

Dynamik der Photodissoziation eines aromatischen Disulfides in
verschiedenen Lösungsmitteln

D i s s e r t a t i o n
zur Erlangung des akademischen Grades
d o c t o r r e r u m n a t u r a l i u m
(Dr. rer. nat)
im Fach Chemie
eingereicht an der

Mathematischen-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
der Humboldt Universität zu Berlin

von

Andreas Lochschmidt
geboren am 10.01.1967 in Augsburg

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin
Prof. Dr. Dr. h.c. Hans Meyer

Dekanin der Mathematischen-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
Vlasta Bonačić-Koutecký

Gutacher: 1. Prof. Dr. Nikolaus P. Ernsting
 2. Prof. Dr. Vlasta Bonačić-Koutecký
 3. Prof. Dr. Dietmar Stehlik (Freie Universität Berlin)

Tag der mündlichen Prüfung: 27. März 1998

Ich erkläre, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt habe.

für Sonja

Inhaltsverzeichnis

1	Übersicht	7
2	Einleitung	9
2.1	Lösungsmiteleinflüsse auf chemische Reaktionen	10
2.2	Motivation und Ziel	11
2.3	Übersicht	13
3	Eigenschaften der untersuchten Verbindung	15
3.1	Photophysikalische Eigenschaften von BPADS	17
3.2	Vergleichende Literaturübersicht	20
4	Theoretische Grundlagen	25
4.1	Rekombinationsdynamik	25
4.1.1	Primäre und sekundäre geminale Rekombination	26
4.1.2	Nicht-geminale, homogene Rekombination	28
4.1.3	Dimerenbildung	29
4.1.4	Ladungsrekombination	29
4.2	Einfache MD-Simulationen	30
4.2.1	Langevin- und Fokker-Planck-Gleichung	31
4.2.2	Die verwendeten Potentiale:	34
4.2.3	Numerische Rechnungen	37
4.2.4	Qualitative Ergebnisse für PAPT und JULT	38

5	Experimenteller Teil	43
5.1	Pump-Probe-Spektroskopie	43
5.2	Das Kurzpulslasersystem	44
5.2.1	Überblick zur Erzeugung kurzer Laserpulse	44
5.2.2	Das Prinzip des CPM-Lasers	45
5.2.3	Beschreibung des verwendeten CPM-Lasers	46
5.3	Die Nd:YAG-Laser gepumpte Nachverstärkung	48
5.3.1	Die einzelnen Stufen der Nachverstärkung	50
5.3.2	Pulskompression	52
5.3.3	Synchronisation von CPM-Pulsen und Nachverstärkung	53
5.4	Kontinuumserzeugung und Frequenzverdopplung	54
5.4.1	Soft- und Superkontinuum	54
5.4.2	Frequenzverdopplung	58
5.5	Kurzpuls-Zweifarb-Signalaufnahme	59
5.6	Kurzpuls-Breitband-Spektrometer	60
5.6.1	Spektrale Filterung	60
5.6.2	Abbildungsoptik	61
5.7	Charakterisierung der Meßanlage	61
5.7.1	Bestimmung der Pulsbreiten	61
5.7.2	Bestimmung der effektiven Zeitauflösung	63
5.7.3	Dispersion des Zeitnullpunkts	64
5.8	Verwendete Chemikalien	66
6	Auswertung der Meßdaten	67
6.1	Dispersion und Korrektur des Zeitnullpunkts	68
6.2	Spektrale Beiträge	71
6.3	Anpassung an Gauß- und Lognormalfunktionen	73
7	Ergebnisse und Diskussion	79
7.1	Spektrale Entwicklung der JULT-Radikale	79
7.1.1	Die instantane Entwicklung:	79
7.1.2	Evolution bis zu 1 ps:	80

7.1.3	Evolution bis zu 5 ps:	81
7.1.4	Evolution bis 200 ps	84
7.2	Ergebnisse der μ s Messungen	85
7.2.1	Transiente Spektren	86
7.2.2	Kinetische Daten und ihre Interpretation	87
7.3	Ergebnisse der semiempirischen Rechnungen	88
7.4	Datenanalyse der Kurzzeitserien	91
7.4.1	Momentanalyse der roten Bande	91
7.4.2	Schlußfolgerungen aus der Momentenanalyse	95
7.4.3	Ergebnisse aus der Komponentenerlegung	96
7.5	Interpretation der Ergebnisse	98
7.6	Vergleich mit der PAPT-Dynamik	99
7.6.1	Spektrale Dynamik	99
7.6.2	Subpikosekunden-Dynamik	100
7.6.3	Pikosekunden-Dynamik	101
8	Zusammenfassung	103
9	Danksagung	105
A	Ergänzung zum Experiment	113
A.1	Hinweise zum CPM-Betrieb	113
A.2	Glättung des Nd:YAG-Pulsprofils	114
A.3	Vergleich der experimentellen Daten	115

Kapitel 1

Übersicht

In der vorliegenden Arbeit werden experimentelle Untersuchungen der Photodissoziation von Bis - Julolidin - Disulfid (BJUDS) in Julolidylthiyl (JULT)-Radikale in verschiedenen Lösungsmitteln vorgestellt. Dabei wurde insbesondere der Lösungsmiteleinfluß auf die geminale Rekombination der JULT-Radikale studiert. Ferner wird der Aufbau der für diese Messungen notwendigen Kurzpuls-Pumpprobe-Anlage detailliert beschrieben. Die Ausgangsverbindung (BJUDS) absorbiert nur im UV-Bereich, die Dissoziationsprodukte im sichtbaren Spektralbereich.

Die Radikale entstehen mit Zeitkonstanten von 130 fs und ca. 1,5 ps. Es werden zwei Radikalkonformere gebildet, die sich spektral nur gering unterscheiden. Primäre geminale Rekombination wird nur in viskosen Lösungsmitteln, unabhängig von der Polarität, beobachtet. Sekundäre geminale Rekombination tritt nur in apolaren Lösungsmitteln auf. Dabei werden auch langlebige Radikaldimere gebildet, die in zweiter Ordnung verschwinden. Mit diesen Ergebnissen konnten frühere Messungen zum Bis-(p-Aminophenyl)-Disulfid hinsichtlich der Rekombinationsdynamik der p-Aminophenylthiyl-Radikale in apolaren Lösungsmitteln ergänzt werden.

The following work presents experimental studies of photodissociation of bis-(julolidine)-disulfide (BJUDS) into julolidylthiyl (JULT)-radicals in different solvents. Particularly the influence of solvents on geminate recombination of JULT-radicals was studied. The setup of the ultrafast pump-probe-experiment necessary for these measurements is described in detail. The BJUDS absorbs only in the UV-range, while the photoproducts absorb in the visible spectral range.

The radicals arise with time constants of 130 fs and about 1.5 ps. Two conformers are formed, which are slightly different in the transient absorption spectrum. Primary geminate recombination is observed only in viscous solvents, independent of polarity. Secondary geminate recombination occurs only in apolar solvents. With it long-lived radical dimers are formed, decaying in second order. These results complete earlier measurements of bis-(p-aminophenyl)-disulfide with respect to recombination dynamics of the p-aminophenylthiyl radicals in apolar solvents.

Kapitel 2

Einleitung

Mit Hilfe ultrakurzer Laser können heutzutage elementare chemische Reaktionen mittels der Pump-Probe-Spektroskopie *live* verfolgt werden. Ein besonders starkes Interesse ist derzeit im Bereich der Biophysik und Biochemie aufgekommen. Denn wichtige Schritte der primären Prozesse bei der Photosynthese oder der Elementarschritte des Sehvorgangs in den Retinalen spielen sich im Femto- und Pikosekundenbereich ab. So treten z.B. die Photoisomerisierungen des Rhodopsins (verantwortlich für den Sehprozeß) oder des Bakteriorhodopsins (eine photosynthetische lichtinduzierte Protonenpumpe) in ca. 200 bzw. 500 Femtosekunden auf, die nachfolgend Ladungstrennungen auslösen und den eigentlichen Protonenaustausch steuern. Dabei spielt auch der Einfluß der Umgebung der photosynthetischen Antennensysteme [1] oder der Retinale [2] eine entscheidende Rolle für den Verlauf des Energietransfers bzw. der Reaktionsgeschwindigkeit oder der Quantenausbeute der Protonenpumpe.

Die Umgebung eines reaktiven Systems nimmt i.A. einen großen Einfluß auf den Verlauf einer chemischen Reaktion. Diesen kann man mit zunehmender Komplexität untersuchen. Im Molekularstrahl, in dem die Systeme isoliert vorliegen, können die Potentialhyperflächen des einzelnen Systems ohne Umgebungswechselwirkungen analysiert werden. Angefangen von Edelgasclustern über die Gasphasen bis zu den flüssigen Phasen werden die Wechselwirkungen der verschiedenen Umgebungen systematisch zugeschaltet. Die Änderungen der inner- und zwischenmolekularen Potentialhyperflächen sind beim Übergang von komprimierten Gasen zu unpolaren Lösungsmitteln möglicherweise nur gering. Polare Umgebungen jedoch üben meist stärkere Wechselwirkungen auf die reaktiven

Systeme aus. Durch den Übergang von unpolaren zu polaren Lösungsmitteln kann der Einfluß der Umgebung auf chemische Reaktionen studiert werden.

2.1 Lösungsmiteleinflüsse auf chemische Reaktionen

Der Verlauf einer chemischen Reaktion ändert sich oftmals beim Übergang von einer unpolaren zu einer polaren Umgebung. Dies spielt eine wichtige Rolle u.a. in organischen Synthesen. In polaren Lösungsmitteln ändert sich die Energetik und Dynamik meist drastisch im Vergleich zum isolierten Molekül. Energetisch betrachtet kann die unterschiedliche Solvatation verschieden polarer Übergangszustände die Aktivierungsenergie einer Reaktion beeinflussen. Ferner kann der Ausgang einer bestimmten Reaktion infolge der Verschiebung des Gleichgewichts zweier verschieden polarer Produkte durch die Solvatation mit der Wahl des Lösungsmittels gesteuert werden. Die dynamischen Aspekte der Lösungsmiteleinflüsse spielen, vor allem bei Reaktionen mit schnellen Ladungsverschiebungen, eine wesentliche Rolle für den Verlauf und den Ausgang einer Reaktion. Neben der Betrachtung der stationären Fluoreszenz-Stokes-Verschiebung wurde erst durch die Ultrakurzzeit-Spektroskopie der experimentelle Zugang zur Untersuchung der Solvatationsdynamik geschaffen. Die Zeitauflösung der Kurzeitanlagen erlaubt die direkte Verfolgung selbst schnellster molekularer Antworten auf eine instantane Störung eines sich im Gleichgewicht befindenden Systems. Derartige Störungen sind z.B. die instantane Änderung des Dipolmoments eines Chromophors infolge einer elektronischen Anregung oder Elektronentransfers in einem angeregten Donor-Akzeptor-System.

Neben der Polarität spielt auch die Viskosität bzw. Dichte des Lösungsmittels eine entscheidende Rolle für den Verlauf einer chemischen Reaktion. Dies kann sich beispielsweise auch durch den von FRANCK & RABINOWITCH [3] bereits 1934 beschriebenen Käfigeffekt äußern. Danach behindert das Lösungsmittel die Trennung reaktiver Teilchen bei einer Photolysereaktion, was zu einer sofortigen Rekombination der Teilchen führt, wie sie in der Gasphase kaum stattfinden könnte. Die Ausbeute der Photolyse kann mit Umgebungen unterschiedlicher Viskosität untersucht werden. Dies kann durch Variation der Lösungsmittel oder durch Druckänderungen eines Lösungsmittels erreicht werden.

2.2 Motivation und Ziel

Der Lösungsmiteleinfluß auf die Dissoziation einer organischen Disulfidverbindung, Bis-(p-aminophenyl)-Disulfid (BPADS), und auf die anschließende Konkurrenz zwischen der Rekombination und der Solvataion der Dissoziationsprodukte, der p-Aminophenylthiyl-Radikale (PAPT-Radikale), wurde von BULTMANN & ERNSTING [4] in verschiedenen **polaren Lösungsmitteln** auf der Femto- und Pikosekundenzeitskala untersucht. In diesem Fall dauert der Dissoziationsvorgang selbst etwa 10^{-13} s. Eine anschließende Rekombination der Dissoziationsprodukte (PAPT-Radikale) zur Ausgangsverbindung (BPADS) wurde nur in viskosen Lösungsmitteln gefunden. Diese Rekombination findet in ca. 10^{-12} s statt. In niedrig viskosen Lösungsmitteln wurde keine anschließende Rekombination gesehen. Dieses Phänomen wurde durch folgende These erklärt: Die Solvataion infolge der polaren Umgebung stabilisiert die PAPT-Radikale und verhindert so die erwartete höhere Rekombinationswahrscheinlichkeit. In niedrig viskosen Umgebungen brechen die PAPT-Radikale aus dem Lösungsmittelkäfig aus und werden sofort solvatisiert. In viskosen Umgebungen jedoch gibt es eine Konkurrenz zwischen der Rekombination innerhalb des Lösungsmittelkäfigs und dem Ausbruch der PAPT-Radikale aus dem Lösungsmittelkäfig einhergehend mit Solvataion der Radikale. Demnach sollte in unpolarer Umgebung eine höhere Rekombinationsausbeute als in polarer Umgebung zu erwarten sein.

Um mehr über die eigentliche Dissoziationsdynamik dieser Disulfidverbindung zu erfahren, sollte die Dissoziation auch in **unpolaren Lösungsmitteln** im Femto- bis Pikosekundenzeitbereich untersucht werden. In diesem Fall wird keine Stabilisierung der PAPT-Radikale durch die Umgebung erwartet. Das Ziel dieser Studie ist:

1. die Charakterisierung der Dissoziation mittels der Fluoreszenzanisotropie, die Aufschluß darüber geben sollte, ob die Trennung der beiden Molekülhälften eher durch eine Translations- oder eine Rotationsbewegung stattfindet, und
2. der Nachweis und die Charakterisierung des in unpolarer Umgebung erwarteten Käfigeffekts, wobei durch die Messungen in einer temperierbaren Hochdruckzelle (Druckbereich bis 4 kbar !) der Einfluß der Dichte und der Viskosität der mikroskopischen Umgebung auf das Rekombinationsverhalten untersucht werden sollte.

Bei den ersten Messungen stellte sich jedoch heraus, daß die mit einem fs-Puls photolytisch erzeugten Radikale nicht fluoreszierten, obwohl die Radikalfluoreszenz in Alkanen aus älteren Experimenten mit ns-Pulsen [6, 7] bekannt war. Die Ursache ist bis heute ungeklärt. Jedenfalls war damit der erhoffte Zugang zur Untersuchung der Dissoziationsdynamik versperrt. Einen Ausweg aus dieser Situation schien die Beobachtung der transienten Absorption der Radikale zu versprechen. Allerdings war die Signalintensität wegen der geringen Löslichkeit der Disulfidverbindung (BPADS) in aliphatischen Lösungsmitteln sehr schwach. Diese Tatsache kann man nicht durch längere optische Wege ausgleichen, da man für die Femtosekundenmessungen auf geringe Schichtdicken der Meßzellen angewiesen ist. Ein anderes Problem machte die Messungen jedoch unmöglich: Selbst an den äußerst inerten Calciumfluorid-Zellfenstern lagerten sich nach nur wenigen Photolysepulsen Photoprodukte an, so daß kein Signal mehr gemessen werden konnte.

Um dennoch die genannten Ziele zu verfolgen, wurde eine andere Verbindung aus der aromatischen Disulfidfamilie gewählt, die sich deutlich besser in unpolaren Lösungsmitteln löst, nämlich Bis-(julolidin)-Disulfid (BJUDS). In der transienten Absorption der Dissoziationsprodukte, der Julolidylthiyl-Radikale (JULT-Radikale), traten in unpolarer Umgebung komplizierte Kinetiken auf, die auf eine zeitliche Entwicklung der spektralen Lage des Absorptionsspektrums oder auf unterschiedliche Kinetiken mindestens zweier Absorptionsbanden zurückzuführen ist. Daher wurde zur weiteren Untersuchung dieser Verbindung auf die Methode der Breitbandspektroskopie zurückgegriffen, mit der auch die zeitlichen Veränderungen des Absorptionsspektrums erfaßt werden. Bei diesen Messungen wurde neben den Absorptionsspektren der JULT-Radikale noch die Entstehung weiterer Absorptionsspektren beobachtet, die den JULT-Radikaldimeren zugeschrieben wurden, welche aus JULT-Radikalpaaren gebildet werden.

Das Thema dieser Arbeit ist die experimentelle Untersuchung der Lösungsmiteleinflüsse auf Dissoziation und geminale Rekombination einer größeren organischen Disulfidverbindung, dem Bis-(julolidin)-Disulfid.

2.3 Übersicht

Die Schwerpunkte dieser experimentellen Arbeit lagen

1. im Neuaufbau der Kurzpuls Pump-Probe-Anlage und
2. in der Messung von Entstehung und spektraler Veränderung der Julolidylthiyl-Radikale.

Außerdem sollte die Entstehung und der Zerfall von photolytisch erzeugten Teilchenpaaren, den Radikaldimeren, mit einer einfachen mikroskopisch-dynamischen Beschreibung veranschaulicht werden.

Im einzelnen ist die Arbeit wie folgt gegliedert:

Das zweite Kapitel beschreibt die wichtigsten photophysikalischen und -chemischen Eigenschaften der behandelten aromatischen Disulfidverbindungen. Ferner werden andere Moleküle mit ähnlichen Eigenschaften in einer kurzen Literaturübersicht vorgestellt. Im dritten Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der Rekombinationsdynamik photolytisch erzeugter Radikale und einfache MD-Simulationen zur Bildung metastabiler Radikaldimere behandelt. Das Ziel dieser Simulationen ist vornehmlich eine Veranschaulichung des Problems der Dimerenbildung. Kapitel 4 beschreibt den experimentellen Aufbau der Pump-Probe-Anlage für die nachfolgend durchgeführten Untersuchungen. Dabei werden die einzelnen funktionellen Einheiten detailliert dargestellt. Die Auswertungsmethode der experimentellen Daten behandelt Kapitel 5. Die Ergebnisse aus den Messungen werden in Kapitel 6 erklärt und im Zusammenhang mit semiempirischen Rechnungen diskutiert. Dazu erfolgt ein Vergleich mit den früheren Auswertungen des BPADS [9, 4, 12]. Im Anhang sind abschließend nützliche Hinweise zum Betrieb der Meßanlage genannt.

Kapitel 3

Eigenschaften der untersuchten Verbindung

Die in dieser Arbeit untersuchte Verbindung **Bis-(julolidin)-Disulfid** (BJUDS) ist in Abb. 3.1 dargestellt. Bisher wurde BJUDS nur von ISHIZAKA [13] photophysikalisch untersucht. Er verglich u.a. die Lasereigenschaften mit denen von **Bis-(p-aminophenyl) Disulfid** (BPADS). Beide Verbindungen spalten sich durch Bestrahlung mit UV-Licht zu Radikalen, die im sichtbaren Spektralbereich eine intensive Absorptionsbande aufzeigen, während die Ausgangsverbindungen im sichtbaren Bereich transparent sind und nur im UV Bereich absorbieren. Die Abb. 3.2 zeigt die Absorptionsbanden von BJUDS und den Dissoziationsprodukten, den **julolidylthiyl (JULT)** Radikalen. Die Aufnahme der Absorptionsspektren der JULT Radikale erfolgte mit einer Blitzlicht-Anlage für die transiente Mikrosekunden-Spektroskopie [14]. ISHIZAKA fand folgende Eigenschaften von BJUDS und JULT:

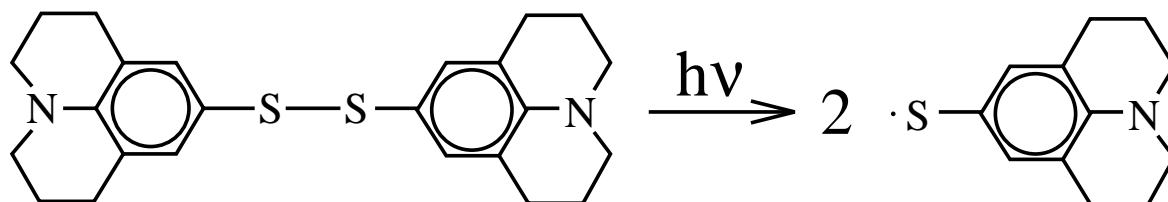


Abbildung 3.1: Die untersuchte Verbindung, links Bis(julolidin) Disulfid, rechts die beiden Julolidylthiyl Radikale.

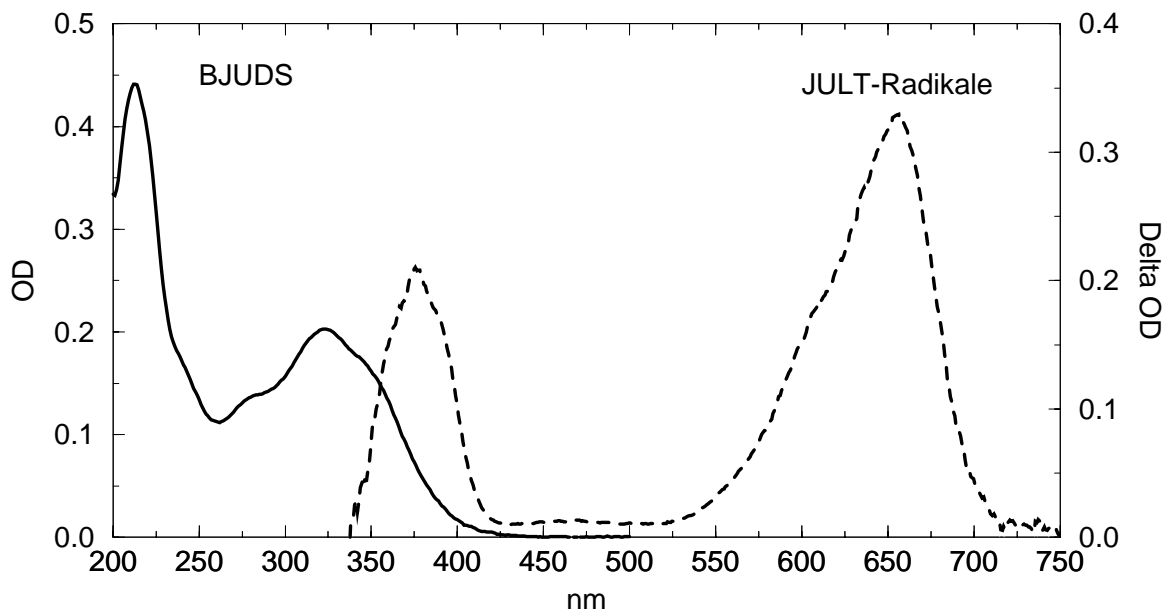


Abbildung 3.2: Die Absorptionsbanden der untersuchten Verbindung in Diethylether, links Bis(julolidin) Disulfid, rechts das Julolidylthiyl Radikal (aus der Blitzlichtphotolyse).

- Durch Bestrahlung mit 308 nm wird BJUDES in 2 JULT-Radikale gespalten, die ebenfalls durch die 308 nm Bestrahlung in D_n -Zustände angeregt werden, aus denen sie in D_1 -Zustände relaxieren. In aprotischen Lösungsmitteln fluoreszieren sie aus D_1 -Zuständen.
- Die Radikale zeigen in Diethylether und Tetrahydrofuran eine moderate Laseremission (Quantenausbeute 30%) bei 754 bzw. 782 nm, in Dioxan und Mischungen aus Cyclohexan und Diethylether eine schwache Laseremission (1 - 6%) bei 781 bzw. 730 bis 740 nm.
- Im Vergleich zu BPADS liegt die Laseremissionsschwelle für die JULT-Radikale ca. 6 mal höher als für die **p-Aminophenylthiyl** (PAPT)-Radikale, den Dissoziationsprodukten des BPADS.
- Das Abklingverhalten der transienten Absorption bei 632.8 nm (HeNe-Laser) entspricht einer Reaktionskinetik 2. Ordnung. Die hauptsächliche Reaktion ist die Rekombination zu der Ausgangsverbindung BJUDES.

Mehr spektroskopische Information liegt über BJUDS und JULT nicht vor. Da die Verbindung in ihrer Grundstruktur der des BPADS bzw. PAPT sehr ähnlich ist und - wie von ISHIZAKA gezeigt - auch in ihren photophysikalischen Eigenschaften gleiche Tendenzen aufweist, sollen in den folgenden Abschnitten wichtige Eigenschaften und Ergebnisse von BPADS und PAPT-Radikalen vorgestellt werden. Abschließend werden in einem Literaturvergleich andere in Bezug auf Dissoziation und Rekombination untersuchte Verbindungen angesprochen.

3.1 Photophysikalische Eigenschaften von BPADS

Eine Zusammenstellung sämtlicher spektroskopischen und photophysikalischen Daten von BPADS gibt BULTMANN [5]. Daher werden im folgenden nur die bezüglich Dissoziation bzw. Rekombination relevanten Ergebnisse zusammengefaßt und hinsichtlich einer Aufspaltung der Absorptionsbanden bzw. Dimerenbildung ergänzt.

Das Dipolmoment von BPADS im elektronischen Grundzustand wurde mit *MNDO*-Rechnungen zu 1.5 D bestimmt [15]. Aus der solvatochromen Verschiebung der Absorption und der Fluoreszenz (in aprotischen Lösungsmitteln) wurden von MORINE & KUNTZ [6] die Dipolmomente für die PAPT-Radikale im elektronischen Grund- und ersten angeregten Zustand bestimmt. Sie betragen 4.3 D im D_0 und 7.3 D im D_1 . Wegen des Unterschieds der Dipolmomente eignen sich die PAPT-Radikale u.a. als Sondenmoleküle für Untersuchungen der Lösungsmitteldynamik.

Die Arbeitsgruppe von TOLSTOROZHEV [8, 16, 17, 18] bestimmte die Quantenausbeute der Photodissoziation von p-Aminophenylthiol und BPADS bei verschiedenen Anregungswellenlängen. Die Dissoziationsprodukte sind in beiden Fällen PAPT-Radikale, die Bandenformen der Absorptionsspektren sind identisch [17]. Mit zunehmender Viskosität des Lösungsmittels und steigender Anregungswellenlänge nahm die Quantenausbeute deutlich ab:

$$\Phi_{264nm}(Pentan)=0.68, \Phi_{264nm}(Tridecan)=0.36 [17] \text{ und}$$

$$\Phi_{264nm}(Heptan)=0.57, \Phi_{352nm}(Heptan)=0.047 [18].$$

Diese Arbeitsgruppe untersuchte auch mit einer Zeitauslösung von 6 ps die transienten Absorptionsspektren in verschiedenen Lösungsmitteln [16]. Dabei erhielten sie in Hexan

und Diethylether je eine Absorptionsbande für die Radikale im roten Spektralbereich, die jedoch deutliche Strukturen¹ aufwies. In Ethylacetat und Ethanol jedoch fanden sie zwei Absorptionsbanden bei 560 nm und bei 620 nm, wobei letztere nach wenigen 10 ps aus einer Schulter der bei 560 nm zentrierten Bande entstand. Sie ordneten diese zweite Bande einer zwitterionischen Form des Radikals zu. Eine derartige Doppelstruktur wurde weder von HIRATA [12] noch von ERNSTING [9] oder BULTMANN [4] beobachtet.

Die Arbeitsgruppe um HIRATA [10, 11, 12] untersuchte mit einer Zeitauflösung von 15 ps die Rekombinationsdynamik in n-Hexan:

Die Photodissoziation erfolgte bei 295 nm, die Detektion der Radikale mit einem Breitbandkontinuum von 400 bis 900 nm. Die Konzentration des BPADS lag bei $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

- Im Rahmen ihrer Zeitauflösung beobachteten sie eine intensive Absorptionsbande im Bereich von 540 nm, die zunächst auf der roten Flanke verbreitert war und anschließend exponentiell mit einer Zeitkonstante von 80 - 40 ps je nach Temperatur (278 bis 323K) schmaler wurde. Nach ca. 500 ps war der Endwert der Bandenform erreicht, die mit der von LAURENT [14] durch Blitzlichtphotolyse gemessenen Absorptionsbande übereinstimmt. Sie interpretierten die Verschmälerung als geminale Rekombination von initial vorhandenen *linearen* Dimeren.
- Mit einer ähnlichen Zeitkonstante entstand eine weitere, rotverschobene Bande um 650 nm, die jedoch nach 2 ns vollständig verschwand. Die zuletzt genannte Bande wurde nur in Hexan beobachtet und *sandwich*-Dimeren zugeordnet, die durch Diffusion der PAPT-Radikale entstanden.
- Messungen mit p-Aminophenylthiol unter gleichen Bedingungen ergaben nur eine Hauptbande bei 540 nm ohne anfängliche Verbreiterung [10]. Die Autoren vermuten, daß starke Wechselwirkungen zwischen eng benachbarten Radikalen für die anfängliche Verbreiterung verantwortlich seien.
- Die Absorptionsbanden in polaren Lösungsmitteln waren rotverschoben und breiter. Eine zeitliche Veränderung der transienten Absorption oder der spektralen Form wurde nicht beobachtet.

¹Anmerkung: Die Strukturen sind auf Rauschen der experimentellen Anlage zurückzuführen.

- Mit Hilfe von *MNDO*-Rechnungen (MOPAC-6) wurde die Aktivierungsenergie der Rekombination der *linearen* Dimere zu 24 kJ/mol berechnet. Ebenso wurde eine Stabilisierungsenergie der Bildung der *sandwich*-Dimere von 2.4 kJ/mol (*MNDO*) bzw. 5.8 kJ/mol (PM3) berechnet, die kleiner als die Solvatationsenergie freier PAPT-Radikale mit 6.9 kJ/mol ist. Demnach wäre die Bildung der *sandwich*-Dimere in polaren Lösungsmitteln sehr unwahrscheinlich.
- Durch temperaturabhängige Messungen wurde die Aktivierungsenergie für die Rekombination auf ca. 14 kJ/mol bestimmt. Der größere Wert der *MNDO*-Rechnungen wurde den Einschränkungen ihres Modells und der Vernachlässigung dielektrischer Eigenschaften der Lösungsumgebungen zugeschrieben.

Die Photodissoziation von BPADS in Diethylether verfolgte ERNSTING 1990 mit einer sub-ps Breitbandanlage [9]. Das transiente Absorptionsspektrum der Radikale entwickelte sich auf zwei Zeitskalen: einem im Rahmen der Zeitauflösung (0.35 ps) instantanen Anstieg folgte ein zweiter mit einer Zeitkonstante von 5.9 ps. Dieser zweite verzögerte Beitrag war mit einer Rotverschiebung des Absorptionsmaximums von 558 bis 572 nm verbunden. Der instantane Anstieg wurde der Bildung des Radikalpaares in einem Lösungsmittelkäfig zugeschrieben, während der nachfolgende Anstieg der Solvataion freier Radikale zugeordnet wurde.

Mit einer Zeitauflösung von 180 fs untersuchte BULTMANN [4, 5] die Konkurrenz von Rekombination und Solvataion .

Die Anregungswellenlänge betrug 310 nm, die Detektion erfolgte mit einem Superkontinuum im Bereich von 410 bis 725 nm. Die BPADS-Konzentrationen lagen in allen Lösungsmitteln bei $3 - 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Die wichtigen Ergebnisse sind im folgenden zusammengefaßt:

- Die Photodissoziation erfolgt nicht instantan, sondern findet in 40 - 100 fs statt.
- Im Rahmen der zeitlichen Überlappung von Pump- und Probedeimpuls wurde eine breite, strukturlose Absorption über den gesamten Spektralbereich beobachtet, die in reinen Lösungsmitteln nicht gesehen wurde. Sie wurde als Absorption aus elektronisch angeregten Zuständen der Ausgangsverbindung BPADS (*excited state absorption* (ESA)) gedeutet.

- In niedrig viskosen Alkoholen wurden die photolytisch erzeugten PAPT-Radikale innerhalb von 60 ps vollständig solvatisiert. Eine geminale Rekombination wurde nicht gesehen.
- In den hoch viskosen Lösungsmitteln (Ethylenglykol und Propylencarbonat) wurde eine primäre geminale Rekombination in 1 - 2 ps beobachtet. Die Abnahme der Radikalkonzentration wurde an ein makroskopisches Diffusionsmodell [19] angepaßt, das jedoch nur in den ersten 2 ps eine gute Übereinstimmung ergab. Die anschließende Verlangsamung der Rekombination wurde der Stabilisierung der freien Radikale durch die Solvatation zugeschrieben.
- Im Rahmen der Solvatationsdynamik wurde die spektrale Entwicklung der Radikalbanden in Abhängigkeit von verschiedenen Lösungsmitteln zeitlich verfolgt. Mittels Momentanalysen wurden die bathochromen Verschiebungen der Radikalbanden als Antwort der einzelnen Lösungsmittel auf die Änderung des Dipolmoments mit den Vorhersagen des Kontinuummodells verglichen. Eine zufriedenstellende Übereinstimmung wurde jedoch nicht gefunden.

Mit einer μs Blitzlicht-Photolyseanlage untersuchte LAURENT [14] den Einfluß der Lösungsmittel auf die Lage der quasi-stationären Absorptions- und soweit möglich der Fluoreszenzbanden. Die transienten Spektren konnten gut an asymmetrische Gaußfunktionen angepaßt werden. Damit wurde die genaue Lage der zentralen Momente bestimmt.

3.2 Vergleichende Literaturübersicht

Hinsichtlich der Dissoziation und Rekombination großer, elektrisch neutraler, organischer Moleküle in Lösung werden in der Literatur neben dem BPADS nur wenige andere Moleküle beschrieben: Das sind im Wesentlichen das Diphenyldisulfid und das Tetraphenylhydrazin. Mit einer Zeitauflösung von 35 ps untersuchten SCOTT & LIU [20] das Diphenyldisulfid. Sie beobachteten eine Abnahme der Phenylthiyl-Radikalkonzentration auf einer Zeitskala von einigen 10 ps in verschiedenen Alkanen. Mit der gleichen Apparatur untersuchten SCOTT & DOUBLEDAY [21] die Photodissoziation von Azocumen. In beiden Fällen wurde die zeitliche Entwicklung der Radikale durch ein Diffusionsmodell von Shin

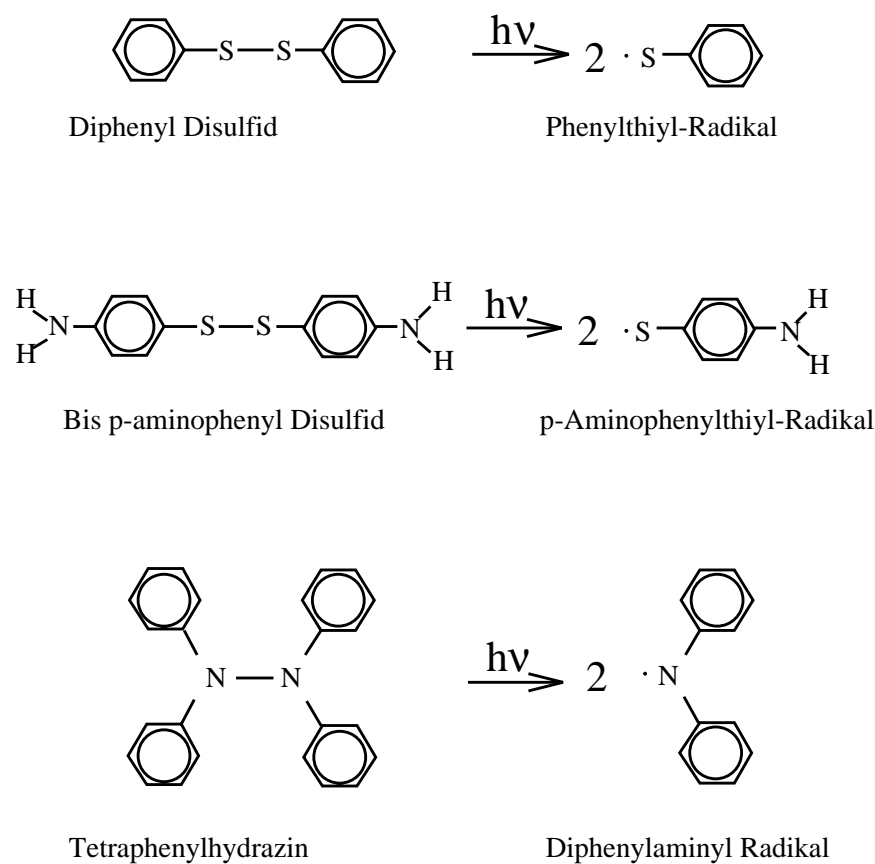


Abbildung 3.3: Die verschiedenen Verbindungen und ihre Dissoziationsprodukte.

und Kapral [22] beschrieben. Die Abnahme der Radikalkonzentration bezeichneten sie als sekundäre geminale Rekombination. Die ersten Halbwertszeiten der Rekombination der Phenylthiyl Radikale wurden zu 11 ps in n-Hexan, 30 ps in Dodekan und 21 (278 K) bzw. 36 ps (243 K) in Dekalin bestimmt. Die Gruppe um HIRATA beobachtete mit der im Abschnitt 2.1.1 erwähnten Anlage ferner die spektrale Entwicklung der transienten Phenylthiyl-Radikalbande in Cyclohexan [11]. Direkt nach der Photolyse bei 295 nm wurde eine breite Bande um 440 nm mit einem Ausläufer bis in den tiefroten Bereich gesehen. Im Verlauf weniger 10 ps bildeten sich zwei Maxima bei 440 nm und 495 nm heraus und der rote Ausläufer verschwand. Im Zeitbereich von 0.1 ns bis zu 1 ns traten keine spektralen Veränderungen mehr auf, nur die Komponente bei 440 nm fiel mit einer Zeitkonstante von ca. 30 ps ab. Die 495 nm-Komponente wurde noch nach μs beobachtet.

Die Abklingzeit des roten Ausläufers von ca. 20 ps interpretierte HIRATA mit Schwingungskühlung [23]. Über die kurzlebige Komponente wurde nur spekuliert. Sie könnte die Absorption eines elektronisch angeregten Zustands des Disulfids oder konformationsmäßig nicht relaxierter Photoprodukte, nämlich Phenylthiyl-Radikalen sein.

Ein ebenfalls intensiv untersuchtes Molekül ist das Tetraphenylhydrazin (TPH). HYDE und BEDDARD [24] beobachteten 1991 mit einer Zweifarben-Pumpprobeanlage (Anregung bei 288 nm, Abfrage bei 760 nm, Zeitauflösung 1 ps, TPH-Konzentration in verschiedenen Alkanen 10^{-4} M) eine Abnahme der transienten Absorption bei 760 nm, die als geminale Rekombination der durch Photodissoziation erzeugten Diphenylaminyl (DPA)-Radikale interpretiert wurde. Die Abklingzeiten waren viskositätsabhängig und lagen bei 10 ps in wenig viskosen Alkanen bis 55 ps in n-Hexadekan. Mit einem Diffusionsmodell [22] konnten sie den gesamten Zeitverlauf beschreiben.

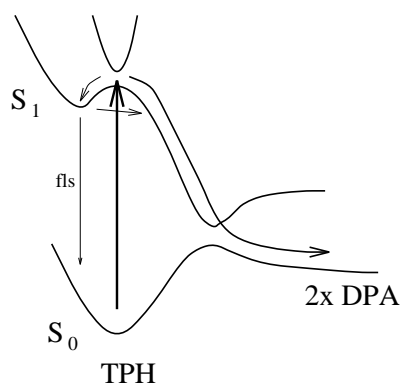
HYDE und seine Mitarbeiter [25] wiederholten die Messungen mit einer verbesserten Zeitauflösung (0.2 ps, Anregung bei 312.5 nm, Abfrage bei 760 und 920 nm). Ihre früheren Interpretationen revidierten sie aufgrund von neuen Ergebnissen. Die unterschiedlichen Anteile der langlebigen transienten Absorptionen bei 760 und 920 nm deuten darauf hin, daß die transiente Absorption aus zwei sich überlagernden Spezies besteht: ein elektronisch angeregter Zustand des TPHs und dem DPA-Radikal.

Etwa zeitgleich untersuchte auch HIRATA [26, 11] mit einer ps-Breitbandanlage (siehe 2.1.1) TPH und zwei Derivate in n-Hexan. Sie verfolgten die spektralen Veränderungen der Absorptionsbanden bis zu 2 ns und fanden eine gute Übereinstimmung der TPH-Fluoreszenzlebensdauer ($\tau_{fls}=20.3\pm 2.4$ ps) mit der Abklingzeit einer kurzlebigen Komponente (22 ± 3 ps) im nahen IR-Bereich. Für Tetra-*m*-tolylhydrazin (TmTH) fanden sie eine Zunahme der transienten Absorption bei 850 nm ($\tau \approx 75$ ps), die der Abnahme der Fluoreszenz ($\tau_{fls}=83\pm 3.8$ ps) und der transienten Absorption bei 964 nm ($\tau_{964}=85\pm 7$ ps) entsprach. Dies war ein klarer Hinweis dafür, daß die Dissoziationsprodukte aus dem fluoreszierenden Zustand des primär angeregten TmTHs stammen. Die Autoren folgerten, daß die Radikale über einen dunklen dissoziativen Zustand gebildet würden, der dicht unter dem fluoreszierenden S_1 liege und durch innere Konversion aus dem S_1 erreicht werde².

²Derartige *internal conversions* von engliegenden Zuständen im Bereich des S_1 wurden z.B. in Diphenylacetylen und dessen Derivaten beobachtet [27]. Auch Übergänge zurück in den S_1 infolge thermischer

Eine geminale Rekombination wurde also nicht berichtet [11].

Als drittes Team untersuchte die Arbeitsgruppe von WIER SMA [29] die Dissoziation von TPH in n-Hexan, Cyclohexan und n-Hexadekan. (Einfarben Experiment: Pump- und Probestrahlung bei 310 nm, Zeitauflösung 200 fs. Zweifarben Experiment: Pumpstrahlung bei 310 nm, Abfrage bei 600, 650, 700 und 720 nm, Zeitauflösung 135 fs.) Sie fanden bei den Zweifarbenmessungen (720 nm) in Cyclohexan eine verzögerte Absorption von 80 ± 25 fs, die sie der Entstehung der DPA-Radikale zuschrieben, denn eine Absorption eines elektronisch angeregten Zustands wäre sofort zu erwarten. Das Signal nahm anschließend mit einer Zeitkonstante von 21 ps ab und blieb danach konstant (bis 150 ps). Die Abklingzeiten des transienten Ausbleichens bei 310 nm (Einfarbenmessung) betrugen 16 ps in n-Hexan und 21 ps in n-Hexadekan. Die Fluoreszenzlebensdauern des S_1 -Zustands wurden zu 17 ± 5 ps in n-Hexan und 21 ± 5 ps in n-Hexadekan bestimmt. Die Arbeitsgruppe erklärte ihre Beobachtungen mit dem Modell eines Doppelminimum Potentials im angeregten TPH-Zustand (siehe folgende Skizze). Demnach erfolgt die Dissoziation in folgenden Schritten:



Ein Teil der angeregten TPH-Moleküle gelangt sofort in den dissoziativen Zustand und erreicht innerhalb von 80 fs den Gleichgewichtszustand der DPA-Radikale. Der andere Teil wird in dem gebundenen S_1 Zustand eingefangen und kann von dort entweder in den D_0 fluoreszieren oder durch die Barriere in den dissoziativen Zustand tunneln.

Die Fluoreszenzlebensdauer wird dabei durch den Tunnelprozess bestimmt. Ferner deuten die viskositätsabhängigen Abklingzeiten auf eine geminale Rekombination der DPA-Radikale hin.

Schließlich griffen SCHWARZER und Mitarbeiter 1995 die Fragestellungen zu TPH erneut auf, um durch weitere Messungen die Diskrepanzen zu klären [30]. Mit Pumpenergien von $10 \mu\text{J}$ pro Puls bei 310 nm konnten sie die Abklingzeiten der transienten Absorption bei 676 nm von 50 ps in n-Hexadekan, wie sie von HYDE und BEDDARD 1991 gemessen

Anregung werden vermutet [28].

wurden, reproduzieren. Diesem Signal war allerdings ein intensives Lösungsmittelsignal überlagert, das auf Mehrphotonen-Absorption beruhte [72, 73]. Mit nur $0.1 \mu\text{J}$ Pumpenergie wurde kein Lösungsmittelsignal beobachtet und die so gemessene Abklingzeit konnte mit einer monoexponentiellen Anpassung zu 20.3 ± 1 ps bestimmt werden. Diese Zeit stimmt hervorragend mit der von WIER SMA [29] gefundenen Bildungszeit der DPA-Radikale (21 ± 1.5 ps) und der Fluoreszenz-Lebensdauer des angeregten TPHs (20 ± 5 ps) überein. Dieses Ergebnis bekräftigt, daß die ps-Dynamik durch die Dissoziation des TPH bestimmt ist.

Ein weiteres wichtiges Resultat lieferte die folgende Beobachtung:

Das Amplitudenverhältnis von initialer Absorption (bei $t \rightarrow 0^+$) zu stationärer Absorption ($t \rightarrow \infty$) für verschiedene Viskositäten, sei es durch Variation der Lösungsmittel oder durch Druckvariationen (1 - 4500 bar) innerhalb eines Lösungsmittels, blieb nahezu konstant. Auch die Abklingzeiten der Fluoreszenz stimmten bei den Druckmessungen im Bereich von 3000 - 4500 bar mit den Absorptionsdaten überein. Diese Feststellungen zeigen deutlich, daß die geminale Rekombination der DPA-Radikale nur eine untergeordnete Rolle spielen kann.

Kapitel 4

Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel sollen im ersten Abschnitt allgemeine Aspekte der Rekombination neutraler Radikale und geladener Moleküle, die durch eine Photolyse bzw. eine Photoionisation erzeugt wurden, vorgestellt werden. Insbesondere sollen Begriffe wie primäre und sekundäre geminale sowie nicht-geminale Rekombination erklärt werden. Auch soll die Bildung von Radikal-Dimeren als eine spezielle Art einer geminalen Rekombination aufgezeigt werden.

Im zweiten Abschnitt werden einfache Rechnungen zum Entstehen und Verschwinden von Radikal-Dimeren vorgestellt. Dabei wird die Methode der numerischen Integration einer stochastischen Differentialgleichung, nämlich der Langevin-Gleichung, dargestellt, und die wichtigen Einflußgrößen charakterisiert. Mit der Simulationen soll im Wesentlichen eine Anschauung über Bildung und Zerfall von metastabilen Dimerzuständen gewonnen werden.

4.1 Rekombinationsdynamik

Die kinetische Beschreibung der Rekombination der durch Photodissoziation entstandenen Atome oder Moleküle in Gas- und kondensierten Phasen ist nach wie vor ein Gebiet intensiver und interessanter Forschung. Die Halogene I_2 und Br_2 z.B. wurden in verschiedenen Gasen über einen Druckbereich von wenigen mbar bis zu einigen kbar und in stark komprimierten Flüssigkeiten untersucht [31, 32, 33]. Ein Ziel dieser Studien ist die Kenntnis

darüber, wie sich die Anwesenheit eines umgebenden Gases oder einer Flüssigkeit in den verschiedenen Druckbereichen auf die effektive Quantenausbeute der Photodissoziation auswirkt. Zeitaufgelöste Messungen erlauben dabei, diese Abhängigkeit durch die unterschiedliche Entwicklung der transienten Absorption nach der Anregung des I_2 zu verfolgen. Andererseits treten durch die Druckvariationen auch Veränderungen der elektronischen Hyperflächen auf, die eine eindeutige Interpretation erschweren [32, 33]. LINAU et al. [34] diskutierte u.a. den Einfluß der Größe der umgebenden Edelgasatome auf die geminale Rekombination und die Abhängigkeit der Dichte. Ab einem gewissen Druck nahm die Quantenausbeute der geminalen Rekombination drastisch mit der Größe der Lösungsmittelatome zu. Die Autoren erklärten dieses Phänomen mit einer Zunahme der Festigkeit des Lösungsmittelkäfigs um das I_2 .

4.1.1 Primäre und sekundäre geminale Rekombination

Ein Teil der durch die Photolyse erzeugten Atome oder Molekülhälften rekombiniert unmittelbar nach ihrer Erzeugung. FRANCK & RABINOWITCH [3] führten 1934 dafür den Begriff der primären Rekombination ein. 1936 erklärten RABINOWITCH & WOOD [35] dieses Verhalten durch das Vorhandensein eines Lösungsmittelkäfigs, aus dem die Molekülhälften durch Diffusion entkommen können. In dichten Medien erschwert der Lösungsmittelkäfig ein Entkommen, da er wie eine harte Wand die Molekülhälften zurückstößt und somit eine sofortige Rekombination begünstigt. Dieses Verhalten wurde von RABINOWITSCHE & WOOD als **Käfigeffekt** bezeichnet [35]. Er bewirkt in komprimierten Gasen und in Flüssigkeiten eine Verringerung der Quantenausbeute der effektiven Photodissoziation. Die durch den Käfigeffekt hervorgerufene **primäre geminale Rekombination** ist nach spätestens ein bis zwei Pikosekunden abgeschlossen [5, 34].

Einem Teil der photolytisch erzeugten Atome oder Molekülhälften gelingt es, dem Lösungsmittelkäfig zu entkommen. Aber ihre kinetische Energie reicht nicht aus, um sich weit voneinander zu trennen. Durch Diffusion kommen sie relativ schnell wieder zusammen und rekombinieren. Diese **sekundäre geminale Rekombination** findet typisch auf einer Zeitskala von 10 bis 100 Pikosekunden statt.

Die Beschreibung der Photodissoziation und anschließenden geminalen Rekombination

erfolgt entweder mit moleküldynamischen (MD) oder stochastischen Simulationen oder auf Grundlage von Diffusionsmodellen. Eine ausführliche Behandlung und Bewertung des Diffusionsmodells für die geminale Rekombination der PAPT-Radikale befindet sich in [5]. Daher wird hier das Diffusionsmodell nur kurz zusammengefaßt. Das makroskopische Diffusionsmodell geht auf die Arbeiten von SMOLUCHOWSKY [36], COLLINS und KIMBALL [37] und COLLINS [38] zurück. Dazu betrachte man die bimolekulare Reaktion $B_1 + B_2 \rightarrow A_2$, wobei B_1 und B_2 so nahe zusammen liegen, daß sie miteinander reagieren können. Von Teilchen mit einem Abstand $r \leq R$ wird angenommen, daß sie rekombinieren. R wird als Kontaktabstand bezeichnet. Ist der Abstand r der beiden Reaktionspartner B_1 und B_2 größer als R , so müssen sie erst durch Diffusion zusammentreffen, um rekombinieren zu können. Die Paar-Abstandsverteilung $n(r, t)$ von B_2 um B_1 sollte der kugelsymmetrischen Diffusionsgleichung gehorchen:

$$\frac{\partial n(r, t)}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 n(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial n(r, t)}{\partial r} \right] \quad (4.1)$$

Der Anteil der freien Radikale B_2 ergibt sich dann zu:

$$\Phi(t) = \int_R^\infty dr 4\pi r^2 n(r, t) \quad (4.2)$$

Die Startverteilung bei $t=0$ wurde als scharf um r_0 angenommen:

$$n(r, 0) = \delta(r - r_0) / 4\pi r_0^2 \quad (4.3)$$

Mit Hilfe der folgenden Randbedingung

$$4\pi R^2 D N_A \left. \frac{\partial n(r, t)}{\partial r} \right|_{r=R} = k_{rec} n(R, t) \quad (4.4)$$

erhält man die Lösung der Gleichung (3.2):

$$\Phi(t) = 1 - \frac{R}{r_0} \left[\frac{k_{rec}}{k_{rec} + 4\pi R D N_A} \right] \left\{ \operatorname{erfc} \left[\frac{r - r_0}{2\sqrt{Dt}} \right] - \exp \left[P^2 Dt + P(r_0 - R) \right] \operatorname{erfc} \left[P\sqrt{Dt} + \frac{r_0 - R}{2\sqrt{Dt}} \right] \right\} \quad (4.5)$$

Die Randbedingung (3.4) besagt, daß der Fluß der Teilchen B_2 durch die Kugelschale $4\pi R^2$ um B_1 durch ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung gegeben ist. k_{rec} ist die

bimolekulare Geschwindigkeitskonstante der Rekombination.

Es bedeuten

$$P = \frac{1}{R} \left[\frac{k_{rec} + 4\pi RDN_A}{4\pi RDN_A} \right]$$

und $erfc$ die komplementäre Fehlerfunktion

$$erfc(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty du e^{-u^2}$$

Das Modell enthält nicht die eigentliche Photodissoziation. Diese findet vor $t = 0$ statt.

Für lange Zeiten $t \rightarrow \infty$ ergibt sich die Quantenausbeute der effektiven Dissoziation:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Phi(t) = 1 - \frac{R}{r_0} \left[\frac{k_{rec}}{k_{rec} + 4\pi RDN_A} \right] \quad (4.6)$$

Sie wird durch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Rekombination (k_{rec}) zur Diffusion ($k_{diff} = 4\pi RDN_A$) aus dem Lösungsmittelkäfig heraus bestimmt. Mit zunehmendem Diffusionskoeffizienten nimmt die Zahl der freien Teilchen (B_2) zu und damit die Quantenausbeute der effektiven Dissoziation. Sie ist noch mit dem Faktor R/r zu multiplizieren, der die Wahrscheinlichkeit des Käfigeinfangs relativ zum anfänglichen Käfigausbruch beschreibt.

4.1.2 Nicht-geminale, homogene Rekombination

Die dritte Art ist die **nicht-geminale, homogene Rekombination**. Die nach der Photoanregung erzeugten Atome oder Radikale (neutrale oder geladene Moleküle) entkommen einem Lösungsmittelkäfig vollständig und entfernen sich diffusiv voneinander. Nur durch zufälliges Zusammentreffen können verschiedene Radikale rekombinieren. Die Zeitskala erstreckt sich für diese Art der nicht-geminalen Rekombination über Mikro- bis zu Millisekunden. Die zeitliche Entwicklung der Radikale kann durch ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung angesetzt werden (z.B.: $I + I \rightarrow I_2$).

$$\frac{d[I_2]}{dt} = k_{rec}[I]^2$$

Trägt man den Kehrwert der optischen Dichte ($1/OD$), die proportional zur Radikalkonzentration $[I]$ ist, gegen die Zeit (t) auf, so kann man aus der Steigung der Geraden die Ratenkonstante der nichtgeminalen Rekombination ermitteln. Dies setzt aber die Kenntnis des Absorptionskoeffizienten der Radikale (ϵ) voraus ($OD = \epsilon [I] d$).

4.1.3 Dimerenbildung

Eine völlig andere Art einer „Rekombination“ ist die Bildung von Dimeren: Nach der Photolyse bewegen sich die Radikale diffusiv im Lösungsmittel. Ein Teil von ihnen trifft nun so aufeinander, daß sie nicht zum „Muttermolekül“ zurückreagieren, sondern sich in einer anderen geometrischen Form zusammenfügen. Diese neue Dimerform kann an einer anderen Stelle im transienten Absorptionsspektrum auftreten. Im Fall des BPADS beobachteten HIRATA et al. [10] eine solche Dimerbildung in Hexan: In dem Maße, wie die Konzentration der PAPT-Radikale abnahm, entstand eine neue Absorptionsbande, die um ca. 2000 cm^{-1} im transienten Spektrum rotverschoben war. Die entsprechende Verbindung entstand im Zeitbereich der sekundären geminalen Rekombination (etwa 50 ps) und verschwand nach ca. 2 ns. Demnach können diese Dimere nur schwach gebundene metastabile Zustände bilden.

4.1.4 Ladungsrekombination

Neben der für diese Arbeit wichtige Rekombination neutraler Radikale sei hier noch die geminale Rekombination geladener Moleküle erwähnt. Nach photochemischer Anregung eines Donors $[D A] \rightarrow [D^* A]$ findet ein Elektronentransfer zu dem korrespondierenden Akzeptor statt $[D^* A] \rightarrow [D^+ A^-]$. Anschließend findet eine Rekombination zu einem neutralen, elektronisch nicht mehr angeregten Donor-Akzeptor-Paar statt $[D A]$.

BURSTEIN [41] behandelt für einen solchen Prozeß erstens die Dissoziation unter Bildung einer Abstandsverteilung der $[D^+ A^-]$ Paare und zweitens die Rekombination dieser Abstandsverteilung mit Ratenkonstanten, die auch abstandsabhängig sind. Es werden drei Modelle genannt, mit denen die anschließende Rekombination zu einem neutralen Donor-Akzeptor-Paar durch einen Elektronrücktransfer beschrieben werden kann:

Nach dem einfachen **Exponentialmodell**, das die Entstehung der Ionenpaare im Kontakt zueinander voraussetzt, reagieren die Ionenpaare entweder mit vollständiger Separation oder mit Rekombination.

Mehr verbreitet ist das Modell der „**Kontaktnäherung**“, das auf den bereits vorgestellten Diffusionsmodell von SMOLUCHOWSKI und COLLINS & KIMBALL (Abschnitt: 3.1.1) basiert: Hier wird angenommen, daß die Ladungsrekombination an einem gewissen

Kontaktabstand stattfindet. Die Fragen bezüglich der Anfangsbedingungen, nämlich bei welchen Abständen die Ladungstrennungen erfolgen, bleiben bei diesem Modell allerdings offen.

Um auch die Anfangsbedingungen zu erfassen, greift man auf eine kinetische Beschreibung nach der **Encountertheorie** zurück. Die dazugehörigen Kinetiken werden mit Ratengleichungssystemen simuliert, bei denen die Überlebenswahrscheinlichkeiten der angeregten Donatoren durch die Zufluß- (Ionisation) und Abflußratenkonstanten (e-Rücktransfer) bestimmt werden. BURSTEIN [41] verwendete für die Abstände der Ladungsträger Paarverteilungsfunktionen, die er in das Ratengleichungssystem einsetzte und damit die Quantenausbeute der Ionisation bestimmte. Die Ergebnisse ergaben zwei verschiedene Bereiche der Ionisation:

- der kinetisch kontrollierte Bereich (Grenzfall der schnellen Diffusion): Hier findet die Ionisation der angeregten Donor-Akzeptor-Paare im engen Kontakt zueinander statt. Dieser Grenzfall wird auch durch das Diffusionsmodell erfaßt.
- der diffusionskontrollierte und der statische Bereich: Der Großteil der Ionisation findet über eine weite Entfernung der Donatoren und Akzeptoren statt.

Dieses Modell enthält eine abstandsabhängige Rekombinationsratenkonstante $k_{rec}(r)$. Für den Fall der Rekombination neutraler Radikale ist es zunächst nicht relevant, da diese erst am Kontaktabstand R rekombinieren (siehe 3.1.1). Bei jenem Diffusionsmodell wurde von einer Kugelsymmetrie der Radikale ausgegangen. Die aromatischen Thiylradikale sind aber keinesfalls kugelsymmetrisch. Sie müssen sich erst mit ihren Schwefelendungen treffen, um rekombinieren zu können. Man könnte sich daher eine winkelabhängige Ratenkonstante ($k_{rec}(\Omega)$) der Radikalrekombination für den Fall der aromatischen Thiylradikale vorstellen. Die Beschreibung wäre dann der einer abstandsabhängigen Ratenkonstante der Rekombination ähnlich.

4.2 Einfache MD-Simulationen

Ausgangspunkt für die Simulationen war die Dimerenbildung von PAPT-Radikalen in Hexan, wie sie von Hirata et al. [10] gefunden wurde. Diese Dimere erscheinen in wenigen

10 ps und verschwinden wieder innerhalb von 2 ns. Mittels einfacher Simulationen soll an dieser Stelle gezeigt werden, wie sich solche metastabilen Dimere bilden können. Folgende Idee soll die experimentellen Beobachtungen stützen: Die nach der Photolyse von BPADS entstandenen PAPT-Radikale bewegen sich in apolaren Lösungsmitteln wie z.B. Hexan unter dem Einfluß der Dipolwechselwirkungskräfte und der Reibungskräfte des Lösungsmittels. Nach wenigen Pikosekunden sollten einige der Radikalpaare in den metastabilen Zwischenzustand eines Radikaldimers gelangt sein. Diesen werden sie durch thermische Anregung verlassen, indem sie auseinanderriffundieren.

4.2.1 Langevin- und Fokker-Planck-Gleichung

Die **Langevin-Gleichung** (LG) ist eine stochastische Differentialgleichung, die die stochastische Bewegung eines einzelnen Teilchens beschreibt.

$$\dot{\vec{v}}(t) = -\gamma\vec{v}(t) + \vec{\zeta}(t) \quad (4.7)$$

$\vec{v}(t)$ ist die Geschwindigkeit des Teilchens, γ der massennormierte Reibungskoeffizient ($\vec{F}_{Reibung} = -m\gamma\vec{v}$) und $\vec{\zeta}(t)$ eine statistische Zufallskraft, die auch *Langevin-Kraft* genannt wird. Im Allgemeinen unterliegt das Teilchen einem Potential $V(\vec{x})$, so daß in obiger Gleichung noch die dem Potential zu Grunde liegende Kraft eingefügt werden muß. Daraus ergibt sich folgendes Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} \dot{\vec{v}} &= -\gamma\vec{v} - \frac{1}{m}\text{grad}V(\vec{x}) + \vec{\zeta}(t) \\ \dot{\vec{x}} &= \vec{v} \end{aligned} \quad (4.8)$$

Zur vollständigen Integration muß dazu das gesamte Gleichungssystem gelöst werden. Der zweite Teil ist wichtig, da der Ort für die Berechnung der Kraft notwendig ist.

Die Zufallskraft $\vec{\zeta}$, besitze folgende Eigenschaften:

- Ihr zeitlicher Mittelwert verschwindet:

$$\langle \vec{\zeta}(t) \rangle = \vec{0} \quad (4.9)$$

Dies bedeutet, daß die stochastische Kraft keinen Einfluß auf die mittlere Geschwindigkeit hat.

- Ihre zweizeitige Korrelationsfunktion hat die Gestalt:

$$\langle , i(t_1), j(t_2) \rangle = 2D\delta_{ij}\delta(t_1 - t_2) \quad (4.10)$$

Diese Gleichung besagt, daß verschiedene Komponenten der Zufallskraft unkorreliert (δ_{ij}) sind, also statistisch unabhängig. Ferner ändert sich die stochastische Kraft so schnell, daß zu verschiedenen Zeiten keine Korrelation besteht ($\delta(t_1 - t_2)$). Die Zufallskraft ist markovisch, besitzt also kein „Gedächtnis“. Die Größe D ist der Geschwindigkeits - Diffusionskoeffizient und stellt eine Art Amplitudenquadrat der „Rauschquelle“ dar.

Mit diesen Forderungen an die Zufallskraft läßt sich eine formale Lösung durch direkte Integration bewerkstelligen. Dazu soll zunächst von Gleichung (3.7) ausgegangen werden. Formale Integration führt zu

$$\vec{v}(t) = \vec{v}_0(t)e^{-\gamma(t-t_0)} + e^{-\gamma(t-t_0)} \int_{t_0}^t dt' e^{\gamma(t'-t_0)} \vec{v}'(t') \quad (4.11)$$

Das gleiche gilt für den Mittelwert vieler solcher Teilchenbewegungen:

$$\langle \vec{v}(t) \rangle = \vec{v}_0 e^{-\gamma(t-t_0)} + e^{-\gamma(t-t_0)} \int_{t_0}^t dt' e^{\gamma(t'-t_0)} \langle \vec{v}'(t') \rangle \quad (4.12)$$

Wegen der Eigenschaft (3.9) verschwindet der Integralteil der Gleichung (3.12). Der erste Teil beschreibt die Bewegung des Mittelwertes, das ist die makroskopische Geschwindigkeit.

Für das zweite Moment bekommt man:

$$\langle \vec{v}^2(t) \rangle = \vec{v}_0^2 e^{-2\gamma(t-t_0)} + e^{-2\gamma(t-t_0)} \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^t dt'' e^{\gamma(t'+t''-2t_0)} \langle \vec{v}'(t'), \vec{v}''(t'') \rangle \quad (4.13)$$

Setzt man Gl. (3.10) in den Integranden ein, so ergibt sich:

$$\langle \vec{v}^2(t) \rangle = \vec{v}_0^2 e^{-2\gamma(t-t_0)} + e^{-2\gamma(t-t_0)} 2D \int_{t_0}^t dt' e^{2\gamma(t'-t_0)} \quad (4.14)$$

Durch Integration und Zusammenfassen der Exponenten erhält man schließlich:

$$\langle v^2(t) \rangle = v_0^2 e^{-2\gamma(t-t_0)} + \frac{D}{\gamma} (1 - e^{-2\gamma(t-t_0)}) \quad (4.15)$$

Aus dieser Gleichung sieht man, daß zum Zeitpunkt $t = t_0$ eine scharfe Geschwindigkeitsverteilung bei \vec{v}_0 vorliegt, bei späten Zeiten aber der Anfangszustand \vec{v}_0 „vergessen“ ist. Es ergibt sich ein stationärer Endzustand, der unabhängig vom Anfangszustand ist:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle v^2(t) \rangle = \frac{D}{\gamma} \quad (4.16)$$

Im thermischen Gleichgewicht eines klassischen Systems gilt ferner der Gleichverteilungssatz:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} \quad (4.17)$$

Aus den Gleichungen (3.16) und (3.17) folgt die wichtige Beziehung:

$$\frac{D}{\gamma} = \frac{k_B T}{m} \quad (4.18)$$

Diese sogen. Einstein-Beziehung stellt die Verbindung zwischen dem Reibungskoeffizienten γ und der Intensität der stochastischen Quelle D der Langevin - Gleichung dar. Sie ist ein Beispiel für das Fluktuations-Dissipations-Theorem; sie verbindet die makroskopische Größe γ , die die Impulsdissipation beschreibt, mit der mikroskopischen Größe D , die die Stärke der Fluktuationen der stochastischen Kraft beschreibt. Diese Beziehung wird für die numerischen Integrationen im späteren Abschnitt 3.2.3 benötigt.

Bei der Beschreibung von Flüssigkeiten wird häufig eine erweiterte Langevin-Gleichung benutzt (*generalized langevin equation (GLE)*)

$$\dot{\vec{v}}(t) = -\frac{1}{m} \text{grad}_x V(\vec{x}) - \int_0^t \gamma(t-t') \vec{v}(t') dt' + \vec{\zeta}(t) \quad (4.19)$$

Hier wird von einer Zufallskraft mit Gedächtnis innerhalb einer kurzen Zeitspanne ausgegangen. Daher folgt für die zweizeitige Korrelationsfunktion:

$$\langle v_i(t), v_j(t') \rangle = \frac{2k_B T}{m} \gamma(t-t') \quad (4.20)$$

Die nachfolgenden Simulationsrechnungen beziehen sich auf einen Zeitbereich bis zu einigen ns, in dem Gedächtniseffekte keine Rolle mehr spielen.

Die **Fokker-Planck-Gleichung** (FPG) ist eine andere Form einer stochastischen Differentialgleichung:

$$\frac{\partial P(\vec{x}, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \vec{x}}[P(\vec{x}, t)D_1] + \frac{\partial^2}{\partial \vec{x}^2}[P(\vec{x}, t)D_2] \quad (4.21)$$

Diese beschreibt die mittlere stochastische Bewegung von Teilchen, die einem Potential und stochastischen Kräften unterliegen. Die zeitliche Entwicklung der Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\vec{x}, t)$ wird durch die Momente D_1 und D_2 der Sprungfunktion bestimmt. Der erste Term auf der rechten Seite von Glg. (3.21) wird als Driftterm, der zweite als Diffusionsterm bezeichnet. Dabei ist D_2 der Diffusionskoeffizient, der die Fluktuationen enthält, und D_1 der Driftkoeffizient, der das Potential beinhaltet.

Worin liegt nun der Unterschied dieser beiden Differentialgleichungen?

Die LG beschreibt die Bewegung eines einzelnen Systems. Interessiert man sich, wie in dieser Arbeit, für eine moderate ($\leq 10^6$) Anzahl solcher Trajektorien, so kann man mit ihr diese anschaulich darstellen. In anderen Fragestellungen interessiert man sich aber für ein großes Ensemble von Teilchen (z.B. 10^{23}). Dann ist es sehr mühsam und zeitaufwendig, meistens sogar unmöglich, für alle Teilchen die Lösungen der LG zu berechnen. In diesem Fall interessiert man sich eher für die mittlere Bewegung, also die wahrscheinlichste Trajektorie, und deren Verteilung, d.h.: die Größe der Abweichungen von der mittleren Bewegung. Anstatt aus vielen Einzeltrajektorien die Mittelwerte und Verteilungen zu berechnen, können diese direkt mit der FPG bestimmt werden. Mit Hilfe der Koeffizienten der LG können auf bequeme Art und Weise die Momente D_1 und D_2 der FPG bestimmt werden [43].

4.2.2 Die verwendeten Potentiale:

Die folgende Simulation soll nur qualitativ die Bildung und den Zerfall der Dimere beschreiben, nicht aber quantifizieren. Daher werden folgende Annahmen gemacht:

Die PAPT-Radikale werden als „weiche“ Kugeln betrachtet, in deren Zentren sich Punktdipole befinden. Das umgebende Lösungsmittel wird nur als viskose Flüssigkeit mit der makroskopischen Reibung $\alpha = m\gamma$ angenommen. Eine induzierte elektronische Wechselwirkung der Radikale mit der Umgebung wird vernachlässigt. Die Radikale sollen den folgenden Potentialen unterliegen:

- der Dipol - Dipol Wechselwirkung:

$$V_{DD} = \frac{\vec{p}_1 \vec{p}_2 - 3(\vec{p}_1 \vec{e}_r)(\vec{p}_2 \vec{e}_r)}{R^3} \quad (4.22)$$

Dabei bezeichnen \vec{p}_1 und \vec{p}_2 die Dipole der beiden Radikale, \vec{e}_r den normierten Verbindungsvektor zwischen den beiden Dipolen und R ihren Abstand. Für die PAPT-Radikale wurde ein Dipolmoment von 4.3 D eingesetzt, für die JULT-Radikale 6 D.

- dem Lennard-Jones Potential:

$$V_{LJ} = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^6\right] \quad (4.23)$$

Dieses Potential dient als Kugelradius, in dessen Zentrum der Punktdipol sitzt. Für σ wird ein mittlerer Radius von 5 Å (PAPT) und 6 Å (JULT), für ϵ eine Potentialtiefe von 70 cm⁻¹ angenommen [15]. In der folgenden Abb. 4.1 ist das Potential $V_{ges} = V_{DD} + V_{LJ}$ für den Fall gezeigt, daß sich ein Dipol im Koordinatenursprung parallel zur x-Achse befindet und der andere Dipol antiparallel festgehalten wird und nur bezüglich der x- und y-Koordinate beweglich ist. Die Einheiten des Potentials sind cm⁻¹, die der x- und y-Achsen Å.

- dem „Dissipations-Potential“ $V_{Dis}(v(t))$:

Formal kann jede Kraft als Gradient eines Potentials dargestellt werden; so auch die Reibungskraft als Gradient eines Dissipations - Potentials:

$$F_{Reibung} = -grad_v V_{Dis}(v(t)) = -grad_v \left(\frac{1}{2}\gamma v^2(t)\right) = -\gamma v \quad (4.24)$$

Die stochastische Kraft ist schwieriger zu behandeln. Man geht davon aus, daß die Kraft normalverteilt ist; ihr zeitlicher Mittelwert ist 0, ihre zeitlich gemittelte quadratische Abweichung ist D . Daher kann sie als Produkt aus einem Amplitudenfaktor D und einer normalverteilten Zufallszahl RN dargestellt werden. Diese Zufallszahl hängt nicht vom Ort oder der Geschwindigkeit des Teilchens ab. Wie im vorigen Abschnitt 3.2.1 gezeigt wurde, verbindet die Einstein-Formel, Glg (3.18) die Dissipation γ mit der Fluktuation D . Daher kann die fluktuierende Kraft wie folgt geschrieben werden:

$$F_{Zufall}(t) = \sqrt{\frac{2\gamma k_B T}{m} \frac{1}{\Delta t}} * RN(t) \quad (4.25)$$

Darin ist schon der Integrationsschritt Δt der nachfolgenden numerischen Integration enthalten.

Anmerkung zur Dimension: Die massennormierte Kraft hat die Dimension einer Beschleunigung, also m/s^2 . Der „Einsteinfaktor“ $\sqrt{2D}$ hat formal die Dimension $\sqrt{m^2/s^3}$, die Zufallszahl ist dimensionslos. Das wäre also nicht konsistent. Es wurde hier der Faktor $1/\Delta t$ hinzugefügt, der die Einheit Hz hat.

Begründung: Formal stünde der Faktor $1/\Delta t$ als Amplitudenfaktor $1/\delta(t)$ unter der Wurzel, gemäß Forderung (3.10). In dieser Form führt er aber zur Verwirrung, daher wird er in den Lehrbüchern gerne weggelassen. (Siehe z.B. [43]). Deshalb soll an dieser Stelle ausführlicher auf den physikalischen Hintergrund des Stoßprozesses eingegangen werden: Betrachtet man die δ -Distribution als Grenzübergang einer Stufenfunktion, deren Breite Δt gegen 0 geht, aber deren Fläche immer 1 bleibt, so muß die Höhe der Stufe $1/\Delta t$ sein. Anschaulich gesagt: Der Impulsübetrag $\vec{P} = (\vec{F} \frac{1}{\Delta t}) * \Delta t$ bei einem Stoß bleibt immer gleich, egal ob mit einer großen Kraft in kurzer Zeit (Δt klein) oder mit einer geringeren Kraft in etwas längerer Zeit (Δt größer) „gestoßen“ wird, solange die Kraft F in dem betrachteten Zeitintervall Δt konstant ist. In vielen physikalischen Fragestellungen interessiert man sich bei einem Stoßprozeß (z.B. elastischer Stoß zweier Billiardkugeln) nur für die augenblickliche Änderung der Teilchenbahn. Dort erleichtert die Verwendung einer δ -förmigen Kraft die analytische Integration der Bewegungsgleichungen. Für die numerischen Integrationen jedoch lassen sich nur endliche Integrationszeiten realisieren. Daher wählt man als Integrationszeit eine effektive Stoßzeit Δt , die deutlich kleiner als die typische Zeitdauer der physikalisch relevanten Veränderungen ist.

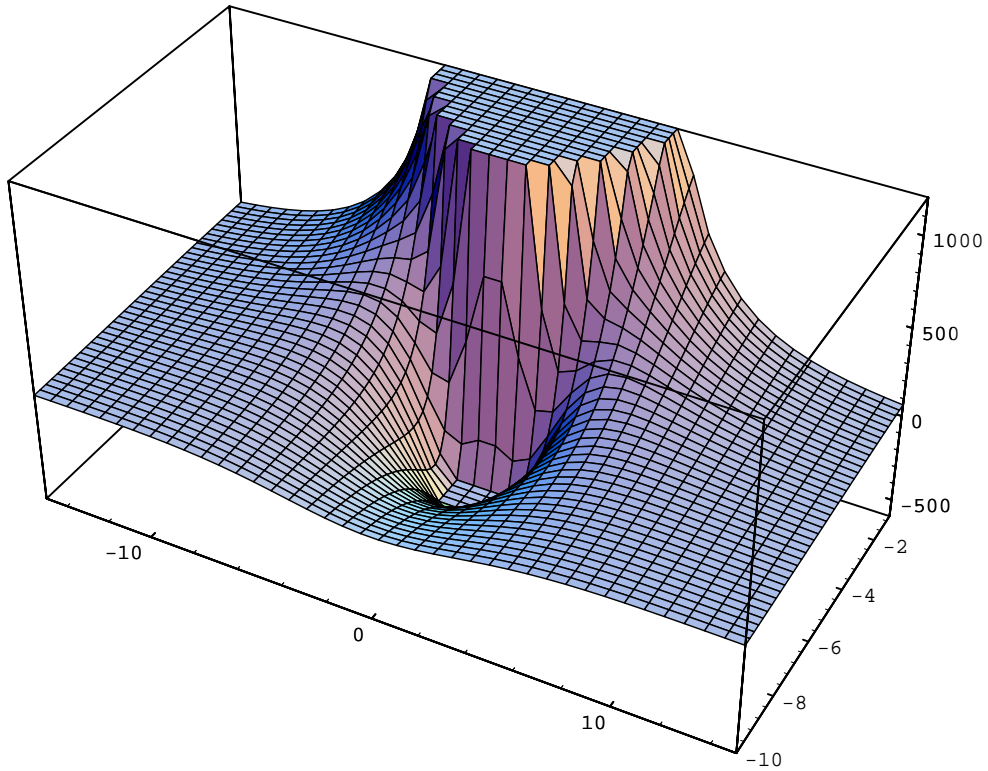


Abbildung 4.1: Das Gesamtpotential aus der Sicht eines Dipols, siehe Text.

4.2.3 Numerische Rechnungen

Für die Simulation wird sowohl über die Geschwindigkeit als auch über den Ort der beiden Teilchen (PAPT-Radikale) numerisch integriert:

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + \left[\frac{F(x_1(t), x_2(t))}{m} - \gamma \right] \Delta t + \left[\sqrt{\frac{2\gamma k_B T}{m} \frac{1}{\Delta t}} * RN \right] \Delta t \quad (4.26)$$

$$x_i(t + \Delta t) = x_i(t) + v_i(t)\Delta t \quad (4.27)$$

Der Index i bezieht sich auf das Teilchen 1 oder 2. Der Reibungskoeffizient γ wurde mit Hilfe der makroskopischen Viskosität η bestimmt: $\alpha = m\gamma = 6\pi\eta a$. Dabei wurde als hydrodynamischer Durchmesser a ein Wert von 5 \AA eingesetzt. Mit $\eta = 0.31 \text{ cP}$ für Hexan ergibt sich für γ ein Wert von 23.8 1/ps . Die Masse entspricht der atomaren Masseneinheit $m(\text{PAPT}) = 124 \text{ amu}$, $m(\text{JULT}) = 204 \text{ amu}$. Die Anfangsgeschwindigkeiten wurden so gewählt, daß die bei der Photodissoziation eingetrahnte Überschußenergie vollständig in kinetische Energie verwandelt wurde. Daher hat jedes Teilchen ein $v_i(0)$ von

$1/2\sqrt{2E_{kin}/m}$. Die Anfangsorte $x_i(0)$ wurden symmetrisch zum Koordinaten-Ursprung im Abstand der Schwerpunkte der beiden Radikalhälften im BPADS gelegt.

Nun wurde mit Glg (3.26) zu einem vorgegeben Phasenraumpunkt die Geschwindigkeit, dann mit Glg (3.27) der Ort des nächsten Phasenraumpunkts zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ berechnet. Anschließend wurde die potentielle Energie berechnet. Diese Prozedur wurde bis zu einem festgelegten Endzeitpunkt für eine vorgegebene Anzahl von Radikalteilchen (10^2 bis 10^5) wiederholt. Dabei wurde gleichzeitig die potentielle Energie bezüglich des schwach gebundenen Dimerzustands geprüft: Liegt diese unter -210 cm^{-1} (thermische Energie bei Raumtemperatur), so befinden sich die beiden Radikale in einem Dimerzustand, und werden als solcher zu diesem Zeitpunkt registriert. Daraus ergab sich der Zeitverlauf der vorhandenen Dimere. RN ist eine gaußverteilte Zufallszahl [40]. Die numerischen Integrationen erfolgen über die kartesischen Koordinaten x, y, z sowie über die Winkelkoordinaten ϕ und θ jedes der beiden Teilchen. Für die Rotationen werden die Massen m durch die Trägheitsmomente I und die Reibungskoeffizienten γ der Translation durch die entsprechenden Koeffizienten der Rotation ersetzt.

4.2.4 Qualitative Ergebnisse für PAPT und JULT

Die Abbildung 4.2 zeigt zwei zufällig herausgegriffene Trajektorienpaare. Zur besseren Anschauung wurde hier nur eine 2-dim. Bewegung mit einer Rotation der Dipole berechnet. Die Pfeile geben dabei die jeweilige Dipolrichtung der beiden Teilchen an. Als Zeitschritt für die numerische Integration wurden 10 fs gewählt. In der Abbildung sind aber zu Gunsten der Übersicht die Positionen und Orientierungen der Radikale nur alle 10 ps dargestellt. Für die Startposition wurde eine Projektion der Geometrie des dissozierenden BPADS angenommen. Das Trajektorienpaar auf der linken Seite läuft vollständig auseinander. Zu keinem Zeitpunkt richten sich die Dipole parallel oder antiparallel aus. Das andere Trajektorienpaar auf der rechten Seite befindet sich im Zeitbereich zwischen 30 und 40 ps in der Potentialmulde des Dimerzustands (antiparallele Dipolstellung) und verläßt diesen anschließend. Diese Simulationen lassen sich auch dreidimensional inklusive der Drehungen um alle Raumwinkel durchführen, jedoch geht dann die gesuchte Visualisierung verloren.

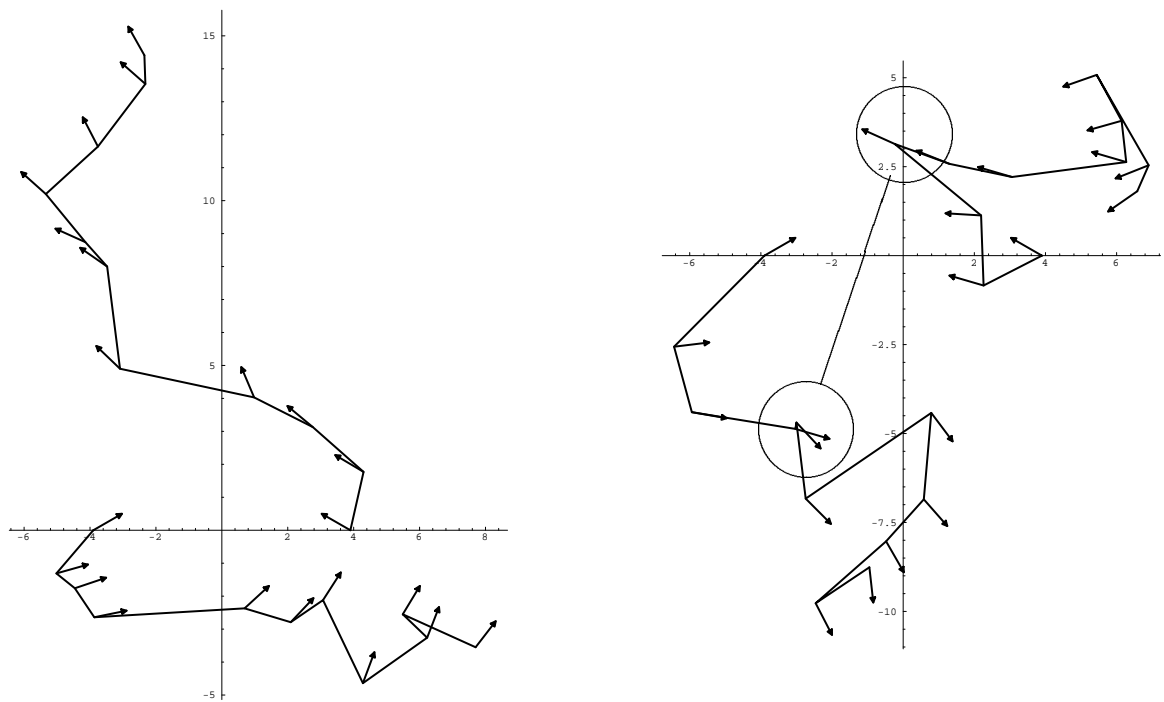


Abbildung 4.2: links: auseinanderlaufende PAPT-Radikale, rechts: PAPT-Radikale im Dimerzustand (markierte Stelle). Der zeitliche Abstand zwischen zwei Pfeilen entspricht 10 ps, die Achseneinheiten sind Å.

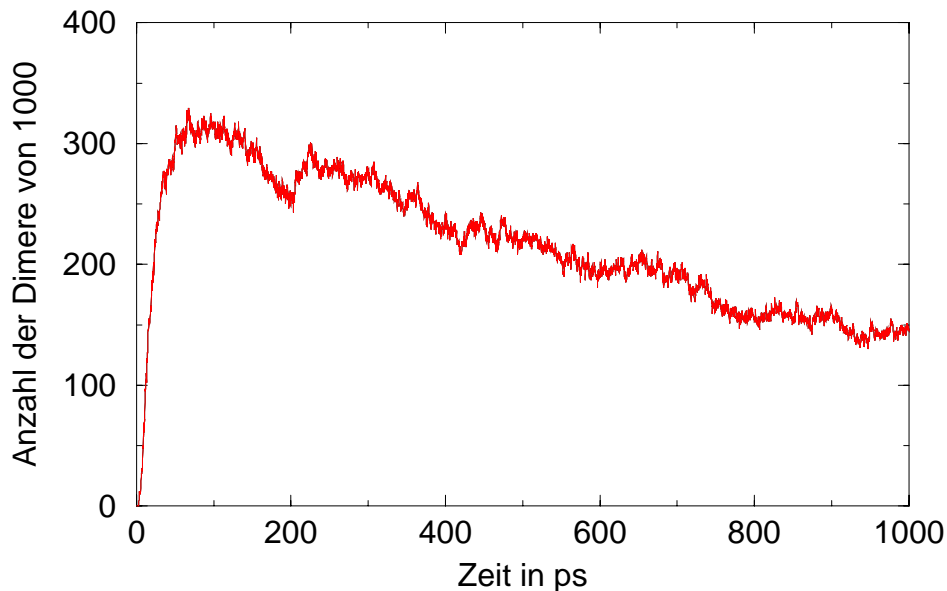


Abbildung 4.3: Anzahl der Dimerzustände in Abhängigkeit der Zeit.

Nun werden solche Trajektorien ausgewählt, die in die Potentialmulde des in Abb.4.1 gezeigten Potentials laufen und unterhalb von -210 cm^{-1} gelangen. Das sind die Zustände, in denen die Dipole antiparallel stehen und ein Dimer bilden. Notiert man zu jedem Zeitschritt die Trajektorien, die diese Bedingung erfüllen, und summiert über eine große Anzahl (10^3 bis 10^5), so erhält man grob den Zeitverlauf der Dimerbildung. Die Abbildung 4.3 zeigt eine solche Simulation von 1000 Trajektorien im Zeitbereich von 0 bis 1000 ps. Der Verlauf entspricht bei geeigneten Startparametern (Anfangsorte $x_1(0)$ und $x_2(0)$) den experimentellen Beobachtungen von Hirata et al. [10]. Die Dimere entstehen auf einer 10 ps Zeitskala und verschwinden bis in wenigen ns. Die Zeitschritte der Integration waren 10 fs. Kleinere Zeitschritte (0.25 fs) bewirkten keine wesentliche Veränderung des Verlaufs der Dimerkonzentration. Die Bildungszeit der Dimere liegt im 10 ps Bereich, d.h. die Zeitintervalle der numerischen Integration („effektive Stoßzeit“) liegen damit deutlich unter denen der beobachteten Prozesse.

Für JULT wurden die gleichen Rechnungen durchgeführt. Jedoch können einige Parameter nur geschätzt werden, z.B. das Dipolmoment. Während für PAPT das Dipolmoment sehr genau aus Messungen zur Fluoreszenz-Stokes-Verschiebung bestimmt wurde [6], ist über JULT nichts bekannt. Ein Anhaltspunkt sind semiempirische Rechnungen (siehe Abschnitt: 6.3). Sie sagen ein Dipolmoment von 6.5 D im Grundzustand voraus. Als Radius a für den Reibungskoeffizienten $\alpha = m\gamma = 6\pi\eta a$ wurden 5.5 Å angenommen. Daraus ergab sich ein γ von 23.4 1/ps.

Bei diesen Rechnungen galt es zu überprüfen, inwieweit ein stabiler Dimerzustand mit einer Lebensdauer bis in den Mikrosekundenbereich hinein möglich sei. Nach den Simulationen verschwinden die Dimere bis zu 100 ns vollständig. Eine stärkere attraktive Kraft zwischen den Teilchen kann durch Vergrößerung der Dipolmomente und mit kleineren Radien erreicht werden. Selbst wenn das Dipolmoment auf 8 D erhöht wird, kann keine stabile Dimerform entstehen. Die Abb. 4.4 zeigt zwei Simulationen bis zu 10 ns. Falls diese um Größenordnungen länger leben sollten, müßten neben der Dipol - Dipol Wechselwirkung noch andere Wechselwirkungen, die zu einer Stabilisierung führen, berücksichtigt werden. Die Dipol-Dipol Wechselwirkung jedenfalls reicht nicht aus, Dimere in apolaren Lösungsmitteln vollständig zu stabilisieren.

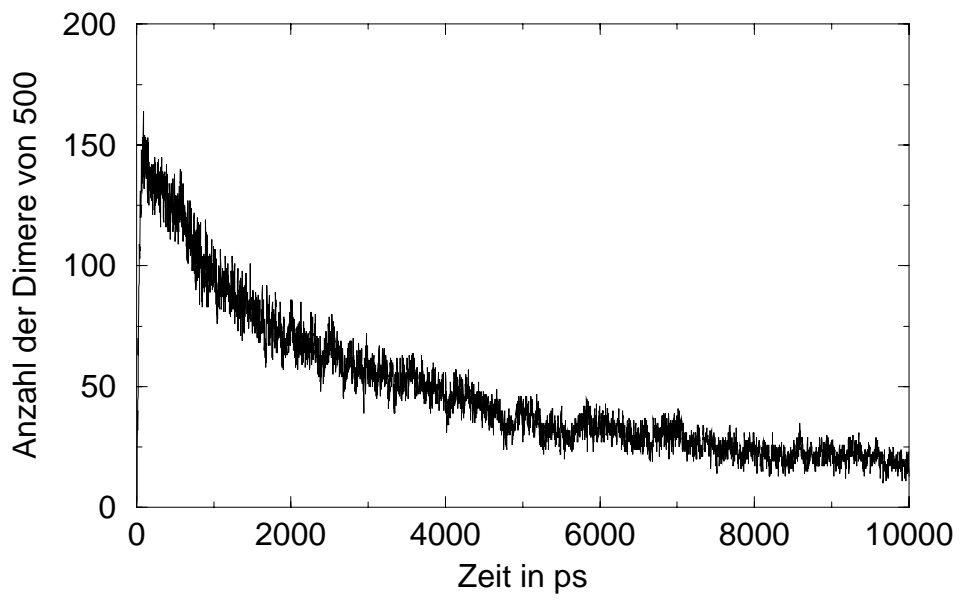


Abbildung 4.4: Die zeitliche Entwicklung der JULT-Dimere.

Kapitel 5

Experimenteller Teil

In diesem Kapitel werden nach einer kurzen Einführung zur Pump-Probe-Spektroskopie die Einheiten der Meßapparatur dargestellt: das CPM-Kurzpulslasersystem, die Nd:YAG-Laser gepumpte Nachverstärkung, die Erzeugung der verschiedenen Pump- und Probe-strahlen sowie die einzelnen Meßverfahren mit diesen. Im Verlauf dieser Arbeit wurden zunächst transiente Absorptions- bzw. Fluoreszenzmessungen der PAPT-Radikale bei einer Probenwellenlänge angestrebt. Aufgrund minimaler Signalintensitäten und Ablagerungen der Photoprodukte an den Zellfenstern wurden die Messungen mit BJUDS durchgeführt, das sich deutlich besser in aliphatischen Lösungsmitteln löst. Da sich bei den Messungen mit nur einer Probewellenlänge, komplizierte Kinetiken anzeigten, die durch spektrale Verschiebungen oder durch mehrere Banden mit verschiedenen Kinetiken verursacht werden können, sollte der gesamte spektrale Bereich der Banden aufgenommen werden. Dazu wurde die Meßanlage auf die Breitbanddetektion umgebaut.

5.1 Pump-Probe-Spektroskopie

Für Messungen, bei denen Prozesse mit einer Zeitauflösung unter 1 ps verfolgt werden sollen, muß auf die Methode der Pump-Probe-Spektroskopie zurückgegriffen werden. Bei diesem Verfahren wird das zu untersuchende System mit einem kurzen Anregungspuls (Pumppuls) in einen anderen Zustand angeregt. Die Entwicklung des dadurch gestörten Systems wird durch einen zeitverzögerten zweiten Puls (Probepuls) verfolgt. Die Zeit-

verzögerung zwischen Pump- und Probepuls wird durch eine variable Umlenkeinheit realisiert, so daß der Probepuls einen zusätzlichen Weg zurücklegen muß. Dabei bedeutet ein zusätzlicher Weg von $300 \mu\text{m}$ eine Zeitverzögerung von 1 ps. Da die Genauigkeit von Verschiebebahnen mit Piezokristallen bei $0.1 \mu\text{m}$ (d.h.: 0.3 fs) liegt, wird die Zeitauflösung nur noch durch die Dauer der Laserpulse bestimmt.

5.2 Das Kurzpulslasersystem

5.2.1 Überblick zur Erzeugung kurzer Laserpulse

Eine geläufige Methode zur Erzeugung von Lichtpulsen im Femtosekundenbereich beruht auf dem phasenrichtigen Überlagern vieler longitudinaler Moden. Je mehr longitudinale Moden im Resonator anschwingen können, je größer also seine Bandbreite ist, desto kürzer werden bei phasenrichtiger Überlagerung die Pulslängen. Bis vor wenigen Jahren noch wurde dieses Prinzip hauptsächlich mit Farbstofflasern verwirklicht. Dazu gehören der synchron gepumpte Farbstofflaser, der antiresonante Ring-Farbstofflaser und der **Colliding-Pulse-Modelocking (CPM)** Ringlaser. Mit letzteren werden standartmäßig Pulslängen zwischen 50 und 100 fs erreicht [44, 45]. Durch externe Phasenmodulation mit nachfolgender Pulscompressionen konnten sogar Pulslängen von 6 fs erhalten werden [46].

Mittlerweile hat der modengekoppelte Titan-Saphir (TiSa) Laser die führende Position in den Kurzzeitlaboratorien übernommen. Sein sehr breites Modenspektrum wird durch eine Kerr-Linse im Saphirkristall phasenrichtig überlagert. TiSa - Systeme mit 50 fs Pulslängen sind heute kommerziell erhältlich, robust in der Handhabung und relativ wartungsarm [47, 48]. Die Entwicklung sog. gechirpter dielektrischer Vielschichtspiegel [49] ermöglichte den Aufbau eines TiSa Ring-Oszillators, bei dem die Gruppengeschwindigkeitsdispersion nicht mit Prismen, sondern direkt durch Vielschichtspiegel kontrolliert wurde. Mit diesem System wurden ohne externe Kompression Pulslängen von 7 fs erreicht [50]. Spiegel, die mit sättigbaren Absorbern aus Halbleitern beschichtet sind, (*semiconductor saturable absorber mirrors (SESAMs)*) ermöglichen einen passiven Modelock-Betrieb in verschiedenen Festkörperlasern: Yb:YAG (500 fs), diodengepumpte Nd:glass (90 fs) und Cr:LiSAF (45 fs) (Übersichtsartikel in [51]).

Eine andere Möglichkeit ist die direkte Erzeugung kurzer Einzelpulse. Dies geschieht durch sukzessive Pulsverkürzung mit anschließender Kontinuumserzeugung, Nachverstärkung und Kompression. Damit wurden über den sichtbaren Spektralbereich abstimmbare Pulse von 35 fs erhalten [52, 54].

5.2.2 Das Prinzip des CPM-Lasers

Die Arbeitsgruppe von C.V.SHANK entwickelte 1981 den CPM-Farbstofflaser [53]. In einem Verstärkermedium (Rhodamin 6G perch. in Ethylenglykol) wird durch die kontinuierliche Bestrahlung mit einem Pumplaser (z.B. Ar⁺-Laser, frequenzverdoppelten cw - Nd:YAG-Laser) eine Besetzungsinversion erzeugt. Die abgestrahlte Fluoreszenz wird in beide Richtungen eines Rings gelenkt und trifft an einer anderen Stelle auf einen sättigbaren Absorber (DODCI in Ethylenglykol). Geringe Laserintensitäten erfahren eine konstante Absorption, hohe Intensitäten bewirken jedoch eine Sättigung. Folglich erfahren nur Rauschspitzen eine höhere Transmission und anschließend eine intensivere Verstärkung im aktiven Medium. Die so erzeugten Pulse sättigen in den folgenden Umläufen den Absorber immer stärker. Während die Anstiegsflanken noch normal absorbiert werden, erfahren erst die Pulsspitzen eine höhere Transmission. Dadurch steilt sich der Puls an der Vorderflanke auf. Der Vorderteil baut nun im aktiven Medium die Besetzungsinversion ab, so daß der hintere Teil des Pulses eine geringere Verstärkung erfährt. Dadurch fällt der Puls an der Hinterflanke steiler ab. Im Resonator befinden sich zwei gegenläufige Pulse. Die geringsten Verluste erfahren nun solche Pulse, die sich zeitgleich im Absorber treffen. Die Entfernung von Verstärker und Absorber beträgt 1/4 der Resonatorlänge, damit die beiden umlaufenden Pulse im gleichen zeitlichen Abstand das aktive Medium passieren und dadurch gleich gut verstärkt werden. Auf diese Weise wird eine Pulsverkürzung bis in den sub-Pikosekunden Bereich erreicht.

Dieser Pulsverkürzung wirkt jedoch die Gruppengeschwindigkeitsdispersion (*group velocity dispersion (GVD)*) entgegen. Verschiedene spektrale Komponenten eines kurzen Pulses erfahren in normalen optischen Medien eine Phasenverschiebung, d.h.: die roten Frequenzen haben eine höhere Gruppengeschwindigkeit als die blauen und der Puls läuft zeitlich auseinander. Diese Eigenschaft wird als positive *GVD* oder als *up chirp* bezeichnet.

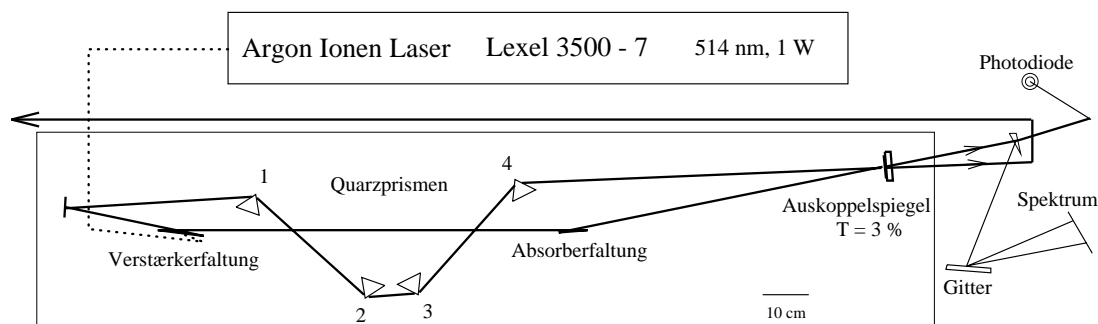


Abbildung 5.1: schematische Darstellung des CPM - Oszillators

Gelänge es nun, durch eine negative GVD das Auseinanderlaufen umzukehren, so könnten die Pulse bis auf ihr fourier - limitiertes Pulslängen-Bandbreite Produkt verkürzt werden. Ein solches System kann durch eine Anordnung mit vier Prismen erreicht werden ¹. Die roten Komponenten werden im ersten Prisma weniger gebrochen als die blauen, so daß die roten Anteile im zweiten Prisma einen größeren Glasweg zurücklegen müssen und dadurch gegenüber den blauen Anteilen verzögert werden. Im zweiten Prismenpaar werden die spektral zerfächerten Komponenten wieder zusammengeführt. Siehe dazu auch Abb. 5.1. Eine Berechnung des Abstands der Prismen, des Glaswegs in den Prismen und der maßgeblichen Phasenverschiebung kann mit [55] vorgenommen werden.

5.2.3 Beschreibung des verwendeten CPM-Lasers

Nach dem Umzug an die Humboldt-Universität zu Berlin wurde auch hier ein CPM - Resonator mit vier Prismen aufgebaut, wie er für die Messungen am BPADS verwendet wurde [5, 4]. Ein CPM-Laser hat gegenüber anderen Systemen für diese Messungen einen entscheidenden Vorteil. Mit seiner Wellenlänge von 630 nm kann man nach Frequenzverdopplung direkt die dissoziativen Zustände der zu untersuchenden Verbindungen (BPADS und BJUDS) anregen und mit der Fundamentalen die transiente Absorption der Dissoziationsprodukte des BJUDS proben. In Abb. 5.1 ist der verwendete Aufbau dargestellt.

¹Es genügen im Prinzip auch zwei Prismen. Allerdings muß dann die spektrale Zerlegung durch einen zusätzlichen dritten Fokus wieder überlagert werden.

Dabei wurden wesentliche Komponenten erneuert und die Eigenschaften bezüglich eines stabilen Betriebs insgesamt verbessert:

- Als Pumplaser wurde der frühere Ar-Ionenlaser Innova 90-6 der Firma Coherent durch einen Lixel 3500-7 (Fa. Polytec) ersetzt, der auf Grund seiner Bauart ohne zusätzliche Modenblende einen gaußförmigen Strahlquerschnitt (TEM₀₀ Mode) besitzt².
- Die Faltungsspiegel wurden durch solche mit größeren Radien ersetzt. Die Radien in der Verstärkereinheit wurden von 76 mm auf 100 mm, die in der Absorbereinheit von 30 auf 50 mm vergrößert. Dadurch konnten engere Faltungswinkel realisiert werden, die wiederum weniger astigmatische Strahlen zur Folge haben und einen größeren Stabilitätsbereich des Resonators ermöglichen.
- Bei den Quarz-Prismen wurde darauf geachtet, daß alle vier aus einem Stück gefertigt wurden, die den gleichen Apexwinkel von 68.9° und nahezu keinen Pyramidalwinkel haben.
- Der Auskoppelspiegel mit einer Zentralwellenlänge von 580 nm wurde durch einen mit einer Zentralwellenlänge von 620 nm (Fa. Laser Components) ersetzt. Der Auskoppelgrad von 3% wurde beibehalten. Dies hatte zur Folge, daß sich die Zentralwellenlänge der CPM Pulse von 616 nm auf 630 nm verschob und die Pumpenleistung um 1/3 gesenkt werden konnte.

Für die Verstärkung wurde eine 2 mM Lösung von Rhodamin 6G in einem Ethylenglykoljet (Schichtdicke 100 μm) und für die sättigbare Absorption eine 0.8 mM Lösung von DODCI in einem Ethylenglykoljet (10 μm) verwendet. Die Pumpleistung des Ar⁺-Lasers betrug 1 bis 1.1 W bei 514 nm. Damit wurden Pulsbreiten von 60 bis 65 fs erreicht. Die Ausgangsleistung der Pulse lag bei ca. 6 mW, was bei einer Pulsfolgefrequenz von 75 MHz einer Pulsenergie von knapp 70 nJ entspricht. Im Normalfall (siehe Anhang) erlaubt dieser Neuaufbau einen stabilen Betrieb.

²Zu dieser Entscheidung trug auch ein finanzieller Aspekt bei: Die Preise für die Ersatzröhren sind bei Lixel etwa 20 000 DM günstiger (Stand 1996) als die der entsprechenden Coherent Röhren. Die Ionenlaserröhren funktionieren durchschnittlich nur 2000 - 3000 Betriebsstunden.

5.3 Die Nd:YAG-Laser gepumpte Nachverstärkung

Auf Grund der hohen Betriebskosten der Excimer Laser wurde für die Nachverstärkung der CPM-Pulse ein Nd:YAG-Laser (PL6030 der Fa. Continuum) mit 30 Hz Repetitionsrate als Pumplaser gewählt. Folgende Gründe sprachen für einen Festkörperlaser als Pumplichtquelle der Nachverstärkung:

- Die spezifizierte Halbwertsbreite der YAG-Pulse von 6-8 ns verhindert im Vergleich zu der Pulslänge von 15 ns des Excimerlasers die Verstärkung eines unerwünschten zweiten CPM-Pulses (Pulsfolge des CPMs: 13.3 ns).
- Die spezifizierte zeitliche Schwankung (*Jitter*) von 0.6 ns verspricht eine stabile Synchronisation von CPM-Puls und Nachverstärkung. Die Schwankungen des Excimerlasers lagen bei 3 ns.
- Mit einer Pumpwellenlänge von 532 nm werden die Farbstoffe der Nachverstärkung weniger belastet, da sie direkt in den S_1 und nicht wie mit den 308 nm in einen hohen elektronischen Zustand angeregt werden. Ferner ist der Absorptionsquerschnitt für den Verstärkerfarbstoff Rhodamin 101 bei 532 nm um den Faktor 2 größer als bei 308 nm.
- Abgesehen von den wichtigen technischen Vorteilen spielt auch ein wirtschaftlicher Aspekt eine wichtige Rolle. Während bei einem Excimerlaser nach 10 - 15 Mio Schüssen die Fenster und Spiegel gereinigt und dabei die teureren Gasfüllungen erneuert werden müssen, brauchen bei einem YAG-Laser lediglich alle 30 bis 40 Mio Schüsse die Xenon-Blitzlampen ausgetauscht werden.

Mit dem Nd:YAG-Laser wurde zunächst versucht, den Aufbau der Nachverstärkerstufen analog zum Excimer-Pumplaser zu übernehmen. Dabei traten mangels Erfahrung mit Festkörperlasern Schwierigkeiten auf, die erst beseitigt bzw. kompensiert werden mußten. Ein Hauptproblem war eine starke, statistisch Modulation der Pulsform durch Überlagerung der YAG-Oszillationen (*modebeating*). Die Energie von Puls zu Puls und die Einhüllende des zeitlichen Strahlprofils schienen zwar kaum zu schwanken (höchstens 4%), jedoch schlugen die Intensitätsspitzen und -täler aus den Modenüberlagerungen in den

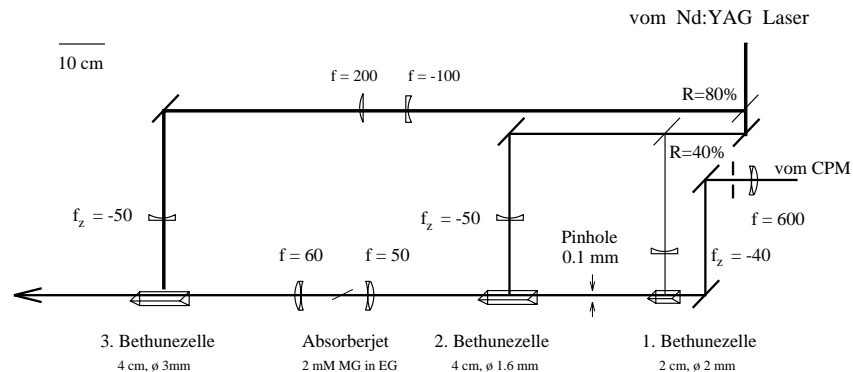


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der variierten Nachverstärkung.

Farbstoffen durch. Dies führte zu Energieschwankungen in der Nachverstärkung von $\pm 25\%$. Normalerweise integriert der Verstärkerfarbstoff beim Aufbau der Besetzungsinversion über die Intensitätsmodulationen des Pumpasers und mittelt so über diese. In diesem Fall jedoch wird pumpseitig eine Verstärkungssättigung erreicht, so daß in Verbindung mit der verstärkten Spontanemission (*amplified spontaneous emission (ASE)*) die Lebensdauer des angeregten Zustands, die einige ns beträgt, bis in den Pikosekundenbereich verkürzt wird und so den Schwankungen des Pumpasers folgt. Daher wurde der Aufbau variiert:

In der Abbildung 5.2 ist schematisch der variierte Verstärker Aufbau gezeigt. Als Verstärkerzellen wurden drei BETHUNEzellen mit unterschiedlichen Durchmessern und Längen benutzt. Diese sollten als Volumenverstärker über die zeitlichen Fluktuationen des Pumpasers integrieren und die Schwankungen minimieren. Wegen des größeren Volumens wird die dominante ASE und damit eine Verkürzung der Fluoreszenzlebensdauer vermieden. Die Schwankungen konnten aber nur auf $\pm 15\%$ reduziert werden. Da für die Erzeugung eines stabilen Breitbandkontinuums Puls-zu-Puls Energieschwankungen von maximal 5% erforderlich sind, konnte mit diesem Aufbau keine Messung realisiert werden. Hier half nur eine Glättung des Pumpasers. Durch den Einbau eines Seeders in den Nd:YAG-Laser wurden die Modenfluktuationen beseitigt, da nur die eine Linie des Seeders verstärkt wird (Linienschärfe: 0.003 cm^{-1}). Dafür mußten aber ein größer Jitter von 1 ns rms und eine Energiereduzierung der 532 nm YAG-Pulse von 20% in Kauf genommen werden. Mit die-

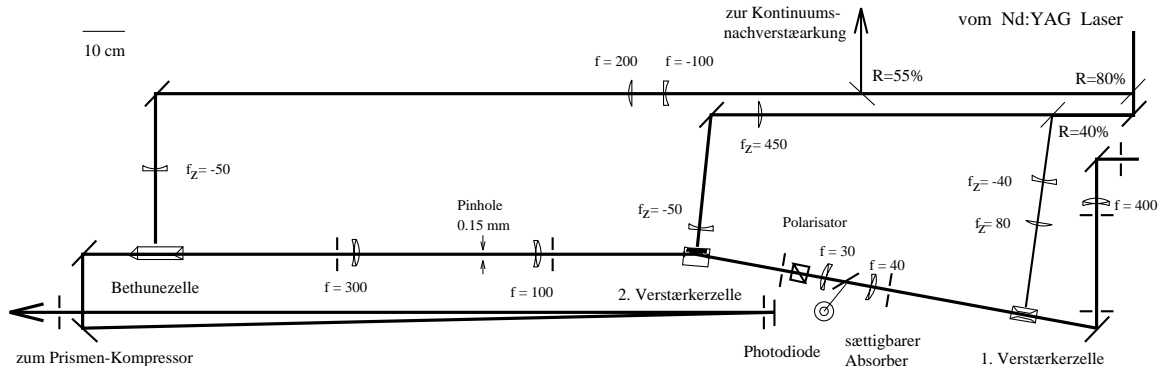


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der Nachverstärkung.

sem wesentlich glatteren Pumplaser konnte letztendlich der ursprünglich geplante Aufbau verwirklicht werden, der in Abb. 5.3. dargestellt ist.

5.3.1 Die einzelnen Stufen der Nachverstärkung

Als erste Zelle wurde eine Durchflußküvette aus Quarz (Helma, 10 x 1mm) verwendet. Als Verstärkermedium diente eine 0.9 mM Lösung des Farbstoffs Rhodamin 101 (Perchl.) in Methanol. Der Strahl der CPM-Pulse wurde so gelegt, daß er an der Vorderseite des Zellfensters streifte. Dadurch wurde zwar das Strahlprofil beeinträchtigt, aber die größte Verstärkungseffizienz erreicht. Idealerweise sollte der Fokus des CPM-Strahls in der Zelle liegen, da man so erstens mit einer hohen Farbstoffkonzentration und einem scharfen Pumpstrahlfokus eine große Kleinsignalverstärkung erreichen kann und zweitens in Folge der Strahlinvertierung im Fokus eine relativ homogene Verstärkung über das gesamte Strahlprofil erfolgt. Doch stehen dieser Anordnung wesentliche Nachteile gegenüber: Zum einen würde dann die verstärkte Spontanemission (ASE) optimal in den CPM-Resonator eingekoppelt werden, was zu dessen instabilen Verhalten führt. Zum anderen würde die ASE direkt mit dem CPM-Strahl in die nächsten Verstärkerstufen gefädelt werden, so daß sie sehr effizient verstärkt würde. Daher wurde der CPM-Strahl mit einer Linse³ der

³Anmerkung zu den Linsen: Alle Linsen im Strahlverlauf des kurzen Pulses sind breitbandent-spiegelte Achromaten, die Linsen im Strahlengang des Nd:YAG-Lasers einfach entspiegelte plankonvexe oder plankonkave Rund- bzw. Zylinderlinsen.

Brennweite $f=400$ mm ca. 2 cm hinter die Zelle fokussiert. Der Strahldurchmesser in der Zelle betrug 0.2 mm und war nur um das $\sqrt{2}$ -fache größer als im Fokus.

Zur Abtrennung der ASE wurde der Strahl nach einer Entfernung von ca. 35 cm von der Zelle mit einer $f=40$ mm Linse auf einen sättigbaren Absorber fokussiert. Dieser bestand aus einem Jet einer ca. 3 mM Lösung von Malachitgrün in Ethylenglykol. Die Lösung wurde so eingestellt, daß durch den Jet keine ASE transmittiert wurde. Der Jet stand etwas außerhalb des Fokus, um Selbstphasenmodulation zu vermeiden. Nach diesem Absorber wurde eine Pulsenergie von $0.3 \mu\text{J}$ gemessen.

Als zweite Zelle wurde eine transversal gepumpte Farbstoffzelle mit innerer Totalreflexion des zu verstärkenden Strahls benutzt. Diese wurde für die Verstärkung durch Excimerlaser entwickelt [56]. Die Totalreflexion erfolgte an einem Fenster aus MgF_2 , dessen Brechungsindex (1.389) unter dem von Propylenkarbonat (1.42) liegt. Mit dieser Zelle ist eine homogene Verstärkung des gesamten Strahls möglich, wobei zudem der Hauptteil der ASE durch die räumliche Abstrahlungscharakteristik vom verstärkten Strahl getrennt ist. Als Farbstofflösung diente Rhodamin 101 in Propylenkarbonat (ca. 0.6 mM). Leider erwies sich diese Zelle nicht als optimal für den YAG-Betrieb, da der YAG-Strahl kein „rechteckiges“ Strahlprofil besitzt, das mit einer Zylinderlinse auf einen Strich fokussiert werden kann. Sein rundes Strahlprofil mit quasi gaußförmiger Intensitätsverteilung bildet beim Fokussieren einen zentralen *hotspot*. Der Kurzpulsstrahl erreicht dann lokal die Sättigung, so daß sein Strahlprofil durch Selbstfokussierung zerstört wird. Daher wurde erstens der YAG-Strahl mit einer langbrennweitigen Zylinderlinse ($f = 450$ mm) etwa 2 cm hinter die Zelle fokussiert. Zweitens wurde der Brennpunkt des Kurzpulsstrahls mit einer $f = 30$ mm Linse (nach dem Malachitgrünjet) ca. 15 cm hinter die Zelle gelegt, so daß sein Strahldurchmesser (ca. 1 mm) in der Zelle an die Größe des Pumpstrahls angepaßt war. Damit wurde die größtmögliche Verstärkung erreicht, ohne den Kurzpulsstrahl zu filamentieren.

Nach der zweiten Zelle lag die Pulsenergie bei $25 \mu\text{J}$. Diese Pulse wurden durch eine Modenblende (*pinhole*) mit einer Öffnung von 0.15 mm räumlich gefiltert und auf ein homogenes Strahlprofil gebracht. Die Pulsenergie nach der Modenblende lag bei $16 \mu\text{J}$ mit einem ASE-Anteil von unter 1%. Die Pulse wurden anschließend in der dritten Verstärkerstufe mit einer BETHUNEzelle (Länge 40 mm, Kapillardurchmesser 3mm) ver-

stärkt. Als Farbstofflösung diente auch hier Rhodamin 101 in Methanol (0.1 mM). Um die volle Fläche der BETHUNEzelle auszunutzen, wurde das Pinhole mit einer $f=300$ mm Linse auf eine Entfernung von 15 m abgebildet. Bei dieser Zelle galt es, in die Sättigung zu gelangen, wodurch Pulsschwankungen ausgeglichen werden konnten. Die Sättigungsenergie für eine Kapillare mit 3 mm Durchmesser liegt bei knapp $100 \mu\text{J}$. Die Pulsenergie betrug nach der Zelle über $250 \mu\text{J}$ mit einem ASE-Anteil von 1%, wobei der zentrale Teil des Strahls (Airy-Scheibe) eine Energie von $160 \mu\text{J}$ besaß. Die Puls-zu-Puls Energieschwankungen lagen bei max. 5%, abgesehen von Aussetzern infolge der unvermeidbaren Seedernachregulierung des YAG-Lasers.

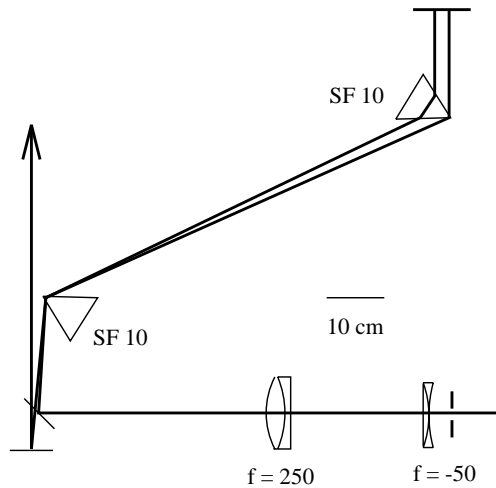
5.3.2 Pulskompression

Breitet sich ein Lichtpuls in einem dispersiven Medium aus, so kommt es zu einer unterschiedlichen Gruppen- und Phasengeschwindigkeit; d.h. die Geschwindigkeiten der Trägerwelle und der Einhüllenden des Pulses sind verschieden. Somit erwirbt der kurze Puls infolge der Gruppengeschwindigkeitsdispersion (*GVD*) unterschiedliche Laufzeiten seiner Frequenzkomponenten und wird zeitlich länger. Auch Sättigungseffekte bewirken durch die Selbstphasenmodulation eine Frequenzverschiebung: niedrigere Frequenzen werden am Beginn, höhere am Ende des Pulses erzeugt. Somit besitzt er eine größere Pulsdauer, als es der Bandbreite nach dem Fourier-Limit entspräche. Diese Pulsverlängerung kann durch ein System mit „negativer“ Gruppengeschwindigkeitsdispersion kompensiert werden. Ein solches System wurde mit einem Doppeldurchgang durch zwei Prismen aus hochbrechendem Schwerflintglas⁴ (SF10) realisiert. Der Abstand der Prismen betrug 82 cm (siehe Abb. 5.4).

Vor dem Durchgang wurde der Strahl mit einem Teleskop ($f = -50$ mm und $f = 250$ mm) auf einen Durchmesser von 8 mm erweitert, um eine Selbstfokussierung in den Prismen zu verhindern, die bei den hohen Energiedichten auftritt und den Strahl in Filamente zerlegt. Beim rückläufigen Durchgang wurde der Strahl in der Höhe versetzt. Die Pulsenergie lag danach bei $140 \mu\text{J}$.

⁴**Hinweis:** Die Oberflächen der SF10 Prismen ermatten relativ schnell, vor allem in feuchter Luft. Daher sollten die Prismen mindestens einmal im Jahr mit Ceroxid poliert werden, um Energieverluste zu vermeiden, die bis zu 30% betragen können.

Abbildung 5.4: Der Prismen - Kompressor.



Die blauen Anteile werden im ersten Prisma stärker gebrochen als die roten Anteile. Im zweiten Prisma müssen die roten Anteile einen größeren Glasweg durchlaufen und legen damit einen längeren optischen Weg als die blauen Anteile zurück.

5.3.3 Synchronisation von CPM-Pulsen und Nachverstärkung

Die CPM-Pulse verlassen den Oszillator mit 76 MHz, d.h. alle 13 ns. Für eine stabile Nachverstärkung muß die Triggerung des Nd:YAG-Lasers mit den Pulsen des CPMs synchronisiert werden. Die folgende Abbildung 5.5 zeigt schematisch den Ablauf der Synchronisation: Der zweite CPM-Strahl wurde direkt auf eine schnelle Photodiode (Anstiegszeit ca. 1 ns) fokussiert. Deren Signale (Pulse mit 76 MHz) wurden durch einen Flip-Flop mit einem 30 Hz Signal synchronisiert. Mit dem Ausgangssignal wurde ein Verzögerungsgenerator (DG 535 der Fa. Stanford Research) getriggert. Dieser triggerte die Blitzlampe und mit einer Verzögerung von 365 μ s den Q-switch des YAG-Lasers, außerdem die Ausleseeinheit sowie das Oszilloskop (Tektronix 7104, 1GHz Bandbreite), mit dem die Einstellung der Synchronisation überprüft wurde. Dafür wurde der Reflex vom Malachitgrünjet, der sowohl den CPM-Puls als auch die ASE der 1. Zelle enthält, auf eine Diode (Weber, 280 ps Anstiegszeit) gerichtet. Deren Signal wurde mit dem Oszilloskop dargestellt. Die Verzögerung des YAG-Lasers wurde nun so eingestellt, daß der CPM-Puls auf bis ca 0.5 ns nach dem Maximum der ASE lag. In dieser Stellung waren die Puls-zu-Puls Schwankungen am geringsten. Der Jitter der Steuerungselektronik betrug insgesamt nur ± 0.25 ns. Wesentlich trug jedoch die Nachregelungssteuerung des geseedeten YAG-Lasers mit einem Jitter von 1 ns rms bei einer Pulsbreite von 3.8 ns (FWHM) zu den Puls-zu-Puls

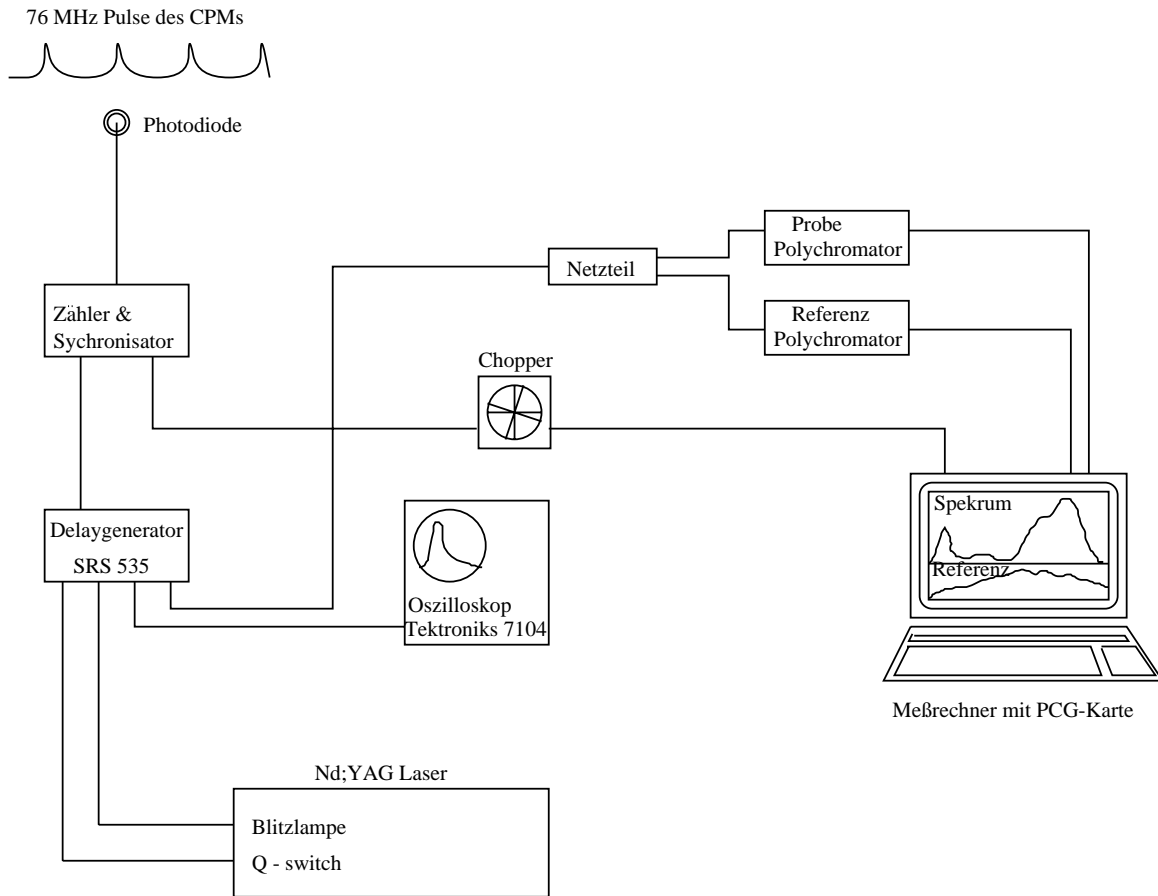


Abbildung 5.5: Schema der Synchronisation.

Schwankungen bei Jitter über 1 ns führten i.A. zu starken Energieeinbrüchen, die durch ein Diskriminierungsverfahren in der Meßwert erfassung eliminiert wurden. Für die Breitbandmessungen wurde der Flip-Flop durch eine Zählerelektronik ersetzt, die die 76 MHz des CPMs auf 150 Hz und 30 Hz teilte. Mit dem 150 Hz Signal wurde ein Chopper angesteuert, der jeden zweiten Pumpimpuls abblockte.

5.4 Kontinuumserzeugung und Frequenzverdopplung

5.4.1 Soft- und Superkontinuum

Trifft ein intensiver kurzer Laserpuls auf ein dispersives Medium, so kann durch Selbstphasenmodulation eine sehr große Bandbreite des Laserpulses mit fast weißem Spek-

trum erreicht werden. Es entsteht ein Weißlicht-Kontinuum. Die einzelnen physikalischen Hintergründe der Kontinuumserzeugung sind bis heute noch nicht ausreichend verstanden. Man geht davon aus, daß Selbstphasenmodulation, Vierwellenmischung und stimulierte Ramanprozesse die Hauptursachen sind [57, 58].

Selbstphasenmodulation

Die Näherungen der linearen Optik gelten für Laserpulse hoher Intensität nicht mehr. Der Brechungsindex wird intensitätsabhängig:

$$n(I) = n_0 + n_2 I \quad (5.1)$$

Dabei ist n_0 der lineare und n_2 der nichtlineare Brechungsindex. Für einen Puls mit einem Intensitätsverlauf $I(t)$ wird damit der Brechungsindex zeitabhängig, $n(t) = n_0 + n_2 I(t)$. Für die Phase Φ eines solchen Pulses ergibt sich nach dem Passieren einer Länge L in einem optisch transparenten Medium zum Zeitpunkt t :

$$\Phi(t) = \omega_0 t - kL = \omega_0 t - \frac{\omega_0 L}{c_0} n(t) \quad (5.2)$$

Daraus ergibt sich mit dem Intensitätsverlauf $I(t)$:

$$\Phi(t) = \omega_0 t - \frac{\omega_0 L}{c_0} n_0 - \frac{\omega_0 L}{c_0} n_2 I(t) \quad (5.3)$$

Durch Differenzieren der Phase Φ nach t gewinnt man die instantane Frequenz $\omega(t)$:

$$\omega(t) = \omega_0 - \frac{\omega_0 L n_2}{c_0} \frac{d}{dt} I(t) \quad (5.4)$$

Im ansteigenden Teil des Pulses $\frac{d}{dt} I(t) \geq 0$ entstehen Frequenzen, die kleiner als die Trägerfrequenz sind, im abfallenden Teil $\frac{d}{dt} I(t) \leq 0$ hingegen solche, die größer als die Trägerfrequenz sind. Nimmt man für $I(t)$ den Idealfall einer Gaußform an, so erhält man innerhalb der beiden Wendepunkte eine monoton steigende Frequenz. Für ein kleines Intervall aus diesem Puls kann die Frequenzänderung linear approximiert werden. Dann ist eine vollständige Kompression des „zerlaufenen Pulses“ möglich und die Pulslänge wird kürzer als der Ausgangspuls.

Dieser einfache Ansatz genügt jedoch noch nicht für eine ausreichende Erklärung der enormen Bandbreiten über das gesamte sichtbare Spektrum.

Kontinuumserzeugung

Die mit intensiven kurzen Laserpulsen erzeugten, spektral breiten Pulse nennt man oft „Superkontinua“. Dabei werden zwei Arten unterschieden:

- das weiche Kontinuum (*soft continuum*), das sich durch sein homogenes Strahlprofil auszeichnet. Es wird aufgrund der relativ niedrigen Energiedichten des erzeugenden Strahls „weich“ genannt. Werden diese erhöht, so entsteht
- das harte oder diagnostische Kontinuum, das wegen Selbstfokussierung von Strahlfilamenten gebildet wird. Es besitzt zwar mehr Energie, eignet sich aber wegen der räumlichen Unregelmäßigkeiten nicht mehr zur Nachverstärkung.

Beide Arten des Kontinuums wurden verwendet. Für die Fluoreszenzanregung der PAPT-Radikale und alternativ zur Messung der transienten Absorption jener Radikale wurde eine Probewellenlänge von 560 nm benötigt, welche mit dem weichen Kontinuum erzeugt wurde. Die Breitbanddetektion erfolgte mit dem harten Kontinuum. Bei der Fluoreszenzanregung der PAPT-Radikale wurde zunächst ein weiches Kontinuum bei 630 nm erzeugt. Dazu wurde der Probestrahl mit einer $f = 200$ mm Linse in eine 5 mm dicke Quarzküvette mit Wasser fokussiert. Mittels eines Graukeils wurde die Pulsenergie des Probestrahls so weit reduziert, daß das erzeugte Kontinuum aus einem zentralen Strahl mit einem schwachen Ring bestand. Geringere Energien führten zu Instabilitäten, höhere zur Filamentbildung. Durch einen Interferenzfilter mit 10 nm Halbwertsbreite und ca. 50% Transmission wurde aus dem Kontinuum ein spektraler Bereich um 560 nm herausgeschnitten. Dieser „gelbgrüne“ Puls wurde mit einer $f = 60$ mm Linse durch eine weitere Helma-Quarzglasküvette auf ein Pinhole mit einem Durchmesser von 0.1 mm fokussiert. Als Verstärkungsmedium in der Küvette wurde zunächst Fluoreszin 27 bzw. Uranin in Methanol verwendet. Diese Farbstoffe erwiesen sich als sehr instabil und mußten nahezu täglich erneuert werden. Es war sehr schwierig, einen geeigneten Verstärkerfarbstoff zu finden, der bei 532 nm absorbiert und von 550 bis 570 nm verstärkt. Der einzige kam aus der Gruppe der Rhodamine, die sich durch engliegende Absorptions- und Fluoreszenzbanden auszeichnen und relativ photostabil sind. Mit einer 2 mM Lösung von Rhodamin

gestimmt, damit die Quarzfenster nicht zerstört wurden. Die Energiedichte im Fokus lag bei ca. $2 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$. Das Kontinuum erschien auf einem Papier als buntes Punktmuster, wobei in der Mitte mehr die roten Anteile und am Rand die nahen UV-Anteile zu sehen waren.

5.4.2 Frequenzverdopplung

Die Frequenzverdopplung erfolgte für die Zweifarben-Experimente in einem $300 \mu\text{m}$ dicken KDP-Kristall. Mit $70 \mu\text{J}$ Pulsenergie wurden durch eine schonende Fokussierung mit einer $f=1330 \text{ mm}$ Linse bestenfalls $16 \mu\text{J}$ der zweiten Harmonischen bei 315 nm erhalten. Dabei mußte der Kristall etwa 5 cm hinter dem Fokus platziert werden, da dieser sonst aufgrund der hohen Energiedichte zerstört worden wäre. Um einen kurzen Puls nicht durch die Frequenzverdopplung zu verlängern, muß die Verdopplungsbandbreite des Kristalls der Länge L größer sein als die Bandbreite $\delta\nu$ der Fundamentalen (Wellenlänge λ_ω). Es gilt:

$$L \delta\nu_\omega = \frac{\lambda_\omega}{\pi \sqrt{2}} \frac{1}{\left(\frac{dn^o}{d\lambda}\right)_\omega - \frac{1}{2}\left(\frac{dn^e}{d\lambda}\right)_{2\omega}} \quad (5.5)$$

Mit Hilfe der Sellmeier-Koeffizienten für den ordentlichen bzw. außerordentlichen Brechungsindex können die Parameter n und $dn/d\lambda$ berechnet werden. Dann ergibt sich aus obiger Gleichung ein Bandbreiteprodukt für 630 nm : $(\lambda \delta\nu) = 1.59$. Für einen Gaußschen Puls ist das Fourier-limitierte Pulslängen-Bandbreiteprodukt $\delta\tau \delta\nu = 0.44$. Bei einer Pulslänge von 70 fs ergibt sich eine Maximallänge des Kristalls von $200 \mu\text{m}$. Mit dem vorhandenen, $300 \mu\text{m}$ dicken Kristall war damit die Pulslänge auf 105 fs begrenzt.

Daher wurde für die Breitbandmessungen ein $150 \mu\text{m}$ dicker KDP-Kristall verwendet, der die Pulslänge bei 630 nm nur noch auf 54 fs begrenzte. Die Pulsenergie der zweiten Harmonischen erreichte $5 \mu\text{J}$. Dies ist verständlich, da die Konversionseffizienz quadratisch von der Kristalllänge abhängt. Mittels eines anderen Strahlteilers für die Aufspaltung in Pump und Probestrahl und einer Irisblende (ca. 60 cm vor dem Kristall) wurde die Energie der Fundamentalen auf $40 \mu\text{J}$ reduziert. Der Kristall konnte nun fast in den Fokus platziert werden. Damit wurde eine durchschnittliche UV-Energie von $8 \mu\text{J}$ mit einem homogenen Strahlprofil erreicht.

5.5 Kurzpuls-Zweifarbenaufnahme

Die rechte Seite der Abb. 5.6 zeigt den zwei Farben Pump - Probe - Aufbau.

Der 315 nm Pumpstrahl wurde über einen mit Aluminium bedampften Hohlspiegel mit einem Radius von 400 mm fokussiert. Etwa 5 cm vor der Meßzelle wurde er mittels eines dielektrisch beschichteten Spiegels für 310 nm dem Probestrahl kollinear überlagert. Der Fokus befand sich ca. 2 cm vor der Meßzelle.

Die Polarisation des 560 nm Probepulses wurde zuerst durch eine $\lambda/2$ -Platte parallel, senkrecht oder im magischen Winkel zur Polarisation des Pumpstrahls eingestellt. Nach einer Strahlumlenkung auf einer 25 mm Verschiebebühne wurde der Probestrahl mit einer Linse der Brennweite $f = 100$ mm auf einen 50% Strahlteiler fokussiert. Dadurch werden Inhomogenitäten des Strahlteilers umgangen. Dieser Fokus wurde mit einer $f = 80$ mm Linse in die Meßzelle und von dort mit einer weiteren $f = 80$ mm Linse auf eine Photodiode projiziert. Der Referenzstrahl wurde direkt mit einer $f = 80$ mm Linse auf die Referenzphotodiode abgebildet. Um störende Streulichtsignale des UV-Lichts und des Nd:YAG-Lasers zu minimieren, wurde der Pumpstrahl kurz nach der Zelle mit einem weiteren dielektrisch beschichteten Spiegel größtenteils aus dem Probestrahl ausgeblendet, und Probe- sowie Referenzstrahl wurden durch je einen Gelbglasfilter vor den Photodioden gefiltert. Die aktive Fläche der Photodioden betrug 0.8 cm^2 . Um Sättigungseffekte zu vermeiden, wurden die Foki so weit hinter die Diodenflächen gelegt, daß der Durchmesser auf den Dioden ca. 1 - 2 mm betrug. Die Linearität wurde mit verschiedenen Strahlabschwächern (50%, 8%) getestet. Mit dieser Anordnung konnte in transienten Absorptionmessungen ein Signal-zu-Rausch Verhältnis von 1000 : 5 verwirklicht werden.

5.6 Kurzpuls-Breitband-Spektrometer

Der Aufbau der Pump-Probe-Anlage ist in Abb. 5.7 dargestellt. Damit wurde die transiente Absorption der erzeugten Radikale im Bereich von 360 nm bis 780 nm gemessen, mit einer Zeitauflösung von 180 fs.

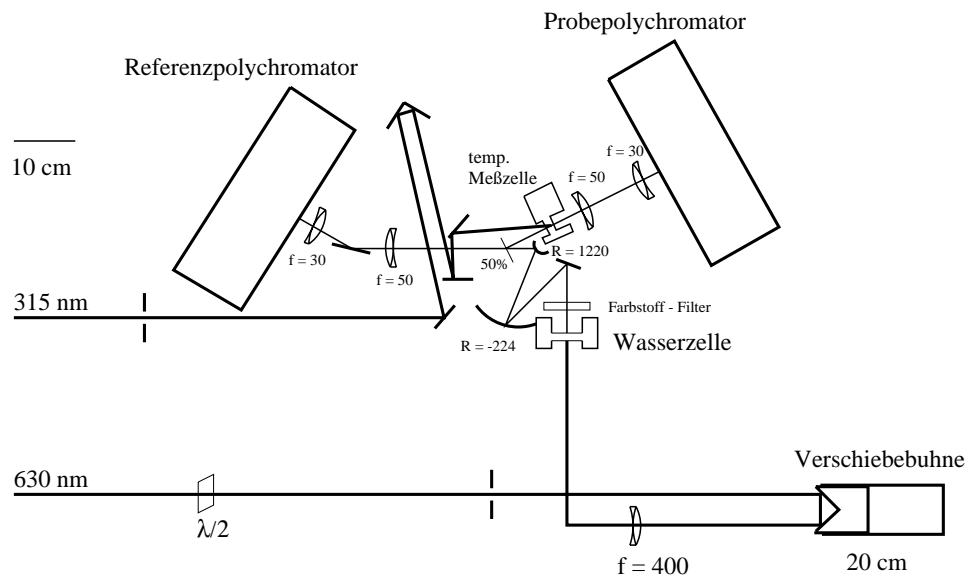


Abbildung 5.7: Der Breitband Pump - Probe - Aufbau.

normalsize

5.6.1 Spektrale Filterung

Das harte Probekontinuum wurde unmittelbar hinter der Kontinuumszelle (Wasserzelle) mit einer Mischung von Farbstofflösungen spektral gefiltert. Ziel war dabei, eine möglichst konstante Intensität über den gesamten Spektralbereich zu erhalten. Dies wurde mit einer empirischen Mischung aus 13 Farbstofflösungen verschiedener Konzentrationen erreicht. Um ein zeitliches Zerlaufen der spektralen Komponenten des Kontinuums zu vermeiden, wurde eine Küvette mit 150 μm dicken Mikroskopdeckgläschen (Material: B270) und einer Schichtdicke von nur 0.5 mm verwendet.

5.6.2 Abbildungsoptik

Die Verwendung achromatischer Linsen würde wegen der großen Schichtdicken eine enorme Dispersion der spektralen Komponenten des Kontinuums hervorrufen. Daher wurde auf eine Abbildung durch Konkav- und Konvexspiegel zurückgegriffen [59, 5]. Optiken mit verkippten Hohlspiegeln führen i.A. auf astigmatische Abbildungsfehler. Durch eine Kombination von Hohl- und Wölbspiegeln und eine spezielle Wahl der Winkel und Radien der Spiegel läßt sich der Astigmatismus jedoch kompensieren. Die Kontinuumszelle wurde nach 215 mm mit einem Hohlspiegel ($R = -224$ mm) unter einem Winkel von $2\theta = 11^\circ$ abgebildet. Nach einer Entfernung von 130 mm hinter dem Hohlspiegel wurde mit einem Wölbspiegel ($R = 1220$ mm) unter einem Winkel von 78° das Kontinuum auf die Meßzelle in 140 mm Abstand abgebildet. Zuvor wurde allerdings der Strahl mit einem 50% - Strahlteiler in Probe- und Referenzstrahl aufgespalten. Der Winkel des Strahlteilers sollte möglichst klein sein, da der Reflexionsgrad vom Winkel abhängt. Der Winkel wurde so eingestellt, daß der reflektierte Strahl gerade den Wölbspiegel nicht streifte ($2\theta = 24^\circ$). Die beiden Foki im Probe- und Referenzstrahl wurden mit achromatischen Linsen auf die Eingangsspalte der Polychromatoren abgebildet. Da der Strahlteiler die Parität⁵ des Probestrahls kippte, mußte der Referenzstrahl ebenfalls an einem Spiegel umgelenkt werden. Die Polychromatoren sind eine Eigenentwicklung und wurden nur nachgebaut, ihre Beschreibungen findet man in [59, 14].

5.7 Charakterisierung der Meßanlage

5.7.1 Bestimmung der Pulsbreiten

Mit hochauflösenden *streak cameras* können heutzutage Prozesse bis zu 5 ps direkt dargestellt werden. Neueste *streak cameras* sollen bereits ein Auflösungsvermögen von nur 1 ps haben [60]. Unterhalb von 5ps werden die Pulsbreiten der Laserpulse jedoch durch eine Korrelationsfunktion 2.Ordnung, $G[\tau]$, bestimmt:

$$G[\tau] = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{+\infty} dt I_1(t) I_2(\tau - t) \quad (5.6)$$

⁵Damit ist gemeint, daß laterale Strahlschwankungen durch Spiegelung ihre Seite ändern.

Dabei ist N eine Normierungskonstante und $I(t)$ das Intensitätsprofil des Laserpulses. Setzt man die Pulsform als bekannt voraus, so kann aus der Halbwertsbreite der Korrelationsfunktion die Halbwertsbreite des Pulses bestimmt werden.

Die Autokorrelationsfunktion

Bei der Messung der Autokorrelationsfunktion (AKF) wird der Laserpuls mittels eines 50% Strahlteilers in zwei Strahlen aufgeteilt und anschließend in einem nichtlinearen Kristall überlagert. Während die Wegstrecke eines Teilstrahls konstant bleibt, wird die des anderen geringfügig variiert. Werden die Teilstrahlen unter gekreuztem Winkel überlagert, so gilt für die Frequenzverdopplung (*SGH*) die Phasenanpassungsbedingung

$$\vec{k}_1^o(\omega) + \vec{k}_2^o(\omega) = \vec{k}^e(2\omega).$$

Nur wenn beide Teilstrahlen zeitgleich ankommen, beobachtet man einen frequenzverdoppelten Puls in Richtung der Winkelhalbierenden. Dieses Signal wird mit einem Photomultiplier oder einer Photodiode gegenüber der Wegstreckenänderung aufgezeichnet. Für die Messung der Pulsbreiten der CPM-Pulse wurde ein Autokorrelator mit Schwingungsspiegel benutzt, der im kHz-Bereich arbeitet [61]. Für die CPM-Pulse wurde eine AKF von 90 fs gemessen, die einer Pulslänge von 64 fs entspricht.

Mit dem vorhandenen Oszilloskop⁶ konnten diese Daten nicht auf einen Rechner übertragen werden. Da die Pulslänge mit der Spektralbreite über die Unschärferelation verknüpft sind ($\Delta t \Delta \nu = 0.44$ für fourierlimitierte Gaußpulse) kann auch aus dem Spektrum auf die mögliche Pulslänge geschlossen werden. In Abb 5.8 ist das Spektrum der CPM-Pulse dargestellt. Die Bandbreite des Spektrums beträgt $8.3 \cdot 10^{12}$ Hz oder 280 cm^{-1} , was einer Pulslänge von 53 fs entspräche. Der Auskoppelspiegel (BK7) hat eine Länge von 9 mm, der einen Chirp von 580 1/fs^2 verursacht. Damit erfahren die CPM Pulse eine Zeitverschmierung von 11 fs. Durch eine anschließende Kompression könnten die Pulse auf 53 fs komprimiert werden.

⁶der vorhandene Transientenrekorder (Tektroniks SCD1000, 1 GHz Bandbreite) hat einen Eingangswiderstand von 50Ω , für die Aufnahme des Photomultiplier-Signals werden aber mindestens $10 \text{ k}\Omega$ benötigt. Mit Hilfe eines Impedanzwandlers könnten die Signaldaten auf den Transientenrekorder übertragen werden.

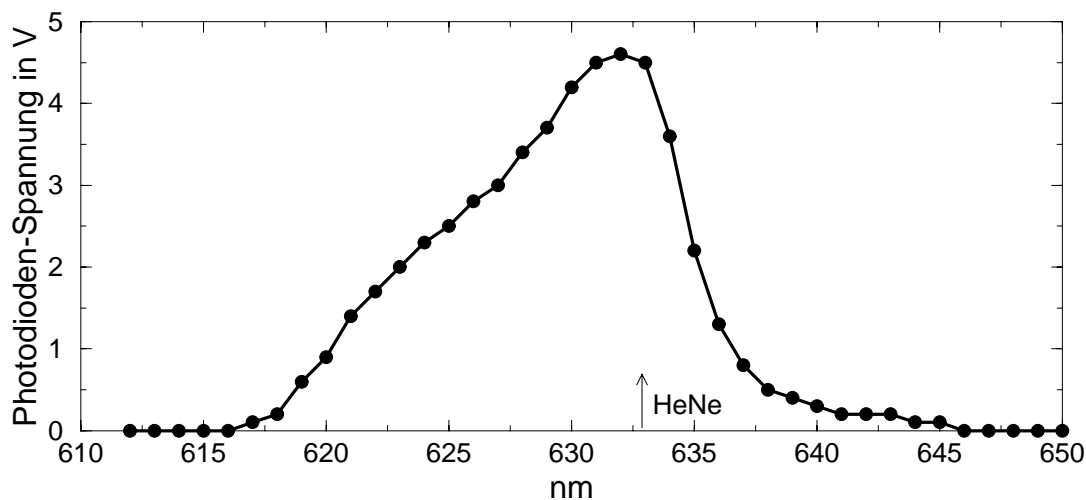


Abbildung 5.8: Das Spektrum der CPM-Pulse, aufgenommen mit einem 1 m Spektrometer (SPEX, 1704).

5.7.2 Bestimmung der effektiven Zeitauflösung

Für die Messung der AKF der nachverstärkten Pulse wurde die Wegstreckenvariation mittels einer Verschiebebühne (PI M013.00) realisiert. Eine so erhaltene AKF für die nachverstärkten CPM-Pulse ist in Abb. 5.9 gezeigt. Die gemessene AKF - Breite beträgt 85 fs. Unter der Annahme eines gaußförmigen Pulses ergibt sich damit eine Pulsbreite von 60 fs. Eine optimale Kompression wurde nicht erreicht. Nicht komprimierbare *chirp* Anteile, die durch Sättigungseffekte im Verlauf der Verstärkung entstanden, könnten die Ursache sein.

Die Kreuzkorrelationsfunktion

Für die Bestimmung der Pulsbreiten des Pump- und Probestrahls wird die effektive Zeitaufösung in der Meßzelle gemessen. Dies geschieht durch Messen der Kreuzkorrelationsfunktion (KKF). Dazu werden die beiden Laserpulse zur Zweiphotonenabsorption überlagert. Einer der beiden Pulse (hier der Probepuls) wird analog zur Messung der AKF durch die Schrittmotorbühne gegenüber dem anderen verzögert. In Abb. 5.10 ist das Signal der Zweiphotonenabsorption in 1-Methylnaphtalin gezeigt. Die Schichtdicke und die Glasdicke der Quarzelle betragen je 1mm.

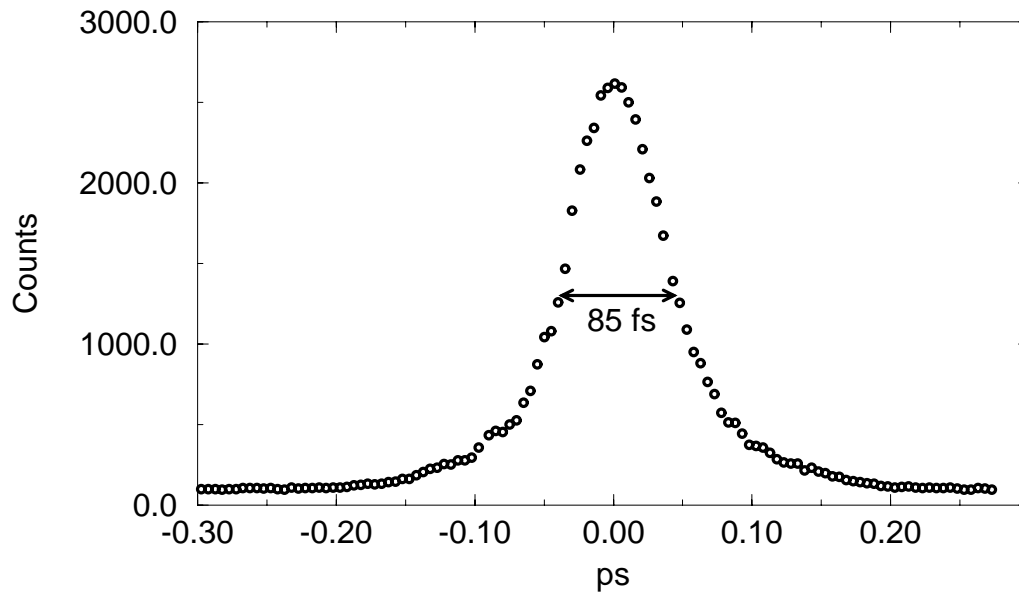


Abbildung 5.9: Die AKF der nachverstärkten Pulse.

Für die Breitbandmessungen wurde neben dem 1-Methylnaphthalinsignal auch das reine Lösungsmittelsignal detektiert. (Siehe Abschnitt 5.1). Die bestimmte Zeitauflösung lag mit 170 fs deutlich über dem $\sqrt{2}$ -fachen der Pulslänge. Die Schichtdicke der Lösung von 1mm bewirkt einen Laufzeitunterschied von ca. 92 fs (z.B. Hexan: $n_{315} = 1.4015$ und $n_{630} = 1.3739$ [66]). Um die Zeitauflösung von ca. 100 fs zurückzugewinnen, müßten die Schichtdicken auf 0,2 mm reduziert werden. Dies setzt aber ein Signal-zu-Rausch Verhältnis der Breitbandanlage von mindestens 1000 : 5 voraus, um die in den folgenden Kapiteln beschriebenen spektralen Beiträge geringer Intensität eindeutig verfolgen zu können.

5.7.3 Dispersion des Zeitnullpunkts

Wie schon in den Abschnitten 4.2.2 und 4.3.2 erklärt wurde, erwirbt ein kurzer Puls beim Durchgang durch dispersive Medien eine Phasenverschiebung, d.h. verschiedene Frequenzkomponenten (Wellenlängen) haben im Medium unterschiedliche Gruppengeschwindigkeiten:

$$v_g(\lambda) = c_0 \left\{ n(\lambda) - \lambda \frac{dn}{d\lambda} \right\}^{-1} \quad (5.7)$$

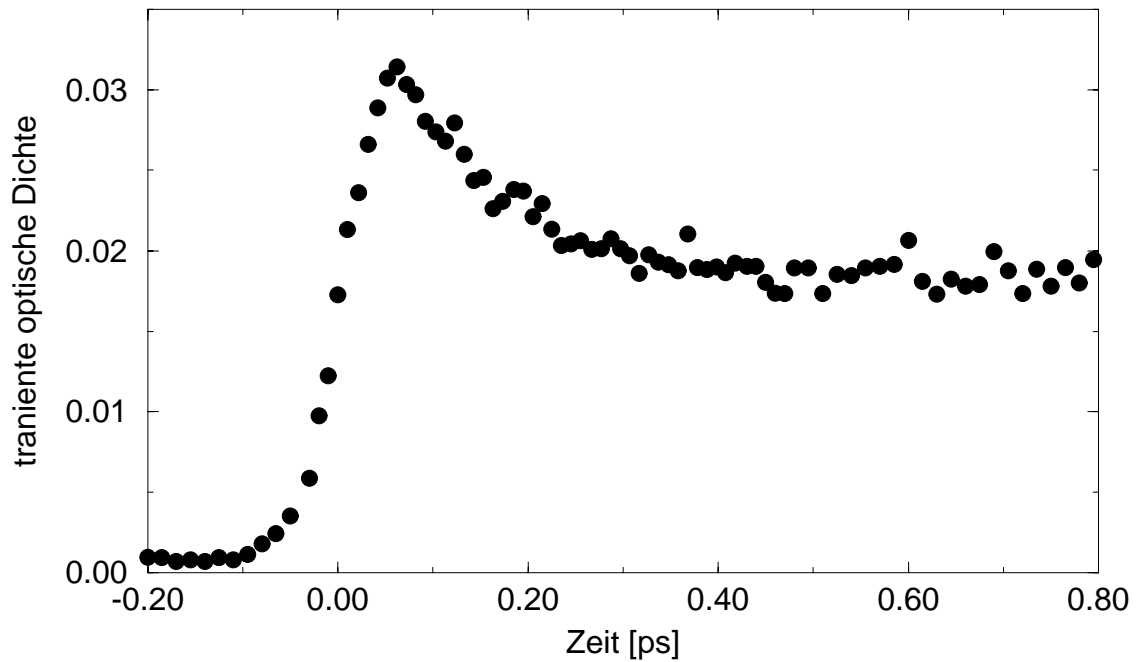


Abbildung 5.10: Die Aufschaltkurve in 1-Methylnaphthalin.

Die einzelnen Wellenlängen des Kontinuums benötigen zum Durchlaufen eines dispersiven Mediums der Länge L verschiedene Zeiten $t(\lambda)$:

$$t(\lambda) = \frac{L}{v_g(\lambda)} = \frac{L}{c_0} \left\{ n(\lambda) - \lambda \frac{dn}{d\lambda} \right\} \quad (5.8)$$

Bei einer reinen Transmission (ohne Absorption) durch dispersive Medien kann meistens die erworbene Dispersion durch die Dispersion von Quarzglas mit einer effektiven Länge L beschrieben werden. Dann läßt sich zu jeder Wellenlänge λ die Verzögerung des Zeitnullpunkts bezüglich einer Referenzwellenlänge λ_0 angeben:

$$\Delta t = t(\lambda) - t(\lambda_0) \quad (5.9)$$

Diese Beziehung kann dazu benutzt werden, die Dispersion des Zeitnullpunkts in den gemessenen Spektren zu korrigieren. Die Details der Korrektur sind in Kapitel 5.1 beschrieben.

5.8 Verwendete Chemikalien

BPADS [Aldrich] wurde mehrfach in Ethanol umkristallisiert. BJUDS wurde nach [62] synthetisiert⁷. Alle Lösungsmittel hatten UVASOL-Reinheitsgrad. Die Konzentration von BPADS in Hexan war ≤ 0.5 mM. Die Konzentrationen des BJUDS waren 0.5 mM in allen Lösungsmitteln. Die Konzentration bei den Blitzlichtmessungen war 0.02 mM. Diese Messungen wurden unter Stickstoff durchgeführt.

⁷Synthese von I. Gerhardt, dem an dieser Stelle gedankt sei.

Kapitel 6

Auswertung der Meßdaten

Das Zwei-Farbenexperiment (Photolyse bei 315 nm, Abfrage der Radikale bei 560 bzw. 630 nm) liefert direkt die Kinetik der PAPT-Radikale bei 560 nm und die der JULT-Radikale bei 630 nm. Das Absorptionssignal der PAPT-Radikale lag im Maximum bei 0.008 OD und ging nach nur wenigen Pulsen wegen Depositionen auf den Zellfenstern verloren. Das Absorptionssignal der JULT-Radikale bei 630 nm lag in Hexan bei 0.04 OD und zeigte eine reproduzierbare Kinetik mit einem fast instantanen Anstieg (ca. 100 fs) und einem langsameren Anstieg bis zu 10 ps. Eine solche Kinetik ist in Abb. 6.1 dargestellt. Bei diesen Messungen wurde auch die Polarisierung der Probenwellenlänge parallel und senkrecht zur Pumpwellenlänge gesetzt, um die Anisotropie zu messen. Bei der Probenwellenlänge von 630 nm wurde jedenfalls kein Anisotropieeffekt festgestellt. Da die Kinetiken in anderen Lösungsmitteln in den Breitbandmessungen enthalten sind und keine zusätzliche Information bieten, wird auf die weitere Wiedergabe der Zwei-Farbenmessungen verzichtet.

Das Breitband-Experiment liefert für eine vorgegebene Zeitverzögerung zwischen Pump- und Probepuls ein transientes Absorptionsspektrum. Aus diesen gemessenen Spektren sollen die einzelnen Banden der JULT-Radikale als Funktion der Zeit gewonnen werden. Dabei müssen die verschiedenen experimentellen Störungen aus den eigentlichen Absorptionsspektren der JULT-Radikale extrahiert werden. Das sind die Dispersion des Zeitnullpunkts (siehe auch Abschnitt: 4.7.2), das Signal des reinen Lösungsmittels und andere spektrale Beiträge wie z.B. Absorptionen angeregter Zustände des Muttermoleküls

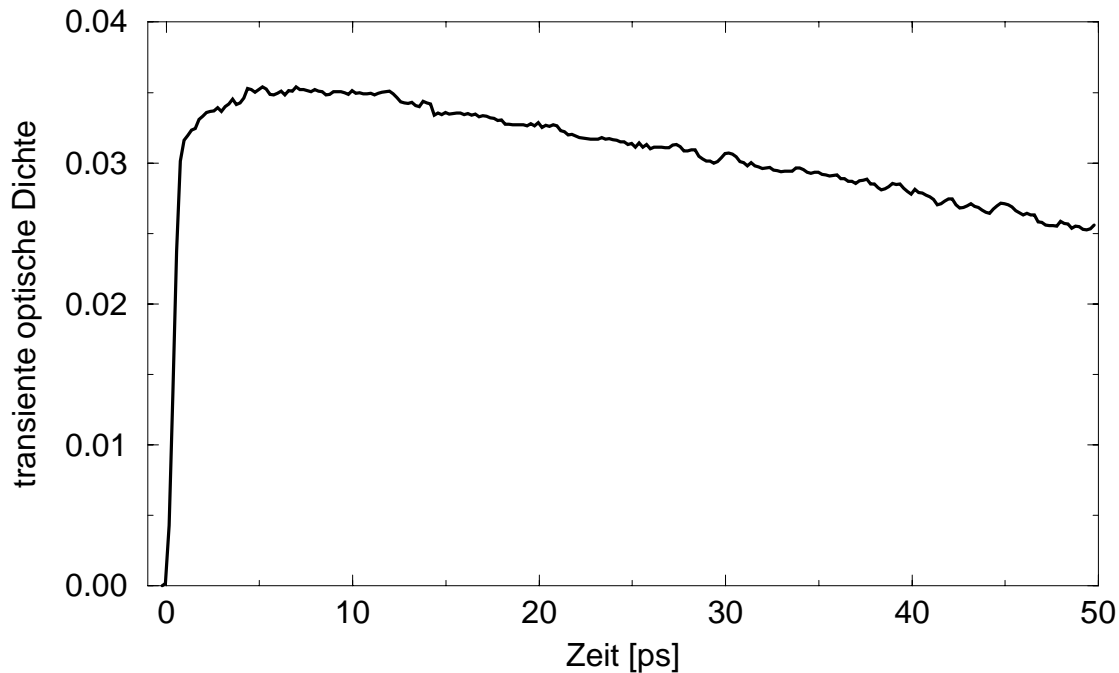


Abbildung 6.1: Kinetik der JULT-Radikale bis 50 ps in n-Hexan, aufgenommen mit dem Zweifarben-Experiment (Photolyse bei 315 nm, Probe bei 630 nm).

(BJUDS). Hinzu kommt noch bei frühen Zeiten die Entfaltung mit der Kreuzkorrelation von Pump- und Probepuls.

6.1 Dispersion und Korrektur des Zeitnullpunkts

Die experimentellen Spektren unterliegen der Dispersion des Zeitnullpunkts. Demnach beobachtet man in der beschriebenen Meßanordnung zuerst die Änderungen auf der blauen Seite des Spektrums, danach die auf der roten Seite. Der gemessene Zeitnullpunkt, d.h. der maximale zeitliche Überlapp von Pump- und Probepuls, hängt also von der Wellenlänge ab (nominelle Zeitbasis). Um diese Dispersion zu korrigieren, werden an mehreren spektralen Positionen die Zeitnullpunkte erfaßt, und durch eine analytische Funktion beschrieben. Mit dieser werden die gemessenen Spektren korrigiert (korrigierte Zeitbasis). Prinzipiell gibt es drei Möglichkeiten, den Zeitnullpunkt bei einer Probenwellenlänge zu erfassen:

1. Das Maximum der Zweiphotonen-Absorption von Benzol (Pump- und Probepuls) wird bei verschiedenen Wellenlängen gegen die jeweilige nominelle Zeit aufgetragen.

Da diese Methode im roten Spektralbereich nicht mehr gut funktioniert, benutzt man hier den Aufschaltzeitpunkt des Ausbleichens des Grundzustands in Malachitgrün. Als analytische Funktion verwendet man gerne die Dispersion des Brechungsindex von Quarzglas, die durch die Sellmeiergleichung beschrieben wird. Dabei wird die Länge des Quarzglases so angepaßt, daß die Dispersionskurve gemäß Glg. (4.8) durch die Meßpunkte verläuft. Diese Methode eignet sich nur, wenn in sehr dünnen Schichten (≤ 0.3 mm) gemessen wird, kein Signal des reinen Lösungsmittels gesehen wird, und keine absorbierenden Medien die Dispersion verzerren. Auf diese Art wurden die früheren Messungen der PAPT-Radikale nach Photodissoziation des BPADS korrigiert [5].

2. In dieser Arbeit wurde das sogen. „kohärente Artefakt“¹ des jeweiligen reinen Lösungsmittels als nomineller Zeitnullpunkt gegen die Wellenlänge aufgetragen und an ein Polynom 6.Grades angepaßt, denn der spektrale Filter, wie er im Abschnitt 4.6.1 beschrieben wurde, führte zu einer zusätzlichen Phasengeschwindigkeitsverschiebung im Bereich der intensiven Absorption. Dort gilt dann nicht mehr die Sellmeiergleichung, die die Dispersion des Brechungsindex in transparenten Medien beschreibt. Die Abweichungen von der effektiven t_0 -Quarzdispersion lagen im Spektralbereich um 610 nm bei 40 fs. In der Abb. 6.2 ist die t_0 -Dispersion des Zeitnullpunkts der Meßanlage gezeigt.

Die Koeffizienten des Polynoms sind in der folgenden Tabelle aufgelistet

$$(t_0(\lambda) = A_0 + A_1\lambda + A_2\lambda^2 + A_3\lambda^3 + A_4\lambda^4 + A_5\lambda^5 + A_6\lambda^6):$$

A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6
-123.326	1.368	-6.270e-3	1.518e-5	-2.043e-8	1.4481e-11	-4.2245e-15

3. Prinzipiell kann mittels eines nichtlinearen Kristalls durch Summen- oder Differenzfrequenzerzeugung die zeitl. Kreuzkorrelation von Pump- und Probepuls am Ort der Probenzelle gemessen werden. Daraus wird die Verzögerung des Maximums der Kreuzkorrelationsfunktion gegen die Wellenlänge aufgetragen. Diese Methode hat

¹Dieses kohärente Artefakt tritt in allen Lösungsmitteln auf. Bei diesem Effekt handelt es sich um eine **R**esonante **I**mpulsive **S**timulierte **R**aman **S**treuung (**RISRS**) [63, 64].

aber den entscheidenden Nachteil, daß der Einfluß der Probenzelle auf den Zeitnullpunkt nicht berücksichtigt wird.

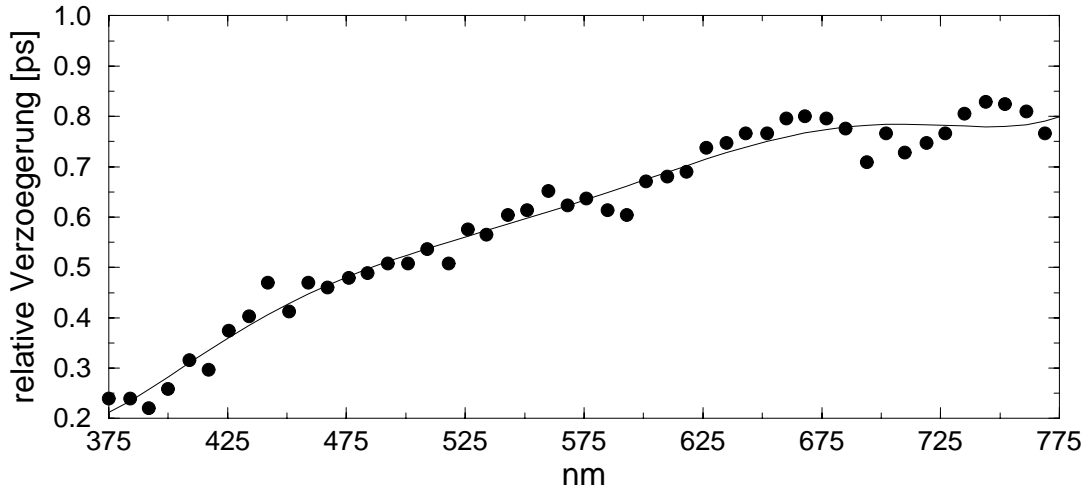


Abbildung 6.2: Die Dispersion des Zeitnullpunkts, gemessen mit dem reinen Lösungsmittelsignal.

Mit dieser Dispersionskurve (Abb. 6.2) wurden die Spektren bezüglich des Zeitnullpunkts korrigiert. Die Umrechnung erfolgte dabei über die Beziehung:

$$t_{korr} = t_{nom} + \Delta t. \quad (6.1)$$

Die Verzögerung Δt des Zeitnullpunkts bezüglich einer Referenzwellenlänge λ_0 ist durch folgende Beziehung gegeben:

$$\Delta t = t(\lambda) - t(\lambda_0). \quad (6.2)$$

Die gemessenen Spektren wurden als Matrix $M_{i,j}$ vom Laborrechner ausgegeben. Diese bestand aus 513 Spalten ($i = 0, \dots, 512$) und j Zeilen, wobei die erste Spalte ($i = 0$) den nominellen Zeitpunkt, die erste Zeile ($j = 0$) die Wellenlängen (λ_i) angab. Die anderen Zeilen und Spalten enthielten die transienten Spektren, also die Änderung der optischen Dichte ($\Delta OD_{j,i}$). Diese Matrix wurde anschließend in eine Struktur *struc point{time, spectrum}* überschrieben, die als erste Komponente die Zeitpunkte (t_j) und als zweite die dazugehörigen Wertepaare der

Spektren ($\lambda_i, \Delta OD_{j,i}$) enthielt. Gemäß Gleichung (5.1) konnte so jedem Wertepaar die korrigierte Zeit zugewiesen werden. Für die Ausgabe der dispersionskorrigierten Spektren wird nun zu jedem gewünschten Zeitpunkt ein Schnitt durch die neue Struktur gelegt, wobei zwischen den vorhandenen Zeitpunkten die Kinetik, d.h.: die Änderung der optischen Dichte an einer spektralen Position (λ_i), interpoliert werden mußte. Eine lineare Interpolation reichte vollständig aus, denn die Puls-zu-Puls Schwankungen lagen bei 5 mOD. Ein *cubic spline* zur zeitl. Interpolation brachte keine erkennbare Verbesserung.

6.2 Spektrale Beiträge

Im oberen Teil der Abb. 6.3 werden Breitbandspektren von JULT-Radikalen zu verschiedenen Zeiten nach der Photolyse in 2-Methylbutan gezeigt. Man erkennt eine intensive Bande bei 630 nm und eine schwächere Bande bei 380 nm. Dazu kommt zu späteren Zeiten eine breite blaue Bande bei 460 nm und eine tiefrote bei der Hauptbande um 690 nm. Diese Beiträge wurden in allen angeführten Alkanen beobachtet.

In allen polaren Lösungsmitteln wurden nur zwei Banden beobachtet, davon eine intensive Hauptbande bei 690 nm mit einer deutlichen Schulter bei 630 nm und eine weniger intensive bei 380 nm. In den polaren Lösungsmitteln wurde zu keinem Zeitpunkt eine blaue Bande bei 460 nm wie bei den Alkanen beobachtet. Der untere Teil der Abb. 6.3 zeigt ein Spektrum von JULT-Radikalen in Acetonitril nach einer Zeitverzögerung von 50 ps.

Zu frühen Zeiten kommt noch eine sich über den gesamten Spektralbereich erstreckende Absorption hinzu, die deutlich über dem Signal des reinen Lösungsmittels liegt. Diese verschwindet aber, je nach Viskosität, innerhalb von 3 - 10 ps in den polaren Lösungsmitteln. In den apolaren Lösungsmitteln jedoch bleibt nach der anfänglichen Abnahme ein nahezu konstanter Untergrund von ca. 5 -15 mOD erhalten, der im Wesentlichen reines Lösungsmittelsignal ist [72, 73]. Dieser transiente Untergrund wurde als eine über den gesamten Spektralbereich gerade Basislinie angenommen und von den Banden der JULT-Radikale abgezogen. Die Amplitude dieser Basislinie wurde bei den Messungen in polaren Lösungsmitteln in einem spektralen Bereich von 450 nm bis 470 nm angepaßt, in apolaren Lösungsmitteln auf der roten Seite zwischen 750 und 780 nm. Die Ursache

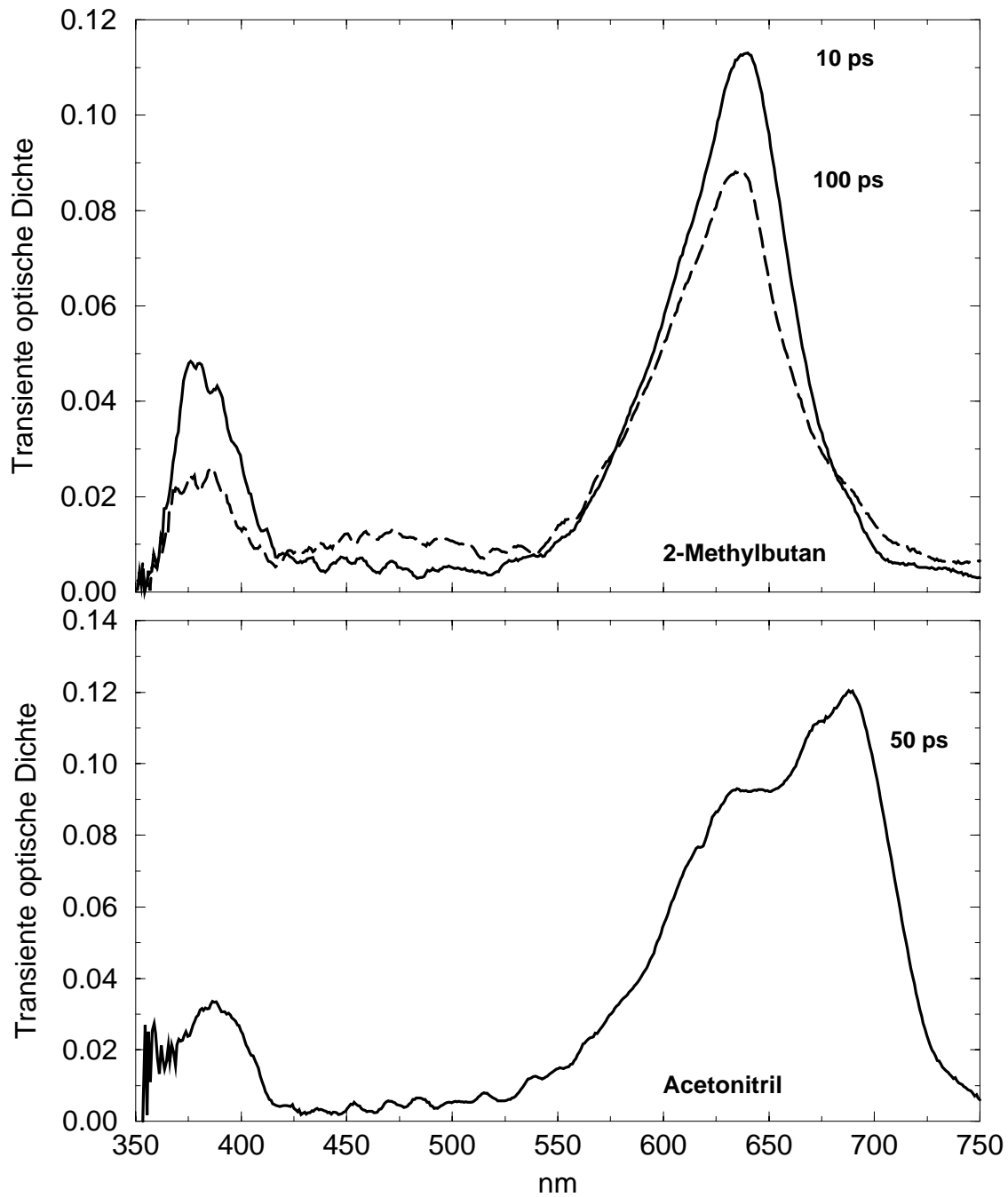


Abbildung 6.3: Oben: Die JULT-Radikalbanden in 2-Methylbutan bei 10 ps und 100 ps nach der Photolyse. Unten: Die JULT-Radikalbanden in Acetonitril bei 50 ps.

dieser breiten Absorption ist nicht bekannt. Neben dem Signal des reinen Lösungsmittels können dies eine oder mehrere Absorptionsbanden aus nicht dissoziativen, elektronisch angeregten Zuständen des Muttermoleküls BJUDS sein, denn die Anregung bei 315 nm liegt $3000 - 5000 \text{ cm}^{-1}$ oberhalb der ersten Absorptionsbande des BJUDS.

6.3 Anpassung an Gauß- und Lognormalfunktionen

Viele Absorptions- und Fluoreszenzbanden können durch asymmetrische Gaußfunktionen, den „Lognormal“-Funktionen, empirisch beschrieben werden [65]. Diese Funktion besitzt folgende Form:

$$f(\tilde{\nu}) = \begin{cases} g_0 \exp \left[-\ln(2) \left(\frac{\ln(1 + \frac{2b}{\Delta}(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0))}{b} \right)^2 \right] & : \frac{2b}{\Delta}(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) \geq -1 \\ 0 & : \text{sonst} \end{cases} \quad (6.3)$$

Dabei gibt g_0 die Amplitude, $\tilde{\nu}_0$ die Lage des Maximums, Δ die Breite der Verteilung und b die Asymmetrie an. Im Grenzfall $b \rightarrow 0$ geht diese Funktion in eine Gaußverteilung mit der Breite Δ über.

Die Anpassung an Gauß - oder Lognormal-Funktionen erfolgt mit einem Levenberg-Marquardt-Algorithmus [40]. Dazu wurden die Spektren auf die Wellenzahlenskala umgeschrieben.

Nach der Anpassung der Basislinie wurde versucht, die einzelnen Banden an Gauß- und Lognormalfunktionen anzupassen. Gegenüber der einfachen Anpassung der PAPT-Radikalbande an eine solche Lognormalfunktion [5, 14] gab es für die JULT-Radikalbanden einige Komplikationen. Im folgenden wird ausschließlich über die JULT-Radikale geschrieben.

- Die Hauptbande im roten Spektralbereich (550 nm - 700 nm, siehe Abb. 6.3) setzt sich aus mehreren Einzelbanden zusammen, die spektral so sehr überlappen, daß sie voneinander nicht ohne weitere Annahmen getrennt werden können. Während die Bande in polarer Umgebung im Ansatz noch zu trennen ist, ist eine Unterscheidung in apolarer Umgebung unmöglich. Lediglich die gleiche zeitliche Entwicklung der Banden, nämlich ein fast instantaner Anstieg der baulen Flanke (600 nm bis 630

nm) und eine verzögerte Ausbildung der roten Spitze (640 nm in Alkanen und 690 nm in polaren Lösungsmitteln), festigt die Hypothese der Existenz zweier sich stark überlagernder Banden in apolarer Umgebung.

- Die Bande im UV-Bereich (350 nm - 430 nm) wird vom Ausbleichen der Grundzustandsabsorption des BJUDS überlagert (Siehe Abb. 3.2). Zudem nimmt die Intensität des Probekontinuums für $\lambda \leq 360$ nm so schnell ab, daß das Rauschen von 370 nm zu 350 nm um eine Größenordnung zunimmt. Daher kann diese Bande ab ca. 370 nm nicht mehr angepaßt werden.
- Die breite blaue Bande bei 460 nm entwickelt sich auf einer Zeitskala von einigen 10 ps. Mit der ungefähr gleichen Kinetik nimmt die UV-Bande ab. Die rote Bande verliert jedoch keineswegs soviel an Intensität wie die UV-Bande, dafür entsteht eine tiefrote Bande bei 690 nm.
- Zu frühen Zeiten von 0 bis 5 ps ist bei allen Spektren eine relativ schwache Bande jeweils am roten Fuß der Hauptbande und UV-Bande zu beobachten. Deren Intensität hängt von der Viskosität des Lösungsmittels ab und verschwindet je nach Lösungsmittel in 3 - 5 ps. Am stärksten ist diese Bande in Propylencarbonat ausgeprägt.

Eine Anpassung solcher Funktionen an die einzelnen Beiträge setzt deren genaue Kenntnis voraus. Diese ist jedoch für die JULT-Radikalbanden nicht vorhanden. Daher kann auch keine globale Momentenanalyse erfolgen, wie sie für die PAPT-Radikalbande in verschiedenen polaren Umgebungen durchgeführt worden ist [5, 4]. Um jedoch einen Anhaltspunkt für die zeitliche Entwicklung der einzelnen Banden zu gewinnen, wurden diese zuerst durch Gaußfunktionen, später auch durch Lognormalfunktionen dargestellt. Für die Gaußfunktionen wurden folgende Annahmen gemacht:

- Bei den Spektren in unpolaren Lösungsmitteln setzt sich die Hauptbande aus drei Gaußfunktionen gleicher Breite zusammen, die voneinander den gleichen Schwerpunktsabstand haben. Die Amplituden nehmen zu höherer Energie ab. Dies entspricht einer vibronischen Substruktur der Absorptionsbande.
- Bei den Spektren in polaren Lösungsmitteln setzt sich die Hauptbande aus der

gleichen Gaußprogression und einer zusätzlichen Gaußfunktion für die niederenergetische Komponente zusammen.

- Die breite blaue Bande ist erst ab einer Verzögerung von 10 ps einzusetzen. Diese kann mit einer einzigen Gaußfunktion ausreichend beschrieben werden.
- Die UV-Bande wird nur im Bereich von 430 bis 370 nm angepaßt.
- Die tiefrote Bande zu späten Zeiten muß an einer Position festgehalten werden, da diese sonst als negative Korrektur die Bandenform der Hauptbande deutlich verändern würde.
- Zu frühen Zeiten kann die tiefrote Bande nicht berücksichtigt werden, da gerade innerhalb der ersten Pikosekunden die spektralen Veränderungen stattfinden, so daß keine Schwerpunkte und/oder Breiten festgehalten werden können. Daher werden die Hauptbanden nur bis zur Hälfte der roten Flanke angepaßt.

Die Startparameter für die beiden roten Banden und für die UV Bande wurden zunächst bei einer festen Zeit von 10 ps, danach die breite blaue Bande und der rote Fuß bei 200 ps optimiert. In den folgenden Abb. 6.4 und 6.5 sind die Bandenanpassungen bei 50 ps in 2-Methylbutan und Acetonitril dargestellt. Die Tabellen 6.1 und 6.2 enthalten die Parametersätze der Anpassungen.

Mit diesen Annahmen wurden die JULT-Radikalbanden der einzelnen Lösungsmittelserien angepaßt. Die Routine lief dabei in umgekehrter Richtung, also von den maximalen Verzögerungszeiten, bei denen eine gute Konvergenz erhalten wurde, zum Zeitnullpunkt, an dem die Konvergenz wegen der Bandenüberlappungen verloren ging. Die Ergebnisse sind im nächsten Kapitel dargestellt.

Die Verwendung von Lognormalfunktionen erleichterte keinesfalls die Anpassungen der Bandenformen. Tendenziell ergaben sich jedoch für einige ausgewählte Serien ähnliche Resultate. Sie wurden daher für die Analyse der Spektren nicht herangezogen.

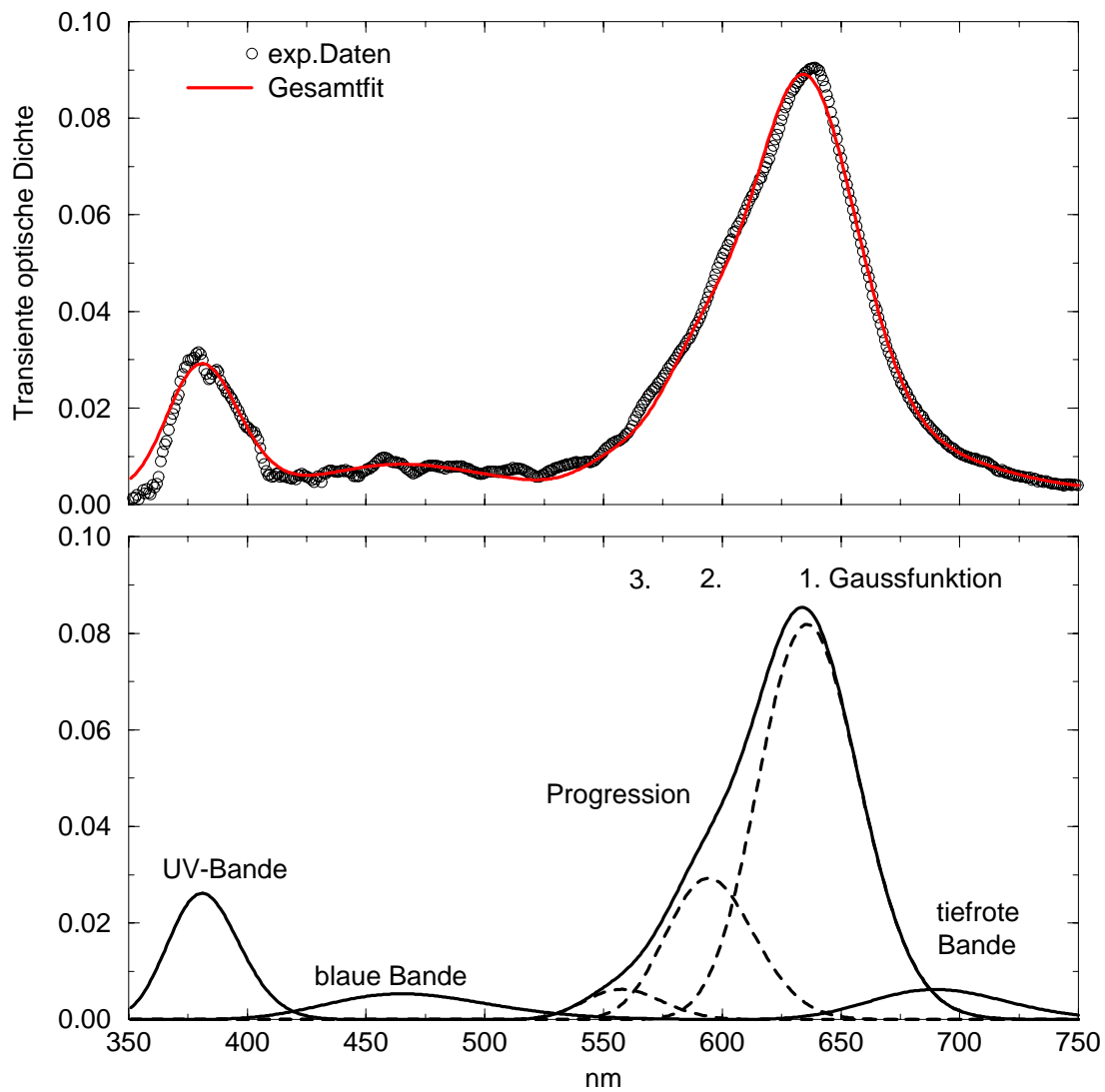


Abbildung 6.4: Die Anpassung der einzelnen Gaußfunktionen an die Radikalbanden in 2-Methylbutan bei 50 ps.

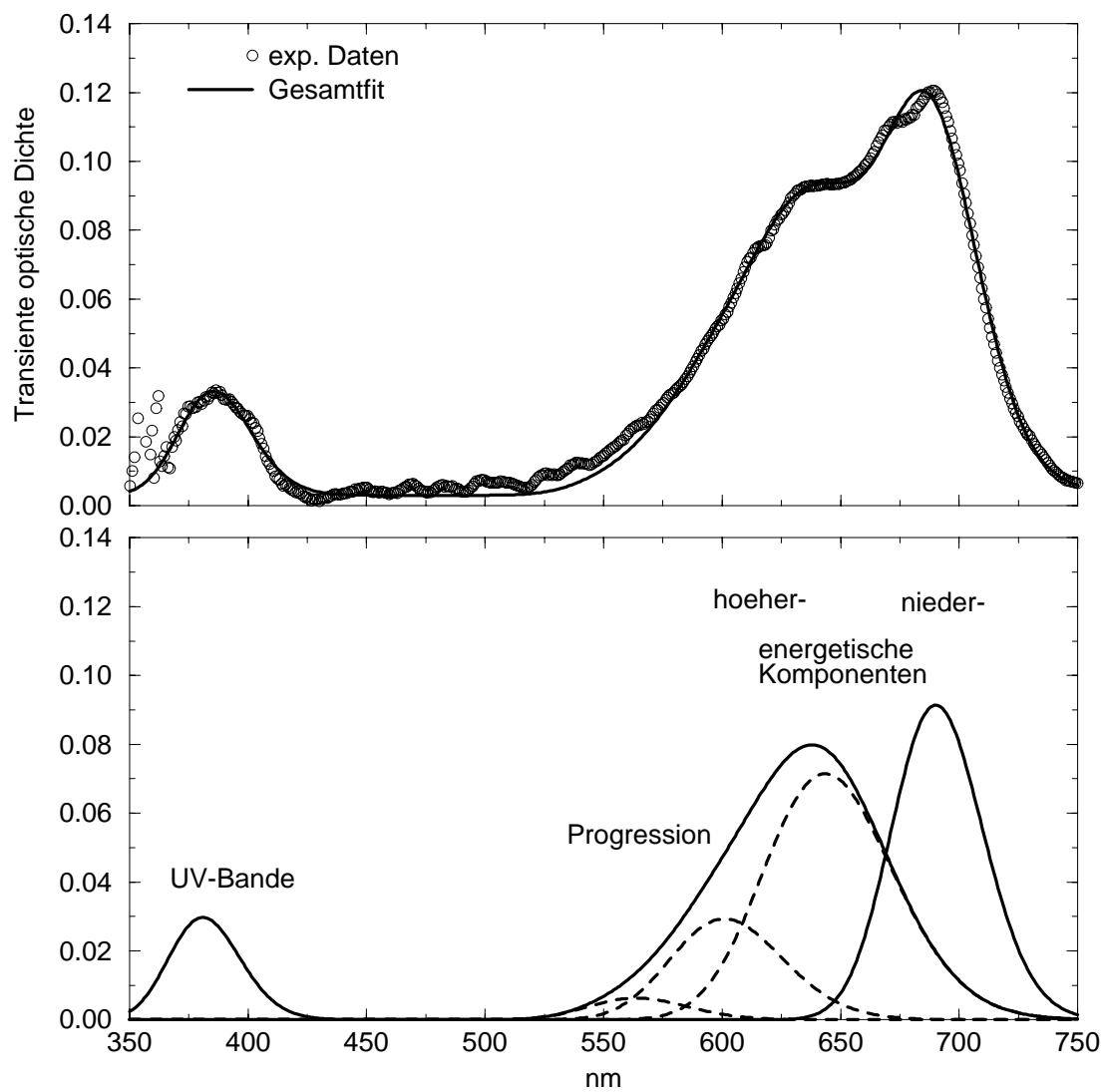


Abbildung 6.5: Die Anpassung der einzelnen Gaußfunktionen an die Radikalbanden in Acetonitril bei 50 ps.

Tabelle 6.1: Die Parameter für die Anpassung in 2-Methylbutan

Steigung der Basislinie		0.0		
Achsenabschnitt der Basislinie		0.003		
spektrale Komponenten		Amplitude	Schwerpunkt [cm ⁻¹]	Breite [cm ⁻¹]
UV-Bande		0.02617	26250	1455
blaue Bande		0.00536	21500	2200
Hauptbande	1. Gauß	0.08185	15729	740
	2. Gauß	0.0295	16829	740
	3. Gauß	0.0063	17929	740
tiefrote Bande		0.00626	14500	851

Tabelle 6.2: Die Parameter für die Anpassung in Acetonitril

Steigung der Basislinie		0.0		
Achsenabschnitt der Basislinie		0.006		
spektrale Komponenten		Amplitude	Schwerpunkt [cm ⁻¹]	Breite [cm ⁻¹]
UV-Bande		0.0285	25940	1455
höherenerg. Komponente	1. Gauß	0.07922	15540	924
	2. Gauß	0.0326	16640	924
	3. Gauß	0.0069	17740	924
niedereng. Komp.		0.09217	14501	725

Kapitel 7

Ergebnisse und Diskussion

7.1 Spektrale Entwicklung der JULT-Radikale

Wie schon im vorigen Kapitel angesprochen wurde, zeigten die transienten Spektren der JULT-Radikale Entwicklungen auf verschiedenen Zeitskalen: instantan, bis zu 1 ps, bis 5 ps und bis 200 ps. Danach sind die kurzzeitlichen Veränderungen vorbei, wie die Vergleichsspektren aus den μs Blitzlichtmessungen zeigten. Im folgenden werden die einzelnen Zeitbereiche detailliert dargestellt.

7.1.1 Die instantane Entwicklung:

Innerhalb der zeitlichen Überlappung von Pump- und Probepuls entstand eine strukturlose, sich über den gesamten Spektralbereich erstreckende Absorption mit einer optischen Dichte von 0.005, die in 1 - 2 ps vollständig verschwand. In den viskosen Alkanen war diese Absorption vom Signal des reinen Lösungsmittels mit 0.015 OD überlagert und deshalb nur schwer zu trennen. Diese sehr breite und zeitlich sehr kurze Absorption wurde auch bei den Messungen des BAPDS gefunden [9, 5]. Die physikalische Ursache ist nach wie vor ungeklärt; vermutlich handelt es sich dabei um eine Absorption aus einem oder mehreren elektronisch angeregten Zuständen des BPADS bzw. BJUDS. Auch wäre eine Absorption des dissoziierenden, noch nicht vollständig getrennten Radikalpaares denkbar.

Die Anregung des BJUDS erfolgte bei 315 nm, was einer Energie von $\approx 32000 \text{ cm}^{-1}$ entspricht. BJUDS beginnt bereits bei 400 bis 450 nm, je nach Polarität des Lösungsmittels, zu absorbieren (siehe Abb. 7.6), also zwischen 22000 und 25000 cm^{-1} . Semiempirische Rechnungen (AMPAC 5.0, SAM1d Hamilton) sagen zumindest vier sehr dicht benachbarte, angeregte Zustände voraus (siehe auch Abschnitt 6.3). Die Anregung erfolgte demnach etwa 7000 cm^{-1} oberhalb des ersten optisch sichtbaren Zustands in eine Mannigfaltigkeit höher angeregter Zustände, von denen zumindest einer dissoziativ ist. Strahlungslose Übergänge zwischen diesen angeregten Zuständen S_x sind durchaus zu erwarten, von denen wiederum in hoch angeregte Zustände absorbiert ($S_x \rightarrow S_n$) werden kann [67, 68]. Einige der dichtliegenden Zustände können vom Grundzustand aus gesehen dunkel sein [28].

7.1.2 Evolution bis zu 1 ps:

Ein Teil der UV-Bande und der roten Bande entsteht in 100 - 150 fs. Der Anstieg dieser Absorptionsbanden unterscheidet sich deutlich von der einer Stufenantwort, wie es z.B. bei der ESA der Fall ist. (Eine derartige „verzögerte“ Radikalbildung wurde auch bei der Dissoziation von BPADS (70 ± 30 fs) [4, 5] und von TPH (80 ± 25 fs) [29] gefunden.) Beide Banden sind zudem auf ihrer niederenergetischen Seite verbreitert, was sich durch das Vorhandensein je eines spektralen Ausläufers äußert. Dieser ist in den hoch viskosen Lösungsmitteln besonders ausgeprägt. Prinzipiell kommen als Ursache für diese Verbreiterung der niederenergetischen Flanken zwei Ursachen in Frage:

- Aufgrund der spektralen Position könnte es sich um Absorptionen aus thermisch noch nicht relaxierten D_0 -Zuständen der JULT-Radikale handeln. Dies erklärt jedoch nicht, warum dieser Effekt gerade in den viskosen Lösungsmitteln so ausgeprägt ist. Über eine viskositätsabhängige Abkühlung schwingungsangeregter Zustände liegen noch keine Untersuchungen vor. Eine Abkühlung verläuft typischerweise intramolekular innerhalb 1 ps, intermolekular bis 10 ps (Nähere Informationen befinden sich z.B. in [70] oder [71]).
- Eine andere Möglichkeit dafür wäre die Absorption von erzeugten Radikalpaaren, die noch im Lösungsmittelkäfig eingeschlossen sind. Dies würde die Viskositätsabhängigkeit erklären: in den niedrig viskosen Lösungsmitteln bewegen sich die Ra-

dikale schnell auseinander und entkommen dem Käfig. Daher ist dieses Signal nur von geringer Intensität. In den viskosen Lösungsmitteln jedoch werden wesentlich mehr Radikale durch den Käfig zusammengehalten. Infolge der direkten Nachbarschaft beeinflussen sich die beiden Radikale gegenseitig, was eine Rotverschiebung des Absorptionsbereichs bewirken kann.

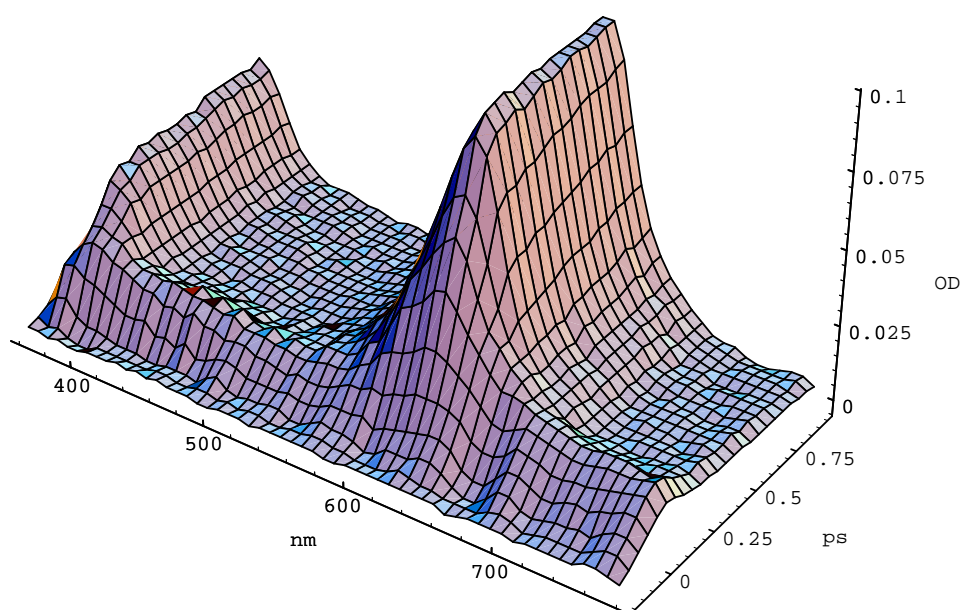


Abbildung 7.1: Spektrale Entwicklung der JULT-Radikalbanden in 2-Methylbutan bis zu 1 ps. Man beachte auch den spektral breiten Untergrund um den Zeitnullpunkt.

Mit einer Zeitkonstante von ca. 0.5 ps nimmt auch der breite Untergrund ab, bei dem es sich wahrscheinlich um die Absorption aus elektronisch angeregten Zuständen (ESA) handelt.

7.1.3 Evolution bis zu 5 ps:

Der zweite Teil der UV-Bande und die niederenergetische Komponente der roten Bande wachsen mit einem langsameren Anstieg bis zu ca. 10 ps an. Gerade in den polaren

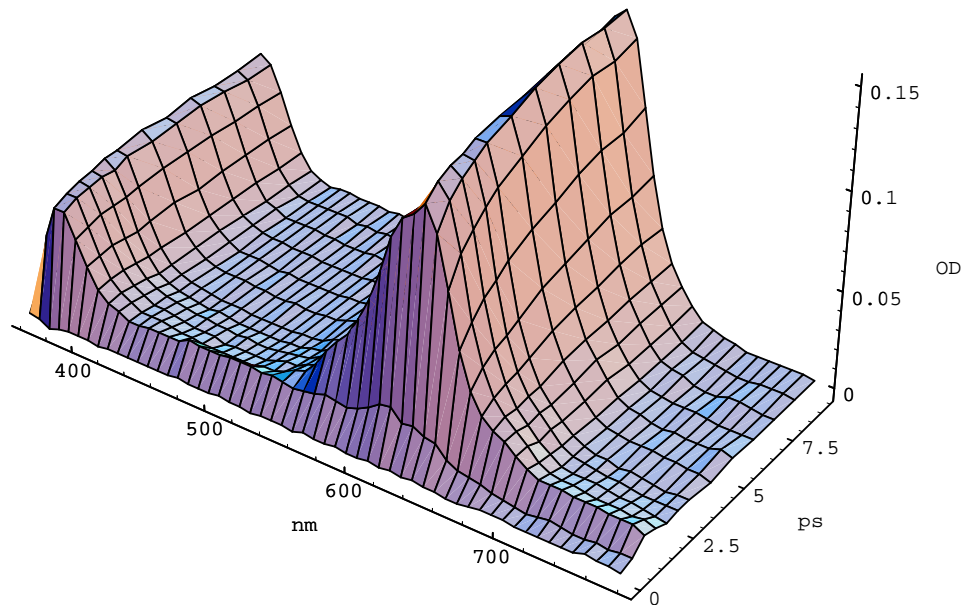


Abbildung 7.2: Spektrale Entwicklung der JULT-Radikalbanden in n-Hexan bis zu 10 ps. Nach dem schnellen Anstieg innerhalb von 300 fs folgt ein langsamerer Anstieg bis zu 10 ps. Letzterer wird von einer Rotverschiebung von ca. 250 cm^{-1} begleitet.

Lösungsmitteln ist die Ausbildung der niederenergetischen roten Komponente gut zu beobachten. In den Alkanen hingegen liegen die beiden Anteile spektral so dicht, daß eine vernünftige Trennung nicht möglich ist.

Formal könnte man sich in den unpolaren Lösungsmitteln auch ein *shifting lognormal* als Ursache für eine scheinbare Doppelbande vorstellen: Einerseits würden die Radikale langsam nachgebildet werden, was zu einer Zunahme der Bandenintensität führte. Andererseits verschöbe sich der Bandenschwerpunkt infolge von Relaxationen zu niedrigeren Energien, was die Rotverschiebung der Bande bewirkte. Eine Rotverschiebung von 250 cm^{-1} in wenigen ps wäre aber für nichtpolare Umgebungen höchst ungewöhnlich und kann mit dem Ansatz des Kontinuum-

Modells nicht erklärt werden. Die nahezu identische zeitliche Entwicklung der Bande in unpolaren und polaren Lösungsmitteln, in denen die Bandenform deutlich zwei Komponenten liefert, stützt daher die These, daß die rote Radikalbande aus zwei Komponenten besteht.

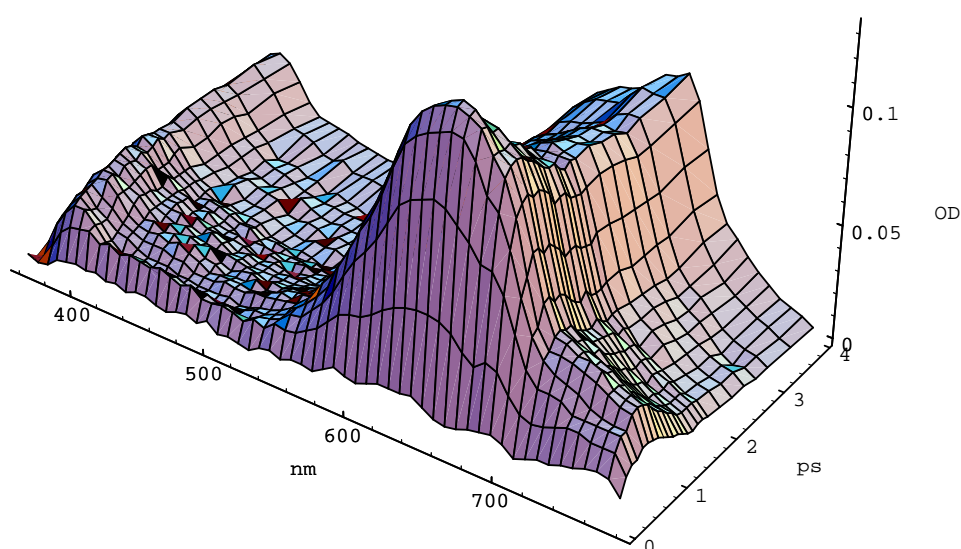


Abbildung 7.3: Spektrale Entwicklung der JULT-Radikalbanden in Propylencarbonat bis zu 4 ps.

In den hoch viskosen Lösungsmitteln n-Hexadekan, Dekalin, 1-Butanol und Propylencarbonat nimmt die Intensität der roten Banden innerhalb der ersten zwei ps wieder ab. Dieser Effekt ist in Propylencarbonat am stärksten ausgeprägt. In den Spektren wird diese Abnahme besonders auf der höherenergetischen Seite sichtbar, was in den polaren Lösungsmitteln aufgrund der besseren spektralen Trennung der beiden Komponenten deutlicher zum Vorschein kommt. Eine Signalabnahme wurde auf dieser Zeitskala bei der UV-Bande generell nicht beobachtet. Wegen der spektralen Überlappung mit dem Ausbleichen des BJUDS-Grundzustands und der schlechteren Auflösung unterhalb 370 nm

können derartige Effekte leicht verborgen bleiben.

Mit der gleichen Abklingzeit verschwinden auch die beiden Ausläufer auf den niederenergetischen Seiten der roten und der UV-Bande. Diese Abnahme ist viskositätsabhängig.

Diese schnelle Signalabnahme innerhalb von etwa einer ps ist typisch für die **primäre geminale Rekombination**. Einem Teil der erzeugten Radikale gelingt es nicht, dem Lösungsmittelkäfig zu entkommen. Nach Abgabe ihrer Überschussenergie an die Umgebung fügen sich die Radikalpaare wieder zur Ausgangsverbindung zusammen. Auch in polarer Umgebung ist momentan die Festigkeit des Käfigs größer als das Bestreben, die polaren Radikale zu solvatisieren und damit zu stabilisieren.

Die einzelnen Anstiegs- und Abklingzeiten innerhalb des Kurzzeitbereichs sind in der Tabelle 7.2 zusammengefaßt (Abschnitt 6.4.3).

7.1.4 Evolution bis 200 ps

In den niedrig viskosen Alkanen 2-Methylbutan und n-Hexan nehmen sowohl die rote als auch die UV-Bande in wenigen 10 ps ab. Mit einer nur geringfügig längeren Zeit entwickeln sich eine neue, breite blaue Bande um ca. 460 nm und eine tiefrote Bande an der roten Bande bei ca. 690 nm. Die Intensität der UV-Bande nimmt im Vergleich zur roten Bande wesentlich stärker ab. In den hochviskosen Alkanen ist die Entwicklung ähnlich, aber weniger offensichtlich. In polaren Lösungsmitteln ist dieser Effekt hingegen nicht vorhanden.

Dieser Rückgang der Radikalbanden zwischen 10 und 100 ps ist charakteristisch für die **sekundäre geminale Rekombination**. Anschaulich formuliert geschieht folgendes: Die Radikale entfernen sich nach der Photolyse rasch voneinander und durchbrechen dabei den Lösungsmittelkäfig. Ein Teil der Radikale entfernt sich jedoch nur sehr wenig, spürt also noch seinen „Zwilling“ und gelangt zwar diffusiv, aber in diesem Fall getrieben von den gegenseitigen Dipolkräften, wieder zueinander. In polaren Lösungsmitteln werden die Radikale zwischenzeitlich solvatisiert und es kommt zu einer Aktivierungsenergie für die Rekombination.

Was sind dann die neu entstandenen Banden bei 460 und 690 nm? Hirata beobachtete bei seinen Messungen zum BPADS in Hexan eine breite rote Bande, die auch nach weni-

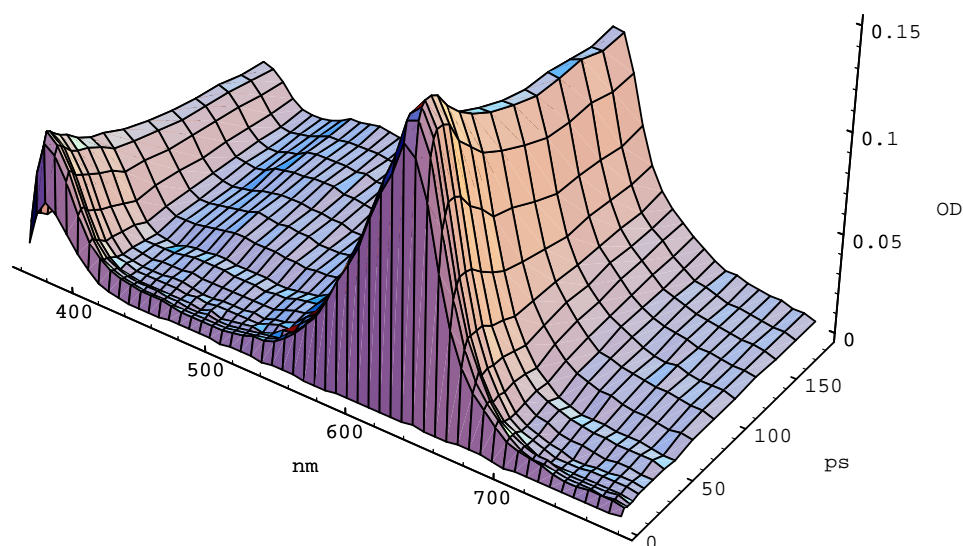


Abbildung 7.4: Spektrale Entwicklung der JULT-Radikalbanden in n-Hexan bis zu 200 ps. Während die rote und die UV-Bande mit einer Zeitkonstante von ca. 55 ps abnehmen, entsteht eine neue flache blaue Bande mit einer Zeitkonstanten von ca. 80 ps.

gen 10 ps entstand und nach 2 ns wieder verschwand. Er interpretierte diese Bande als *sandwich*-Dimere [12]. Im dem hier untersuchten Fall der Photodissoziation von BJUDS handelt es sich vermutlich auch um Radikaldimere, die außerordentlich stabil sein müssen, da sie bis in den μs Bereich leben.

7.2 Ergebnisse der μs Messungen

ISHIZAKA berichtete bei seinen Photolysemessungen von einer Signalabnahme der Radikalkonzentration bei 632.8 nm nach einer Reaktion zweiter Ordnung. Dieses Ergebnis interpretierte ISHIZAKA mit nicht-geminaler Rekombination der JULT-Radikale. Er bestimmte das Verhältnis der Ratenkonstante für die Rekombination (k_r) zum Extinktionskoeffizienten (ϵ) zu 1.1 bis $1.5 \cdot 10^4 \text{ cm s}^{-1}$ [13].

Mit einer vorhandenen μs -Blitzlichtanlage [14] wurden die Langzeitveränderungen der

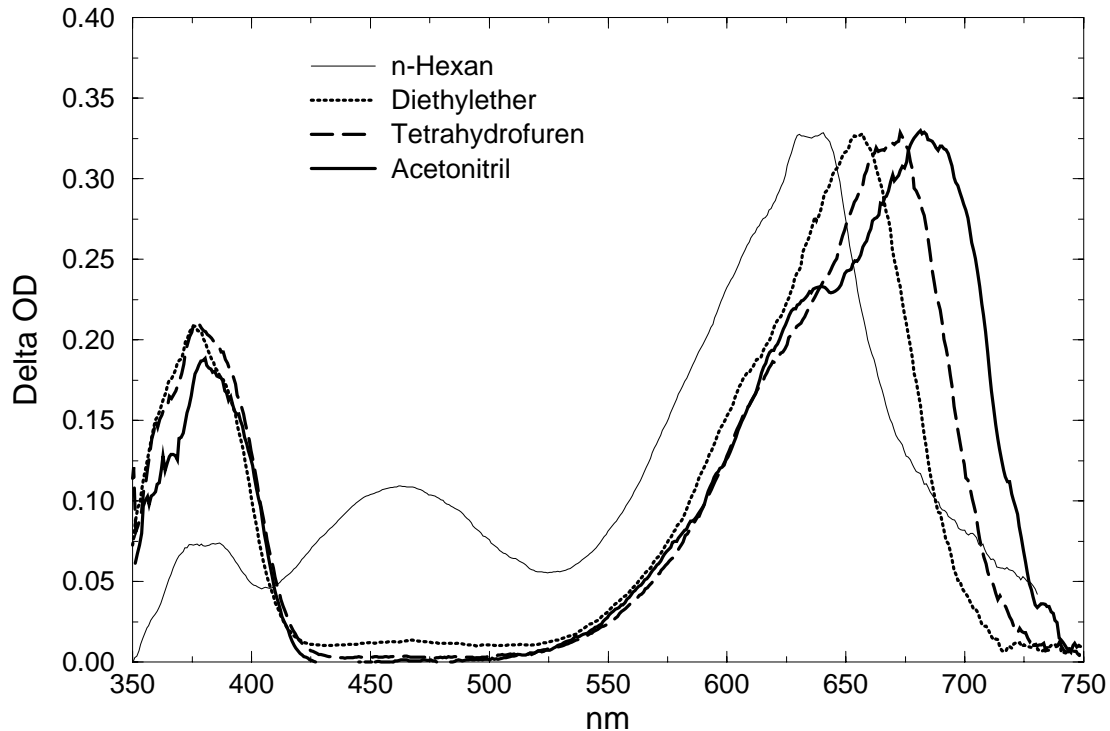


Abbildung 7.5: Spektren der JULT-Radikale $10\mu\text{s}$ nach der Photolyse in Hexan, Diethylether, Tetrahydrofuran und Acetonitril.

Radikalspektren untersucht, die noch einige Hinweise zur Zuordnung der einzelnen spektralen Beiträge liefern sollten.

7.2.1 Transiente Spektren

Die folgende Abb. 7.5 zeigt die transienten Spektren der JULT-Radikale $10\mu\text{s}$ nach der Photolyse. Die Anregung erfolgte mit einem XeCl Excimer Laser bei 308 nm. Die Spektren wurden amplitudennormiert. Man erkennt eine intensive Bande im roten Spektralbereich, die je nach Polarität des Lösungsmittels rotverschoben ist. Die Peakpositionen und Breiten sind in der Tabelle 7.1 zusammengefaßt. Mit zunehmender Polarität verschiebt sich das Maximum der Absorption zu niedrigeren Energien und die Schulter bei 630 nm wird deutlicher. Die schwächere UV-Bande zeigt keine ausgeprägten Rotverschiebungen, ihre

Tabelle 7.1:

Lösungsmittel	Peakposition [cm^{-1}]	Schwerpunkt [cm^{-1}]	Breite [cm^{-1}]
n-Hexan	15700	16274	1314
Hexadekan	15700	16198	1177
Diethylether	15260	15865	1016
Tetrahydrofuran	14900	15602	1013
Propylencarbonat	14515	15429	1166
Methanol	14600	15489	1179
Acetonitril	14600	15488	1137

Intensität ist in den polaren Lösungsmitteln Diethylether (DE), Tetrahydrofuran (THF) und Acetonitril (AN) größer als in den Alkanen n-Hexan (HX) und n-Hexadekan (HDK). Die Spektren in Methanol und Propylencarbonat stimmen mit dem in AN überein, das in n-Hexadekan mit dem von n-Hexan; sie sind daher nicht abgebildet. In den nichtpolaren Alkanen ist zudem eine breite blaue Bande um 460 nm und eine schwache Bande im tiefroten Bereich bei 690 nm zu verzeichnen.

Alle genannten spektralen Anteile bleiben bis zu einigen 100 μ s sichtbar. Keine der Banden scheint mit gelöstem Sauerstoff zu reagieren. Nur die Kinetiken der einzelnen Komponenten weisen Unterschiede auf.

7.2.2 Kinetische Daten und ihre Interpretation

Die Abklingzeiten aller Banden in allen Lösungsmitteln können durch Kinetiken zweiter Ordnung beschrieben werden. In den polaren Lösungsmitteln stimmen die Abklingzeiten aller Banden, einer UV und zweier roter Banden, überein. In den unpolaren Lösungsmitteln verhalten sich die Kinetiken komplizierter. Die Abklingzeit der roten Bande ist schneller als die der UV-Bande. Die blaue und die tiefrote Bande bei 460 bzw. 690 nm, verhalten sich ähnlich und klingen nur geringfügig langsamer als die rote Bande ab.

Die gemeinsamen Abklingkinetiken in den polaren Lösungsmitteln lassen darauf schließen, daß die UV- und die rote Bande zu derselben Spezies gehören, nämlich dem JUL-

Radikal im D_0 Zustand.

Was geschieht dann in den unpolaren Lösungsmitteln? Angenommen, es handelt sich bei der blauen und tiefroten Bande um Absorption von Radikaldimeren. Diese könnten katalytischen rekombinieren, indem freie Radikale die Rekombination aktivieren:



Mit dieser These wären die verschiedenen Abklingkinetiken der UV-Bande und der blauen Bande geklärt. Bei der Kinetik der roten Bande kommt hinzu, daß die Absorptionsbanden der Radikale und der Radikaldimere im roten Spektralbereich überlappen. Daher ist die Kinetik der roten Bande eine Mischung der Radikal- und Dimerenrekombination und liegt zwischen ihnen.

7.3 Ergebnisse der semiempirischen Rechnungen

Die semiempirischen Rechnungen (Semichem's AMPAC 5.0, SAM1d Hamilton) lieferten folgende Resultate¹:

- Die Anregung des BJUDS mit 32000 cm^{-1} erfolgt in einige höher angeregte S -Zustände, was auch durch Vergleich mit den statischen Absorptionsspektren des BJUDS zu sehen ist (siehe Abb. 7.6).

Nach den Rechnungen existieren mindestens vier energetisch sehr dichtliegende angeregte Singulett-Zustände, die bezüglich des Grundzustands sehr unterschiedliche Dipol-Kopplungskoeffizienten besitzen. Zumindest einer von diesen Singulett-Zuständen ist dissoziativ.

- Die Radikale können grundsätzlich in mehreren elektronischen Zuständen und geometrischen Strukturen erzeugt werden. Welche davon initial gebildet werden, ist von vornherein nicht klar. Energetisch gesehen sind die Zustände D_0 , D_1 und evtl. auch noch D_2 mögliche Kandidaten. Alle diese Zustände können auch zwei Konformere bilden, nämlich in C_2 - und C_S -Symmetrie. Der D_1 Zustand ist bezüglich seines

¹Die Rechnungen wurden von Nils Heineking durchgeführt

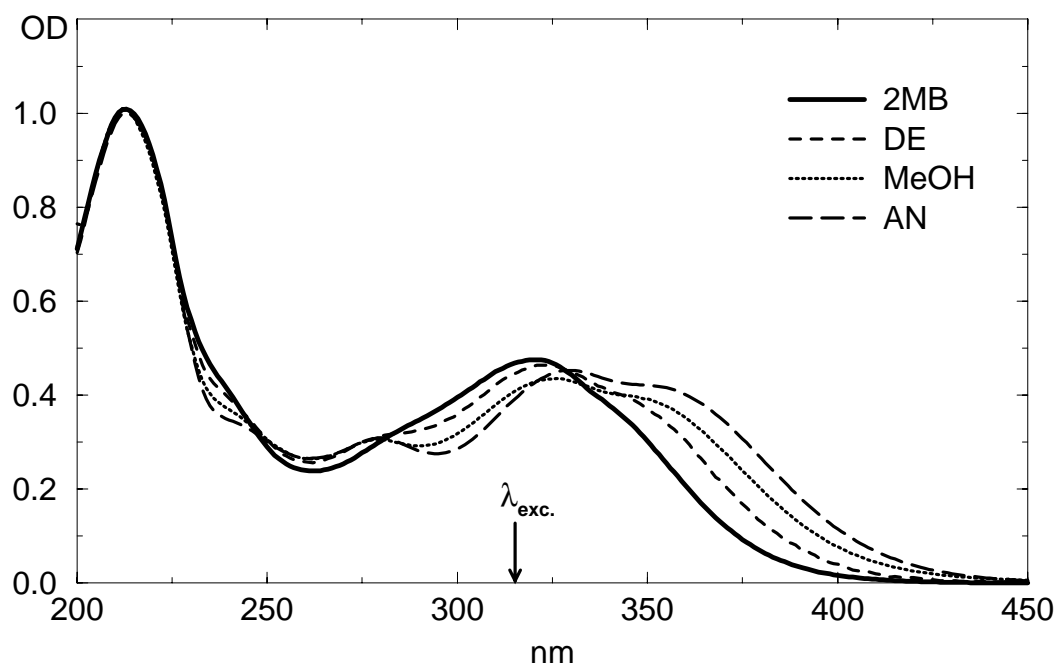


Abbildung 7.6: stationäre Absorptionsspektren des BJUDS in 2-Methylbutan, Diethylether, Methanol und Acetonitril.

Dipolmoments mit 2.3 D sehr verschieden vom D_0 Zustand mit 6.4 D. Der Energieabstand zwischen D_0 und D_1 ist aber sehr klein. Daher ist ein optischer Übergang, wenn überhaupt, eher im nahen IR zu erwarten, während der $D_0 \rightarrow D_2$ Übergang im sichtbaren Bereich liegen sollte.

Anmerkung: Duale Fluoreszenzen von Phenylthylradikalen wurden in den Photolyse-messungen des Diphenyldisulfids in 3-MP und EPA Matrizen bei 77 K gefunden [69]: eine blaue Fluoreszenz mit Lebensdauern von 73 bzw. 60 ps und eine rote mit überaus langen Lebensdauern von 29 und 51 μ s. Die Fluoreszenzintensität bei Anregung in die rote Bande (590 nm) betrug etwa nur 1/300 von der Fluoreszenz bei Anregung in die blaue Bande (380 nm). Beide Anregungsspektren waren hinsichtlich der Bandenform identisch. Der rote Übergang wurde dem $D_0 \rightarrow D_1$ zugeordnet und wegen der langen Fluoreszenzlebensdauern und der relativ schwachen Intensität in den Fluoreszenz-Anregungsspektren als stark verboten eingestuft, während der blaue Übergang mit seiner kurzen Fluoreszenz dem $D_0 \rightarrow D_2$ Übergang zugeordnet wurde.

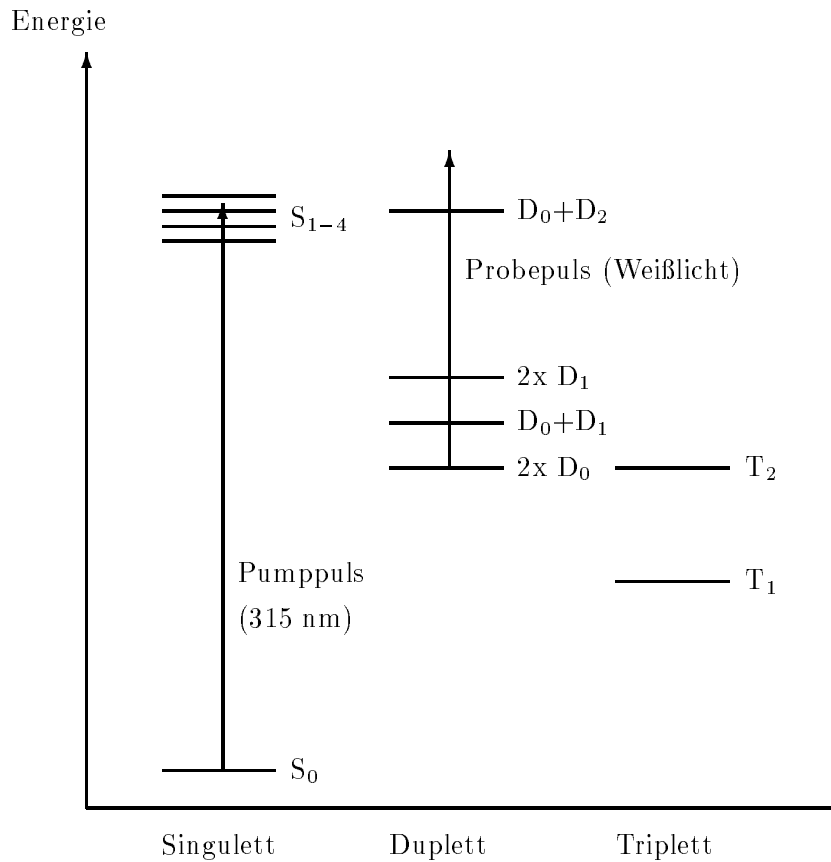


Abbildung 7.7: Termschema für die Dissoziation von BJUDS in JULT.

Diese Meßergebnisse unterstützen die aus semiempirischen Rechnungen erhaltenen Resultate. Die Absorptions- und Fluoreszenzbanden der Phenylthiyl-Radikale verlagern sich mit zunehmenden Substituenten zu niedrigeren Energien [74], die sonstigen Eigenschaften bleiben aber durchaus erhalten. Demnach sollten die gemessenen Absorptionen und Fluoreszenzen der JULT-Radikale [13] auch $D_0 - D_2$ Übergänge sein. Weitere Übergänge im nahen IR wurden aber im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht, und sind aufgrund der intensiven Absorptionen der Lösungsmittel in IR-Bereich wahrscheinlich fast nicht zu detektieren.

- Ferner liegen auch mindestens zwei Triplett-Zustände des BJUDS in dem betrachteten optischen Energiebereich.

7.4 Datenanalyse der Kurzzeitserien

Aus den gemessenen Spektren kann direkt Information über die Radikalkonzentration (Fläche der Banden) gewonnen werden. Die Schwerpunkte und Breiten der Banden lassen wiederum Rückschlüsse auf die Bandenzusammensetzungen zu.

7.4.1 Momentanalyse der roten Bande

Für die rote Bande wurden direkt aus den experimentellen Daten die ersten zentralen Momente ermittelt. Dazu wurde über die optische Dichte im Bereich von 13685 cm^{-1} bis 19768 cm^{-1} summiert. Das nullte Moment gibt die relative Radikalkonzentration, das erste zentrale Moment den Schwerpunkt der Bande und das zweite die Breite der Bande wieder. In Abb. 7.8 ist die zeitliche Entwicklung der Momente in Methanol und in Hexan für den sub-ps-Bereich dargestellt. Man sieht in beiden Lösungsmitteln einen schnellen Anstieg des nullten Momentes, gefolgt von einem zweiten langsameren Anstieg. Der Schwerpunkt der Bande verlagert sich in Methanol ebenso auf zwei Zeitskalen zu niedrigeren Energien: eine schnelle Rotverschiebung von ca. 600 cm^{-1} innerhalb von 300 fs und eine langsamere von ca. 200 cm^{-1} in 5 ps. In Hexan dagegen wird kaum eine schnelle Rotverschiebung festgestellt. Aber mit der zu Methanol vergleichbaren „langsameren“ Zeitskala verschiebt sich die Bande ebenso um ca. 200 cm^{-1} zu niedrigeren Energien. Während in polaren Umgebungen durchaus ps-Relaxationen aufgrund der Solvataion durch dipolare Wechselwirkungen zu erwarten sind, überrascht die ps Rotverschiebung in apolarer Umgebung.

Welche Ursachen kommen in Frage? Über dispersive Wechselwirkungen dieser Radikale in unpolaren Umgebungen liegen keine experimentellen Daten vor. Sollte es sich bei der ps-Relaxation wirklich um die spektralen Auswirkungen der dispersiven Wechselwirkungen handeln, wäre damit ein experimenteller Grundstein für die Solvataion in unpolaren Umgebungen gelegt. Eine andere Ursache erscheint jedoch plausibler: setzt sich die Bande aus zwei Komponenten zusammen, wovon die höherenergetische Komponente sehr schnell entsteht und die niederenergetische Komponente mit einer langsameren Zeitkonstante gebildet wird, wäre damit nicht nur die langsamere Rotverschiebung des ersten Moments, sondern auch die langsamere Anstiegszeit des nullten Moments erklärt.

In den hochviskosen Lösungsmitteln ist ein Rückgang der Radikalkonzentration in den

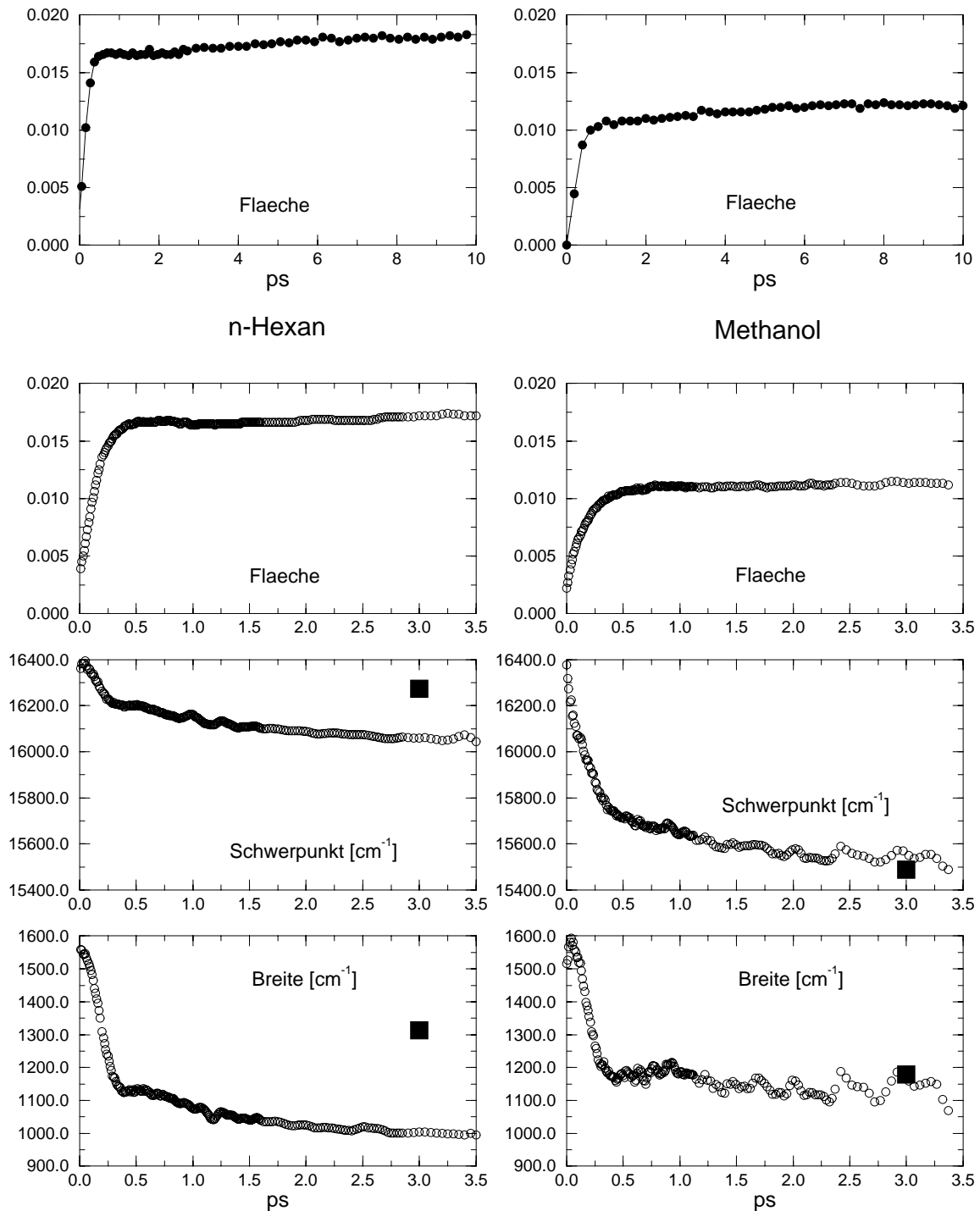


Abbildung 7.8: Die Evolution der nullten, ersten und zweiten zentralen Momente der roten Bande in n-Hexan (links) und Methanol (rechts) innerhalb 3 ps. Die beiden ersten Abbildungen zeigen die Entwicklung der nullten Momente bis 10 ps. Die Quadrate geben die Schwerpunkte und Breiten der Blitzlichtmessungen wieder. (Vgl. Abb. 7.10 für die langsame Evolution in 2-Methylbutan.)

ersten ps zu sehen. Für Dekalin und Propylencarbonat sind die nullten Momente in Abb. 7.9 dargestellt. Es handelt sich dabei um primäre geminale Rekombination. Die höheren

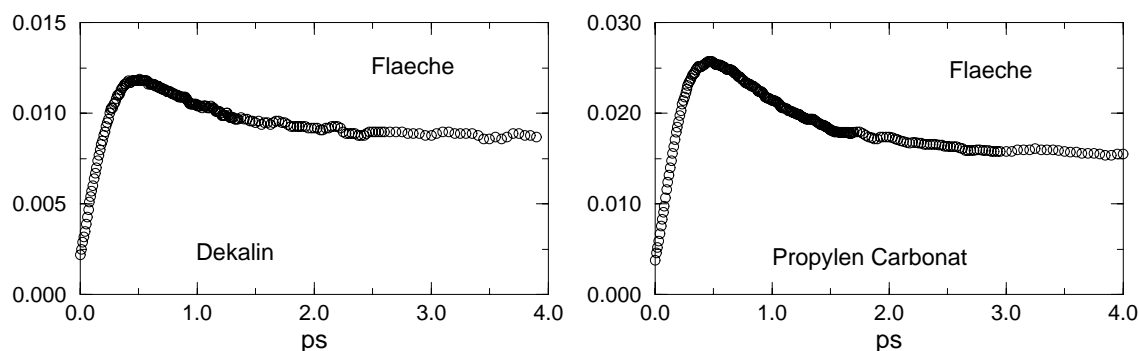


Abbildung 7.9: Die Evolution der nullten Momente der roten Bande in Dekalin (links) und Propylencarbonat (rechts) innerhalb 3 ps.

zentralen Momente der viskosen Flüssigkeiten passen nicht mehr ins vorige Modell. Ein Vergleich mit den Spektren liefert jedoch die Ursache: der nur in diesen Lösungsmitteln intensiv auftretende tiefrote Ausläufer verschiebt das erste Moment und beeinflusst auch das zweite Moment. Zudem trägt der nicht vollkommen homogene Untergrund der hochviskosen Alkane [72, 73] zu einer Verfälschung insbesondere der höheren Momente bei. Für die niedrigviskosen Lösungsmittel ist der tiefrote Ausläufer von sehr geringer Intensität und auch der Untergrund so schwach, daß der Einfluß dieser Bande vernachlässigbar für die Momente ist. Durch

1. den gleichzeitigen Rückgang der höherenergetischen Komponente sowie des tiefroten Ausläufers,
 2. der langsameren Nachbildung der niederenergetischen Komponente und
 3. dem nicht zu vernachlässigenden Lösungsmitteluntergrund
- sind die 1. und 2. Momente bezüglich der Bandenentwicklung in viskosen Lösungsmitteln nicht mehr aussagekräftig.

In den polaren Lösungsmitteln sind nach wenigen ps die Endwerte der zentralen Momente erreicht. Die in den Abbildungen 7.8 eingefügten Quadrate zeigen die 1. und 2. Momente der roten Bande aus den 10 μ s-Blitzlichtspektren. In den Alkanen hingegen ist

noch eine Entwicklung der zentralen Momente über einige 10 ps zu beobachten. Hier verschiebt sich das 1. zentrale Moment zu höheren Energien. Diese langsame Veränderung der Bande ist in Abb. 7.10 für 2-Methylbutan gezeigt.

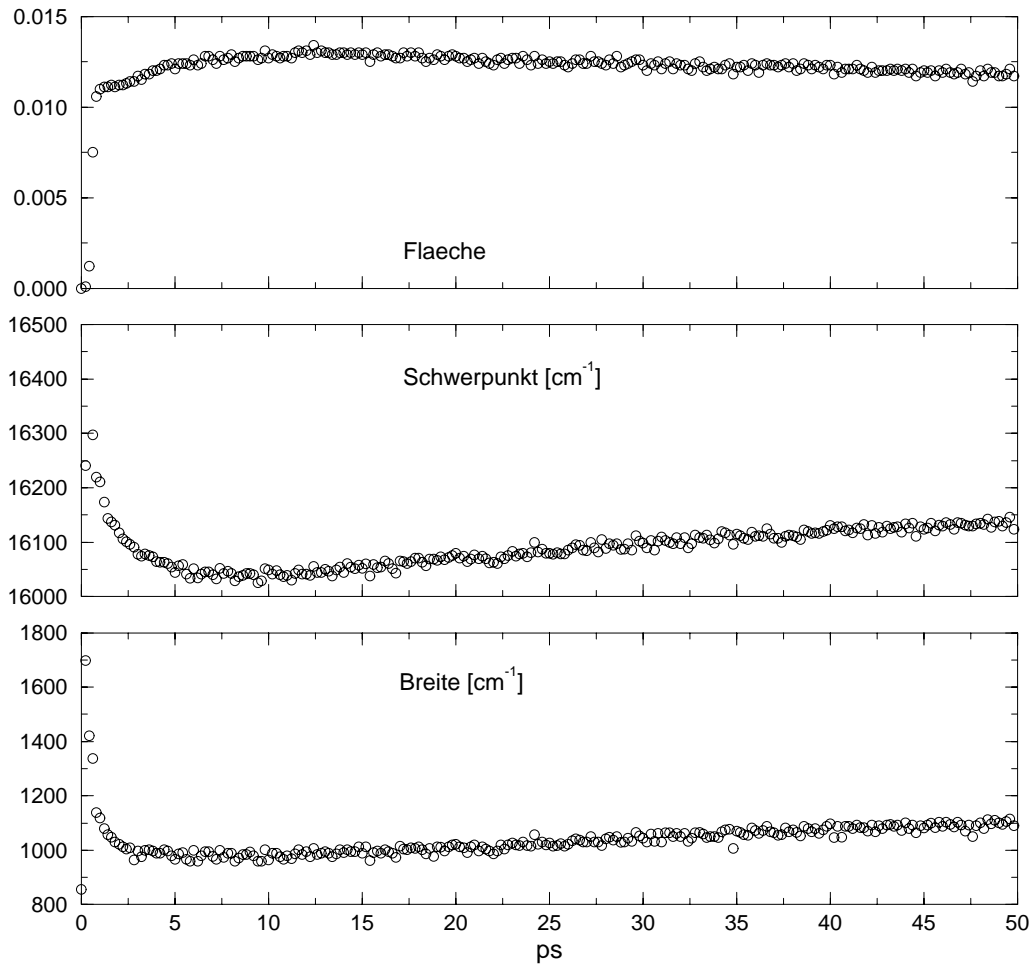


Abbildung 7.10: Die Evolution der ersten drei zentralen Momente der roten Bande in 2-Methylbutan bis 50 ps.

Das nullte Moment in 2-Methylbutan nimmt nach einem Anstieg bis zu 10 ps mit einer Zeitkonstanten von ca. 55 ps ab. Dieser Rückgang der Radikalkonzentration ist auf die sekundäre geminale Rekombination zurückzuführen. Das 1. zentrale Moment geht zu höheren Energien zurück und erreicht erst nach einigen 100 ps den aus den Blitzlichtmessungen bekannten Endwert. Welche Ursachen können dafür genannt werden? Der Unter-

grund des reinen Lösungsmittels kann ausgeschlossen werden, denn die entsprechenden Signale sind im Vergleich zu der behandelten roten Bande sehr klein und spektral nahezu konstant. Hier hilft wieder ein Vergleich mit den Gesamtspektren. Es entsteht mit einer Zeitkonstante von ca. 80 ps eine breite blaue Bande bei 460 nm, die bis in die rote Bande hineinläuft. Ferner bildet sich zeitgleich eine weitere Bande auf der tiefroten Flanke der roten Bande aus. Sogesehen treffen also vier Banden spektral aufeinander, die nicht mehr aufgelöst werden können: zwei breite Banden bei 460 und 690 nm, und die beiden Komponenten der roten Bande. Bei derart zusammengesetzten Spektren helfen die zentralen Momente folglich auch nicht weiter.

7.4.2 Schlußfolgerungen aus der Momentenanalyse

Aufgrund der bisherigen Ergebnisse der semiempirischen Rechnungen, der Auswertungen der μs Messungen und der Momentuntersuchungen im ps und subps-Zeitbereich können folgende Thesen aufgestellt werden:

- Die Radikale entstehen auf zwei Zeitskalen: eine sehr schnelle mit einer Anstiegszeit von 100 - 150 fs und einer langsameren mit einer Anstiegszeit von ca. 1 ps.
- Die Radikale bestehen aus zwei Konformeren, die sich durch zwei Komponenten in der roten Hauptbande unterscheiden. Dies kommt in polarer Umgebung besonders deutlich zu Vorschein.
- Primäre geminale Rekombination der Radikale wird in allen viskosen Lösungsmitteln, unabhängig ob polar oder unpolar, beobachtet. Die Radikale innerhalb des Lösungsmittelkäfigs werden durch eine verbreiterte Absorption auf den niederenergetischen Flanken angedeutet.
- Sekundäre geminale Rekombination der Radikale wird in unpolaren Lösungsmitteln beobachtet. Dabei entstehen auch Radikaldimere, die teilweise an anderen spektralen Positionen absorbieren und langlebig sind.
- Homogene, nicht-geminale Rekombination tritt in allen Lösungsmitteln auf der μs Zeitskala auf. Die freien Radikale reagieren mit einer Kinetik zweiter Ordnung.

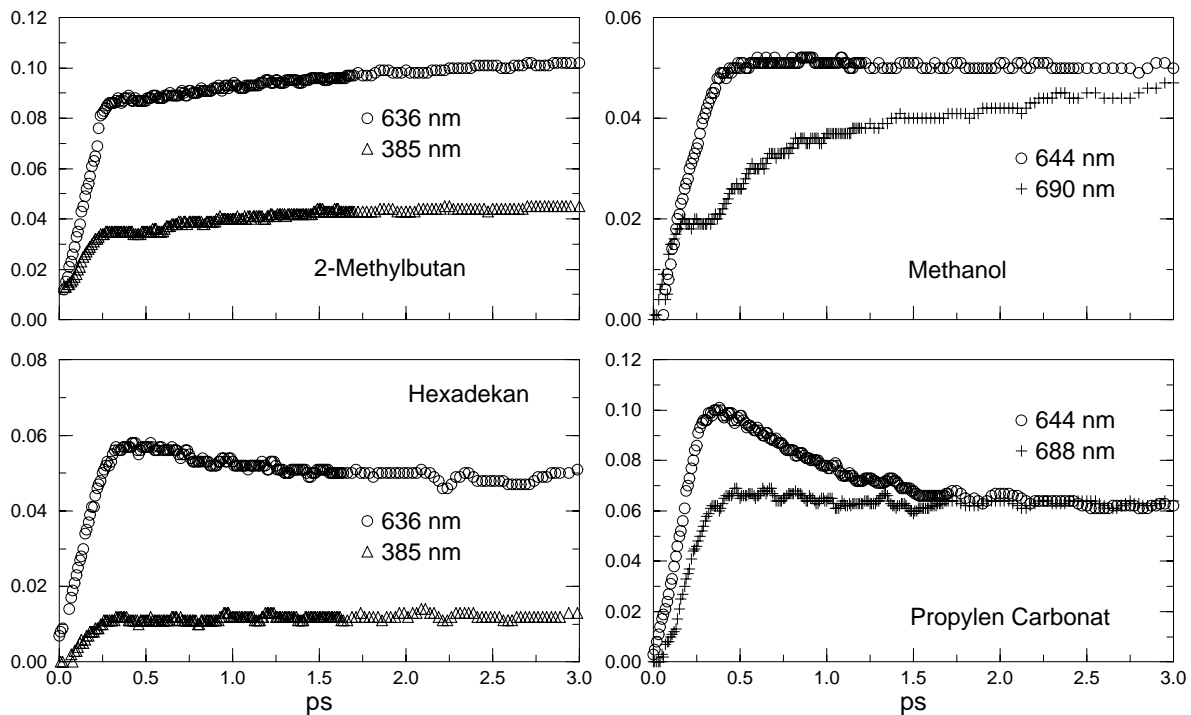


Abbildung 7.11: Die zeitliche Flächenentwicklung der angepaßten Banden. Links: Die rote und die UV-Bande in 2-Methylbutan und Hexadekan, Rechts: Die beiden roten Komponenten in Acetonitril und Propylencarbonat.

7.4.3 Ergebnisse aus der Komponentenzerlegung

Um einen Anhaltspunkt über die zeitliche Entwicklung der einzelnen Komponenten der roten Radikalbande zu erhalten, wurden Gaußfunktionen an diese angepaßt (Siehe Abschnitt 5.3). In den Abb. 6.4 und 6.5 sind die einzelnen angepaßten Beiträge für 2-Methylbutan und Acetonitril bei 50 ps nach der Photolyse dargestellt. Die Ergebnisse der spektralen Entwicklung für die ersten 3 ps sind in Abb 7.11 für einzelne spektrale Komponenten gezeigt. Für Lösungen in 2-Methylbutan und n-Hexadekan sind die Evolutions der roten und der UV-Bande dargestellt. Für die polaren Lösungsmittel Propylencarbonat und Methanol sind die Evolutions der beiden roten Komponenten gezeigt. Die Evolution der UV-Bande liefert wegen der spektralen Überlagerungen verschiedener Beiträge keine aussagefähige Information. Die Anstiegs- und Abklingzeiten sind in der Tabelle 7.2

zusammengefaßt. Die Amplitudenangaben beziehen sich auf den Endwert der Bandenentwicklung und geben das Bandenverhältnis wieder. Positive Amplituden bedeuten einen Anstieg der Bande, negative einen Rückgang.

Tabelle 7.2: Die Anstiegs- und Abklingzeiten der Kurzzeitspektren

unpolare Lösungsmittel								
	rote Bande				UV-Bande			
	A_1	τ_1	A_2	τ_2	A_1	τ_1	A_2	τ_2
2-Methylbutan	73%	0.13	27%	1.15	69%	0.13	31%	0.95
n-Hexan	83%	0.13	17%	1.2	74%	0.13	26%	1.3
n-Hexadekan	123%	0.13	-23%	0.62	100%	0.13		
Dekalin	130%	0.13	-30%	1.2	100%	0.13		
polare Lösungsmittel								
	höherenerg. Komp.				niederenerg. Komp.			
	A_1	τ_1	A_2	τ_2	A_1	τ_1	A_2	τ_2
Methanol	100%	0.13			40%	0.13	60%	1.4
Acetonitril	100%	0.13			35%	0.13	65%	1.0
1-Butanol	130%	0.13	-30%	0.45			100%	4.4
Propylencarbonat	150%	0.15	-50%	0.69	105%	0.13	-5%	0.42

Nach der 2-Komponentenanalyse entsteht zuerst mit einer Anstiegszeit von 130 fs die höherenergetische Komponente, die in viskoser Umgebung mit 0.45 bis 0.7 ps zurückgeht. Diese schnelle und viskositätsabhängige Reduktion des höherenergetischen Anteils der roten Bande ist auf ein Konformer zurückzuführen, das innerhalb des Lösungsmittelkäfigs zu rekombinieren vermag. Die niederenergetische Komponente entsteht langsamer mit 1.0 bis 1.5 ps. Ob auch der niederenergetische Anteil in gleicher Weise rekombinieren kann, bleibt wegen des langsamen Anstiegs verborgen. Da die Zeiten des langsamen Anstiegs und die der Rekombination von der gleichen Größenordnung sind, könnten sich beide Prozesse in dieser Kinetik kompensieren.

Die Evolutionen der weiteren Banden in den Alkanen sind in Abb. 7.12 für eine Lösung in 2-Methylbutan gezeigt, und zwar bis 250 ps nach der Photolyse. Die Flächen der roten und der UV-Bande nehmen mit einer Zeitkonstanten von ≈ 55 ps ab, während die Flächen der breiten blauen (460 nm) und breiten roten Bande (690 nm) mit einer Anstiegszeit von ≈ 80 ps zunehmen. In Hexan werden fast die gleichen Zeiten gefunden. In Dekalin wurde ebenfalls ein Abklingen mit Zeitkonstanten von ca. 80 ps der roten Bande und ca. 62 ps

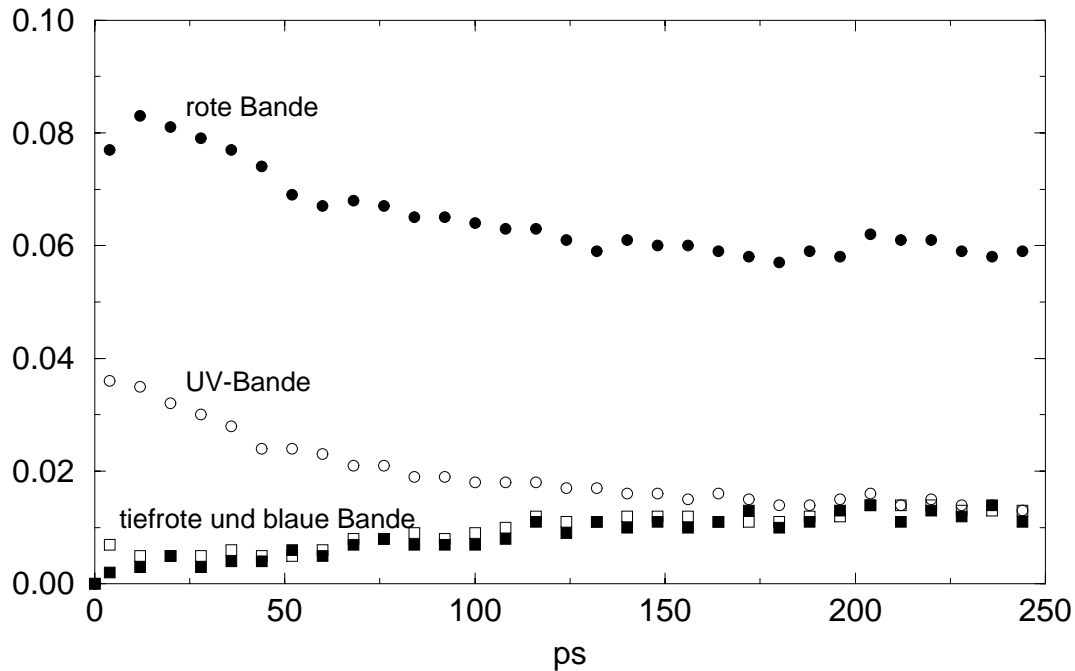


Abbildung 7.12: Die zeitliche Flächenentwicklung der angepassten Banden in 2-Methylbutan bis 250 ps nach der Photolyse. Die breite blaue und die tiefrote Bande entwickeln sich gleich.

der UV Bande ermittelt. Die Ausbildung der breiten blauen Bande erfolgt auch hier. In n-Hexadekan liegen leider keine Messungen bis 250 ps vor, so daß dazu keine Aussagen gemacht werden können.

7.5 Interpretation der Ergebnisse

Im Folgenden soll versucht werden, die vielfältigen spektral-dynamischen Beobachtungen anhand eines Modells zu beschreiben, das die zeitlich unterschiedliche Entstehung der JULT-Radikale erklärt. Ein möglicher Ablauf, der die experimentellen Ergebnisse unter Berücksichtigung der semiempirischen Rechnungen einheitlich beschreiben kann, ist die Bildung der JULT-Radikale in zwei verschiedenen Formen, z.B. zwei Konformere, über zwei Kanäle. Ein Kanal ist die direkte schnelle Dissoziation aus einem nicht gebundenen angeregten Zustand der Ausgangsverbindung BJUDS, der andere Kanal die langsamere Dissoziation aus einem relaxierten, angeregten Zustand des BJUDS. Die beiden

Radikaltypen haben sehr ähnliche, aber unterscheidbare Spektren, was nur in den polaren Umgebungen deutlich wird. Dies ist wohl auf Unterschiede in der Ladungsverteilung und damit der Dipolmomente der beiden Radikalformen zurückzuführen. Der erste Kanal ist effizienter und liefert daher mehr Radikale in der weniger polaren Form. Der zweite, langsamere Kanal führt vorwiegend zu der polarerer Radikalform. Beide Typen können geminal rekombinieren und bilden wieder die Ausgangsverbindung.

Das vorgestellte Modell beruht auf einem Vorschlag von WIERSMA, mit dem die direkte und die verögerte Dissoziation des Tetraphenylhydrazins erklärt wurde [29]. Diese Vorstellung wurde durch die Messungen von SCHWARZER bestätigt, der einen aktivierungsfreien Prozeß und eine Reaktion mit einer vom Lösungsmittel abhängigen Barriere für die Dissoziation vorschlug [30]. Dieses Modell wurde bereits im Kapitel 2.2 vorgestellt. Es findet hier als allgemeines Modell Anwendung, ohne daß deshalb eine strukturelle Ähnlichkeit der Verbindung vorausgesetzt werden soll. Es stimmt hinsichtlich der in dieser Arbeit beobachteten qualitativen Dynamik der Radikalbildung überein und wird hier durch das Vorhandensein zweier verschiedener Radikaltypen ergänzt.

7.6 Vergleich mit der PAPT-Dynamik

7.6.1 Spektrale Dynamik

Bezüglich der spektralen Dynamik der PAPT-Radikale gibt es sehr unterschiedliche Beobachtungen. ERNSTING [9] beobachtete in Diethylether einen schnellen und einen langsameren Anstieg der Radikalbande, der zeitgleich mit einer Rotverschiebung einherging. BULTMANN [5, 4] jedoch fand für die Radikalbande in den untersuchten polaren Lösungsmitteln keine langsamere Anstiegszeit; die Radikalbanden entstanden innerhalb von 70 ± 30 fs. Alle Spektren konnte er mit einer einzigen Lognormalfunktion (siehe 5.3) beschreiben. TOLSTOROZHEV [16] berichtete hingegen von einer langsamen Ausbildung einer rotverschobenen Schulter der PAPT-Radikalbande bei 610 nm in Ethanol, Dimethylsulfoxid und Acetonitril. Die Anregungsenergie für die Photodissoziation des BPADS lag bei seinen Messungen etwa 4000 cm^{-1} unterhalb der von ERNSTING [9] oder BULTMANN [5, 4]. Die Bandenaufspaltung in polaren Lösungsmitteln konnte weder von BULTMANN [5, 4]

noch von HIRATA [12] bestätigt werden. Insgesamt kann nach der Mehrzahl der Messungen davon ausgegangen werden, daß für die PAPT-Radikalbande keine Aufspaltung existiert, im Gegensatz zu den JULT-Untersuchungen dieser Arbeit.

Die Relaxationszeiten der ersten Momente der JULT-Radikalbanden stimmen mit denen für die PAPT-Radikalbanden [5, 4] in polaren Lösungsmitteln gut überein. Eine anfängliche Blauverschiebung der ersten Momente innerhalb von 300 fs in Alkoholen [5] wurde bei den JULT-Radikalen allerdings nicht beobachtet.

7.6.2 Subpikosekunden-Dynamik

BULTMANN [5, 4] richtete sein Hauptaugenmerk auf die Rekombinations- und Solvatationsdynamik der fast instantan entstandenen Radikale. Er versuchte, die Dissoziationsausbeute mit einem makroskopischen Diffusionsmodell [19] (siehe auch 3.1.1) zu erklären. Bei der Anpassung seiner Daten an dieses Modell nahm er verschiedene initiale, also direkt nach der Dissoziation vorhandene, Abstände der beiden Radikale an und beurteilte den Radikalkrückgang nach den Abstandskriterien des Diffusionsmodells (siehe 3.1.1) als sekundäre geminale Rekombination, da die Abstände der Radikale zum Zeitpunkt der Dissoziation (r_0) größer waren als der Kontaktabstand (R), bei dem die Radikale rekombinieren [4]. Das Ausbleiben einer geminalen Rekombination in Methanol, Ethanol und Isopropanol schrieb er einer schnellen Stabilisierung der Radikale infolge der Solvatation zu. Nach dieser Überlegung sollte in apolarer Umgebung, in der keine dipolare Solvatation stattfinden kann, primäre geminale Rekombination zu erwarten sein. Dies war der Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchungen.

Die Dissoziationsausbeuten der PAPT-Radikale in den viskosen Lösungsmitteln stimmen sehr gut mit denen der JULT-Radikale überein. Diese sind in der Tabelle 7.3 gegenübergestellt. In den niedrig viskosen Alkanen 2-Methylbutan und n-Hexan wurde aber keine primäre geminale Rekombination der JULT-Radikale beobachtet, die nach obiger Überlegung hätte stattfinden sollen. Folglich kann die polare Solvatation nicht die wesentliche Ursache für das Ausbleiben der geminalen Rekombination sein. Ferner wäre für die viskosen unpolaren Lösungsmittel ein größerer Rückgang der Radikalkonzentration als in polaren Umgebungen zu erwarten, da nach obiger These die etwa zeitgleich einsetzende

Solvatation fehlt. Auch diese Überlegung kann mit den experimentellen Ergebnissen nicht

Tabelle 7.3: Vergleich der Dissoziationsausbeuten Φ von BPADS und BJUDS.

Lösungsmittel	Viskosität [cP]	Dichte [kg/l]	Φ (BPADS)	Φ (BJUDS)
Ethylenglycol	1.20	18.5	0.43	
Propylencarbonat	2.53	1.20	0.67	0.63
1-Butanol	2.57	0.81	0.83	0.90
Hexadekan	3.04	0.77		0.88
Dekalin	2.42	0.89		0.75

bestätigt werden. Der zeitliche Verlauf der Rekombination ist in unpolaren wie polaren Lösungsmitteln (siehe Abb. 7.9) fast gleich. Mehr als die Polarität der Lösungsmittel, bestimmen die Dichte bzw. die Viskosität die Ausbildung eines Lösungsmittelkäfigs und damit die Rekombinationsdynamik innerhalb der ersten Pikosekunden. Aber auch nicht ausschließlich, denn die trotz der geringeren Viskosität des Dekalins als des Hexadekans wird in Hexadekan ein geringerer Käfigeffekt beobachtet. Der bestimmende Faktor in diesem Reaktionsschritt sollte durch systematische Variation der Lösungsmittleigenschaften sowie durch druckabhängige Messungen identifiziert werden.

7.6.3 Pikosekunden-Dynamik

Der Rückgang der Radikalkonzentration auf der 50 ps Zeitskala in apolaren Lösungsmitteln wird der sekundären geminalen Rekombination zugeschrieben, sei es zu der ursprünglichen Verbindung BPADS bzw. BJUDS oder zu den Radikaldimeren. Die Raten der Rekombination und der Dimerbildung der JULT-Radikale (ca. 55 ps) stimmen ebenfalls mit denen für die PAPT-Radikale [12] überein, nur sind die meisten Radikaldimere im Fall des BPADS nach ca. 2 ns verschwunden. Die Dimere der JULT-Radikale erweisen sich hingegen als äußerst stabil und leben bis in den Mikrosekundenbereich. Über die Ursache der langlebigen JULT-Radikaldimere kann nur spekuliert werden. Nach den qualitativen Simulationen (siehe 3.2.4) reicht die Dipol-Dipol-Wechselwirkung nicht aus, die Radikaldimere zu stabilisieren. Dabei wurde die Näherung von Punktdipolen benutzt. Lagern

sich die Radikale antiparallel aneinander, so trifft diese Näherung mit Sicherheit nicht mehr zu und es müssen die Ladungsverteilungen im einzelnen berücksichtigt werden.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Die Photodissoziation des Bis-(julolidine)-Disulfids (BJUDS) und die Absorption der erzeugten Julolidylthiyl(JULT)-Radikale wurden in verschiedenen Lösungsmitteln mit der Kurzzeit-Breitband-Spektroskopie untersucht. Dazu wurde eine Femtosekunden-Kurzpulsanlage aufgebaut, mit der BJUDS dissoziiert und die transiente Absorption der JULT-Radikale zeitabhängig verfolgt wurde. Die Beobachtungen wurden abschließend mit früheren Ergebnissen eines ähnlichen Moleküls, des Bis-(p-aminophenyl)-Disulfids, verglichen.

Die photolytische erzeugten Julolidylthiylradikale entstehen auf zwei Zeitskalen; innerhalb von 100 bis 150 fs und in 1 bis 5 ps. In polarer Umgebung wird dabei die Ausbildung zweier Konformere durch die spektrale Aufspaltung der transienten Absorptionsbande deutlich. Ein Konformer wird fast instantan gebildet und ist weniger polar als das zweite, das vorwiegend mit der langsameren Anstiegszeit entsteht. In unpolaren Lösungsmitteln liegen die Absorptionsbanden der beiden Konformere fast übereinander, so daß diese spektral nicht getrennt werden können. In den viskosen Lösungsmitteln, polar als auch unpolar, ist ein sehr schneller Rückgang der Radikalkonzentration innerhalb von 1 - 2 ps zu beobachten, der der **primären geminalen Rekombination** zugeschrieben wird. In den schwach viskosen Lösungsmitteln wird jedoch dieser sehr schnelle Rückgang nicht gesehen. In den Alkanen wird ferner ein Rückgang der Radikalkonzentration auf einer Zeitskala von 50 ps beobachtet, der der **sekundären geminalen Rekombination** zugeschrieben wird. Dieser ist von der Bildung zweier neuer Banden begleitet. Es entsteht ein äußerst stabiles Radikaldimer, das bis in den μ s-Bereich lebt. In den polaren Lösungs-

mitteln wird das Radikaldimer nicht beobachtet. Hier werden die polaren JULT-Radikale durch die polare Umgebung solvatisiert.

Innerhalb der ersten Pikosekunden ist eine deutliche Rotverschiebung der Bandenschwerpunkte in allen Lösungsmitteln festzustellen. Sie verläuft auf zwei Stufen. Eine schnelle, die vorwiegend in polaren Umgebungen auftritt und eine langsamere, die in unpolarer wie polarer Umgebung vorkommt. Die anfänglich schnelle und intensivere Rotverschiebung in den polaren Lösungsmitteln ist vermutlich auf dipolare Relaxation zurückzuführen. Bei der folgenden langsameren und weniger starken Rotverschiebung handelt es sich nicht um eine Relaxation, sondern um die Bildung des zweiten, polarerer Konformers durch die langsamere Dissoziation aus einem relaxierten angeregten Zustand des BJUDS. Dieser langsamere Anstieg der Absorptionsbande des zweiten Konformes bewirkt eine scheinbare Rotverschiebung der Absorptionsbande.

Prinzipiell verhalten sich die JULT-Radikale ähnlich den PAPT-Radikalen. Sie entstehen in 10^{-13} s, rekombinieren primär in 10^{-12} s und sekundär in 10^{-10} s. Beide bilden Radikaldimere, die der PAPT-Radikale verschwinden jedoch wieder in 10^{-9} s, während die der JULT-Radikale bis 10^{-4} s existieren. Jedoch gibt es auch markante Unterschiede. Das Absorptionsspektrum der PAPT-Radikale ist glatt und läßt sich in polaren Lösungsmitteln durch nur eine asymmetrische Gaußfunktion beschreiben. Das Absorptionsspektrum der JULT-Radikale hingegen setzt sich aus zwei Banden zusammen, deren spektrale Trennung erst mit zunehmender Polarität der Lösungsmittel deutlich wird. In den unpolaren Lösungsmitteln ist das Absorptionsspektrum der PAPT-Radikale nach der Photolyse zunächst verbreitert und wird in 10^{-10} s schmaler, das der JULT-Radikale entsteht sofort schmal.

Kapitel 9

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wäre ohne die tatkräftige Unterstützung vieler Menschen nie entstanden. Ihnen allen bin ich zu tiefstem Dank verpflichtet.

Allen voran gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. N. P. Ernsting, der in mir das Interesse für die Kurzzzeitlaserphysik weckte. Sein reichhaltiger Erfahrungsschatz auf experimentellem Gebiet, von dem ich während meiner Lehrzeit in Göttingen viel profitieren konnte, spornte mich stets zur Nachahmung an. Seine besondere Fähigkeit, selbst komplizierteste physikalische Sachverhalte mit größtmöglicher Anschaulichkeit zu vermitteln, machten ihn - nicht nur für mich - zu einem idealen Lehrmeister. Gerade sein energischer Einsatz in den vielen kritischen Phasen des Neuanfangs an der Humboldt-Universität gaben mir, trotz mancher aussichtslosen Situation, immer wieder neuen Mut.

Besonderen Dank verdient auch Dr. Nils Heineking, der stets Zeit für Diskussionen hatte, dabei die kritischen Punkte sofort erkannte und mir mit seinen kreativen Ideen wissenschaftlich und persönlich weiterhalf.

Weiterhin danke ich Nina Eilers-König für den unermüdlichen Ehrgeiz beim experimentellen Aufbau und die tatkräftige Unterstützung bei zahlreichen Messungen. Sie übernahm die Programmierung des Laborrechners und baute die Zählerelektronik für die Synchronisation des CPMs und Yags.

Außerdem möchte ich dem Ex-Kollegen Dr. Dieter Bingemann danken, der alle Fragen mit bewundernswerter Treffsicherheit richtig beantwortete und mir mit seiner Ruhe und Ausgeglichenheit über viele Hürden innerhalb der „Femtogruf“ hinweg half.

Viele Mitglieder der Arbeitsgruppe haben zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen: Die Mitarbeiter der feinmechanischen Werkstatt, geführt von Herrn Waterstradt, übertrafen sich bei einigen diffizilen Konstruktionen und halfen ansonsten durch schnelle und präzise Fertigungen kleiner und größerer Bauteile. Frau Heidi Steingräber war die helfende Hand für einen intakten Laborbetrieb. Sie stellte verschiedene Lösungen her, bestellte die benötigten Substanzen und führte immer wieder Absorptions- und Fluoreszenzmessungen durch, die zwar im verborgenen blieben, aber äußerst notwendig waren. Ihr gilt mein besonderer Dank!

Herr Sauermann, der Optikmeister mit Rat und Tat, vollbrachte bei der Konstruktion verschiedener optischer Komponenten wahre Zauberstückchen und diese oftmals von gestern auf heute.

Den Herren Dr. Markus Warken und Dr. Detlef Reichard, beide C++ Spezialisten, danke ich für die vielen und prompten Hilfeleistungen bei der Programmoptimierung in der Unix-Welt.

Literaturverzeichnis

- [1] Riter,R.E., Edington,M.D., Beck,W.F., *Springer Series in Chemical Physics* **62** (1996) 324-325
- [2] Hamm,P., Zurek,M., Röschinger,T., *Springer Series in Chemical Physics* **62** (1996) 258-259
- [3] Franck,J., Rabinowitch,E., *Trans. Faraday Soc.* **30**, (1934) 120-131
- [4] Bultmann,T., Ernsting, N.P., *J.Phys.Chem.* **100**, (1996) 19417-19424
- [5] Bultmann,T. *Dissertation, Uni Göttingen* (1994)
- [6] Morine,G.H., Kuntz,R.R., *Chem.Phys.Lett.* **67** (1979) 552-554
- [7] Ishizaka, S. *Summery of a thesis for the Degree of Doctor of Science, Gakushuin University Tokio* (1984)
- [8] Borisevich,N.A., Tolstorozhev,G.B., *Sov.J.Quantum Electron.* **17** (1987) 1063-1068
- [9] Ernsting,N.P., *Chem.Phys.Lett.* **166** (1990) 221-226
- [10] Hirata,Y., Niga,Y., Okada,T., *Chem.Phys.Lett.* **221**, (1994) 283-288
- [11] *Res.Chem.Intermed.* **21**, (1995) 823-836
- [12] *J.Phys.Chem.* **101**, (1997) 561-565
- [13] Ishizaka,S., *Appl.Phys.B* **48** (1989) 111-113
- [14] Laurent,T.F., *Diplomarbeit, Humboldt-Universität Berlin* (1995)

- [15] Kemeter, K., *Dissertation, Uni Göttingen* (1995)
- [16] Lysak, N.A., Mel' nichuk, S.V., Tikhomirnow, S.A., Tolstirozhev, G.B., *J.appl.Spectrosc.* **49** (1988) 1266
- [17] Borisevich, N.A., Malkin, Ya.N., Ruziev, Sh., Mel' nichuk, S.V., Tikhomirow, S.A., Tolstorozhev, G.B., Kuz'min, V.A., *Bull.Acad.Sci.USSR, Div.chem.sci.* **39** (1990) 468-471
- [18] Krivosheev, Ya.V., Mel' nichuk, S.V., Plotnikov, V.G., Tikhomirov, G.B., Tolstorozhev, G.B., *Dokl.phys.chem.* **312** (1990) 479-483
- [19] Otto, B., Schröder, J., Troe, J., *J.Chem.Phys.* **81** (1984) 202-213
- [20] Scott, T.W., Liu, S.N., *J.Phys.Chem.* **93** (1989) 1393-1396
- [21] Scott, T.W., Doubleday, C., *Chem.Phys.Lett.* **178** (1991) 9-18
- [22] Shin, K.J., Kapral, R., *J.Chem.Phys.* **69** (1978) 3685-3696
- [23] Hirata, Y., Okada, T., *Chem.Phys.Latt.* **187** (1991) 203
- [24] Hyde, M.G., Beddard, G.S., *Chem.Phys.* **151** (1991) 239-248
- [25] Hyde, M.G., Reid, G.D., Beddard, G.S., *Chem.Phys.Lett.* **190** (1992) 130-134
- [26] Hirata, Y., Ohta, M., Okada, T., Mataga, N., *J.Phys.Chem.* **96** (1992) 1517-1520
- [27] Hirata, Y., Okada, T., Mataga, N., Nomoto, T., *J.Phys.Chem.* **96** (1992) 6559-6563
- [28] Hirata, Y., Okada, T., Nomoto, T., *Chem.Phys.Lett.* **257** (1996) 513-518
- [29] Lenderink, E., Duppen, K., Wiersma, D.A., *Chem.Phys.Lett.* **194** (1992) 403-409
- [30] Meyer, A., Nikowa, L., Schröder, J., Schwarzer, D., Thureau, G., *Faraday Discuss.* **102** (1995) 443-449
- [31] Troe, J., *Ann.Rev.Phys.Chem.* **29** (1978) 223-250
- [32] Schröder, J., Troe, J., *Ann.Rev.Phys.Chem.* **38** (1987) 163-190

- [33] Harris,A.L., Brown,J.K., Harris,C.B., *Ann.Rev.Phys.Chem.* **39** (1988) 341-361
- [34] Lineau,Ch., Zewail,A.H., *J.Phys.Chem.* , (1996) 18629-18649
- [35] Rabinowitch,E., Wood,W.C., *Trans. Faraday Soc.* **32**, (1936) 1381-1387
- [36] Smoluchowski,M.v., *Z.Physik.Chem.* **92** (1917) 129-168
- [37] Collins,F.C., Kimball,G.E., *J.Coll.Sci.* **4** (1949) 425-437
- [38] Collins,F.C., *J.Coll.Sci.* **5** (1950) 499-505
- [39] Röpke,G., „*Ststistische Physik für das Nichtgleichgewicht*“, Physik Verlag (1987)
ISBN 3-87664-138-1
- [40] Press,W.H., Teukolsky, S.A., Vetterling,W.T., Flannery,B.P., *Numerical Recipes in C, 2.Auflage* (1995)
- [41] Burstein,A.I., Krissinel,E., Mikhelashivilli,M.S., *J.Phys.Chem.* **98**, (1994) 7319-7324
- [42] Swallen,S.F., Fayer,M.D., *J.Chem.Phys.* **103**, (1995) 8864-8872
- [43] Risken,H., *The Fokker-Planck Equation*, Springer Verlag, 2.Auflage (1988)
- [44] Siegman,A.E., *Lasers, University Sciencses Books, Mill Vallay,CA.* (1986)
- [45] Simon,P.D., *Rev.Sci.Instrum.* **60** (1989) 3597-3624
- [46] Fork,R.L., Brito Cruz,C.H., Becker,P.C., Shank,C.V., *Opt.Lett.* **12** (1987) 483-485
- [47] Coherent, Firmenprospekte
- [48] Spectra, Firmenprospekte
- [49] Szipöcs,R., Ferencz,K., Spielmann,Ch., Krausz,F., *Opt.Lett.* **19**, 201, (1994)
- [50] Xu,L., Spielmann,Ch., Krausz,F., Szipöcs,R., *Ultrafast Phenomena X, Springer Series in chem. Phys.* **62**, 8, (1996).
- [51] Keller,U. *Ultrafast Phenomena X, Springer Series in chem. Phys.* **62**, 3, (1996).

- [52] Simon,P., Szatmari,S., Schäfer,F.P., *Opt.Lett.* **16** (1991) 1569-1571
- [53] Fork,R.L., Greene,I., Shank,C.V., *Appl.Phys.Lett* **160** (1981) 671-672
- [54] Kovalenko,S.A., Ernsting,N.P., Ruthmann,J., *Chem.Phys.Lett.* **258** (1996) 445-454
- [55] Salin,F., Brun,A., *J.Appl.Phys.* **61** (1987) 4736-4739
- [56] Bultmann,T., Bingemann,D., Ernsting,N.P., Schwarzer,D., Nikowa,L., *Rev.Sci.Instrum.* **88** (8), (1995) 4393-4394
- [57] Shen,Y.R., *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley, New York (1984)
- [58] Shen Y.R., Yang,G.Z., in: Alfano,R.R., *The Supercontinuum Laser Source*, Springer-Verlag, New York (1989)
- [59] Bingemann,D. *Dissertation 1994*, Uni Göttingen
- [60] Hamamatzu Firmenprospekte
- [61] Linau,C., *Dissertation 1991* Uni Göttingen
- [62] Smith, P.A.S. *J.Org.Chem.* **17**, (1952) 1281
- [63] Ashworth,S.H., Hasche,T., Wörner,M., Riedle,E., Elsässer,T., *J.Chem.Phys.* **104**, (1996) 5761-5769
- [64] Kovalenko,S.A., Ernsting,N.P., Ruthmann,J., *Chem.Phys.Lett.* **258** (1996) 445-454
- [65] Maroncelli,M., Flemming,G.R., *J.Chem.Phys.* **94**, (1987) 2084-2103
- [66] American Institute of physics handbook: 6-104
- [67] Hirata,Y., Okada,T., Nomoto,T., *J.Phys.Chem.* **97** (1993) 9677-9681
- [68] Popp,A., Ujj,L., Atkinson,G.H., *J.Chem.Phys.* **99** (1995) 10043-10045
- [69] Jinguji,M., Imamura,T., Obi,K., Tanaka,I., *Chem.Phys.Lett.* **109**, (1984) 31-34.
- [70] Eom,H.S., Jeoung,S.C., Kim,D., Ha,J.-H., Kim,Y.-R., *J.Phys.Chem.* **101**, (1997) 3661-3669

- [71] Nikowa,L., Schwarzer,D., Troe,J., *Chem.Phys.Lett.* **233** (1995) 303-308
- [72] Sander,M.U., Brummund,U., Luther,K., Troe,J., *J.Phys.Chem.* **97** (1993) 8378-8383
- [73] Long,F.H., Lu,H., Eienthal,K.B., *J.Phys.Chem.* **99** (1995) 7436-7438
- [74] Ishizaka,S., *unveröffentliche Ergebnisse*
- [75] Penzkofer,A., *Universität Regensburg* persönliche Mitteilung
- [76] Schwarzer,D., *Dissertation 1991*, Uni Göttingen

Anhang A

Ergänzung zum Experiment

A.1 Hinweise zum CPM-Betrieb

Der CPM läuft unter normalen Bedingungen sehr stabil. Bei Pumpleistungen von 1 bis 1.1 Watt liefert er Pulse von 60 bis 65 fs. Allerdings können äußere Faktoren den stabilen Betrieb empfindlich stören. Ein solcher Faktor ist die „grob nachregelnde“ Klimaanlage des Lasermeßraums, die gerade im Sommer bei Temperaturen oberhalb 25°C schubweise abkühlt. Während dieser Phasen erlischt der CPM für einige Minuten und springt danach selbstständig wieder an. Der Versuch, in dieser Zeit den Oszillator nachzuregeln, ist nicht zu empfehlen.

Während der Aufbauphase wurde versucht, den Status des Göttinger CPMs wiederherzustellen. Bei jener Anlage wurde eine ca. doppelt so hohe DODCI-Konzentration des Absorberjets eingestellt. In dieser Anlage konnte diese Konzentration nicht realisiert werden, da ständig die Schwelle von 1.4 W auf 0.7 W sank und zwar innerhalb von zwei Tagen. Zudem wurde dieser CPM fortlaufend instabiler. Die Ursache lag an der Klimaanlage. Aufgrund hochsommerlicher Temperaturen (30 - 36°C) stieg die Luftfeuchtigkeit der zugeführten, klimatisierten Luft auf hohe Werte. Die Ethylenglycol-Jets der Verstärker und Absorber verdünnten sich wegen der hygroskopischen Eigenschaft des Ethylenglycols. Der Absorberfarbstoff DODCI bildet mit Wasser Aggregate [75], die sich nur noch mit Aceton lösen ließen. Diese Aggregate bildeten Kristallisationskeime und „verdünnten“ so den Absorberjet stets von neuem. Um diesem Problem auszuweichen, wurde eine gerin-

gere Konzentration des Jets gewählt und der Jet geringfügig aus dem Fokus der Absorberfaltung herausgefahren. Dabei stieg die Laserschwelle von 0.7 auf 1 W und die Pulse verkürzten sich von 140 auf 85 fs AKF-Breite. Dieses Verfahren läßt sich aber nicht sehr weit fortsetzen: Bei weiterer Defokussierung wird der CPM zunehmend bistabil. Die Modenkopplung findet dann entweder auf der tiefroten oder auf der orangen Seite statt. Das Spektrum wurde nicht mehr breit, die Pulse also nicht mehr kurz.

A.2 Glättung des Nd:YAG-Pulsprofils

Das Pulsprofil eines normalen Nd:YAG-Lasers ist wegen der vielen Modenüberlagerungen stark strukturiert. Die statistisch auftretenden Schwankungen erreichen zeitliche Intensitätsmodulationen von $\pm 80\%$. Sie können nur mit sehr schnellen Photodioden und Oszilloskopen dargestellt werden. Die folgende Abbildung A.1 zeigt eine Aufnahme des Pulspro-

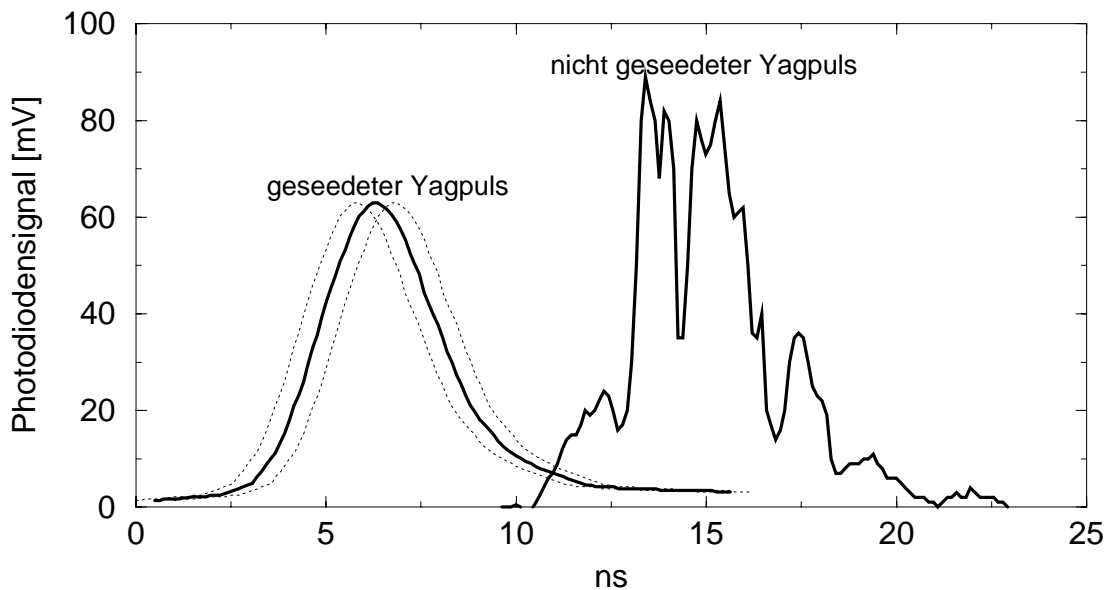
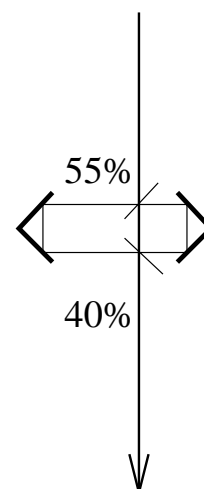


Abbildung A.1: Vergleich der Nd:YAG-Pulsprofile mit und ohne Seeder. Die gepunkteten Kurven zeigen die Standardabweichungen des geseedeten Yags.

files des Nd:YAG-Lasers mit einer schnellen Photodiode (Fa. Weber) und einem Transientenrekorder (Fa. Tektronik, 1GHz Bandbreite). In der Dissertation von SCHWARZER ist eine Aufnahme mit einem 5 GHz Transientenrekorder gezeigt, der die Einbrüche noch deutli-

cher auflösen konnte [76].

Eine Idee, diese Modulationen mit nur geringem finanziellen Aufwand zu glätten, besteht darin, den Puls durch eine Art „Pulsschleuder“ sich mehrmals in passenden zeitlichen Abständen zu überlagern. Diese „Pulsschleuder“ wurde mit einer Strahlteiler- und Spiegelanordnung aufgebaut, wie sie in nebenstehender Abbildung skizziert ist. Der Puls wird zwar wegen der mehrmaligen Umläufe etwas länger, aber durch eine zeitlich richtige Überlagerung der Pulsspitzen und -täler geglättet. Diese Idee erwies sich allerdings als nicht realisierbar, da die einzelnen Moden im Resonator statistisch anschwingen und somit auch die Pulsmodulationen statistisch erfolgen, d.h.: sie haben keine zeitlich feste Beziehung.



Eine wirkungsvolle Methode, das zeitliche Pulsprofil zu glätten, ist, den YAG-Oszillator zu *seeden*. Durch einen kleinen Ringlaser (*seeder*) wird ein monochromatischer Lichtstrahl in den YAG-Oszillator geleitet, so daß dieser auf der Frequenz einer einzigen Mode, nämlich der Frequenz des *seeders* anschwingt. Das Pulsprofil ist vollständig glatt. Der linke Teil der Abb. A.1 zeigt das zeitliche Strahlprofil eines geseedeten Nd:YAG-Pulses. Die gepunkteten Linien zeigen die Standardschwankungen. Diese zeigen den zeitlichen Jitter an. Die Pulsform wird dagegen von Schuß zu Schuß reproduziert. Das Seeden führt zu einer Reduktion der Aufbauzeit im Nd:YAG-Oszillator von ca. 10 ns.

A.3 Vergleich der experimentellen Daten

Um sich von der Verbesserung der experimentellen Anlage ein genaueres Bild machen zu können, müssen letztendlich die experimentellen Meßdaten miteinander verglichen werden. Dies soll in der folgenden Abb. A.2 am Beispiel der relativen Quantenausbeuten für die PAPT-Radikale im oberen Teil und für die JULT-Radikale im unteren Teil gezeigt werden. Die PAPT-Radikalkonzentration wurde mit der ehemaligen Göttinger Anlage gemessen, die JULT-Radikalkonzentration mit der neuen Berliner Anlage. Die Zahl der

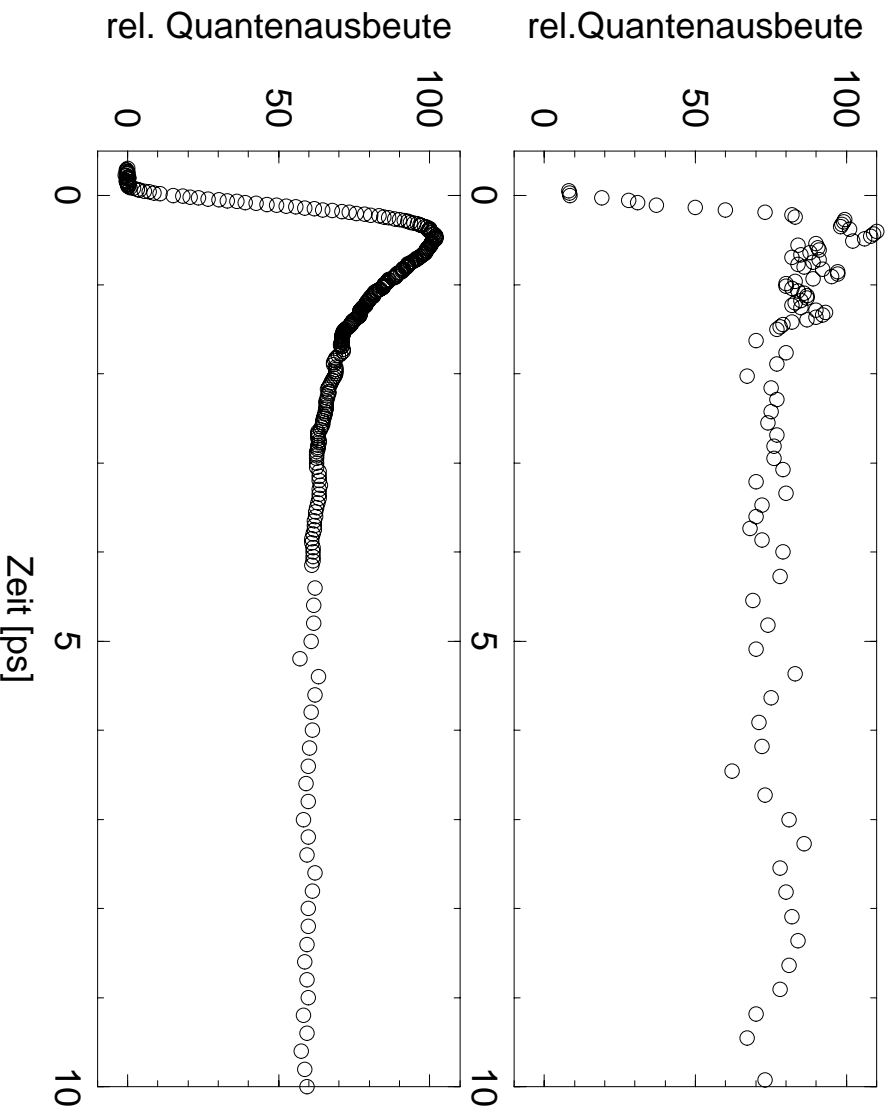


Abbildung A.2: Vergleich der experimentellen Signale anhand der nullten Momente, die zur relativen Radikalkonzentration proportional sind. Im oberen Teil sind die relativen Quantenausbeuten der PAPT-Radikale in Propylencarbonat (gemessen mit der Göttinger Anlage), im unteren die der JULI-Radikale (gemessen mit dieser Anlage) dargestellt.

Mittelungen pro Zeitschritt betrug für den Fall der PAPT-Radikale 100, für den Fall der JULI-Radikale 75. Man erkennt deutlich eine Verbesserung des Signal-zu-Rausch Verhältnisses von fast einer Größenordnung.