sind die Werte jedoch hinreichend genau. Der Stokes-Shift im S_1 -Zustand zwischen der enol- und der keto-Konfiguration beträgt ca. 7000 cm^{-1} (siehe Abschnitt 7.1). Dieser Wert aus den Fluoreszenzmessungen in Lösung stimmt sehr gut mit den Literaturwerten überein [72, 152, 156]. Diese Energie teilt sich auf in die Absenkung im angeregten Zustand und in den Anstieg des Grundzustandes entlang der O–N-Reaktionskoordinate (siehe Abbildung 8.3.2). Die Energieaufteilung ist in verschiedenen experimentell und theoretisch untersuchten, ultraschnellen Protontransfersystemen wie HBO [157], HPO [158] und OHBA [87] mit ca. $\frac{1}{3}$ des Stokes-Shift für die Absenkung des S_1 -Zustandes und mit etwa $\frac{2}{3}$ der Energiedifferenz für die Anhebung des Grundzustandes gegeben. Dies entspricht einem vibratorischen Energieanteil im S_1 -keto-Zustand von etwa 2500 cm^{-1} . Aufgrund dieser geringen zur Verfügung stehenden Schwingungsenergie kann die Anregung der N–H-Streckschwingungsmode in der

keto-Konfiguration mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden.

Für die experimentell identifizierten niedere energetischen Schwingungsmoden steht somit jedoch genug vibratorische Energie zur Verfügung, um die beiden besonders stark ausgelenkten Oszillationen z.B. mit jeweils 5 Quanten zu besetzen ($5 \cdot 110\text{ cm}^{-1} = 550\text{ cm}^{-1}$; $5 \cdot 253\text{ cm}^{-1} = 1265\text{ cm}^{-1}$) sowie die beiden schwächer ausgelenkten Moden mit jeweils einem Quant zu besetzen ($1 \cdot 290\text{ cm}^{-1} = 290\text{ cm}^{-1}$; $1 \cdot 525\text{ cm}^{-1} = 525\text{ cm}^{-1}$). Dafür wird insgesamt im S_1 -Zustand eine vibratorische Energie von 2630 cm^{-1} benötigt.

Neben dem Ausschluß der hochenergetischen Moden bleibt die Forderung des Modells, daß ein kohärentes Wellenpaket in dem Potential der keto-Konfiguration oszilliert. Dieses Schwingungswellenpaket

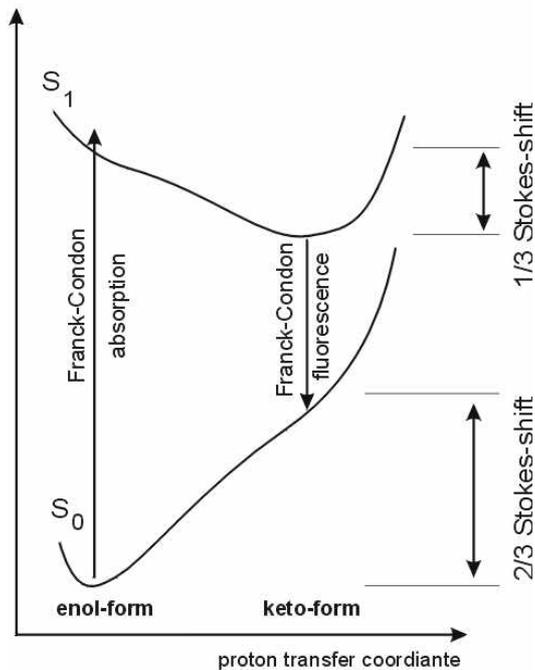


Abbildung 8.3.2: Energiepartitionierung in der Potentialtopologie zwischen dem Grundzustand und dem S_1 -Zustand typischer ESIPT-Systeme entlang der Protontransfer-Reaktionskoordinate.

besteht, wie ausgeführt, aus den Beiträgen von vier Schwingungsmoden. Die eigentliche Anregung dieses Wellenpaketes geschieht im wesentlichen jedoch nicht durch den ursprünglichen Anregeimpuls an der FC-Region in der enol-Konfiguration, sondern durch das Umschalten der Elektronenkonfiguration und damit durch den Wechsel des auf das Wellenpaket einwirkenden elektronischen Potentials. Dieser Wechsel durch die Reaktion selbst muß sehr schnell im Vergleich zu den Schwingungsfrequenzen erfolgen, um die Entstehung bzw. Propagation des Schwingungswellenpaketes in der neuen Konfiguration zu ermöglichen.

8.4 Umschalten der Elektronenkonfiguration

Mit dem Lösen der 7'-8' O-H-Bindung (Nomenklatur gemäß Abbildung 3.3 und 8.4.1) in der S_1 -enol-Konfiguration und dem Entstehen der neuen 3-8' N-H-Bindung in der S_1 -keto-Konfiguration geht eine Umverteilung des Doppelbindungscharakters im H-Chelatrium von HBT einher. Da der Stickstoff an der 3-Position maximal drei σ -Bindungen eingehen kann und in der keto-Konfiguration neben den beiden Kohlenstoffen C4 und C2 im heterozyklischen 5-Ring auch die Bindung zum H-Atom der Wasserstoffbrücke bilden muß, kann der Stickstoff N3 keine π -Bindung mehr eingehen. Das heißt, die C2-N3 π -Bindung der enol-Konfiguration wechselt ihren Doppelbindungscharakter in der keto-Form mit der C2-C1'-Bindung. Ebenso wechselt die C1'-C2'- π -Bindung im Phenolring in der enol-Form ihren Doppelbindungscharakter mit der 2'-7'-Bindung und bildet so die keto-Gruppe in der keto-Konfiguration. Damit findet im H-Chelatrium beim Protontransfer ein vollständiger Wechsel des π -Elektronensystems statt.

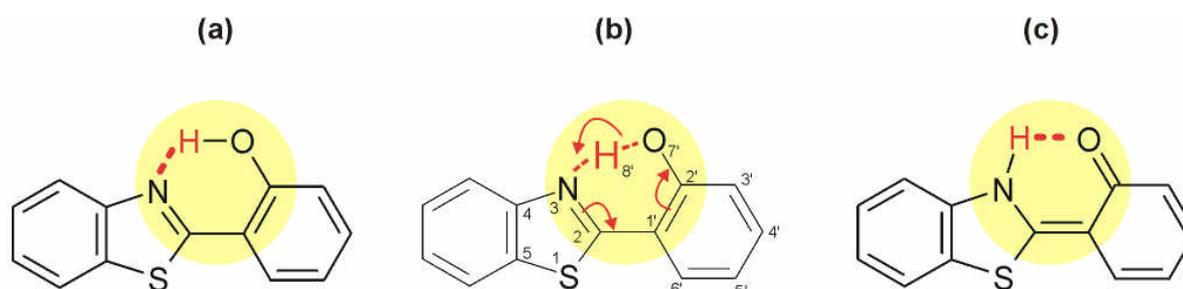


Abbildung 8.4.1: Perizyklische Umverteilung der Elektronendichte entlang des H-Chelatriums. (a) enol-Konfiguration mit gekennzeichnetem H-Chelatrium, (b) Perizyklische Umverteilung entlang der Bindungen des H-Chelatriums, (c) keto-Konfiguration.

Eine solche zyklische Bewegung von Orbitalen bei kleinsten Änderungen der Gerüstkonfiguration wird zum Beispiel auch an der kritischen Geometrieconfiguration bei der ultraschnellen Ringöffnung von Cyclohexadien beobachtet [159]. Hier wandert bei kleinsten Auslenkungen entlang der Reaktionskoordinate das aktive Orbital von dem einen C-Atom der geöffneten Ringbindung um den gesamten Ring des Cyclohexadiens bis zum C-Atom auf der anderen Seite der Ringöffnung. Ein analoger Prozeß läuft offensichtlich nach dem initialen Einschnüren des H-Chelatriums auch beim HBT ab, das heißt, nach dem Einschnüren findet ein adiabatischer Protontransfer mit gleichzeitigem Wechsel der elektronischen Konfiguration statt und beide Prozesse sind untrennbar aneinander gekoppelt. Dies entspricht einem adiabatischen Prozeß, bei dem ein Austausch der Bindungen des Protons vom Sauerstoff- zum Stickstoffatom erfolgt. Jedoch erfolgt keine Verschiebung des Potentialminimums für die Konfiguration, da das Molekülgerüst der Bewegung der Elektronendichte nicht folgen kann.

Der wesentliche Aspekt dieses Umschaltens der Elektronenkonfiguration ist die große Geschwindigkeit mit der sich, aufgrund der geringen Masse der Elektronen im Vergleich zum Molekülgerüst, die Konfiguration vom enol- zum keto-Charakter ändert. Das Schwingungswellenpaket besteht aus den vier Moden die am stärksten an die Deformation des H-Chelatrings in der keto-Konfiguration koppeln. Diese Moden sind am stärksten ausgelenkt. Aufgrund dieses schnellen Wechsels kommt es beim Schwingungswellenpaket während des Wechsels von der enol- in die keto-Konfiguration nicht zu Dephasierungsprozessen und es wird somit eine ausgelenkte kohärente Schwingungsanregung in Produktpotential erzeugt.

Die Irreversibilität des Prozesses kommt daher, daß das Umschalten der Elektronenkonfiguration nur in dem Fall passiert, wenn der O-N-Abstand minimal ist. Diese geometrische Situation wird im H-Chelatring nur in einer bestimmten Phasenlage, der vier am stärksten an die Ringdeformation koppelnden Moden erreicht. Aufgrund der Multidimensionalität dieser Situation wird diese Kernkonfiguration nur mit einer verschwindend geringen Wahrscheinlichkeit wieder erreicht und somit findet kein Zurückspringen der elektronischen Konfiguration statt.

8.5 Neues ESIPT-Modell

Zusammenfassend kann das neue ESIPT-Modell folgendermaßen beschrieben werden. Durch den optischen Übergang wird ein kohärentes Schwingungswellenpaket in der Franck-Condon Region in der enol-S₁-Konfiguration angeregt. Dieses Wellenpaket propagiert im wesentlichen entlang des MEP. Die Bewegungsform Frq₁ wird dabei schon vor dem Protontransfer

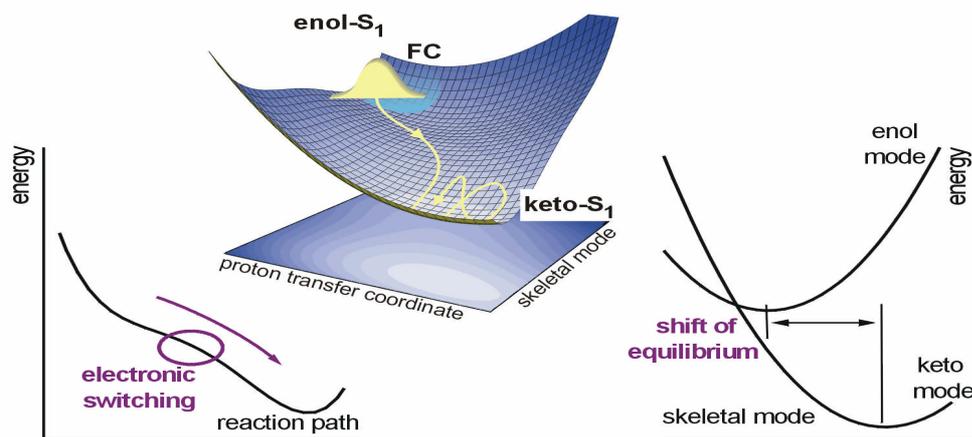


Abbildung 8.5.1: Schematische Darstellung der Initialprozesse des ultraschnellen ESIPT-Prozesses in HBT. Links dargestellt in der Koordinate des Protontransfers, mit dem Umschalten der enol- in die keto-Konfiguration als steilen Bereich der Potentialtopologie im S₁-Zustand. Rechts dargestellt als adiabatische Änderung des harmonischen Potentials für das kohärente Schwingungswellenpaket in den Gerüstkoordinaten. In der Mitte dargestellt als 3-D-Potentialfläche mit der Franck-Condon Region (FC) und der Wellenpakettrajektorie zwischen der enol-S₁- und der keto-S₁-Konfiguration.

ausgelenkt. Das Molekülgerüst wird dadurch im Bereich des H-Chelatrings kontrahiert und die N-O Distanz minimiert. Nach dieser Primärdynamik findet ein konzertierter Prozeß zwischen der elektronischen Wellenfunktion und dem Proton statt. Das Proton folgt adiabatisch der ultraschnellen perizyklischen elektronischen Umverteilung. Dies führt zu einer neuen Doppelbindungsverteilung entlang des H-Chelatrings. Nun befindet sich das Molekül in der keto-Konfiguration. Nach dem Wechsel der Elektronenkonfiguration setzt sich das Wellenpaket aus den Schwingungsmoden $\text{Frq}_2 - \text{Frq}_4$ zusammen. Diese Bewegungsformen besitzen die stärkste Projektion auf die H-Chelatingdeformation. Die Geschwindigkeit des Prozesses wird durch die reduzierte Masse der Schwingungsmoden bestimmt. Dieser Prozeß dauert wenige 10 fs. Die stimulierte Emission aus der keto-Form wird detektierbar.

In Abbildung 8.5.1 sind die primären Prozesse des ESIPT in HBT schematisch dargestellt. Die geometrische Relaxation des Molekülgerüsts aus der initialen H-Chelatingdeformation und der adiabatischen elektronischen Umkonfiguration beginnt. Die große Anzahl an nicht direkt an den Prozeß koppelnder Schwingungsfreiheitsgrade wirkt als Wärmebad. Die Verzerrung des Moleküls in der neuen elektronischen Konfiguration relaxiert durch Schwingungsenergieumverteilung in dieses Wärmebad. Dies führt zu einer Rotverschiebung im Emissionsspektrum. Das Schwingungswellenpaket wird im wesentlichen durch das sehr schnelle Umschalten der Elektronenkonfiguration als kohärente Schwingungsanregung im keto-Potential angeregt. Das Wellenpaket oszilliert im keto-Potential. Durch intramolekulare und lösungsmittelinduzierte IVR-Prozesse wird dieses Wellenpaket gedämpft. Die S_1 -Population relaxiert über den IC-Prozeß in den Grundzustand auf der 100 ps-Zeitskala.

9. Ausblick und Zusammenfassung

9.1 Ausblick

In dieser Arbeit wird die Frage gestellt, ob sich ein Wellenpaket in einer reaktiven Koordinate eines großen Molekül in Lösung erzeugen läßt, sich dessen kohärente Dynamik beobachten läßt und ob aus der Analyse der Wellenpaketdynamik Aufschlüsse über den mikroskopischen Prozeßverlauf erhalten werden können. Diese Frage gliedert sich in verschiedene Teilaspekte.

Anhand des Beispielsystems Azulen konnte gezeigt werden, daß in einem photophysikalisch reaktiven Molekül ein Schwingungswellenpaket für ca. 1 ps beobachtbar bleibt, das auf nur zwei Gerüstschwingungsmoden lokalisiert ist. Auch im Beispielsystem HBT, welches nach Photoanregung einen ESIPT-Prozeß vollzieht, ist das Schwingungswellenpaket in nur vier Moden lokalisiert trotz der Vielzahl an energetisch zugänglichen Schwingungsfreiheitsgraden. Analog ist zu erwarten, daß in großen Molekülen nur sehr wenige Gerüstschwingungsmoden an die schnellen primären Prozesse koppeln. Ebenfalls zeigt sich bei diesen beiden Beispielsystemen, daß die Dephasierung der Schwingungsanregung trotz Lösungsmittelumgebung und reaktiven Potentialflächen im Bereich weniger Pikosekunden liegt und damit für eine kurzzeitspektroskopische Messung mit einer Zeitauflösung im Bereich von ca. 35 fs ausreichend Zeit zur Verfügung steht. Insbesondere ist es unter den gewählten experimentellen Bedingungen möglich, qualitativ so hochwertige Datensätze zu erzielen, daß durch die Auswertung der Phaseninformationen der mikroskopische Ablauf des Protontransferprozesses analysiert werden kann.

In zukünftigen Experimenten kann den Schlüsselaussagen des vorgestellten Modells nachgegangen werden. Das Konzept der passiv adiabatischen Mitbewegung des Protons während des Protontransfers kann durch Deuterierung, zum Beispiel an OHBA (**o**-**H**ydroxy**b**enzaldehyd) oder HBO (2-(2'**H**ydroxyphenyl)**b**enzoxazol), gut experimentell untersucht werden. Erste Experimente zeigen auch in diesen Fällen oszillatorische Signalbeiträge die auf eine Beteiligung von Gerüstschwingungsmoden hinweisen. Insbesondere kann dadurch einer der wesentlichen Aspekte dieser Arbeit bestärkt werden, daß die für die ballistische Wellenpaketdynamik relevante Masse, die reduzierte Masse der maßgeblich an den Prozeß koppelnden Schwingungsmoden ist. Es ist zu erwarten, daß auch in anderen ultraschnellen Prozessen wie zum Beispiel dem Elektrontransfer oder bei Isomerisierungsprozessen, wie zum Beispiel der cis-trans-Isomerisierung von Azobenzol [161], die geschwindigkeitsbestimmende Masse, die der direkt beteiligten Gerüstmoden ist.

Ein weiterer wichtiger Aspekt dieser Arbeit ist das Nachschwingen des Molekülgerüsts nach der Reaktion in der Produktkonfiguration in stark an die Geometrieveränderung koppelnden Moden. Auch dieses „ringing“ sollte zum Beispiel in ultraschnellen Isomerisierungssystemen beobachtbar sein. Anhand der durch das „ringing“ verursachten Signalbeiträge sollten sich die an der Reaktionskoordinate beteiligten Moden identifizieren lassen.

Die Abhängigkeit von der Überschussenergie vermittelt wesentliche Informationen über den Ablauf ultraschneller photoinduzierter Prozesse. Bei Azulen konnte so die energetische Lage der konischen Durchschneidung des ersten angeregten elektronischen Zustandes mit dem Grundzustand bestimmt werden. Bei Azulen wird ein Wechsel im exponentiellen Relaxationsverhalten von der Überschussenergie beobachtet. Bei ESIPT-Systemen die eine energetische Barriere zwischen der enol- und der keto-Konfiguration besitzen, kann eine entsprechende Untersuchung der Überschussenergieabhängigkeit zur Aufklärung des Prozeßablaufes beitragen. Es sollte sich zwischen dem statistischen Verhalten bei einer Anregung unterhalb der Barriere und einem ballistischen Prozeß bei einer Anregung oberhalb der Barriere ein Wechsel beobachten lassen. Das Molekül HAN (1-Hydroxy- 2 aceto-naphton) zeigt scharfe Linien im Fluoreszenzanregungsspektrum im niederenergetischen Spektralbereich sowie ein unstrukturiertes Spektrum im hochenergetischen Spektralbereich. Offensichtlich weist dieses Molekül eine Barriere in der Reaktionskoordinate auf und erscheint daher für eine derartige Untersuchung als geeignetes Modellsystem.

Für beide im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Beispielsysteme ist eine intensive und kritische Auseinandersetzung der Theorie mit den experimentellen Ergebnissen gefordert. Erste Ansätze zu einer dynamischen Betrachtung der Wellenpaketdynamik in Azulen wird durch M. Olivucci in Siena erarbeitet. Die Gruppe um R. de Vivie Riedle am Max-Planck-Institut für Quantenoptik in München und V. De Waele am Lehrstuhl für BioMolekulare Optik arbeiten an einer Beschreibung der dynamischen Prozesse beim ESIPT-Prozess in HBT.

Die Eingangs gestellte Frage kann in den aufgeführten Aspekten als positiv beantwortet angesehen werden. Die Aufklärung der molekularen Gerüstynamik bei ultraschnellen Prozessen in großen Molekülen ist durch kurzzeitspektroskopische Methoden weit über die Informationen aus der frequenz aufgelösten Spektroskopie hinaus möglich. Die Prozesse können bis in die einzelnen Phasen der atomaren Bewegungen und der Veränderung der Elektronenkonfiguration aufgelöst werden. Damit ist der Weg offen, ultraschnelle Photoreaktionen und Relaxationsprozesse bei großen Molekülen in Lösung durch Kurzzeitspektroskopische Methoden mit höchster Zeitauflösung aufzuklären.

9.2 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Wellenpaketdynamik reaktiver Prozesse in großen Molekülen in Lösung betrachtet. Dazu wurde die ultraschnelle nichtradiative Relaxation aus dem S_1 -Zustand von Azulen durch eine konische Durchschneidung in den Grundzustand und der intramolekulare Protontransfer im angeregten Zustand (ESIPT) in 2-(2-Hydroxyphenyl)benzothiazol (HBT) untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß durch die Analyse der optischen Echtzeitsignale detaillierte Aussagen über den mikroskopischen Ablauf der Prozesse erzielbar sind.

Um diese Prozesse direkt verfolgen zu können, ist eine extrem hohe experimentelle Zeitauflösung notwendig. In beiden Untersuchungen wurde ein Ti:Saphir-Lasersystem mit einem regenerativen Verstärker eingesetzt, dessen infrarote Lichtimpulse durch zwei nichtkollinear phasenangepaßte parametrische Verstärkerstufen (NOPA) über den gesamten sichtbaren Spektralbereich abgestimmt werden können. Für das Kurzzeitexperiment am HBT wurden die Impulse eines NOPAs durch Frequenzverdoppeln in den UV-Spektralbereich konvertiert, um die Anregung der S_1 -Bande zu ermöglichen. Die erzielte Zeitauflösung war in beiden Experimenten im Bereich von 35 fs. Die Moleküle waren in Cyclohexan gelöst. Die Messungen an Azulen wurden in einer Durchflußküvette, die Messungen an HBT in einem 70 μm Flüssigkeitsfreistrahl durchgeführt.

Bei der Untersuchung der S_1 -Relaxationsdynamik von Azulen wurde eine Überschußenergieabhängigkeit des Relaxationsprozesses beobachtet. Die Anregung der S_1 -Bande erfolgte bis zu einer vibratorischen Energie von über 5500 cm^{-1} oberhalb des schwingungsenergiefreien 0-0-Übergangs. Aus der Abhängigkeit der S_1 -Dynamik von der Anregungsenergie konnte die energetische Lage der Durchschneidung zu etwa 2300 cm^{-1} über dem Potentialminimum bestimmt werden. Dieser Wert ist in Übereinstimmung mit frequenzspektroskopischen Messungen und theoretischen Vorhersagen. Unterhalb einer Schwellenenergie von ca. 1300 cm^{-1} relaxiert das Molekül durch Tunneln durch eine effektive Potentialbarriere in der Relaxationskoordinate. Oberhalb der Schwellenenergie wird ein biexponentielles Relaxationsverhalten mit oszillatorischen Signalanteilen beobachtet. Die Schwingungsanregung ist auf nur zwei Moden verteilt. Dies kann als Schwingungswellenpaketdynamik in niederfrequenten „out-of-plane“-Gerüstschwingungsmoden mit Energien von 160 cm^{-1} und 200 cm^{-1} verstanden werden. Die Anregung dieser Moden erfolgt während des Relaxationsprozesses durch ballistische Wellenpaketpropagation durch die konische Durchschneidung. Da Schwingungsformen experimentell beobachtet wurden, die mit dem Relaxationsprozeß korrelieren und optisch nicht direkt angeregt werden können, entstehen die in der zeitaufgelösten Messung detektierten Signale nicht im Franck-Condon-Bereich der Anregung, sondern in einer alternativen Region der Potentialtopologie.

Bei den Untersuchungen zum ESIPT-Prozeß in HBT wurde der S_1 -Zustand mit UV-Pulsen angeregt und die transiente Absorptionsänderung über die gesamte cw-Fluoreszenzbande von 450 nm bis 680 nm detektiert. Es wurde ein stufenartiger Anstieg der stimulierten Emission in der keto-Konfiguration abhängig von der Zentralwellenlänge der Abfrageimpulse nach 30 - 50 fs beobachtet. Diese Zeitdauer entspricht der ballistischen Wellenpaketpropagation bis in das Detektionsfenster in der keto-Konfiguration. Das heißt, im Gegensatz zu einem Ratenmodell wird kein exponentieller Signalanstieg im Kurzzeitsignal detektiert, sondern das am Franck-Condon-Punkt in der enol-Konfiguration erzeugte Wellenpaket propagiert auf der Potentialhyperfläche entlang des „minimum energy reaction path“ zur keto-Konfiguration und wird dort im energetischen Detektionsfenster der Abfrageimpulse beobachtet.

In den zeitaufgelösten Signalen konnten vier prominente oszillatorische Anteile mit Energien von 118 cm^{-1} (Frq_1), 254 cm^{-1} (Frq_2), 289 cm^{-1} (Frq_3) und 529 cm^{-1} (Frq_4) beobachtet werden. Diese Schwingungsbewegungen sind mit Gerüstdeformationen des Moleküls während des ESIPT-Prozesses verbunden. Die Moden haben im Gegensatz zu den restlichen Schwingungsfreiheitsgraden eine große Projektion auf die Deformation des zentralen H-Chelatringes, die mit dem Wechsel der elektronischen Konfiguration verbunden ist. Der primäre Prozeß des ESIPT ist die initiale Einschnürung des H-Chelatringes nach der optischen Anregung. Diese Bewegung entspricht der ersten Bewegungsform (Frq_1). Durch diese Deformation wird die O-N-Distanz minimiert und der elektronische Konfigurationswechsel ermöglicht. Das Proton folgt adiabatisch der ultraschnellen perizyklischen elektronischen Umverteilung. Nun befindet sich das Molekül in der keto-Konfiguration. Nach dem Wechsel der Elektronenkonfiguration setzt sich das Wellenpaket aus den Schwingungsmoden $\text{Frq}_2 - \text{Frq}_4$ zusammen. Die Geschwindigkeit des Prozesses wird durch die reduzierte Masse der Schwingungsmoden bestimmt. Die restlichen 65 Schwingungsfreiheitsgrade werden nicht direkt angeregt. Sie wirken als Bad für die Moden die an die Geometrieänderung am stärksten koppeln. Das Wellenpaket oszilliert im elektronischen Potential der keto-Konfiguration. Das Molekül schwingt in diesen Edukt-Bewegungsformen nach dem Protontransfer.

Zusammenfassend wurde durch die Analyse der photoinduzierten Dynamik zweier reaktiver Prozesse, der nichtstrahlenden S_1 -Relaxation von Azulen und des ESIPT-Prozesses in HBT, jeweils ein detailliertes mikroskopisches Bild des Reaktionsablaufs erzielt. Die Echtzeitbeobachtung von Wellenpaketdynamik in reaktiven Koordinaten großer Moleküle in Lösung ist möglich. Die S_1 -Relaxation findet in Azulen oberhalb einer Schwellenenergie durch einen konischen Schnitt fernab des Franck-Condon-Punkts statt. Das Modell des ESIPT-Prozesses ist ein ballistischer Protontransfer, der mit der Deformation des H-Chelatringes und einer starken Auslenkung von Edukt-Schwingungsmoden einhergeht.

10. Anhang

10.1 Messungen an Azulen

Der im folgenden Abschnitt beschriebene Meßaufbau sowie Teile der Datenerfassung und Meßdatenanalyse für die Azulen-Messungen sind in den Arbeiten [168, 149] dargestellt. Die hier aufgeführten Details sind Ergänzungen zu diesen Beschreibungen oder für das Nachvollziehen der Ergebnisse in den Kapiteln 5 und 7 sowie der Interpretationen in den Kapiteln 6 und 8 notwendig.

10.1.1 Meßaufbau

10.1.1.1 Optischer Aufbau

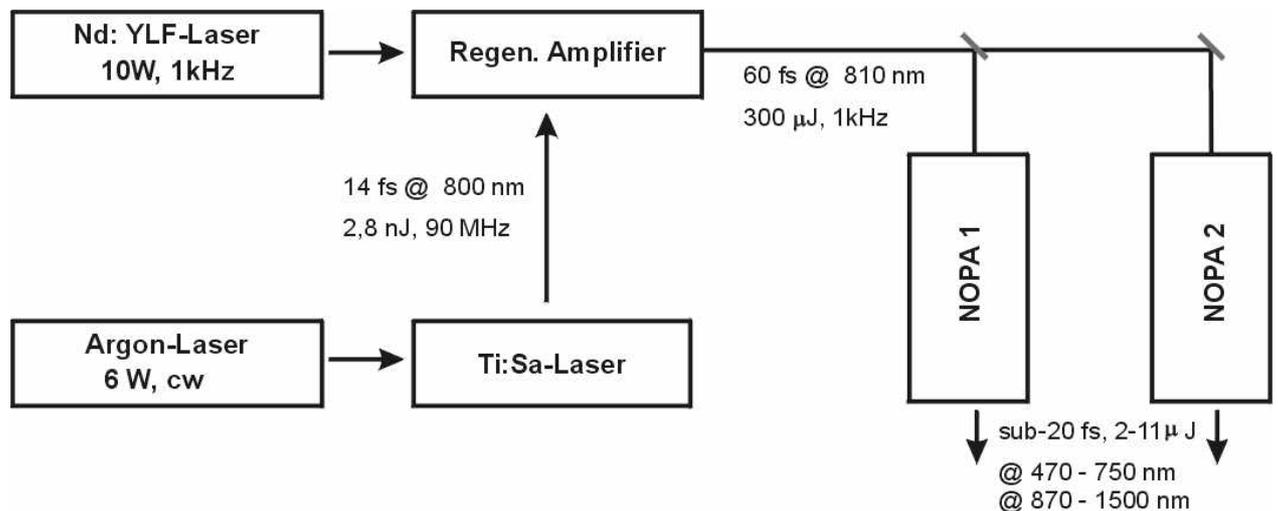


Abbildung 10.1.1: Schematische Darstellung des Lasersystems. Der Ti:Sa-Oszillator wird von einem cw-Argon-Laser gepumpt. Die Lichtimpulse werden in einem regenerativen Verstärker zu 300 µJ verstärkt. Der Verstärker wird von einem Nd:YLF-Laser mit einer Repetitionsrate von 1 kHz gepumpt. Die Lichtimpulse werden nach dem Verstärker in zwei nichtkollinear phasenangepaßte parametrische Verstärker eingekoppelt, die als Lichtquelle für den Anrege- und Abfragelichtzweig dienen.

In Abbildung 10.1.1 ist schematisch der Aufbau der Lichtimpulserzeugung bis zum Meßplatz dargestellt. Der Titan:Saphir (Ti:Sa) -Oszillator wird durch einen 6 Watt Argonionen Laser im kontinuierlichen Betrieb gepumpt. Das aktive Lasermaterial Ti:Sa erlaubt mit einer Absorptionsbande von 400 nm bis 600 nm die Verwendung von Argonionen-, als auch von frequenzverdoppelten Nd-YLF-Lasern als Pumplichtquellen. Die extrem breite Fluoreszenzbande von etwa 700 nm bis 1000 nm erlaubt die Erzeugung kürzester Lichtimpulse [163]. Der modengekoppelte Ti:Sa-Oszillator liefert Lichtimpulse mit einer Zeitdauer von 14 fs bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm. Die Impulsenergie beträgt 2,8 nJ bei einer Repetitionsrate von 90 MHz.

Diese Lichtimpulse werden als „seed“-Licht in einen regenerativen Ti:Sa-Verstärker [164] eingekoppelt, der durch einen frequenzverdoppelten, gütegeschalteten Nd:YLF-Laser gepumpt wird. Durch den Verstärkungsprozeß wird die Impulsenergie auf 600 μJ gesteigert. Die „Chirped-Pulse-Amplifikation“ beruht darauf, um im Verstärkerresonator zu hohe Spitzenintensitäten zu vermeiden, die zu einer Zerstörung optischer Komponenten führen können, die eingekoppelten „seed“-Impulse zur Verstärkung zeitlich zu strecken, um sie nach dem Verstärkungsprozeß aus dem Verstärkerresonator auszukoppeln und zu rekomprimieren. Da die Transmission des Kompressors mit Impulsexpander und Impulskompressor bei ca. 50 % liegt, besitzen die ausgekoppelten Lichtimpulse eine Energie von 300 μJ . Diese Impulse mit einer Zeidauer von 60 fs bei 810 nm mit einer Repetitionsrate von 1kHz werden in die beiden nichtkollinearen parametrischen Verstärkerstufen (noncollinear optical parametrical amplifier - NOPA) [136] eingekoppelt.

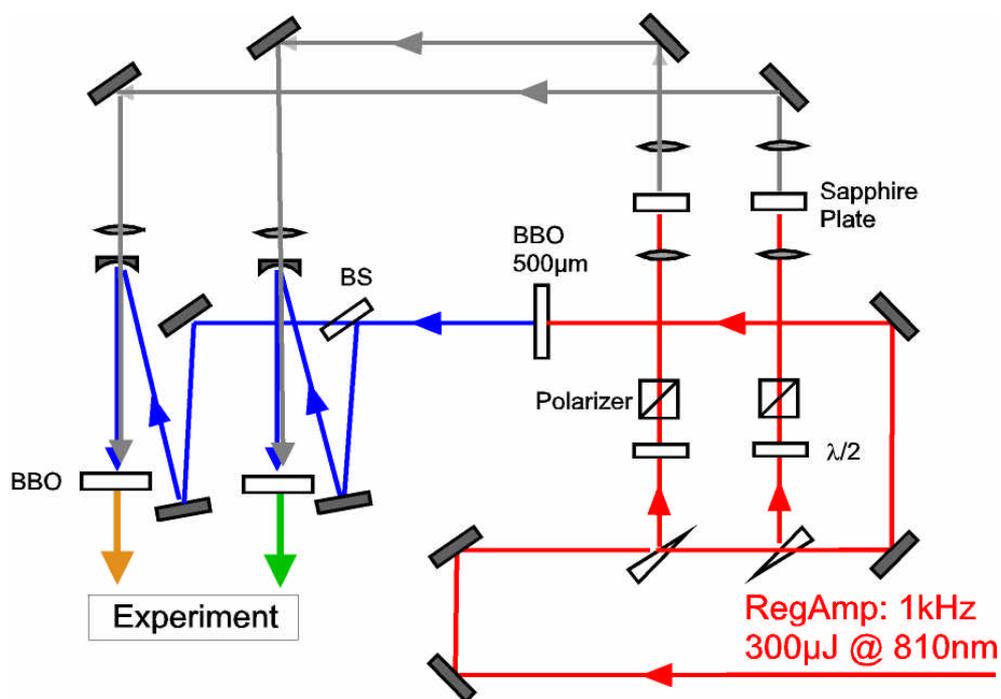


Abbildung 10.1.2: Die Lichtimpulse des regenerativen Verstärkers werden in zwei nichtkollineare parametrische Verstärkerstufen [136] eingekoppelt. Die Pumpimpulse werden durch Frequenzverdopplung in dem 500 μm dicken BBO-Kristall erzeugt. Mit dem Strahlteiler BS werden diese Impulse in die beiden BBO-Kristalle zur nichtkollinearen Verstärkung eingekoppelt. In den Saphierplatten wird Weißlicht erzeugt, um die BBO-Kristalle zu „seeden“

Abbildung 10.1.2 zeigt eine schematische Darstellung der beiden parallelen NOPA-Stufen. Durch die Frequenzverdopplung in einem 500 μm dicken BBO-Kristall, werden blaue Lichtimpulse bei einer Zentralwellenlänge von 405 nm erzeugt. Der Strahlteiler (BS) teilt die Impulse im Verhältnis 50:50 und pumpt so die beiden NOPA-Stufen. Die Reflexe der beiden Keilplatten werden zum Erzeugen von Weißlichtkontinua verwendet, um damit die Verstärkerstufen zu seeden.

Mit Hilfe der nichtkollinearen Phasenanpassung ist es beim NOPA-Setup (Abbildung 10.1.2) im Vergleich zu kollinearen Anordnungen möglich, eine erheblich größere Bandbreite zu verstärken [72]. Dadurch können wesentlich kürzere Impulsdauern bis herab zu 10 fs erreicht werden [1]. Der Abstimmbereich erstreckt sich im sichtbaren Spektralbereich von 480 nm bis 700 nm und im infraroten Spektralbereich von 900 nm bis 1600 nm. Es lassen sich Impulsenergien von einigen μJ erreichen. Aufgrund der stabilen zeitlichen Synchronisation der beiden Lichtimpulse sowie einer nahezu optimalen Kreuzkorrelation und der damit verbundenen zeitlichen Auflösung in den Experimenten steht ein Zwei-Farben Anreg-Abtast-Spektrometer für die zeitaufgelöste optische Untersuchung von Molekülen zur Verfügung.

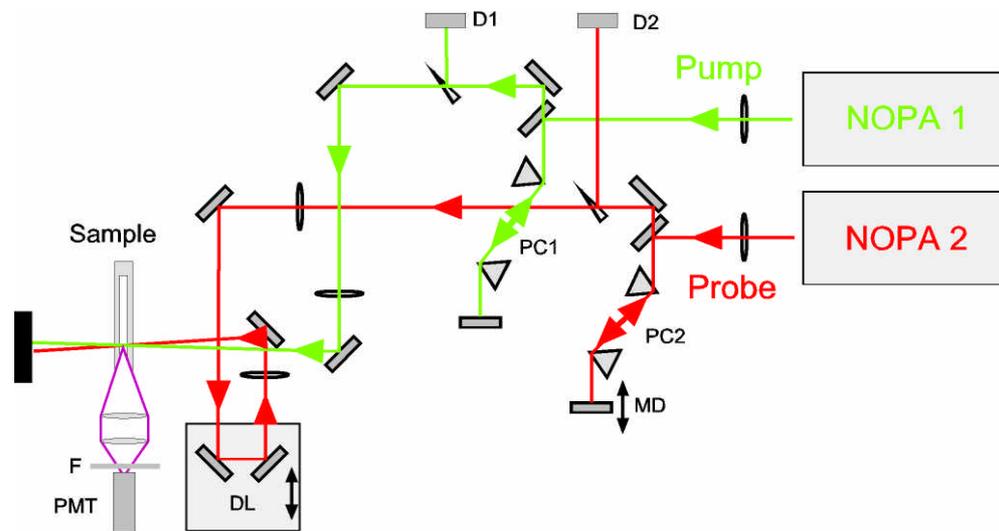


Abbildung 10.1.3: Übersichtsdarstellung des optischen Aufbaus des Meßplatzes. D1, D2: Photodioden zur Überwachung der Pump- und Probeimpulsenergie, PC1, PC2: Prismenkompressoren, MD: Ausgleichsstrecke für Wegdifferenzen zwischen den Prismenkompressoren, DL: Schrittmotorgesteuerter Verschiebeweg für Wegdifferenzen der beiden Lichtimpulse gegeneinander, Sample: Probenhalterung bzw. Durchflußküvette, F: Filter zur Abschirmung des Photomultipliers (PMT) gegen das Streulicht von den Anregungs- und Abfragestrahlen.

Abbildung 10.3 zeigt eine schematische Darstellung des Meßaufbaus für die Azulen-Messungen. Die mit Hilfe des NOPA 1 erzeugten Lichtimpulse werden in einem Prismenkompressor (PC1) komprimiert. Der durch eine Keilplatte erzeugte Reflex wird mit der Photodiode D1 detektiert. Mit einer Fokussierlinse und über Umlenkspiegel wird das Anregungslichtbündel auf die Durchflußküvette mit der Azulen-Lösung abgebildet. Die mit dem NOPA 2 erzeugten Abfragelichtimpulse werden mit dem Prismenkompressor PC2 komprimiert und ein, durch eine Keilplatte erzeugter, Lichtreflex wird mit dem Detektor D2 gemessen. MD ist eine Ausgleichsstrecke für Weglängenunterschiede zwischen den beiden Prismenkompressoren. Das Abfragelichtbündel wird durch einen schrittmotorgetriebenen (PI-M168.30; max. Auflösung $0,25 \mu\text{m}$) Verschiebeschlitten (DL) gegen den Anregungsimpuls verzögert und anschließend ebenfalls durch die Probe fokussiert.

Die beiden Prismenkompressoren PC1 und PC2 sind aus Prismen mit Schwerflintglas (SF10) aufgebaut. Dadurch wird eine experimentelle Zeitauflösung von etwa 40 fs erreicht. Die beiden Detektoren D1 und D2 (Centronic OSD-50 Siliziumphotodioden mit 9V vorgespannt) überwachen die Impulsenergie der beiden Verstärkerstufen. Die Signale der beiden Dioden dienen als Referenzsignale.

Die beiden Lichtbündel werden bei einer Spotgröße von ca. 2 mm für das Anregelichtbündel und ca. 100 μm für das Abfragelichtbündel nahezu kollinear durch die Probe geführt (Winkel zwischen den Bündeln beträgt etwa 6°). Beide Lichtbündel sind am Ort der Probe parallel zur Tischoberfläche polarisiert. Die Probe fließt durch eine Durchflußküvette aus (Suprasil)-Quarzglas (Typ Hellma 131-QS) mit 1mm Schichtdicke. Die Probe wird in einem geschlossenen System durch eine Zahnradpumpe in der Durchflußküvette kontinuierlich ausgetauscht.

Das in der Durchflußküvette erzeugte Fluoreszenzlicht wird in einem orthogonal zu den Anregungs- und Abtastlichtbündeln angeordneten Photomultiplier (Hamamatsu H5783-03, Abb. 8.1.3, PMT) nachgewiesen. Diese orthogonale Anordnung zum Nachweis der S_2 -Fluoreszenz folgt aus Symmetrieüberlegungen zu den optisch angeregten Übergängen in der Probe (Abschnitt 3.2 und Abschnitt 5.2.1). Um den seitlichen Austritt des Fluoreszenzlichtes zu gewährleisten, ist eine Seitenfläche der Durchflußküvette poliert. Um Steulichteffekte zu vermeiden, ist vor dem Detektoreingang ein Farbfilter (Typ Schott UG1, $d=1\text{mm}$ Abb. 10.1.3, F) angebracht. Dadurch kann der spektrale Nachweisbereich auf 290 nm bis 400 nm eingeschränkt werden. Somit wird das Fluoreszenzlicht, mit einem Maximum bei 375 nm [166], von den Wellenlängen des Anregungs- und Abfragelichts getrennt.

10.1.1.2 Präparation der Probe

Die Probe ist Azulen (Sigma Aldrich Chemie, Kat.Nr. A-4273, Lot 81H2608) mit einem Reinheitsgrad von 99 % gelöst in Cyclohexan (Merck), mit einer Reinheit von 99,9%. Die Konzentration beträgt 12 mM. Bei dieser Konzentration wird eine 30%ige Absorption in der Küvette erreicht, bei einem molaren Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{S_0 \leftarrow S_1} \approx 300 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$. Es befinden sich ca.

$2,3 \cdot 10^{14}$ Azulenmoleküle im ausgeleuchteten Probenvolumen. Damit werden bei einer Zentralwellenlänge von 625 nm und einer Energie von 200 nJ ca. $6,2 \cdot 10^{11}$ Azulenmoleküle in den S_1 -Zustand angeregt bzw. ca. $6,2 \cdot 10^8$ Azulenmoleküle in den S_2 -Zustand gebracht. Falls nur jedes tausendste Fluoreszenzphoton im Photomultiplier nachgewiesen werden kann, ergeben sich ca. $6,2 \cdot 10^5$ Fluoreszenzphotonen für den Nachweis. Alle in Abschnitt 5 präsentierten Messungen wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt.

10.1.1.3 Datenerfassung und Normierung

Die Experimentsteuerung, Datenerfassung und Datennormierung wurde durch ein C-Programm auf einem DOS-PC durchgeführt. Das Programm dient zum laufenden Auslesen des 12-Kanal CAMAC-Integrators (LeCroy Research Systems Crop 2249W). Mit Hilfe einer Menüsteuerung lassen sich sämtliche Kanäle im kontinuierlichen Betrieb überwachen. Die Signale der einzelnen

Detektoren werden für jeden Lichtimpuls als negative Spannungsimpulse im Fastbusintegrator integriert und digitalisiert. Das Integratorsystem bzw. Analog-/Digitalwandlersystem verfügt über eine Auflösung von 11 Bit, bei einer Konversionszeit von 106 μs . Bevor die Signale der Detektoren in den Integrator eingespeist werden können, werden sie für die Eingangskanäle verstärkt (Fa. Stanford Research, Modell SR440). Die entsprechenden Werte werden aus dem Integrator digital über eine Digital-I/O-Karte (CIO-DIO48, ISA) ausgelesen und am Bildschirm als Signalkurve angezeigt.

Bei der Durchführung einer Messung wird ein Schrittmotor (PI-M168.30) über den GPIB-Bus (CIO-PC2A-I/O-Karte) durch die PI-Motorsteuerung C-560 angesteuert. Durch diesen Schrittmotor wird der Verschiebetisch (Abb. 10.1.3 DL) verfahren und damit die Lichtlaufstrecke verlängert oder verkürzt. Dieses Verfahren des Verschiebetisches in μm -Schritten (minimal 0,25 μm Schritte) ergibt durch die Umrechnung im Programm auf Lichtlaufzeiten, die Verzögerung zwischen den Anregungs- und den Abfrageimpulsen und damit die Abszissenwerte der Meßkurven. Die Ordinatenwerte entsprechen in diesem Experiment dem Signal des Photomultipliers (Abb. 10.1.3, PMT) und damit der detektierten Fluoreszenz der Probe. Die von dem Photomultiplier (Fensterdurchmesser 8 mm) nachgewiesenen Photonen erzeugen ein Signal das nach einem Impedanzwandler [167] ebenfalls mit Hilfe des CAMAC-Integrators über den Digital I/O im Meßprogramm erfaßt wird.

Der Triggerimpuls für die Steuerung, um die Synchronisation der Meßdatenerfassung auf die Impulserzeugung zu koordinieren, wird von der Steuerelektronik des regenerativen Verstärker beim Auskoppeln der verstärkten Lichtimpulse durch ein Spannungssignal der Pockelszelle erzeugt.

Jeder einzelne Meßpunkt entsteht durch Mittelung über jeweils 100 Einzelmessungen. Der Signalwert S für einen Lichtimpuls entspricht dem Integral über das jeweilige pulsformige Detektorsignal. Vom Signalwert $S^{\text{pumpprobe}}$ werden die Signalanteile abgezogen, die durch die Zweiphotonenabsorption von jeweils nur dem Anregungs- (S_{2v}^{pump}) und dem Abfragelichtimpuls (S_{2v}^{probe}) entstehen. Diese Signalanteile wurden vor jeder zeitaufgelösten Messung durch Abdecken des jeweils anderen Laserstrahls bestimmt. Beide Anteile liegen als Offset etwa in der Größenordnung des eigentlichen S_2 -Fluoreszenzsignals ($S_{S_2}^{\text{fluo}}$). Das Nettosignal wird durch die Referenzsignale der beiden Detektoren D1 (S_{D1}) und D2 (S_{D2}) normiert, um Energieschwankungen in den Anregungs- und Abtastimpulsen auszugleichen. Somit ergibt sich das Meßsignal für jeden Lichtimpuls zu:

$$S_{S_2}^{\text{fluo}} = \frac{S^{\text{pumpprobe}} - S_{2v}^{\text{pump}} - S_{2v}^{\text{probe}}}{S_{D1} S_{D2}} \quad (10.1.1).$$

Damit bei größeren Energieschwankungen in den Anrege- und Abfrageimpulsen, und damit einhergehende Schwankungen in den Strahlprofilen und Impulsformen, die entsprechenden Meßwerte unberücksichtigt bleiben, kann im Meßprogramm sowohl eine Ober- als auch eine Unter-

grenze für die Impulsenergie angegeben werden, die noch als korrekter Meßwert akzeptiert werden. Darüber hinaus erlaubt die Meßsoftware, die Häufigkeitsverteilung der Impulsenergien für das Anrege- und Abfragelichtbündel online zu überwachen. Während den Messungen traten Energieschwankungen für einen Meßpunkt von weniger als 5% auf. Um die Auswirkungen von Langzeitschwankungen des Gesamtsystems zu minimieren wurde jede Meßkurve mindestens 10 mal gemessen und anschließend über die Einzelkurven gemittelt.

10.1.2 Meßdatenanalyse

Zeitnullpunkt und Zeitauflösung

Zur Überprüfung und Korrektur des Zeitnullpunktes der Molekülmessung in der Durchflußküvette wurde vor jeder Messung bei der jeweiligen Abfragewellenlänge eine Kreuzkorrelationsmessung in einem 100 μm dicken BBO-Kristall durchgeführt, wobei vor dem Kristall ein Küvettendeckfenster angebracht wurde, um den Durchtritt der Lichtimpulse durch die Küvette zu simulieren. Der nach der Anpassung durch eine gaußförmige Kreuzkorrelationsfunktion erhaltene Zeitnullpunkt sowie die Halbwertsbreite als Zeitauflösung wurde für die Messkurven verwendet.

Durch die unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeiten der Anregungslichtimpulse im Bereich von 700 bis 504 nm und der Abfragelichtimpulse bei 712 nm bis 724 nm verschiebt sich aufgrund der relativ großen Schichtdicke innerhalb der Küvette der effektive Zeitnullpunkt der Messung bzw. es verschlechterte sich die Zeitauflösung. Für zwei verschiedene Zentralwellenlängen, wie sie im Experiment verwendet wurden. Im Extremfall bei 700 nm und 500 nm ergibt sich auf 1 mm ein Laufzeitunterschied von 71 fs in der Probe [168]. Daraus resultiert zum einen eine Verschiebung des effektiven Zeitnullpunktes zu positiven Zeiten hin und zum anderen wird die experimentell erreichbare Zeitauflösung bei stark unterschiedlichen Zentralwellenlängen für die Abfrage- und Anregungsimpulse durch den „group velocity mismatch“-Effekt auf effektiv ca. 60 fs herabgesetzt.

Modellannahmen

Im folgenden werden die einzelnen Anteile der Modellierung sowie die zugrundeliegenden Annahmen über ihre Entstehung für das Meßsignal $S_{S_2}^{\text{fluo}}$ erläutert. In Abbildung 10.1.4 ist eine typische Meßkurve sowie die verschiedenen Fitanteile dargestellt.

S_1 -Absorption unterhalb des 0-0 Übergangs

Für den reinen elektronischen Übergang vom Grundzustand in den S_1 -Zustand liegt in Lösung ein Energieabstand 14331 cm^{-1} vor. Damit sollte eine Anregung mit einer Wellenlänge, die oberhalb von 698 nm liegt, nicht möglich sein. Eine Anregung liegt jedoch vor, wie in den Meßkurven anhand des Signalanteiles vor dem Zeitnullpunkt zu erkennen ist. Zu diesen negativen Zeiten vertauscht sich die Reihenfolge der Anrege- und Abtastlichtimpulse, das heißt, der eigentlich zur Abtastung dienende Lichtimpuls mit einer Zentralwellenlänge von 712 bis 724 nm kommt vor

dem eigentlich zur Anregung dienenden Lichtimpuls im sichtbaren Wellenlängenbereich von 700 nm bis 504 nm. Das vor dem Zeitnullpunkt detektierte Signal muß also von einer S_0 - S_1 -Absorption im Bereich von 712 nm – 724 nm herrühren, die durch den eigentlichen Pumpimpuls in den fluoreszierenden S_2 -Zustand gehoben wird.

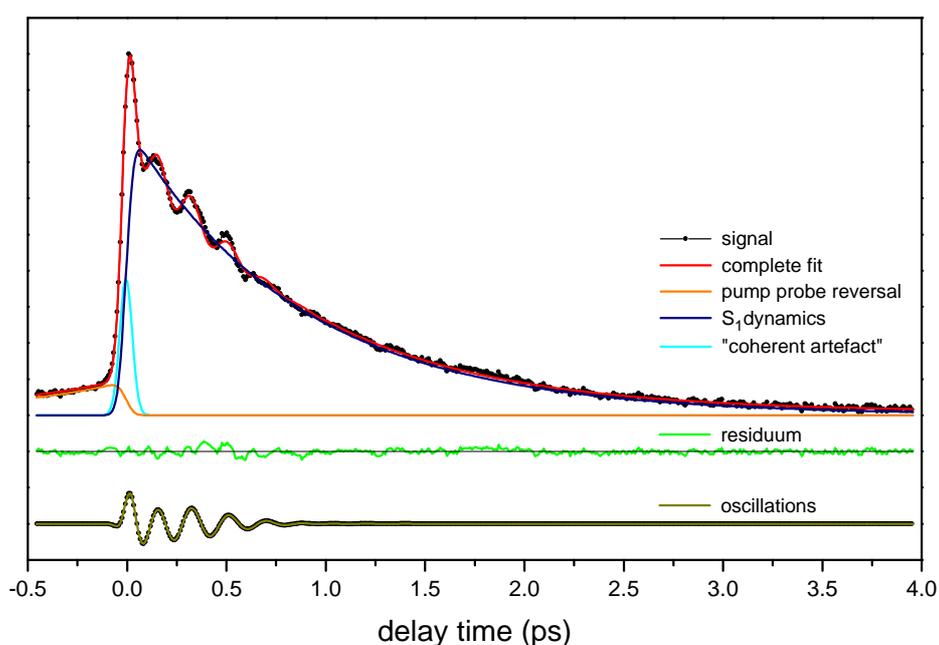


Abbildung 10.1.4: Fitanteile und Meßkurve für eine Zentralwellenlänge des Anregimpulses von 640 nm. Erläuterung der Anteile – siehe Text.

Eine solche Absorption unterhalb des energetischen 0-0-Abstandes kann auf zwei Effekte zurückgeführt werden. Zum einen besitzen die Lichtimpulse mit einer Zentralwellenlänge von 712-724 nm eine erhebliche spektrale Breite von 20 – 30 nm. Das heißt, ein solcher ultrakurzer Impuls mit einer großen spektralen Breite kann durch seine blaue Flanke zu einer Anregung des elektronischen Niveaus führen. Zum anderen handelt es sich bei der Anregung des S_1 -Zustandes nicht um einen rein elektronischen Übergang, sondern um einen vibronischen. Es muß auch die Beteiligung von thermisch angeregten Schwingungszuständen im Grundzustand berücksichtigt werden. Durch diese sogenannte „hot bands“ wird der Übergang in den schwingungslosen S_1 -Zustand energetisch um den entsprechenden Betrag der Schwingungsniveaus verkürzt und somit eine Anregung möglich. Aufgrund der Anregung des schwingungslosen S_1 -Zustandes entspricht die Abklingkurve dieser Population der überschußenergiefreien bzw. „reinen“ Relaxationszeit des S_1 -Niveaus (siehe Abbildung 10.1.4, orange Kurve: pump probe reversal).

Der Signalanteil zu negativen Zeiten kann durch eine monoexponentiell ansteigende Kurve modelliert werden. Diese überschußenergiefreie S_1 -Dynamik $s_{ni}(t)$ als molekulare Antwort auf den Meßprozeß wird durch folgenden Term angepaßt:

$$s_{nt}(t) = A_{nt} e^{+\frac{t-t_0}{\tau_{nt}}} \theta(t_0 - t) \quad (10.1.2).$$

A_{nt} die Amplitude der „reinen“ S_1 -Dynamik, t_0 dem Zeitnullpunkt der Messung und τ_{nt} die Abklingkonstante des überschußenergiefreien S_1 -Niveaus entspricht und $\theta(t')$ ($t' < 0$: $\theta(t') = 0$; $t' > 0$: $\theta(t') = 1$) die Stufenfunktion darstellt. Dieser Signalbeitrag wird mit einer Kreuzkorrelationsfunktion $KK(t)$ gefaltet, um den Meßprozeß durch einen endlichen Lichtimpuls in der Systemantwort S_{nt} und damit im Meßsignal zu berücksichtigen. Die Kreuzkorrelationsfunktion $KK(t)$ wird näherungsweise durch eine Gaußfunktion beschrieben:

$$KK(t) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi} \cdot \Delta t_{kk}} e^{-\frac{4\ln 2}{\Delta t_{kk}^2}(t-t_0)^2} \quad (10.1.3)$$

Δt_{kk} entspricht der Halbwertsbreite der Kreuzkorrelation (FWHM). Die Systemantwort der „reinen“ S_1 -Dynamik ergibt sich damit zu

$$\begin{aligned} S_{nt} &= s_{nt} \otimes KK(t) \\ &= A_{nt} e^{-\frac{\Delta t_{kk}^2}{\pi^2 \ln 2} + \frac{(t_0-t)}{\tau_{nt}}} \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{\Delta t_{kk}}{4\sqrt{\ln 2} \cdot \tau_{TA}} + \frac{2(t_0 - t)\sqrt{\ln 2}}{\Delta t_{kk}} \right) \right] \end{aligned} \quad (10.1.4)$$

Mit Hilfe der Fehlerfunktion $\operatorname{erf}(z)$

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-x^2} dx \quad (10.1.5)$$

kann die gefaltete Funktion analytisch ausgedrückt werden.

S₁-Relaxationsdynamik für positive Zeiten

Nach der Anregung des S_1 -Zustands aus dem Grundzustand durch den Anregeimpuls wird diese Population zeitlich verzögert durch einen zweiten Laserimpuls in den S_2 -Zustand gehoben. Das Signal entsteht als Fluoreszenz aus dem S_2 -Zustand. Damit wird über die S_2 -Fluoreszenz die S_1 -Dynamik untersucht. Das exponentielle Abklingverhalten $s_{pt}(t)$ für positive Zeiten ist von der Anregungsenergie abhängig. Für Zentralwellenlängen der Anregungsimpulse länger als 640 nm zeigt das System eine monoexponentielle Dynamik. Für Zentralwellenlängen kürzer als 640 nm zeigt das System ein biexponentielles Abklingverhalten. Die Systemantwort zu positiven Zeiten ergibt sich daher zu

$$\begin{aligned} S_{pt}(t) &= s_{pt}(t) \otimes KK(t) \\ s_{pt}(t) &= \left(A_{1pt} e^{-\frac{t-t_0}{\tau_1}} + A_{2pt} e^{-\frac{t-t_0}{\tau_2}} \right) \theta(t-t_0) \end{aligned} \quad (10.1.6).$$

Wobei A_{1pt} und A_{2pt} den beiden Amplituden sowie τ_1 und τ_2 den beiden Abklingkonstanten entsprechen (siehe Abbildung 10.1.4, blaue Kurve: S_1 -dynamics).

Oszillatorische Anteile

Das Signal der S_1 -Dynamik ist für Zentralwellenlängen der Anregungsimpulse kürzer als 640 nm durch einen zusätzlichen oszillatorischen Anteil $S_{oszi}(t)$ gekennzeichnet. Dieser Anteil kann durch Beiträge zweier unterschiedlicher Frequenzen ν_1 und ν_2 angepaßt werden. Für die beiden Oszillationsanteile werden jeweils unterschiedliche Amplituden A_{ν_1} und A_{ν_2} und Phasen ϕ_{ν_1} und ϕ_{ν_2} berücksichtigt, jedoch eine gemeinsame Relaxationszeit τ_{oszi} . Dies entspricht der Vorstellung einer gemeinsamen Ankopplung der oszillatorischen Anteile an die restlichen Schwingungsfreiheitsgrade des Systems (siehe Abbildung 10.1.4, dunkelgelbe Kurve: oscillations).

$$S_{osz}(t) = \theta(t - t_0) e^{-\frac{t-t_0}{\tau_{oszi}}} \cdot \sum_{i=1}^2 s_i^{osz} \quad (10.1.7)$$

$$s_i^{osz}(t) = A_{\nu_i} \cos(2\pi\nu_i(t - t_0) + \phi_{\nu_i})$$

Der Signalanteil S_{oszi} muß mit der Kreuzkorrelation $KK(t)$ gefaltet werden. Dies kann durch eine Faltung des Exponentialanteils und damit einer effektiven Dämpfung der Amplitude genähert werden. Diese Näherung wurde anhand der vorliegenden Daten numerisch überprüft.

Nichtresonante Zweiphotonenabsorption

Die S_2 -Fluoreszenzkurven weisen für die verschiedenen Zentralwellenlängen der Anregungsimpulse eine unterschiedlich starke Signalüberhöhung im Bereich des Zeitnullpunktes auf. Dieser Signalanteil S_{ca} beruht auf einer nichtresonanten Zweiphotonenabsorption (siehe Abbildung 10.1.4, cyanfarbene Kurve: „coherent artefact“) während der temporären Koexistenz beider Lichtimpulse in der Probe. Aufgrund der schwachen S_0 - S_1 -Absorption und der starken S_0 - S_2 -Absorption ist dieser Anteil relativ groß. Bei langwelliger Anregung ist dieser Anteil groß und schwächt sich zu kleineren Anregewellenlängen hin ab. Der „coherent artefact“ tritt nur innerhalb der Kreuzkorrelationsbreite Δt_{KK} im Signal auf und maskiert zu späteren Zeiten die S_1 -Dynamik nicht. Mit Hilfe eines um den Zeitnullpunkt zentrierten Gaußpeaks kann diese Signalüberhöhung modelliert werden,

$$S_{ca}(t) = A_{ca} \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi} \cdot \Delta t_{kk}} e^{-\frac{4\ln 2}{\Delta t_{kk}^2}(t-t_0)^2} \quad (10.1.8).$$

Damit ergibt sich die gesamte Funktion $S(t)$ des gemessenen S_2 -Fluoreszenzsignals in der zeit-aufgelösten Messung, ergänzt um einen Offsetanteil A_{offset} zu:

$$S(t) = S_{ca}(t) + S_{nt}(t) + S_{pt}(t) + S_{osz}(t) + A_{offset} \quad (10.1.9).$$

Fitprozedur

Zur numerischen Anpassung der Parameter in der Modellfunktion wurde ein Fortran-Programm mit einem NLSQ (nonlinear least square) Algorithmus verwendet. Aufgrund der hohen Anzahl an Parametern und dem anregungswellenlängenabhängigen Verhalten der S_1 -Dynamik wurde der Fit schrittweise durchgeführt. Zunächst wurden nur die Parameter für die exponentiellen Anteile angepaßt. Anschließend wurde mit limitierten Bereichen für die Zeiten und Amplituden der Exponentialanteile unter Berücksichtigung des Zeitnullpunktes und der Kreuzkorrelationsbreite ein Fit auf die gesamte Meßkurve durchgeführt. Diese Anpassung wurde von der Meßkurve abgezogen und eine Überprüfung des Abklingverhaltens zu positiven Zeiten durchgeführt, um das mono- oder biexponentielle Verhalten zu identifizieren. Anschließend wurde der oszillatorische Anteil getrennt angepaßt. Mit diesen Startwerten wurde abschließend ein Fit mit allen Parametern für die gesamte Meßkurve durchlaufen und nach dessen Konvergenz die Korrelationsmatrix überprüft, um eventuell vorhandene Abhängigkeiten der Parameter zu identifizieren.

Fitergebnisse

In den anschließenden Tabellen sind die Fitergebnisse für die Azulen-Messungen angegeben.

$\lambda_{\text{Anregung}}$	Monoexponentielle Anpassung			Biexponentielle Anpassung			
	τ_{nt}	τ_{pt}	A_{pt}	τ_{1pt}	A_{1pt}	τ_{2pt}	A_{2pt}
503.8				0.082	143.5	0.566	62.5
530.0				0.264	43.4	0.832	79.4
539.3				0.218	39.0	0.999	76.6
540.9				0.160	24.8	0.731	45.5
541.3	1.81			0.186	53.7	0.837	48.8
542.9				0.197	21.8	0.705	84.9
565.3	1.76			0.227	61.7	1.005	68.2
567.7				0.069	76.7	0.730	58.7
579.6				0.253	24.2	0.856	24.6
593.1	1.71			0.300	18.8	0.994	96.5
593.8				0.217	24.9	0.884	45.7
605.2				0.318	38.7	0.870	88.7
616.3	1.69			0.327	30.0	1.103	78.4
631.7				0.168	28.2	1.011	83.8
638.5				0.087	23.0	1.094	77.6
640.2				0.115	16.4	1.017	39.4
642.0		0.882	59.0				
652.2		0.795	55.8				
660.9		1.064	51.8				
673.1		1.175	36.6				
684.1		1.256	20.5				
691.0		1.068	26.7				
700.3		1.468	49.2				

Tabelle 10.1.1: Fitergebnisse für die Exponentialanteile der Signale aus den Azulenmessungen

$\lambda_{\text{Anregung}}$	v_1	φ_1	$A_{v_1}^{\text{rel}}$	v_2	φ_2	$A_{v_2}^{\text{rel}}$	τ_{oszi}
646.6	159	186	4%	196	12	3%	0.73
638.5	169	168	8%	205	-191	4%	0.30
631.7	163	-170	4%	202	-33	1%	0.72
616.3	161	145	3%	207	-48	1%	0.95
605.2	139	-58	10%	200	1	1%	0.26
593.8	165	91	1%	191	-13	2%	2.49
593.1	169	86	2%	192	55	2%	1.18
579.6	151	60	5%	211	-92	3%	0.52
567.7	168	37	2%	202	-28	1%	0.77
565.3	137	88	6%	189	46	9%	0.18

Tabelle 10.1.2: Fitergebnisse für die oszillatorischen Anteile der Signale aus den Azulenmessungen

10.2 Messung an HBT

10.2.1 Meßaufbau

Im folgenden Abschnitt werden die experimentellen Aufbauten für die HBT-Kurzzeitmessungen erläutert. Es werden jedoch nur die Details beschrieben, die sich vom Aufbau in 10.1 unterscheiden.

10.2.1.1 Optischer Aufbau

Ultrakurzzeitspektrometer

Das Ultrakurzzeitspektrometer entspricht bis zum Ausgang der beiden NOPA's der Beschreibung aus Kapitel 10.1. In Abbildung 10.2.1 ist der optische Aufbau der Anrege-/Abfrage-Anordnung für das HBT-Experiment dargestellt.

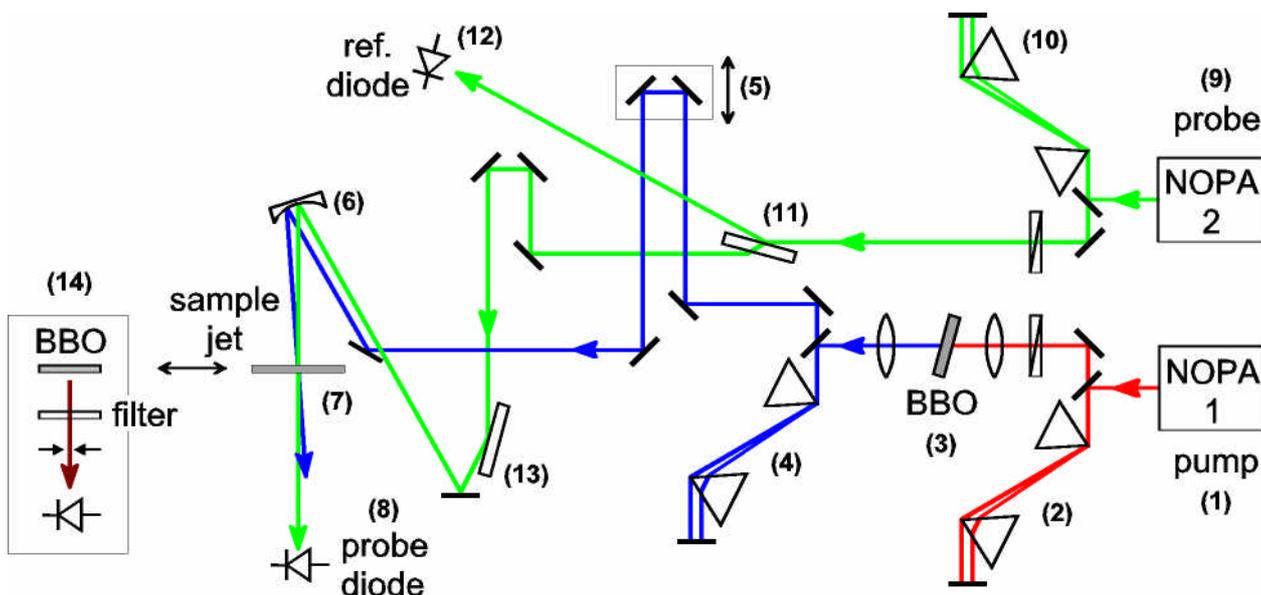


Abbildung 10.2.1: Optischer Aufbau der Anrege-Abfrage-Anordnung. Mit Hilfe des NOPA_1 (1) werden Lichtimpulse mit einer Zentralwellenlänge von 694 nm erzeugt. Diese Impulse werden mit dem ersten Prismenkompressor (Quarzglas) komprimiert (2). Nach dem Durchgang durch eine $\lambda/2$ -Platte und einer Fokussierlinse wird die Zentralwellenlänge der Impulse mit einem 100 μm dicken BBO-Kristall auf 347 nm halbiert (Second Harmonic Generation). Anschließend werden die UV-Impulse mit Hilfe des zweiten Prismenkompressors (Quarzglas) nochmals komprimiert. Über die Verzögerungsstrecke (5) können die Anrege- und Abfrageimpulse gegeneinander verzögert werden. Der Fokussierspiegel (6) lenkt die Strahlbündel auf den Ort der Probe (7), einen 70 μm dicken Flüssigkeitsfreistrah. Mit Hilfe des NOPA_2 (9) werden abstimmbare Lichtimpulse mit Zentralwellenlängen von 450 – 680 nm erzeugt und im Prismenkompressor (Quarzglas) (10) komprimiert. Keilplatte (11) erzeugt einen Reflex auf die Referenzdiode (12). Mit Hilfe der Keilplatte (13) werden die Abfrageimpulse von ca. 1 μm auf ca. 20 nJ abgeschwächt. Die durch die Probe (7) hindurchgetretenen Lichtimpulse werden durch Probendiode (8) nachgewiesen. Die Freistrahlarparatur (7) kann ersetzt werden durch einen Kreuzkorrelationsaufbau (14) zur Bestimmung des Zeitnullpunktes und der experimentellen Zeitaufösung am Ort der Probe.

Mit Hilfe des verwendeten Meßaufbaus (Abbildung 10.2.1) lassen sich UV-Impulse von 24 fs Pulsdauer bei einer Zentralwellenlänge von 347 nm und einer Pulsenergie von 100 nJ erzielen. Die UV-Erzeugung geschieht dabei durch SHG in einem 100 μm dicken BBO-Kristall, der einen Schnittwinkel von 40° besitzt. Dabei wird das Lichtbündel, das den ersten NOPA mit ca. 1 μJ verläßt unter Type I Phasenanpassung durch eine Linse mit einer Fokallänge von 100 mm fokussiert. Da der SHG-Prozeß die Polarisation des Lichtbündels um 90° dreht und am Ort der Probe eine Polarisation parallel zum Tischoberfläche erreicht werden soll, ist der Einsatz einer $\lambda/2$ -Platte vor dem Verdopplungskristall notwendig. Nach dem Durchlaufen des experimentellen Aufbaus für die Pump-Lichtstrecke besitzen die UV-Anregeimpulse noch eine Energie von ca. 20-30 nJ am Ort der Probe. Mit Hilfe eines Fokussierspiegels wird eine Spotgröße im Freistrah von 100 μm erreicht. Damit werden ca. 2 % der HBT-Moleküle im Probenvolumen angeregt. Die Anregeimpulse durchlaufen einen Verschiebetisch auf einem Schrittmotor (PI-M168.30; max. Auflösung 0,25 μm), um eine zeitliche Verzögerung gegen die Abfrageimpulse zu erreichen. Der Vorteil bei der Verzögerung des Anregeimpulses im Gegensatz zur Verzögerung des Abfrageimpulses liegt darin, daß ein möglicher räumlicher Versatz des Abfrageimpulses durch den Verzögerungstisch zu einer Änderung des Nachweisortes auf der Probephotodiode führen könnte, was bei möglichen Inhomogenitäten des Diodenmaterials zu einer ungewollten Veränderung des Signales führen würde.

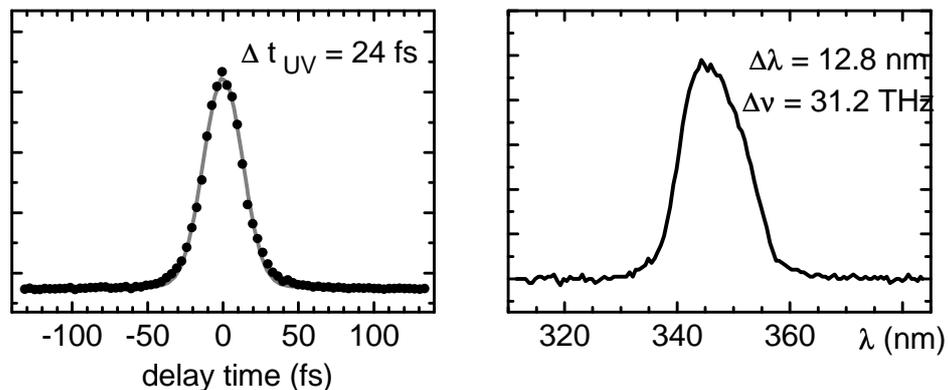


Abbildung 10.2.2: Kreuzkorrelationsmessung (links) und Spektrum (rechts) eines UV-Impulses mit 24 fs Pulsdauer bei 347 nm und einem Probe-Pulse mit 19 fs Pulsdauer bei 597 nm.

Die Probelaserpulse werden durch die zweite nichtkollineare parametrische Verstärkerstufe mit einer Pulsenergie von ebenfalls ca. 1 μJ erzeugt. Die in der Abbildung 10.2.1 im Probe-strahlengang dargestellte $\lambda/2$ -Platte wurde für die Messung der Kurven aus Kapitel 3 so eingestellt, daß am Ort der Probe das Abfragelichtbündel parallel zur Tischoberfläche polarisiert ist. Die Zentralwellenlängen der Abfrageimpulse konnten mit Hilfe des NOPA's zwischen 450 nm

und 680 nm variiert werden. Um das Probelichtbündel für die Kleinsignalmessung abzuschwächen wurde der Strahlengang über eine Keilplatte geführt. Der Winkel zwischen Anrege- und Abfragelichtbündel beträgt am Freistrahls ca. 3° .

Durch Austauschen der Freistrahlarparatur gegen einen Kreuzkorrelationsaufbau kann die Kreuzkorrelation zwischen den UV-Anregeimpulsen und den sichtbaren Abfrageimpulsen gemessen werden. Die Kreuzkorrelationen werden durch die Erzeugung der Differenzfrequenz in einem 25 μm dicken BBO-Kristall gemessen. Mit Hilfe eines Langpaßfilters werden die ultravioletten und sichtbaren Lichtbündel im Gegensatz zum Infrarotlichtbündel abgeblockt. Während der Messungen wurden Kreuzkorrelationsbreiten im Bereich von 31 fs erreicht (Abbildung 10.2.2).

10.2.1.2 Präparation der Probe

Für die Experimente wurde kommerziell erhältlich HBT (Aldrich-Chemie, Kat.Nr. H5060-8) durch Umkristallisation gereinigt. Durch Gaschromatographie konnte keine Verunreinigung mehr festgestellt werden. Die Substanz wurde in Cyclohexan (Spectrograde UVASOL, Merck, 99,9 % Reinheit) mit einer Konzentration von 6 mM gelöst. Diese Lösung wurde in einen Freistrahls mit 70 μm Dicke gepumpt.

Bei 350 nm, der Zentralwellenlänge des Anregungsimpulses besitzt HBT einen molaren Extinktionskoeffizienten von $10000 \text{ l} \cdot (\text{mol cm})^{-1}$. Unter Berücksichtigung der Konzentration und des ausgeleuchteten Probenvolumens werden ca. 70 % der eingestrahlenen Energie absorbiert und dabei ca. 2 % der gelösten HBT-Moleküle angeregt. Alle in Abschnitt 5 präsentierten Messungen wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt.

10.2.1.3 Datenerfassung und Normierung

Die Steuerung des Experimentes sowie die Datenerfassung und -normierung wurde mit Hilfe eines C-Programms durchgeführt. Diese Software wurde auf einem Personalcomputer unter dem Betriebssystem DOS implementiert und entspricht einer weiterentwickelten Version des Steuer- und Erfassungsprogramms aus den Azulenmessungen (Kapitel 10.1). Die Steuerungs- und Signalerfassungshardware entspricht der aus Kapitel 10.1.

Die transiente Absorptionsmessung unterscheidet sich allerdings von der Fluoreszenzmessung aus Kapitel 10.1. Um eine Meßgröße zu erhalten, die unabhängig von der Energie der Abfrageimpulse ist, wird bei den Lichtimpulsen das eigentliche Meßsignal S_{probe} durch ein Referenzsignal S_{referenz} dividiert, das der Energie der Abfrageimpulse entspricht.

Mit Hilfe eines Chopperrades in der Anregelichtstrecke wird jeder zweite Anregeimpuls ausgeblendet, d.h. nach jedem Meßwert, bei dem die Probe angeregt wird, folgt ein Meßwert ohne Anregung der Probe. Die Division des ersten Meßwertes durch den zweiten ist ein Maß für die Transmissionsänderung, die durch die Anregung der Moleküle hervorgerufen wird. Das Meßsignal der relativen Transmissionsänderung ΔT zu einem bestimmten Zeitpunkt berechnet sich aus:

$$\Delta S = \frac{S_{\text{probe}}^{\text{hell}} / S_{\text{referenz}}^{\text{hell}}}{S_{\text{probe}}^{\text{dunkel}} / S_{\text{referenz}}^{\text{dunkel}}} - 1 \quad (10.2.1),$$

wobei der Index hell für eine Messung mit Anregungsimpuls und der Index „dunkel“ für eine Messung ohne Anregeimpuls steht. Für einen Meßpunkt wird der Mittelwert aus 1000 derartigen Transmissionsergebnissen gebildet. Sind die Energieschwankungen der Laserlichtimpulse sehr groß (mehrere Prozent), unterscheiden sich die Pulse in der Regel auch im Strahlprofil und in der Pulsform, was zu abweichenden Meßwerten führt. Daher ist in der Meßsoftware die Möglichkeit vorgesehen, nur aufeinanderfolgende Meßwertpaare zu berücksichtigen, bei denen die Energie sowohl des Anrege- als auch des Abfrageimpulses innerhalb eines voreingestellten Bereiches liegt. Bei den durchgeführten Messungen wurden Energieschwankungen in den Anregungs- und Abfrageimpulsen von 5 % toleriert.

10.2.2 Meßdatenanalyse

Zeitnullpunkt und Zeitauflösung

Zur Überprüfung und Korrektur des Zeitnullpunktes der Molekülmessung im Freistrahlsystem wurde vor und nach jeder Messung bei der jeweiligen Abfragewellenlänge eine Kreuzkorrelationsmessung im BBO-Kristall durchgeführt. Durch die Anpassung einer gaußförmigen Kreuzkorrelationsfunktion wurde der Zeitnullpunkt sowie die Zeitauflösung für jede Messkurve bestimmt.

Modellannahmen

Im folgenden werden die einzelnen Anteile der Modellierung für das Meßsignal ΔT sowie die zugrundeliegenden Annahmen erläutert.

Transiente Absorption zu höheren elektronischen Zuständen

Die transiente Absorption zu höheren elektronischen Zuständen (S_2 bis S_n) erfolgt instantan nach der Generierung der S_1 -Population. Der Abfrageimpuls, der die stimulierte Emission vom S_1 -Zustand in den Grundzustand abfragen soll, verursacht in diesem Fall einen Übergang vom S_1 in einen höheren elektronischen Zustand. Dieser Signalbeitrag ist bei jeder Abfragewellenlänge vorhanden und hängt in seiner Stärke vom spektralen Überlapp der Abfrageimpulse mit dem Absorptionsspektrum des elektronisch angeregten Zustandes ab. Da die Dichte der elektronischen Zustände mit steigender Energie sehr stark anwächst, wird die transiente Absorption relativ schwach mit der Zentralwellenlänge der Abfrageimpulse variieren. Die transiente Absorption als molekulare Antwort auf den Meßprozeß wird in der Modellierung durch eine exponentiellen Abfall $s_{TA}(t)$ mit negativer Amplitude angepaßt.

$$s_{TA}(t) = -A_{TA} e^{-\frac{t-t_0}{\tau_{TA}}} \theta(t-t_0) \quad (10.2.2)$$

A_{TA} entspricht der Amplitude der transienten Absorption, t_0 dem Zeitnullpunkt der Messung und τ_{TA} der Abklingkonstanten der transienten Absorption. Der Zeitnullpunkt wird anhand der gemessenen Kreuzkorrelation bestimmt. Die Funktion $s_{TA}(t)$ wird mit einer Kreuzkorrelationsfunktion $KK(t)$ gefaltet (siehe Abschnitt 10.1), um den Meßprozeß durch zwei endlich lange Lichtimpulse in der Systemantwort S_{TA} und damit im Meßsignal zu berücksichtigen.

$$KK(t) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi} \cdot \Delta t_{kk}} e^{-\frac{4\ln 2}{\Delta t_{kk}^2}(t-t_0)^2} \quad (10.2.3)$$

Δt_{kk} entspricht der Halbwertsbreite der Kreuzkorrelation (FWHM). Die Systemantwort der transienten Absorption S_{TA} ergibt sich damit zu

$$\begin{aligned} S_{TA} &= s_{TA} \otimes KK(t) \\ &= -A_{TA} e^{-\frac{\Delta t_{kk}^2}{\pi^2 \ln 2} - \frac{(t-t_0)}{\tau_{TA}}} \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{\Delta t_{kk}}{4\sqrt{\ln 2} \cdot \tau_{TA}} - \frac{2(t-t_0)\sqrt{\ln 2}}{\Delta t_{kk}} \right) \right] \end{aligned} \quad (10.2.4)$$

(siehe Abschnitt 10.1 und Abbildung 10.2.3, orange Kurve: transienten absorption)

Stimulierte $S_1 \rightarrow S_0$ Emission

Die durch den Abfrageimpuls erzeugte stimulierte Emission vom ersten angeregten Singulettzustand in den Grundzustand des Moleküls wird durch eine Summe aus zwei exponentiellen Abklingkurven s_{SE} mit positiven Amplituden modelliert. Um eine optimale Anpassung des Modells an die Meßkurven zu erreichen, ist eine schnelle Abklingkonstante (τ_{SE1}) von wenigen 100 fs und eine langsame Abklingkonstante (τ_{SE2}) im Bereich von 100 ps notwendig. Da die stimulierte Emission im spektralen Detektionsbereich verzögert auftritt und da im Bild des ballistischen Protontransfers das Schwingungswellenpaket erst in diesen Bereich gelangen muß, wird in der Modellierung ein zeitlich verschobener Nullpunkt t_{SE} für die stimulierte Emission angenommen und als stufenartiger Anstieg angepaßt (siehe Abb.7.2.7).

$$\begin{aligned} S_{SE} &= s_{SE}(t) \otimes KK(t) \\ s_{SE} &= \left(A_{SE1} e^{-\frac{t-t_{SE}}{\tau_{SE1}}} + A_{SE2} e^{-\frac{t-t_{SE}}{\tau_{SE2}}} \right) \theta(t-t_0) \end{aligned} \quad (10.2.5)$$

A_{SE1} und A_{SE2} entsprechen den beiden Amplituden der stimulierten Emission (siehe Abbildung 10.2.3, magenta Kurve: stimulierten emssion).

Oszillatorischer Anteil

Zusätzlich zu den exponentiellen Anteilen sind die Meßkurven durch einen signifikanten oszillatorischen Anteil geprägt. Diese Signalanteile werden als Schwingungswellenpaketdynamik im S_1 -Zustand im Modell berücksichtigt. Zur Anpassung der Meßdaten sind vier oszillatorische Beiträge, $S_i^{\text{osz}}(t)$ mit $i = 1..4$, notwendig. Da diese ihren Ursprung in der S_1 -Dynamik besitzen, werden sie mit dem Einsetzen des stimulierten Emissionssignals (t_{SE}), das heißt bei $t = t_{\text{SE}}$ eingeschaltet. Jeder oszillatorische Beitrag wird mit einer eigenen exponentiellen Abklingzeit (τ_{vi}), Amplitude (A_{vi}) und Phase (φ_i) angepaßt, was einer differenzierten Betrachtung der jeweiligen Ankopplung des Beitrages an die restlichen Schwingungsfreiheitsgrade des Systems entspricht. (siehe Abbildung 8.2.3, Kurven: 4 oscillations)

$$S_{\text{osz}}(t) = \sum_{i=1}^4 S_i^{\text{osz}} \quad (10.2.6)$$

$$S_i^{\text{osz}}(t) = A_{\text{vi}} \cos(2\pi\nu_i(t - t_{\text{SE}}) + \varphi_i) e^{-\frac{t-t_{\text{SE}}}{\tau_{\text{vi}}}} \theta(t - t_{\text{SE}})$$

Die Näherung der Kreuzkorrelationsfaltung des Oszillationsanteils ist in Abschnitt 10.1 erläutert. Damit ergibt sich die gesamte Funktion $S(t)$ die an die zeitaufgelöste Messung angepaßt wird, ergänzt um einen Offsetanteil A_{offset} zu:

$$S(t) = S_{\text{TA}}(t) + S_{\text{SE}}(t) + S_{\text{osz}}(t) + A_{\text{offset}} \quad (10.2.7)$$

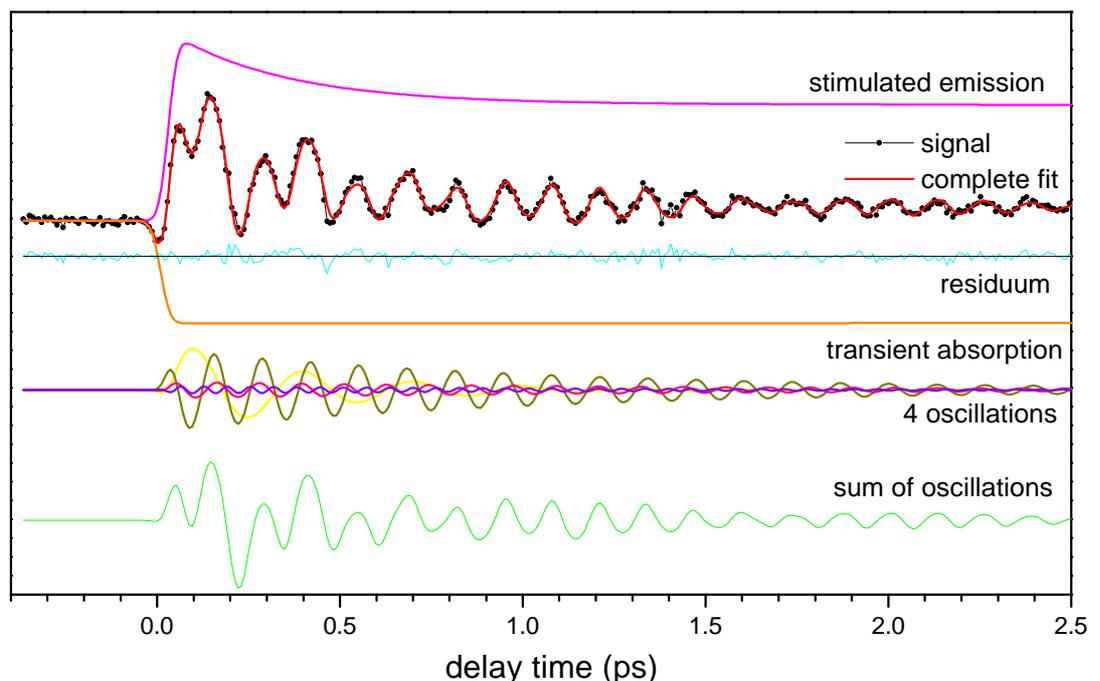


Abbildung 10.2.3: Fitanteile und Meßkurve für eine Abfragewellenlänge von 502 nm. Erläuterung der Anteile siehe Text.

Fitprozedur

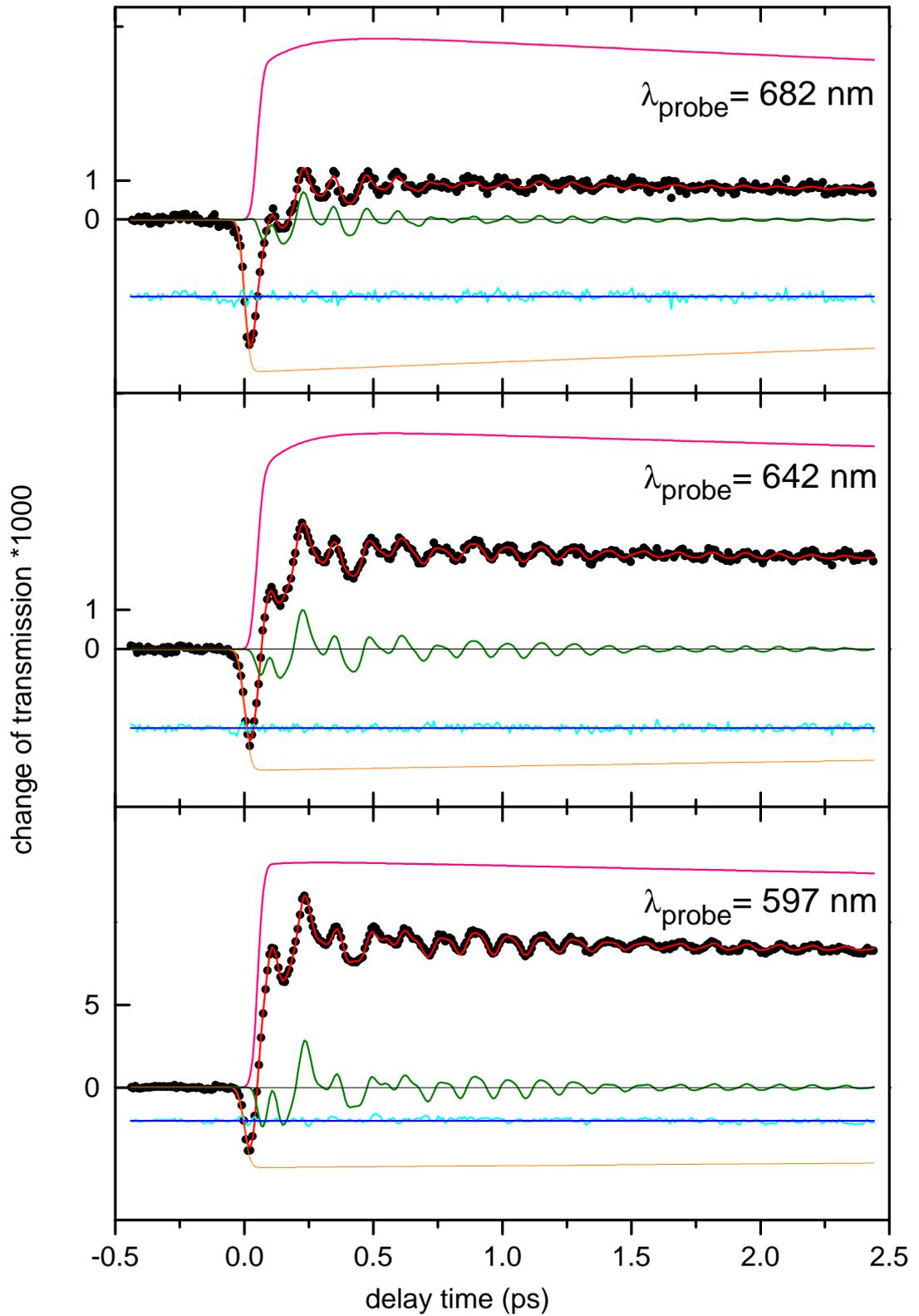
In Abbildung 10.2.3 sind die einzelnen Anteile des Fits mit der Meßkurve für eine Abfragewellenlänge von 502 nm dargestellt. Anhand des verbleibenden Residuums läßt sich die Güte der Anpassung beurteilen, sie zeigt keine systematische Abweichung mehr.

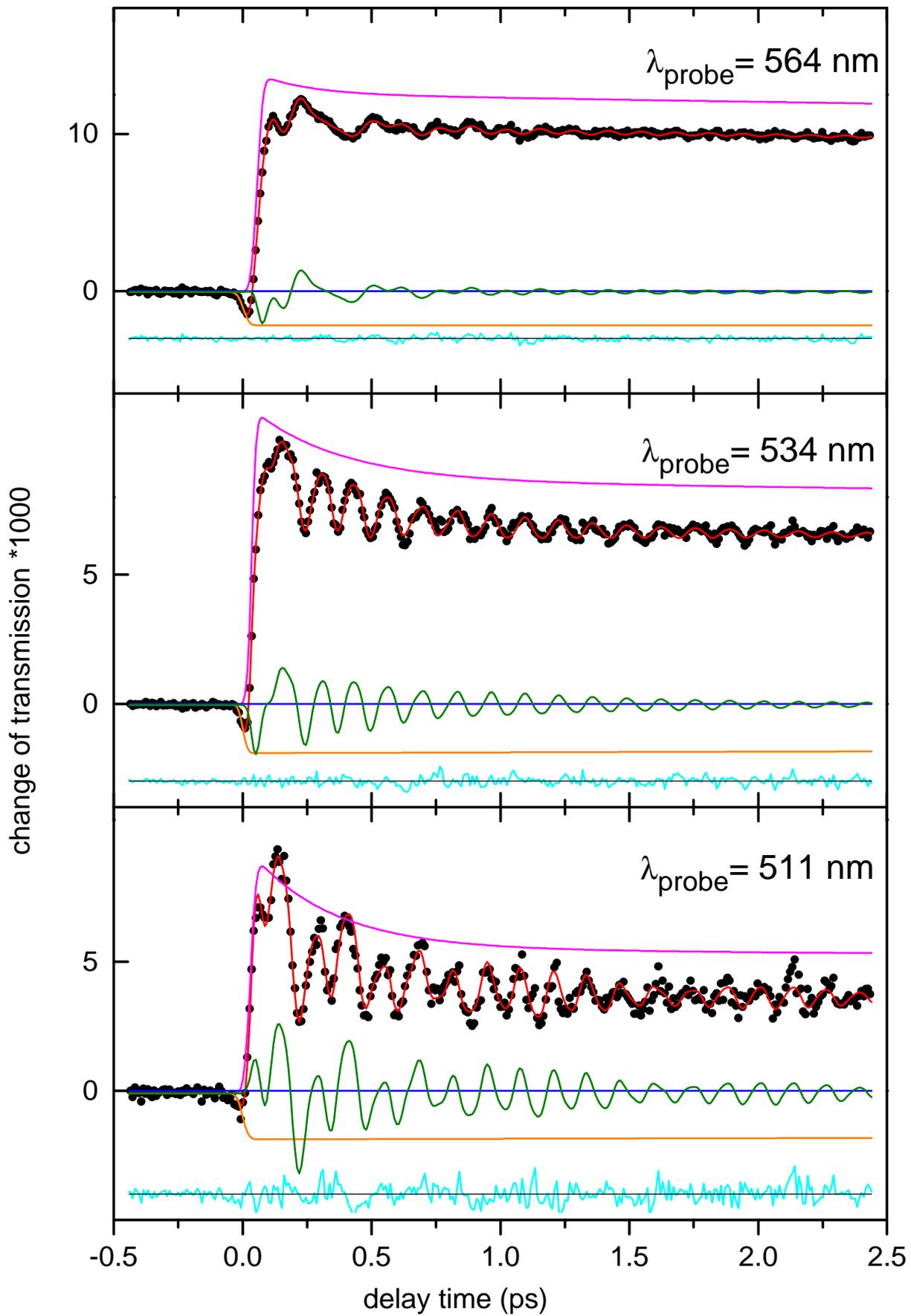
Zur numerischen Anpassung der Parameter in der Modellfunktion wurde ein Fortranprogramm mit einem NLSQ (nonlinear least square) Algorithmus verwendet. Zur Steigerung der numerischen Stabilität der Fitprozedur wurden die Werte der Meßkurven mit dem Faktor 10.000 multipliziert. Aufgrund der hohen Anzahl an Parametern wurde der Fit schrittweise durchgeführt. Zunächst wurden nur die Parameter für die exponentiellen Anteile mit einer unendlich langen Zeit für die transiente Absorption angepaßt. Anschließend wurden die exponentiellen Anteile von den Meßkurven abgezogen. Der resultierende oszillatorische Anteil wurde dann fouriertransformiert. Mit den Frequenzwerten aus der Fourieranalyse wurde dann ein Gesamtfit für alle Parameter gestartet, jedoch unter Beibehaltung der unendlich langen Zeit für die transiente Absorption. Nach der Konvergenz dieses Fitdurchlaufes wurde die Korrelationsmatrix auf signifikante Korrelationen zwischen den Parametern kontrolliert. Anschließend wurde die Anpassung für alle Parameter mit der Einschränkung $\tau_{TA} = \tau_{SE2}$ durchgeführt.

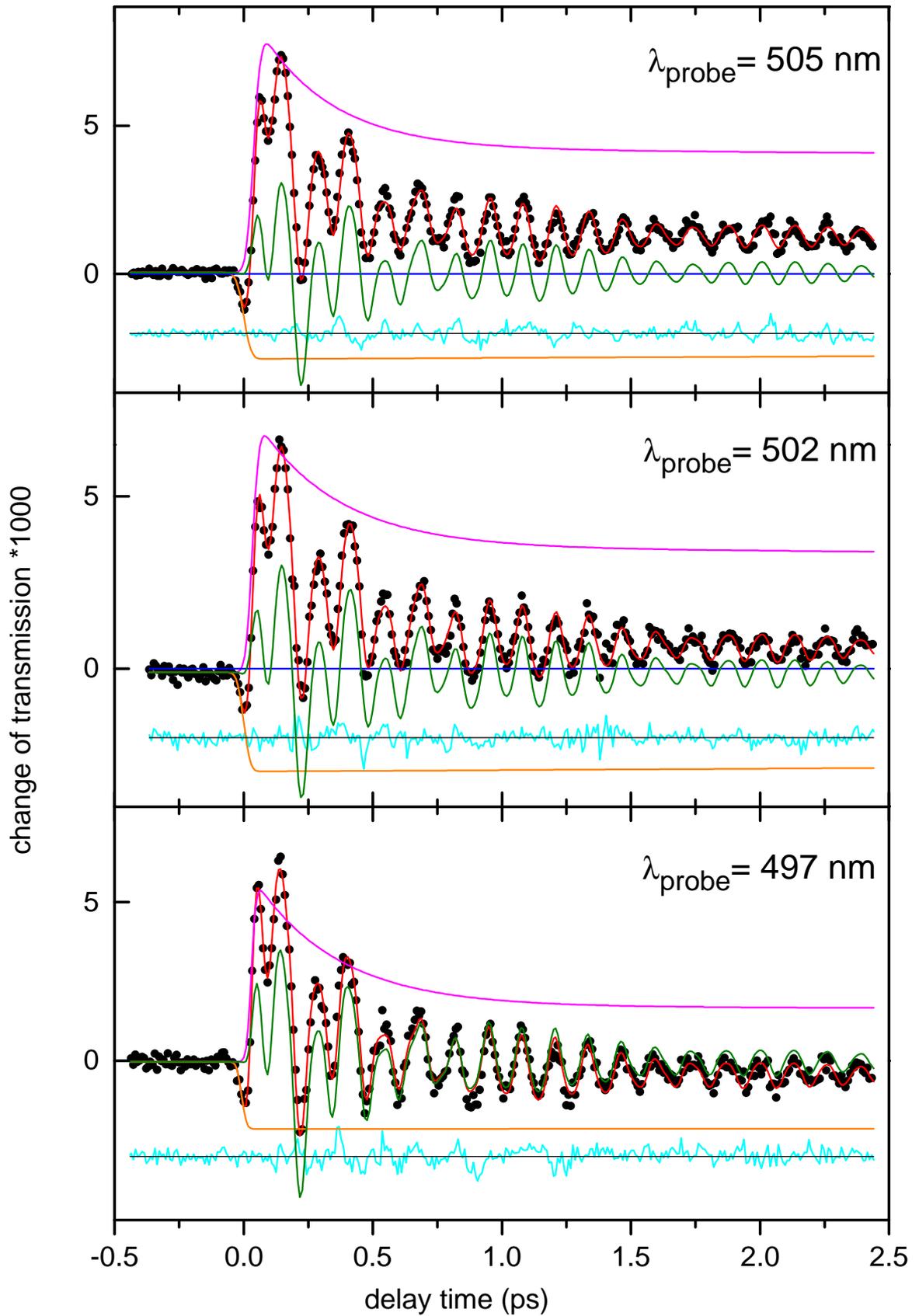
Nach der Konvergenz dieses Fitdurchlaufes wurde die Korrelation zwischen den Amplituden der exponentiellen Anteile und dem Zeitnullpunkt sowie der Zeitverzögerung bis zum Einsetzen der stimulierten Emission überprüft. Die Gesamtkurve kann durch große Amplituden für die exponentiellen Anteile und einem kleinen zeitlichen Versatz ebenso generiert werden, wie mit kleinen Amplituden und einem großen zeitlichen Versatz der Anteile. Da jedoch Messungen über den gesamten Bereich der $S_1 \leftarrow S_0$ -Bande zur Verfügung stehen und die Amplitude des langsamen Anteils der stimulierten Emission der Emissionsbande folgen muß, konnten die korrekten Exponentialparameter angepaßt werden. Nach dieser abschließenden Überprüfung und Korrektur wurde ein Anpassungsdurchlauf mit allen Parametern durchgeführt und nach der Konvergenz die Korrelationsmatrix wiederum auf eventuelle Abhängigkeiten zwischen den einzelnen Parametern hin kontrolliert.

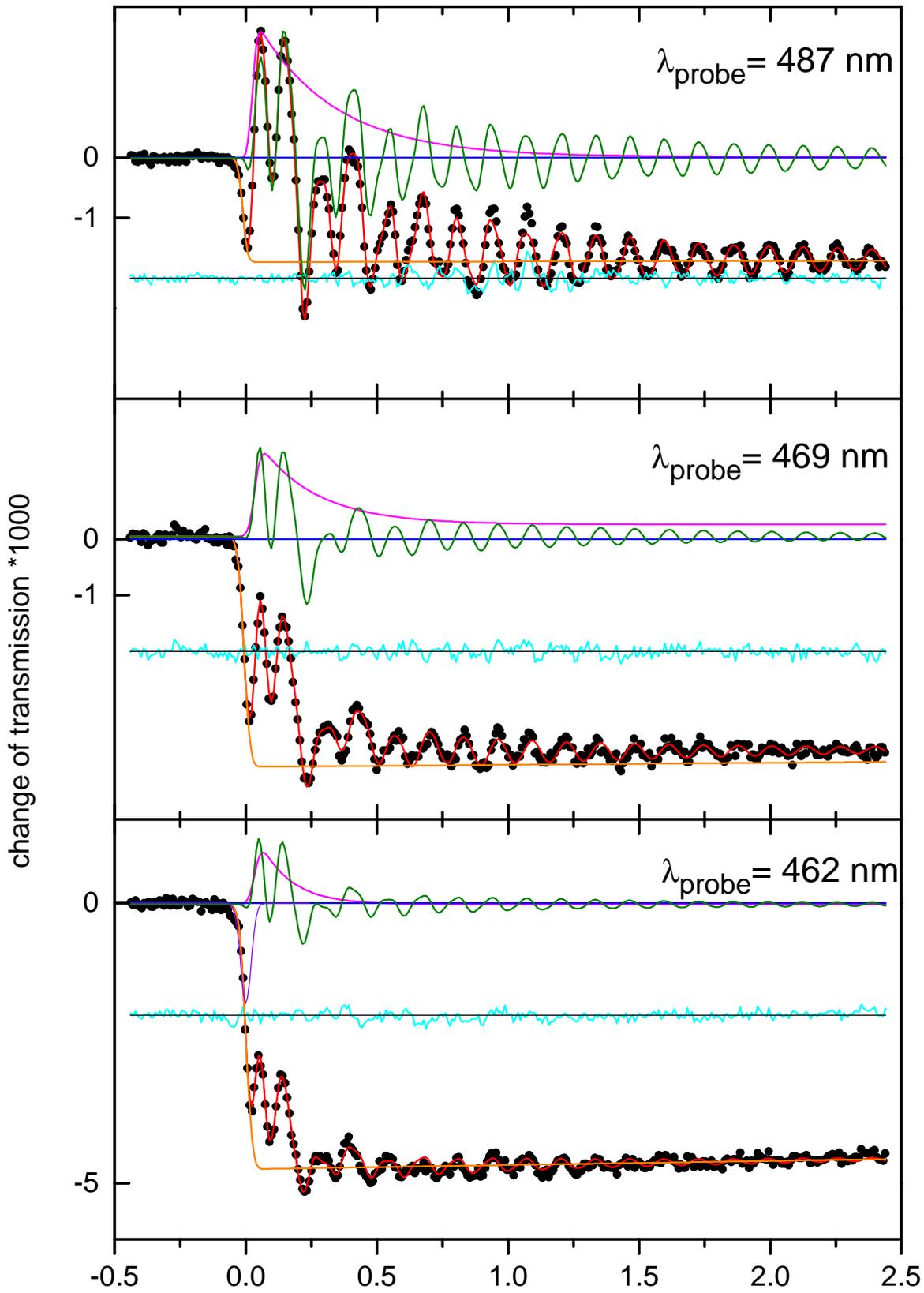
Meßdaten und Fitkurven

In den folgenden Abbildungen ist der gesamte Satz an Meßkurven der HBT-Messungen dargestellt zusammen mit den jeweiligen Fitkurven, deren einzelnen Anteilen und den Residuen.









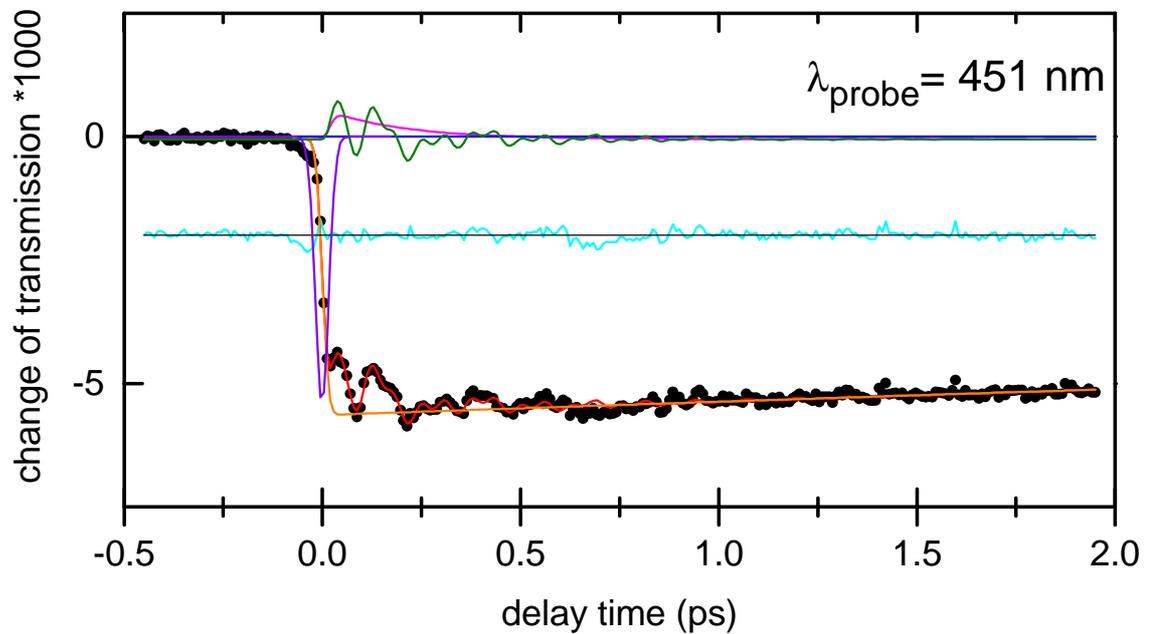


Abbildung 10.2.3: Gesamter Meßkurvensatz der HBT-Messungen. Schwarze Punkte: Meßdaten; Rote Kurve: Fitkurve; Magenta Kurve: Fitkurvenanteil der stimulierten Emission (bei den Zentralwellenlängen des Abfrageimpulses von 462 nm und 451 nm entspricht dieser Fitkurvenanteil einer zusätzlichen transienten Absorption); Orange Kurve: Fitkurvenanteil der transienten Absorption; Olive Kurve: Oszillatorischer Fitkurvenanteil; Cyan Kurve: Residuum; Blaue Kurve: Nulllinie. Bei den Meßdaten für eine Zentralwellenlänge des Abfrageimpulses von 451 nm wurde ein Gaußanteil (violette Kurve) für einen „kohärenten Artefact“ am Zeitnullpunkt mit der Halbwertsbreite des Kreuzkorrelationssignals abgezogen. Bei den anderen Abfragewellenlängen gab es keinen Hinweis auf einen solchen Anteil.

Fitergebnisse

In der anschließenden Tabelle sind die Fitergebnisse der Exponentialanteile für die Kurzzeitmessungen an HBT angegeben.

λ_{Abfrage}	A_{Offset}	t_{SE}	A_{SE1}	τ_{SE1}	A_{SE2}	τ_{SE2}	A_{TA}
451	-0.505	0.020	5.58	0.20	0.00	20.17	-55,88
462	-0.220	0.035	12.83	0.12	0.00	62.46	-47.26
469	0.483	0.034	15.39	0.22	2.19	111.50	-41.11
487	-0.106	0.025	23.48	0.30	0.22	210.27	-17.02
497	-0.253	0.030	41.23	0.33	17.31	107.78	-21.09
502	-1.128	0.034	38.25	0.32	36.28	67.48	-28.78
505	0.436	0.039	44.40	0.28	41.71	73.86	-29.07
511	-0.861	0.031	37.61	0.31	55.84	80.15	-17.88
534	-0.338	0.035	27.62	0.35	86.79	67.11	-18.75
564	-0.394	0.057	12.67	0.19	125.80	48.28	-21.20
597	0.139	0.052	-2.67	0.15	137.22	41.03	-48.52
642	-0.018	0.049	-11.78	0.14	56.13	28.06	-30.78
682	-0.107	0.050	-10.23	0.16	49.03	14.19	-39.55

Tabelle 10.2.1: Fitergebnisse für die exponentiellen Anteile der Signale aus den HBT-Messungen. Für die Messung bei einer Zentralwellenlänge der Abtastimpulse von 451 nm konnte keine zufriedenstellende Konvergenz der Fitparameter im Rahmen des vorgestellten Modells erreicht werden. Dies liegt insbesondere daran, daß der Wellenlängenbereich der Abfrage weit außerhalb des Emissionsspektrums von HBT im blauen Spektralbereich liegt und damit das Wellenpaket an diesem Punkt der Potentialfläche nicht so erscheint, daß ein Signalverhalten wie bei den anderen Detektionswellenlängen angenommen werden kann. Für die Zentralwellenlängen der Abfrageimpulse von 682 nm, 564 nm und 497 nm konnte eine zufriedenstellende Konvergenz der Fitparameter nur erreicht werden, wenn die Relaxationszeit der transienten Absorption τ_{TA} nicht gleich dem langsamen Anteil der Relaxationszeit der stimulierten Emission τ_{SE2} gesetzt wurde, sondern auf den Wert unendlich fixiert wurde.

In der anschließenden Tabelle sind die Fitergebnisse der Oszillationsanteile für die Kurzzeitmessungen an HBT angegeben. Die Probewellenlänge 564 nm befindet sich in unmittelbarer Nähe des Maximums des Emissionsspektrums. An diesem Punkt im Spektrum ist die Steigung und damit der Amplitudenhub extrem gering. Daher sind die Signaloszillationen extrem schwach ausgeprägt und es ist sogar möglich, daß bei dieser Abfragewellenlänge die erste Harmonische der starken Frequenzen zu beobachten ist.

	1. Oszillation			
	ν_1	φ_1	A_{ν_1}	τ_{ν_1}
462	113	226	13	0.15
469	111	217	29	0.15
487	119	213	19	0.26
497	115	234	33	0.29
502	111	237	26	0.38
505	112	240	29	0.31
511	112	231	22	0.39
534	145	135	32	0.1
564	(108)	(65)	(18)	(0.29)
597	104	62	29	0.27
642	104	75	9	0.3
682	117	30	8	0.22

Tabelle 10.2.2: Fitergebnisse für den 1. oszillatorischen Anteil der Signale aus den HBT-Messungen

λ_{Abfrage}	2. Oszillation			
	ν_2	φ_2	A_{ν_2}	τ_{ν_2}
462	253	320	3	1-02
469	255	231	6	1.02
487	253	316	10	1.32
497	253	304	21	1.12
502	253	293	21	1.05
505	252	295	20	1.09
511	252	308	18	1.15
534	251	264	13	0.91
564	(254)	(79)	(3)	(1.49)
597	255	58	13	0.88
642	253	105	5	0.87
682	252	135	2	1.03

Tabelle 10.2.3: Fitergebnisse für den 2. oszillatorischen Anteil der Signale aus den HBT-Messungen

	3. Oszillation			
	ν_3	φ_3	A_{ν_3}	τ_{ν_3}
462	288	235	19	0.07
469	282	259	12	0.16
487	282	197	21	0.14
497	287	226	9	0.81
502	288	212	4	1.42
505	287	217	7	1.02
511	287	221	3	1.91
534	298	46	8	0.27
564	(340)	(279)	(12)	(0.11)
597	288	40	6	0.69
642	290	6	1	1.46
682	288	349	4	0.34

Tabelle 10.2.4: Fitergebnisse für den 3. oszillatorischen Anteil der Signale aus den HBT-Messungen

λ_{Abfrage}	4. Oszillation			
	ν_4	φ_4	A_{ν_4}	τ_{ν_4}
462	527	345	1.2	0.45
469	481	36	6	0.14
487	550	282	4	0.57
497	525	18	5	0.82
502	525	354	2	1.21
505	523	1	3	0.71
511	524	39	3	1.00
534	526	253	3	0.55
564	-	-	-	-
597	524	105	4	0.72
642	524	176	1	0.67
682	546	107	0.9	0.62

Tabelle 10.2.5: Fitergebnisse für den 4. oszillatorischen Anteil der Signale aus den HBT-Messungen

10.3 Signalanalyse durch Sliding-Window-Fourier-Transform

In Abschnitt 7.2.4 wurde zur Analyse der oszillatorischen Signalbeiträge eine Sliding-Window-Fourier-Transformation (SW-FT) [169] angewandt und die Ergebnisse für zwei Abfragewellenlängen dargestellt ($\lambda_{\text{probe}} = 487 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{probe}} = 597 \text{ nm}$ siehe Abbildung 5.2.9).

Das SW-Spektrum läßt sich als Fouriertransformierte eines Produktes aus dem Signal $S^{\text{oszi}}(t)$ und einer Fensterfunktion $h(t)$ verstehen. Als Fensterfunktion wurde eine Gaußfunktion verwandt:

$h(t) = e^{\frac{-t^2}{t'^2}}$. Damit kann der Betrag der SW-Fouriertransformation geschrieben werden als

$$|F(\nu, \tau)| = \frac{2}{\sqrt{\pi} t'} \left| \int_{-\infty}^{\infty} S^{\text{oszi}}(t) h(t - \tau) e^{-i2\pi\nu t} dt \right| \quad (10.3.1).$$

Das heißt, zu jedem Zeitpunkt τ wird ein Ausschnitt von $S^{\text{oszi}}(t)$ fouriertransformiert, dessen Größe entlang der Zeitachse durch die Fensterbreite t' festgelegt ist. Damit erhält man das lokale Frequenzspektrum des Signals zu verschiedenen Zeiten.

Die Definition aus (10.3.1) wurde in einem C-Programm zur SW-FT-Analyse der oszillatorischen Signalanteile umgesetzt. Der Real- und der Imaginärteil des Integralbetrags läßt sich zur numerischen Realisierung im Programm aufteilen in:

$$|F(\nu, \tau)| = \frac{2}{\sqrt{\pi} t'} \sqrt{\left(\int_{-\infty}^{\infty} S^{\text{oszi}}(t) h(t - \tau) \cos(-2\pi\nu t) dt \right)^2 + \left(\int_{-\infty}^{\infty} S^{\text{oszi}}(t) h(t - \tau) \sin(-2\pi\nu t) dt \right)^2} \quad (10.3.2).$$

Der Integrationsbereich wurde auf die dreifache Fensterbreite ($3 t'$) eingeschränkt, da die Nähe-

runge mit: $\int_{-1,5t_0}^{1,5t_0} h(t) dt \bigg/ \int_{-\infty}^{\infty} h(t) dt \approx 0,966$ ausreichend gut ist.

Die Analyse der Meßdaten wurde im Zeitbereich von $-0,5 \text{ ps}$ bis 3 ps durchgeführt. Die Fensterbreite wurde auf $1,67 \text{ ps}$ FWHM (entspricht $t' = 1 \text{ ps}$) festgelegt. Es wurden Frequenzen von 0 bis 700 cm^{-1} berücksichtigt. Um Artefakte im niederfrequenten Bereich zu vermeiden, wurde der Anfangs- und Endwert auf den Nullwert festgelegt. Als Ergebnis erhält man die Intensität der Fourierkomponenten $F(\nu, \tau)$. Diese Funktion mit den unabhängigen Variablen für die Verzögerungszeit τ und die Frequenzen ν kann als 2-D-Farbflächendiagramm oder als transientes Fourierspektrum zu verschiedenen Zeitpunkten dargestellt werden.

11. Literaturverzeichnis

- [1] A.H. Zewail, *Laser Femtochemistry*, Science **242**, 1646 (1988)
- [2] J. Manz, L. Wöste, Ed., *Femtosecond Chemistry*, Weinheim: VCH 1995
- [3] R.M. Bowman, M. Dantus, A.H. Zewail, *Femtosecond Transition-State Spectroscopy of Iodine: From Strongly Bound to Repulsive Surface Dynamics*, Chem. Phys. Lett. **161**, 297 (1989)
- [4] T. Baumert, M. Grosser, R. Thalweiser, G. Gerber, *Femtosecond Time-Resolved Molecular Ionization: The Na₂ System*, Phys. Rev. Lett. **67**, 3753 (1991)
- [5] H.L. Fragnito, J.-Y. Bigot, P.C. Becker, C.V. Shank, *Evolution of the vibronic absorption spectrum in a molecule following impulsive excitation with a 6 fs optical pulse*, Chem. Phys. Lett. **160**, 101 (1989)
- [6] Q. Wang, R.W. Schoenlein, L.A. Peteanu, R.A. Mathies, C.V. Shank, Science **266**, 422 (1994)
- [7] M.H. Vos, F. Rappaport, J.-C. Lambry, J. Breton, J.-L. Martin, *Visualization of coherent nuclear motion in a membrane protein by femtosecond spectroscopy*, Nature **363**, 320 (1993)
- [8] M. Dantus, R.M. Bowman, J.S. Baskin, A.H. Zewail, *Femtosecond Real-Time Alignment in chemical Reactions*, **159**, 406 (1989)
- [9] T. S. Rose, M.J. Rosker, A.H. Zewail, *Femtosecond real-time probing of reactions. IV. The reactions of alkali halides*, J. Chem. Phys. **91**, 7415 (1989)
- [10] M. Kasha, *Characterization of Electronic Transitions in Complex Molecules*, Dis. Faraday Soc. **9**, 14 (1950)
- [11] P. Vöhringer, R.A. Westervelt, T.-S. Yang, D.C. Arnett, M.J. Feldstein, N.F. Scherer, J. Raman Spectr. **26**, 535 (1995)
- [12] A. Mokhtari, A. Chebira, J. Chesnoy, *Subpicosecond fluorescence dynamics of dye molecules*, J. Opt. Soc. Am. B. **7**, 1551 (1990)
- [13] W. T. Pollard, S.-Y. Lee, R. A. Mathies, *Wave packet theory of dynamic absorption spectra in femtosecond pump-probe experiments*, J. Chem. Phys. **92**, 4012 (1990)
- [14] M. Bixon, J. Jortner, *Vibrational coherence in nonadiabatic dynamics*, J. Chem. Phys. **107**, 1470 (1997)
- [15] A.Z. Szarka, N. Pugliano, D.K. Palit, R.M. Hochstrasser, *Vibrational coherence in the solution phase photoisomerization reaction of cis-stilbene*, Chem. Phys. Lett. **240**, 25 (1995)
- [16] E. Lenderink, K. Duppen, D.A. Wiersma, *Femtosecond Twisting and Coherent Vibrational Motion in the Excited State of Tetraphenylethylene*, J. Phys. Chem. **99**, 8972 (1995)
- [17] S. Hahn, G. Stock, *Quantum-Mechanical Modeling of the Femtosecond Isomerisation in Rhodopsin*, J. Phys. Chem. B **104**, 1146 (2000)
- [18] M. Beer, H.C. Longuet-Higgins, *Anomalous Light Emission of Azulene*, J. Chem. Phys. **23**, 1390 (1955)

- [19] G. Viswanath, M. Kasha, *Confirmation of the Anomalous Fluorescence of Azulene*, J. Chem. Phys. **24**, 574 (1956)
- [20] J.M. Friedman, R.M. Hochstrasser, *Moderately High Resolution Fluorescence Spectrum Of The $S_1 \rightarrow S_0$ Transition Of Azulene*, Chem. Phys. **6**, 145 (1974)
- [21] A. Bree, A.J. Pal, C. Raliani, *An FT-Raman and FT-IR study of the azulene single crystal*, Spec. Acta. A **46**, 1767 (1990)
- [22] J.M.L. Martin, J.El-Yazal, J.P. François, *Structure and Vibrational Spectrum of Some Polycyclic Aromatic Compounds Studied by Density Functional Theory. I. Naphthalene, Azulene, Phenanthrene, and Anthracene*, J. Phys. Chem. **100**, 15358 (1996)
- [23] S.J. Mole, X. Zhou, J.G. Wardeska, R. Liu, *Density functional theory study of vibrational spectra Part 5. Structure, dipole moment, and vibrational assignment of azulene*, Spec. Acta A **52**, 1211 (1996)
- [24] J.M. Robertson, H.M.M. Shearer, G.A. Sim, D.G. Watson, *The Crystal and Molecular Structure of Azulene*, Acta Cryst. **15**, 1 (1992)
- [25] M.J. Collins, S. Sternhell, C.W. Tansey, N.M.R. *Studies of Bond Order in Azulene, Biphenylene and 1,6-Methano[10]annulene*, Aust. J. Chem. **43**, 1541 (1990)
- [26] F. Negri, M.Z. Zgierski, *On the vibronic structure of the $S_0 \leftarrow S_1$ transitions in azulene*, J. Chem. Phys. **99**, 4318 (1993)
- [27] S. Grimme, *Ab initio study of the structure and dipole moment of azulene*, Chem. Phys. Lett. **201**, 67 (1993)
- [28] P.M. Kozłowski, G. Rauhut, P. Pulay, *Potential symmetry breaking, structure and definite vibrational assignment for azulene: Multiconfigurational and density functional results*, J. Chem. Phys. **103**, 5650 (1995)
- [29] K.F. Lim, R.G. Gilbert, *Trajectory Simulations of Collisional Energy Transfer of Highly Vibrationally Excited Azulene*, J. Phys. Chem. **94**, 77 (1990)
- [30] R.M. Hochstrasser, C.A. Nyi, *Resonance fluorescence, Raman spectra and relaxation of single vibronic levels in the condensed phase: Azulene in naphthalene*, J. Chem. Phys. **70**, 1112 (1979)
- [31] G.S. Pawley, *Refinement of azulene assuming rigid-body thermal motion*, Acta Cryst. **18**, 560 (1965)
- [32] G.R. Hunt, I.G. Ross, *Spectrum of Azulene Part I. Infrared Spectrum*, J. Mol. Spec. **3**, 604 (1959)
- [33] T. Suzuki, M. Ito, *$S_1 \rightarrow S_0$ Transition of Jet-Cooled Azulene Studied by Population Labeling Spectroscopy*, J. Phys. Chem. **91**, 3537 (1987)
- [34] J.P. Heritage, A. Penzkofer, *Relaxation Dynamics Of The First Excited Electronic Singlet State Of Azulene In Solution*, Chem. Phys. Lett. **44**, 76 (1976)
- [35] C.V. Shank, E.P. Ippen, O. Teschke, R.L. Fork, *Radiationless Relaxation Process In Azulene*, Chem. Phys. Lett. **57**, 433 (1978)
- [36] B.D. Wagner, M. Szymanski, R.P. Steer, *Subpicosecond pump-probe measurements of the electronic relaxation rates of the S_1 states of azulene and related compounds in polar and nonpolar solvents*, J. Chem. Phys. **98**, 301 (1993)

- [37] D. Tittelbach-Helmrich, B.D. Wagner, R.P. Steer, *Subpicosecond vibrational relaxation of the S_1 states of azulene and guaiiazulene in solution*, Can. J. Chem. **73**, 303 (1995)
- [38] P. Wirth, S. Schneider, F. Dörr, *Ultrafast Electronic Relaxation In The S_1 State Of Azulene And Some Of Its Derivates*, Chem. Phys. Lett. **42**, 482 (1976)
- [39] S.K. Kulkarni, J.E. Kenny, *Excess energy dependence of internal conversion in the S_1 state of azulene*, J. Chem. Phys. **89**, 4441 (1988)
- [40] A. Amirav, J. Jortner, *Spectroscopic manifestation of intramolecular relaxation of azulene in supersonic jets*, J. Chem. Phys. **81**, 4200 (1984)
- [41] P.M. Rentzepis, *Direct Measurements Of Radiationless Transitions In Liquids*, Chem. Phys. Lett. **2**, 117 (1968)
- [42] R.M. Hochstrasser, T.-Y. Li, *Spectral Manifestations of Nonradiative Processes in Azulene*, J. Mol. Spec. **41**, 297 (1972)
- [43] E.P. Ippen, C.V. Shank, R.L. Woerner, *Picosecond Dynamics of Azulene*, Chem. Phys. Lett. **46**, 20 (1977)
- [44] E.T.J. Nibbering, K. Duppen, D.A. Wiersma, *Non-Markovian Dynamics of Azulene in Solution*, in: C.B. Harris, E.P. Ippen, G.A. Mourou, A.H. Zewail (Eds.), *Ultrafast Phenomena VII*, Springer, Berlin, 1990, p. 471
- [45] E.T.J. Nibbering, K. Duppen, D.A. Wiersma, *Optical dephasing in solution: A line shape and resonance light scattering study of azulene in isopentane and cyclohexane*, J. Chem. Phys. **93**, 5477 (1990)
- [46] T. Matsumoto, K. Ueda, M. Tomita, *Femtosecond vibrational relaxation measurement of azulene using temporally incoherent light*, Chem. Phys. Lett. **191**, 627 (1992)
- [47] D. Schwarzer, J. Troe, J. Schroeder, *S_1 -Lifetime of Azulene in Solution*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **95**, 933 (1991)
- [48] P.M. Rentzepis, *Emission From The Lowest Singlet And Triplet States Of Azulene*, Chem. Phys. Lett. **3**, 717 (1969)
- [49] S. Murata, C. Iwanaga, T. Toda, H. Kokubun, *Fluorescence and Radiationless Transitions from the Second Excited States of Azulene Derivatives*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **76**, 1176 (1972)
- [50] L. Ciano, P. Foggi, P.R. Salvi, *The dynamics of azulene S_2 state characterised by femtosecond transient absorption spectroscopy*, J. Photochem. Photobiol. A **105**, 129 (1997)
- [51] B.D. Wagner, D. Tittelbach-Helmrich, R.P. Steer, *Radiationless Decay of the S_2 States of Azulene and Related Compounds: Solvent Dependence and the Energy Gap Law*, J. Phys. Chem. **96**, 7904 (1992)
- [52] E.F. McCoy, I.G. Ross, *Electronic States of Aromatic Hydrocarbons: The Franck-Condon Principle and Geometries in Excited States*, Aust. J. Chem. **18**, 573 (1962)
- [53] G.D. Gillispie, E.C. Lim, *$S_2 \rightarrow S_1$ fluorescence of azulene in a Shpol'skii matrix*, J. Chem. Phys. **65**, 4314 (1976)
- [54] P. Avouris, W.M. Gelbart, M.A. El-Sayed, *Nonradiative Electronic Relaxation under Collision-Free Conditions*, Chem. Rev. **77**, 793 (1977)

- [55] W. Siebrand, *Mechanism of Radiationless Triplet Decay in Aromatic Hydrocarbons and the Magnitude of the Franck-Condon-Factors*, J. Chem. Phys. **44**, 4055 (1966)
- [56] D. Tittelbach-Halmrich, B.D. Wagner, R.P. Steer, *The effect of solvent viscosity on the population relaxation times of the S_1 states of azulene and related compounds*, Chem. Phys. Lett. **209**, 464 (1993)
- [57] J.B. Birks, *The Photophysics of Azulene*, Chem. Phys. Lett. **17**, 370 (1972)
- [58] E. Fermi, *Nuclear Physics*, Chicago University Press: Chicago, 1950
- [59] W. Siebrand, *Radiationless Transitions in Polyatomic Molecules. II. Triplet-Ground-State Transitions in Aromatic Hydrocarbons*, J. Chem. Phys. **47**, 2411 (1967)
- [60] W. Siebrand, D.F. Williams, *Radiationless Transitions in Polyatomic Molecules. III. Anharmonicity, Isotope Effects, and Singlet-to-Ground-State Transitions in Aromatic Hydrocarbons*, J. Chem. Phys. **44**, 1860 (1968)
- [61] M.J. Bearpark, F. Bernardi, S. Clifford, M. Olivucci, M.A. Robb, B.R. Smith, T. Vreven, *The Azulene S_1 State Decays via a Conical Intersection: A CASSCF Study with MMVB Dynamics*, J. Am. Chem. Soc. **118**, 169 (1996)
- [62] M.J. Bearpark, F. Bernardi, M. Olivucci, M.A. Robb, B.R. Smith, *Can Fulvene S_1 Decay Be Controlled? A CASSCF Study with MMVB Dynamics*, J. Am. Chem. Soc. **118**, 5254 (1996)
- [63] O.K. Abou-Zied, D.R.M. Demmer, S.C. Wallace, R.P. Steer, *Picosecond dynamics of the S_2 excited state of azulene and its van der Waals complexes with Ar and Xe*, Chem. Phys. Lett. **266**, 75 (1997)
- [64] A. Berman, J. Jortner, *Consecutive Two-Photon Absorption Of Azulene In Solution Utilizing Dye Lasers*, Chem. Phys. Lett. **20**, 8 (1973)
- [65] T. A. Stephenson, S. A. Rice, *Vibrational state dependence of radiationless processes in $^1B_{2u}$ benzene*, J. Chem. Phys. **81**, 1037 (1984)
- [66] E.F. Caldin, V. Gold, in: *Proton-transfer reactions*, Chapman and Hall: London, 1975
- [67] A. Weller, *Über die Fluoreszenz der Salizylsäure und verwandter Verbindungen*, Naturwissenschaften **42**, 175 (1955)
- [68] A. Weller, *Inermolekularer Protonübergang im angeregten Zustand*, Z. Elektrochem. **60**, 1144 (1956)
- [69] M.D. Cohen, G.M. Schmidt, *Photochromy and Thermochromy of Anils*, J. Phys. Chem. **66**, 2442 (1962)
- [70] S.R. Flom, P.F. Barbara, *The Photodynamics of 2-(2'-Hydroxy-5'-Methylphenyl)-Benzotriazole in Low-Temperature Organic Glasses*, Chem. Phys. Lett. **94**, 488 (1983)
- [71] K. Ding, S.J. Courtney, A.J. Strandjord, S. Flom, D. Friedrich, P.F. Barbara, *Excited-State Intramolecular Proton Transfer and Vibrational Relaxation in 2-(2-Hydroxyphenyl)benzothiazole*, J. Phys. Chem. **87**, 1184 (1983)
- [72] P.F. Barbara, P.K. Walsh, *Picosecond Kinetic and Vibrationally Resolved Spectroscopic Studies of Intramolecular Excited-State Hydrogen Atom Transfer*, J. Phys. Chem. **93**, 29 (1989)

- [73] F. Laermer, T. Elsaesser, W. Kaiser, *Femtosecond Spectroscopy of Excited-State Proton Transfer in 2-(2'-Hydroxyphenyl)Benzothiazole*, Chem. Phys. Lett. **148**, 119 (1988)
- [74] M. Wiechmann, H. Port, F. Laermer, W. Frey, T. Elsaesser, *Excited-State Proton Transfer in a Benzotriazole Photostabilizer Investigated by Femtosecond Spectroscopy*, Chem. Phys. Lett. **165**, 28 (1990)
- [75] Th. Arthen-Engeland, T. Bultmann, N.P. Ernsting, M.A. Rodriguez, W. Thiel, *Singlet excited-state proton transfer in 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole: spectroscopy at low temperatures, femtosecond transient absorption, and MNDO calculations*, Chem. Phys. **163**, 43 (1992)
- [76] C. Chudoba, E. Riedle, M. Pfeiffer, T. Elsaesser, *Vibrational coherence in ultrafast excited state proton transfer*, Chem. Phys. Lett. **263**, 622 (1996)
- [77] A. Douhal, F. Lahmani, A. H. Zewail, *Proton-transfer reaction dynamics*, Chem. Phys. **207**, 477 (1996)
- [78] W. Frey, F. Laermer, T. Elsaesser, *Femtosecond Studies of Excited-State Proton and Deuterium Transfer in Benzothiazole Compounds*, J. Phys. Chem. **95**, 10391 (1991)
- [79] C. Chudoba, S. Lutgen, T. Jentsch, E. Riedle, M. Woerer, T. Elsaesser, *Femtosecond studies of vibrational hot molecules produced by intramolecular proton transfer in the excited state*, Chem. Phys. Lett. **240**, 35 (1995)
- [80] T. Elsaesser, W. Kaiser, *Visible and Infrared Spectroscopy of Intramolecular Proton Transfer using Picosecond Laser Pulses*, Chem. Phys. Lett. **128**, 231 (1986)
- [81] J.L. Herek, S. Pedersen, L. Bañares, A.H. Zewail, *Femtosecond real-time probing of reactions. IX. Hydrogen-atom transfer*, J. Chem. Phys. **97**, 9046 (1992)
- [82] M.A. Ríos, M.C. Ríos, *Ab Initio Study of Ground and Excited State Proton Transfer in 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzoxazole*, J. Phys. Chem. **99**, 12456 (1995)
- [83] M. Pfeiffer, A. Lau, K. Lenz, T. Elsaesser, *Anharmonicity effects in the resonance Raman spectra of heterocyclic aromatic molecules showing photoinduced intramolecular proton transfer*, Chem. Phys. Lett. **268**, 258 (1997)
- [84] J.M. Hollas, *Moderne Methoden der Spektroskopie*, Vieweg: Wiesbaden 1995, S. 19f.
- [85] M. D. Cohen, S. Flavian, *Topochemistry. Part XXV. The Absorption Spectra of Some N-Salicyclideneanilines and Related Anils in Solution*, J. Chem. Soc. B 321, 1967
- [86] M. Wiechmann, H. Port, W. Frey, F. Lärmer, *Time-Resolved Spectroscopy on Ultrafast Proton Transfer in 2(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazol in Liquid and Polymer Environments*, J. Phys. Chem. **95**, 1918 (1991)
- [87] A.L. Sobolewski, W. Domcke, *Ab initio potential-energy functions for excited state intramolecular proton transfer: a comparative study of o-hydroxybenzaldehyde, salicylic acid and 7-hydroxy-1-indanone*, Phys. Chem. Chem. Phys. **1**, 3065 (1999)
- [88] A. Sobolewski, W. Domcke, *Photophysics of Malonaldehyde: An ab Initio Study*, J. Phys. Chem. A **103**, 4494 (1999)
- [89] M.A. Ríos, M.C. Ríos, *Ab Initio Study of the Hydrogen Bond and Proton Transfer in 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazole and 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzimidazole*, J. Phys. Chem. A, **102**, 1560 (1998)

- [90] S.M. Ormson, R.G. Brown, *Excited State Intramolecular Proton Transfer Part I: ESIPT to Nitrogen*, Prog. React. Kin. **19**, 45 (1994)
- [91] W.E. Brewer, M.L. Martinez, P.-T. Chou, *Mechanism of the Grund-State Reverse Proton Transfer of 2(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole*, J. Phys. Chem. **94**, 1915 (1990)
- [92] S. Nagaoka, A. Itoh, K. Mukai, E. Hoshimoto, N. Hirota, *Investigation of the lowest excited triplet states of 2(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole and 2(2'-hydroxyphenyl) benzoxazole by time-resolved electron paramagnetic resonance and molecular orbital calculations*, Chem. Phys. Lett. **192**, 532 (1992)
- [93] S. Nagaoka, A. Itoh, K. Mukai, U. Nagashima, *Investigation of Triplet States of 2(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole and 2(2'-hydroxyphenyl) benzoxazole by Transient Absorption Spectroscopy and ab Initio Calculations*, J. Phys. Chem. **97**, 11385 (1993)
- [94] W. Al-Soufi, K.H. Grellmann, B. Nickel, *Triplet state formation and cis->trans isomerization in the excited singlet state of the keto tautomer of 2(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole*, Chem. Phys. Lett. **174**, 609 (1990)
- [95] M. Pfeiffer, K. Lenz, A. Lau, T. Elsaesser, T. Steinke, *Analysis of the Vibrational Spectra of Heterocyclic Aromatic Molecules Showing Internal Proton and Deuterium Transfer*, J. Ram. Spec. **28**, 61 (1997)
- [96] H. Köppel, W. Domcke, L.S. Cederbaum, *Multimode Molecular Dynamics beyond the Born-Oppenheimer Approximation*, Adv. Chem. Phys. **57**, 59 (1984)
- [97] P.W. Atkins, R.S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 3rd Edition, Oxford University Press, Oxford: 1997, S.335
- [98] J.M. Hollas, *Moderne Methoden der Spektroskopie*, Vieweg: Wiesbaden 1995, S. 257ff.
- [99] F. Engelke, *Aufbau der Moleküle*, Teubner: Stuttgart, 1996
- [100] P.F. Barbara, L.E. Brus, P.M. Renzepis, *Intramolecular Proton Transfer and Excited-State Relaxation in 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazole*, J. Am. Chem. Soc. **102**, 5631 (1980)
- [101] L. Premvardhan, L. Peteanu, *Electroabsorption measurements and ab initio calculations of the dipolar properties of 2-(2'-hydroxyphenyl)-benzothiazole and -benzoxazole: two photostabilizers that undergo excited-state proton transfer*, Chem. Phys. Lett. **296**, 521 (1998)
- [102] V. Guallar, M. Moreno, J.M. Lluch, F. Amat-Guerri, A. Douhal, *H-Atom Transfer and Rotational Process in the Ground and first Singlet Excited Electronic States of 2-(2'-Hydroxyphenyl)oxazole Derivates: Experimental and Theoretical Studies*, J. Phys. Chem. **100**, 19789 (1996)
- [103] priv. comm. V. de Waele
- [104] M. Klessinger, J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH, Weinheim: 1995, S. 244f
- [105] R. Englman, J. Jortner, *The energy gap law for radiationless transitions in large molecules*, Mol. Phys. **18**, 145 (1970)
- [106] G. Herzberg, H.C. Longuet-Higgins, *Intersection of Potential Energy Surfaces in Polyatomic Molecules*, Trans. Farad. Soc. **35**, 77 (1963)

- [107] J.C. Lorquet, A.J. Lorquet, M. Desouter-Lecomte, *The Evolution of Electronically excited Molecules*, in: Quantum Theory of Chemical Reactions, R. Daudel, A. Pullman, L. Salem, A. Veillard, eds., Vol. II, S. 241, Reidel: 1980
- [108] B.R. Smith, M.J. Bearpark, M.A. Robb, F. Bernardi, M. Olivucci, *'Classical wavepacket' dynamics through a conical intersection. Application to the S₁/S₀ photochemistry of benzene*, Chem. Phys. Lett. **242**, 27 (1995)
- [109] W. Fuß, S. Lochbrunner, A.M. Müller, T. Schikarski, W.E. Schmid, S.A. Trushin, *Pathway approach to ultrafast photochemistry: potential surfaces, conical intersections and isomerizations of small polyenes*, Chem. Phys. **232**, 161 (1998)
- [110] F. Schwabl, *Quantenmechanik*, 3. Aufl., Springer, Berlin: 1992, S. 279f
- [111] F. Hund, *Zur Deutung der Molekülspektren*, Z. Phys. **40**, 742 (1927)
- [112] J. von Neumann, E. Wigner, Phys. Z. **30**, 467 (1929)
- [113] M. Klessinger, *Theoretical models for the selectivity of organic singlet and triplet photoreactions*, Pure & Appl. Chem. **69**, 773 (1997)
- [114] F. Bernardi, M. Olivucci, M.A. Robb, *Potential Energy Surface Crossings in Organic Photochemistry*, Chem. Soc. Rev. 321 (1996)
- [115] J. Michl, V. Bonacic-Koutecký, *Electronic aspects of organic photochemistry*, Wiley: New-York, 1990
- [116] M. Klessinger, J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH: Weinheim, 1995, S. 179ff
- [117] M.A. Robb, F. Bernardi, M. Olivucci, *Conical intersections as a mechanistic feature of organic photochemistry*, Pure Appl. Chem. **67**, 783 (1995)
- [118] S. Lochbrunner, W. Fuß, W.E. Schmid, K.-L. Kompa, *Electronic Relaxation and Ground-State Dynamics of 1,3-Cyclohexadiene and cis-Hexatriene in Ethanol*, J. Phys. Chem. A, **102**, 9334 (1998)
- [119] W. Fuß, P. Hering, K.-L. Kompa, S. Lochbrunner, T. Schikarski, W.E. Schmid, S.A. Trushin, *Ultrafast Photochemical Pericyclic Reactions and Isomerizations of Small Polyenes*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **101**, 500 (1997)
- [120] M. Klessinger, *Konische Durchschneidungen und der Mechanismus von Singulett-Photoreaktionen*, Angew. Chem. **107**, 597 (1995)
- [121] R. Schneider, W. Domcke, H. Köppel, *Aspects of dissipative electronic and vibrational dynamics of strongly vibrationally coupled systems*, J. Chem. Phys. **92**, 1045 (1990)
- [122] U. Manthe, H. Köppel, *Dynamics on potential energy surfaces with a conical intersection: Adiabatic, intermediate, and diabatic behavior*, J. Chem. Phys. **93**, 1658 (1990)
- [123] G. Stock, W. Domcke, *Detection of ultrafast molecular-excited-state dynamics with time- and frequency-resolved pump-probe spectroscopy*, Phys. Rev. A **45**, 3032 (1992)
- [124] W. Domcke, H. Köppel, *Model Calculation on the Pump-Probe Measurement of Ultrafast Electronic Population Decay in Polyatomic Molecules*, Chem. Phys. Lett. **140**, 133 (1987)

- [125] G. Stock, R. Schneider, W. Domcke, *Theoretical studies on the femtosecond real-time measurement of ultrafast electronic decay in polyatomic molecules*, J. Chem. Phys. **90**, 7184 (1989)
- [126] L. Seidner, G. Stock, W. Domcke, *Model studies on femtosecond spectroscopy of multidimensional photoisomerization and internal-conversion dynamics. A nonperturbative approach*, Chem. Phys. Lett. **228**, 665 (1994)
- [127] L. Seidner, W. Domcke, *Microscopic modelling of photoisomerization and internal-conversion dynamics*, Chem. Phys. **186**, 27 (1994)
- [128] G. Stock, *Classical description of nonadiabatic photoisomerization processes and their real-time detection via femtosecond spectroscopy*, J. Chem. Phys. **103**, 10015 (1995)
- [129] L. Seidner, G. Stock, W. Domcke, *Nonperturbative approach to femtosecond spectroscopy: General theory and application to multidimensional nonadiabatic photoisomerization process*, J. Chem. Phys. **103**, 3998 (1995)
- [130] A.A. Ruth, E.-K. Kim, A. Hese, *The $S_0@S_1$ cavity ring-down absorption spectrum of jet-cooled azulene: dependence of internal conversion on the excess energy*, Phys. Chem. Chem. Phys. **1**, 5121 (1999)
- [131] C. H. B. Cruz, J.P. Gordon, P. C. Becker, R.L. Fork, C.V. Shank, *Dynamics of Spectral Hole Burning*, IEEE J. Quant. Electr. **24**, 261 (1988)
- [132] P.F. Barbara, G.C. Walker, T.P. Smith, *Vibrational Modes and the Dynamic Solvent Effect in Electron and Proton Transfer*, Science **256**, 957 (1992)
- [133] W. Domcke, G. Stock, *Theory of Ultrafast Nonadiabatic Excited-State Process and their Spectroscopic Detection in Real Time*, Adv. Chem. Phys. **100**, 1 (1997)
- [134] S. Lochbrunner, A.J. Wurzer, and E. Riedle, *Ultrafast excited state proton transfer and subsequent coherent skeletal motion of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazol*, J. Chem. Phys. **112**, 24 (2000)
- [135] T. Wilhelm, *Spektroskopie auf der 10 fs-Zeitskala: Abstimmbare, sichtbare Lichtimpulse durch nichtkollineare parametrische Verstärkung und Untersuchung der S_1 -Dynamik von Azulen*, Diss. Fak. f. Physik, Univ. München, 1998
- [136] T. Wilhelm, J. Piel, E. Riedle, *Sub-20-fs pulses tunable across the visible from a blue-pumped single-pass noncollinear parametric converter*, Opt. Lett. **22**, 1494 (1997)
- [137] E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein, W. Zinth, *Generation of 10 to 50 fs pulses tunable through all of the visible and the NIR*, Appl. Phys. B **71**, 457 (2000)
- [138] W. Demtröder: *Laserspektroskopie*, Springer Verlag: Berlin, 1991, S. 488f
- [139] H. Haken, H.C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer Verlag: Berlin, 1994, S. 281ff
- [140] W. Atkins, R.S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press: Oxford, 1997, S. 363ff
- [141] G.J. Atchity, S.S. Xantheas, K. Rudenberg, *Potential energy surfaces near intersections*, J. Chem. Phys. **95**, 1862 (1991)
- [142] G.C. Schatz, M.A. Ratner, *Quantum Mechanics in Chemistry*, Prentice Hall: New Jersey, 1993, S. 95

- [143] E.W.-G. Diau, S. de Feyter, A.H. Zewail, *Direct observation of the femtosecond nonradiative dynamics of azulene in a molecular beam: The anomalous behaviour in the isolated molecule*, J. Chem. Phys. **110**, 9785 (1999)
- [144] G.R. Hunt, E.F. McCoy, I.G. Ross, *Excited States of Aromatic Hydrocarbons: Pathways of Internal Conversion*, Aust. J. Chem. **18**, 591 (1962)
- [145] G.J. Small, S. Kusserow, *Vibronic effects in the 7000 Å state of azulene*, J. Chem. Phys. **60**, 1558 (1974)
- [146] E.W.-G. Diau, J.L. Herek, Z.H. Kim, A.H. Zewail, *Femtosecond Activation of Reactions and the Concept of Nonergodic Molecules*, Science **279**, 847 (1998)
- [147] A.L. Sobolewski, *On the Excess-Energy Dependence of Radiationless Decay Rate Constants*, Chem. Phys. **115**, 469 (1987)
- [148] R. Müller, H. Köppel, *Adiabatic wave-packet motion on conically intersecting potential energy surfaces. The case of SO₂ (¹B₁-¹A₂)*, Chem. Phys. **183**, 107 (1994)
- [149] H.E. Lessing, A. von Jena, *Separation of Rotational Diffusion and Level Kinetics in Transient Absorption Spectroscopy*, Chem. Phys. Lett. **42**, 213 (1976)
- [150] $\text{Frq}_i = v_i / c$
- [151] I. Harl, *Sub-Pikosekunden-Spektroskopie der Schwingungsrelaxation von C-H-Streckschwingungen in Polyatomaren Molekülen*, Diss. Fak. Physik, Univ. München, 1999
- [152] P.-T. Chou, S.L. Studer, M. L. Martinez, *Studies of the triplet state of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole*, Chem. Phys. Lett. **178**, 393 (1991)
- [153] priv. comm. A. Stolow
- [154] priv. comm. R. de Vivie-Riedle
- [155] priv. comm. V. DeWaele, Gaussian 98
- [156] M. Wiechmann, H. Port, *Steady-state and time-resolved studies on intramolecular proton transfer in benzotriazole and benzothiazole crystals*, J. Lumin. **48 & 49**, 217 (1991)
- [157] B. Nickel, P.J. Walla, *Peculiarity of triplet-triplet energy transfer from 2-(2'-hydroxy-phenyl)benzoxazole to diacetyl. Evidence for radiative keto-enol transition $^3K^* \rightarrow ^1E$ and $^1E \rightarrow ^1K^*$* , Chem. Phys. **237**, 371 (1998)
- [158] priv. comm. A. Sobolewski
- [159] A. Hofmann, L. Kurtz, R. de Vivie-Riedle, *Interaction of electronic structure and nuclear dynamics on the S₁ reaction surface for the ringopening of cyclohexadiene*, Appl. Phys. B, accepted
- [160] A.J. Wurzer, *Echtzeitbeobachtung der ultraschnellen nichtstrahlenden Relaxation von Azulen: Schwingungsenergieabhängigkeit und Wellenpaketdynamik*, Diplomarbeit, Inst. f. Med. Optik, Uni. Muenchen, 1997
- [161] J. Wachtveitl, T. Nägele, A.J. Wurzer, M. Schenk and L. Moroder, *Ultrafast Photomodulation of Conformation in Azobenzene Containing Cyclic Peptides*, Ultrafast Phenomena XI, Eds. T. Elsaesser, J.G. Fujimoto, D.A. Wiersma und W. Zinth, Springer, Berlin: 1998, S. 609

- [162] T. Wilhelm, *Spektroskopie auf der 10 fs-Zeitskala: Abstimmbare, sichtbare Lichtimpulse durch nichtkollineare parametrische Verstärkung und Untersuchung der S_1 -Dynamik von Azulen*, Diss., Inst. f. Med. Optik, Uni. Muenchen, 1997
- [163] D.E. Spence, J.M. Evans, W.E. Sleat, W. Sibbet, *Regeneratively initiated self-mode-locked Ti:sapphire laser*, Opt. Lett. **16**, 1762 (1991)
- [164] J. Squier, F. Salin, G. Mourou, D. Harter, *100-fs pulse generation and amplification in Ti:Al₂O₃*, Opt. Lett. **16**, 324 (1991)
- [165] S. Lochbrunner, T. Wilhelm, J. Piel., and E. Riedle, *Sub-20-fs tunable pulses in the visible and NIR by noncollinear optical parametric amplification (NOPA)*, OSA TOPS, Vol 26, Advanced Solid-State Lasers, M. M. Fejer, H. Injeyan, and U. Keller (eds.), Optical Society of America, 1999
- [166] A.T. Reis e Sousa, J.M.G. Martinho, F. Baros, J.C. Anré, *Self-quenching of azulene fluorescence in cyclohexane*, J. Photochem. Photobiol. A:Chem. **83**, 199 (1994)
- [167] H.J. Polland, W. Zinth, *A difference detection system for high precision measurements of ultrafast transmission changes*, J. Phys. E: Sci. Instrum. **18**, 399 (1985)
- [168] J.-C. Diels, W. Rudoph, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*, New-York: McGraw-Hill, 1995
- [169] M.J. Bastiaans, *Local-Frequency Description of Optical Signals and Systems*, Dep. of Electrical Engineering, Eindhoven Univ. of Technology: Eindhoven, 1988

Danksagung

Bei allen Freunden und Kollegen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich mich an dieser Stelle herzlich bedanken. Insbesondere gilt mein Dank

Herrn **Prof. Dr. Eberhard Riedle**, der mir durch sein besonderes persönliches Engagement erhellende Einblicke in die Physik der Moleküle und Photonen ermöglichte. Die intensive Betreuung und Unterstützung bei meinen Projekten führte zu einer umfassenden Ausbildung, auch jenseits ausschließlich naturwissenschaftlicher Erkenntnisse.

Herrn **Prof. Dr. Wolfgang Zinth**, der mir in vielen Gesprächen mit Rat und Tat zur Seite stand und die Ergebnisse meiner Arbeit stets mit Interesse verfolgte.

Herrn **Dr. Stefan Lochbrunner**, der auf praktisch alle Fragen zur Experimentalphysik immer eine Antwort weiß und durch sein großes Engagement während der Messungen an HBT und sein beständiges Korrekturlesen die Konvergenz für die Anzahl an Restfehlern meiner Arbeit deutlich beschleunigte.

Herrn **Prof Dr. Josef Wachtveitl**, der mir in allen Lebenslagen und vielen wissenschaftlichen Diskussionen den ein oder anderen Weg zeigte unterschiedliche Sichtweisen und Meinungen sinnvoll zu integrieren.

Den Mitgliedern (und ehemaligen Mitgliedern) der Arbeitsgruppe **Riedle: Dr. Thomas Wilhelm, Johannes Piel, Matthias Beutter** und **Dr. Vincent de Waele** für ein hervorragendes Arbeitsklima, ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft bei allen Schwierigkeiten und Problemen die sich im Laufe einer Promotion und im Institutsleben ergeben sowie den anderen Kollegen und Mitarbeitern (und ehemaligen Mitarbeitern) des Lehrstuhls für BioMolekulare Optik, **Jörg Krebs, Sebastian Spörlein, Benno Fonrobert, Thomas Blankenhorn, Ingo Lutz, Dr. Petra Hupmann, Dr. Thomas Nägele**, für die angenehme Atmosphäre am BIMO.

Philipp Schlicht für die Ausarbeitung des SW-FT-Programms während seines Praktikums sowie **Gert Jäger** der mir dabei half, die Untiefen dreidimensionaler Vektordiagramme mit Mathematica auszuloten und **Karen Saucke**, die sich von HBT am Fluorimeter nichts vormachen ließ.

Den Mitarbeitern der Werkstatt, besonders Herrn **Rudi Schwarz**, gilt mein Dank für den unermüdlichen Einsatz mittelgroße konstruktive Probleme aus dem Weg zu räumen und jeden Besuch in den heiligen, mechanischen Hallen zu einem Erlebnis zu machen.

Meinem privaten Umfeld, besonders meiner Lebensgefährtin **Heike Veitengruber**, gilt der Dank für die, bei aller Last, immer vorhandene Ruhe, Gelassenheit und Zuversicht in die Projekte die wir gemeinsam in Angriff genommen haben.

Lebenslauf

Name: Alexander J. Wurzer
Geburtsdatum: 15.04.1969
Geburtsort: München
Familienstand: Ledig
Eltern: Karl Wurzer
Alba Ködderitzsch (geb. Ehemann)

1986 Mittlere Reife
1988 Fachhochschulreife - Technik
1989 - 90 Wehrdienst, Luftwaffe in Erding
1990- 92 Fachhochschule München, Studiengang Physikalische Technik,
einschließlich I. Praktikumssemester:
Institut für Festkörpertechnologie - Fraunhofer-
Gesellschaft: Hybrid- und Dickschichttechnik.
1992 - 96 Studium der Physik mit Nebenfach Mikrobiologie an der Ludwig-Maximilians-
Universität, München.
1997 Diplomarbeit in Experimentalphysik am ehem. Institut für Medizinische Optik
der Ludwig-Maximilians-Universität, München
1997 – 2000
Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für BioMolekulare Optik,
Universität München
Seit März 2000
Selbständige Tätigkeit