DIPLOMARBEIT

Aufbau einer Anlage zur Messung transienter optischer Absorption und Test anhand einer Photodissoziationsreaktion

angefertigt am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
im Institut für Chemie der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
der Humboldt-Universität zu Berlin

unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. N. P. Ernsting

eingereicht von

Laurent, Thomas
geboren am 11.05.1968 in Zossen

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung
1.1. Das Ziel dieser Arbeit
1.2. Die Blitzlichtphotolyse
1.3. Die untersuchte Verbindung

2. Lösungsmittelabhängigkeit der Lage von Absorptions- und Fluoreszenzbanden
2.1. Das Reaktionsfeld
2.1.1. Das Reaktionsfeld an einem nichtpolarisierbaren Punktdipol
2.1.2. Das Reaktionsfeld an einem polarisierbaren Punktdipol
2.1.3. Reaktionsfeld und Energie
2.2. Dipolmoment und elektronischer Übergang
2.3. Die Ooshika-Lippert-Mataga-Gleichung
2.4. Die Beschränkungen des Reaktionsfeldmodells

3. Experimenteller Aufbau
3.1. Der Aufbau der Blitzanlage
3.1.1. Die Lichtquellen
3.1.2. Die Probenzelle
3.1.3. Die Rowland-Spektrographen
3.1.4. Die Fluoreszenzdetektion
3.2. Die Steuerung des Experiments
3.2.1. Verzögerungsgenerator
3.3. Die Signalaufzeichnung und -auswertung
3.3.1. Die Photodiodenzeilen in den Polychromatoren
3.3.2. Die Signalaufzeichnung
3.3.3. Die Signalauswertung
3.3.4. Die Software
3.4. Die Eigenschaften der Meßapparatur
3.4.1. Der Betrieb als Zweistrahl-Absorptionsspektrometer
3.4.2. Die Linearität der Detektion
3.4.3. Der Experimentablauf
3.4.4. Die verwendeten Chemikalien

4. Auswertung
4.1. Die mathematische Anpassung an das Absorptionsspektrum
4.1.1. Die spektrale Verteilung
4.1.2. Die Radikalkonzentration
4.1.3. Die spektralen Momente
4.2. Die mathematische Anpassung an das Fluoreszenzspektrum
4.2.1. Die spektrale Empfindlichkeit der Fluoreszenzdetektion
4.2.1. Die spektrale Verteilung
4.2.3. Die Radikalkonzentration
4.2.4. Die spektralen Momente

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Die Absorptionsspektren des pAPT-Radikals

5.1.1. Ausgewählte Spektren

5.1.2. Die Ergebnisse der Momentanalyse

5.1.3. Die solvatochrome Reihe der Alkohole

5.2. Die Fluoreszenzspektren des pAPT-Radikals

5.2.1. Die technischen Spektren

5.2.2. Der Einfluß der Korrektur der Fluoreszensdetektion

5.2.3. Die Ergebnisse der Momentanalyse in Hexan

6. Zusammenfassung

Anhang

Alphabetisches Literaturverzeichnis

Die Blitzlichtphotolyse-Apparatur im Bild

Die Spektren des pAPT-Radikals in den verschiedenen untersuchten Lösungsmitteln

Kapitel I Einleitung

1.1. Das Ziel dieser Arbeit

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stand der Aufbau eines Experiments zur Blitzlichtphotolyse. Ein Pumplaser löst eine Photoreaktion aus, in deren Folge eine Population transienter Spezies erzeugt wird. Mit Hilfe einer Blitzlampe ist es möglich, transiente Spektren der photolytisch erzeugten Intermediate auf einer Mikrosekundenzeitskala zu untersuchen. Das ergänzt andere, aktuelle Arbeiten, in denen ultraschnelle Prozesse mit Femtosekundenauflösung untersucht werden. In dieser Arbeit wird also das Langzeitverhalten betrachtet.
Hierzu wurde die gesamte Anlage neu aufgebaut. Neben der Konstruktion der verwendeten Polychromatoren wurde eine Steuerungselektronik entwickelt und die entsprechende Software programmiert. Der experimentelle Aufbau wurde anhand einer bekannten Photodissoziationsreaktion mit ausgeprägter Lösungsmittelabhängigkeit der transienten Absorptionsspektren geprüft. Eine Möglichkeit zur Detektion der Fluoreszenz photolytisch erzeugter Intermediate wurde getestet.
Im theoretischen Teil dieser Arbeit soll ein kurzer Überblick über den Lösungsmitteleinfluß auf die Lage von Absorptions- und Fluoreszenzbanden gegeben werden.

1.2. Die Blitzlichtphotolyse

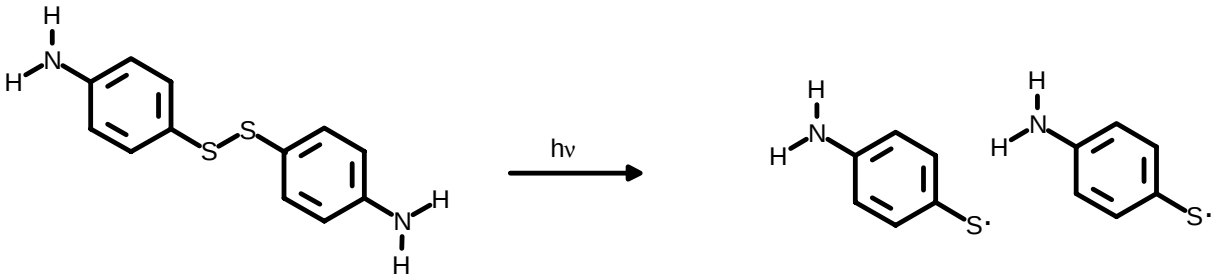
Die Blitzlichtphotolyse geht auf NORRISH & PORTER (1949, Nobelpreis 1968)[1] zurück. Diese untersuchten z.B. atomares Chlor auf einer Millisekundenzeitskala. Die Anregung und spektroskopische Abfrage erfolgte mit verschiedenen selbstgebauten Gasentladungslampen. Diese mußten wegen der starken Erwärmung während des Experiments ständig entleert und nachgefüllt werden. Die Synchronisation von Spektrographen, Anregungs- und Abfrageblitz geschah mittels eines einfachen Shutter-Systems. Transiente Absorptionsspektren mußten aus Einzelmessungen bei verschiedenen Wellenlängen zusammengesetzt werden, indem das Anregungslicht mit einem Monochromator abgestimmt wurde.

[1] Vgl. dazu das alphabetische Literaturverzeichnis am Ende

Die Blitzlichtphotolyse stellt mittlerweile ein vielfach angewendetes spektroskopisches Standardwerkzeug dar (GRELLMANN&SCHOLZ, 1979), mit dem z.B. das kinetische Verhalten der photolytisch erzeugten Intermediate untersucht werden kann. Mit fortschreitender Technik ist es möglich, die transienten Absorptions- und Fluoreszenzspektren im Breitband zu detektieren, schmalbandiger anzuregen und zu neuen Zeitskalen vorzustoßen (DEMTRÖDER, 1991; FLEMING, 1986).

1.3. Die untersuchte Verbindung

Bis(*p*-Aminophenyl)disulfid (BPADS) ist eine seit langem bekannte Verbindung. Von praktischem Interesse ist deren Eigenschaft, photolytisch durch UV-Licht in *p*-Aminophenylthiyl-Radikale (pAPT) zu dissoziieren, die als Start-Radikale für Polymerisationsreaktionen fungieren können.



BPADS pAPT

Der S-S Bindungsabstand im BPADS beträgt nach MNDO-Rechnungen (RODRIGEZ, 1993) 194,6 pm, der Diederwinkel -106,1°. Das permante Dipolmoment ergibt sich in dieser Rechnung zu 1,5 D (KEMETER, 1993). Die S-S Bindungsenergie wird mit 268 kJ/mol angeben (MACKLE & MAYRICK, 1962). Demnach wäre eine Dissoziation bei 446 nm zu erwarten. Die im Experiment verwendete Anregungsenergie von 308 nm regt das Molekül also ca. 10000 Wellenzahlen oberhalb dieser thermischen Dissoziationsschwelle an.

Das Absorptionsspektrum des Disulfids ab 200 nm zeigt Maxima bei 257 und 295 nm .

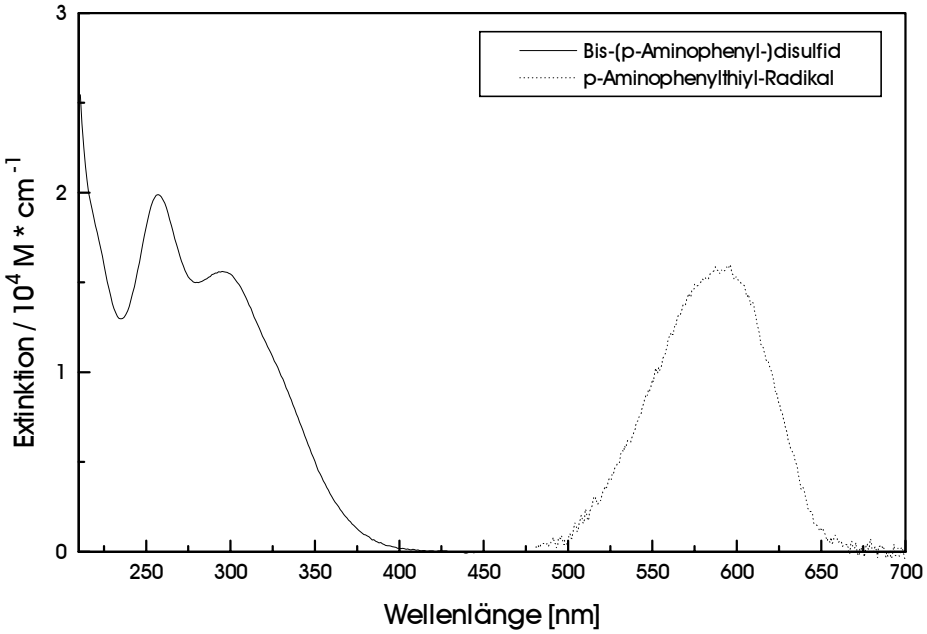


Abbildung 1.1 Absorptionsspektren von Bis(*p*-Aminophenyl)disulfid und des *p*-Aminophenylthiyl-Radikals in Ethanol (BULTMANN 1994, . ERNSTING, 1990)

Das pAPT-Radikal weist im Absorptionsspektrum eine im Fall des Disulfids nicht zu findende Bande im Sichtbaren auf (λ_{max}=594 nm in Methanol). Für den Extinktionskoeffizienten können lediglich ungenaue Angaben mit großer Fehlerbreite gemacht werden. Als obere Grenze in Methanol gibt ISHIZAKA (1987) einen Wert von 16000±400 $l \cdot mol^{-1} cm^{-1}$ für 590 nm an. LEMBKE ET AL. weisen in Ethanol einen Wert von 15000 $l \cdot mol^{-1} cm^{-1}$ für 594 nm zu.

Die Absorptionsbande unterliegt ebenso wie die in aprotischen Lösungsmitteln observable Fluoreszenzbande einem starken Lösungsmitteleinfluß. MORINE & KUNTZ bestimmten aus der solvatochromen Verschiebung die Dipolmomente für den Grundzustand μ_0 = 4,3 D und den ersten angeregten Singulettzustand μ_1 = 7,3 D (vgl. dazu Kap. 2).

Eine umfassende Übersicht über die bisherigen Untersuchungen an pAPT-Radikalen ist in der Dissertation von BULTMANN (1994) zu finden.

Kapitel II Lösungsmittelabhängigkeit der Lage von Absorptions -und Fluoreszenz-banden

Im folgenden Kapitel soll eine kurze Übersicht über die Abhängigkeit der Lage von Absorptions- und Fluoreszenzbanden vom verwendeten Lösungsmittel gegeben werden. Die Darstellung orientiert sich dabei im wesentlichen an den Arbeiten von ONSAGER (1936), LIPPERT (1966, 1957, 1955), LIPTAY (1969, 1965) und BÖTTCHER (1973).

2.1. Das Reaktionsfeld

Ein Molekül mit einem permanenten Dipolmoment $\vec{\mu}$ erzeugt in seiner Umgebung ein elektrisches Dipolfeld. Ist dieses Molekül von anderen Teilchen, z.B. Lösungsmittelmolekülen umgeben, so wird das Dipolfeld die Umgebung polarisieren: Zum einem werden in den Lösungsmittelmolekülen elektrische Momente induziert, die proportional zu deren Polarisierbarkeit sind. Zum anderen werden die (induzierten) Dipole des Lösungsmittel durch das Dipolfeld des gelösten Moleküls ausgerichtet. Dieses führt zum Aufbau eines Feldes am Dipol, das dieselbe Richtung wie der Dipolvektor $\vec{\mu}$ hat. Dieses Feld heißt Reaktionsfeld:

$$\vec{R} = f \cdot \vec{\mu} \tag{2.1}$$

f ist ein Proportionalitätsfaktor.

Das Reaktionsfeld hat größeren Einfluß auf die Lage und Intensität von Absorptions- und Fluoreszenzbanden als ein äußeres elektrisches Feld. Dies hat im Wesentlichen zwei Ursachen:

- Die Feldstärke des Reaktionsfeldes ist größer als die maximal erreichbare äußere Feldstärke.
- Das Reaktionsfeld ist parallel zum Dipolmoment ausgerichtet. Im äußeren Feld verteilen sich die gelösten Moleküle hingegen über alle möglichen Orientierungen. Die Isotropie ist nur wenig gestört und der Beitrag der einzelnen Moleküle zur Beeinflussung der Bandenlage gering.

2.1.1. Das Reaktionsfeld eines nichtpolarisierbaren Punktdipols

Im Rahmen des Kontinuum-Modells (BÖTTCHER, 1973) wird zur Berechnung von f die Annahme getroffen, daß die Umgebung als kontinuierliches Dielektrikum mit einer Dielektrizitätskonstante ε aufzufassen ist. Der idealisierte Punktdipol befindet sich im Inneren eines Hohlraumes des Radius' a, so daß nach ONSAGER (1936) gilt:

$$\frac{4}{3}\pi N a^3 = 1 \tag{2.2}$$

wobei N die Teilchendichte ist; d.h. in einem Hohlraum mit dem Volumen $4/3\pi a^3$ befindet sich genau ein Teilchen.

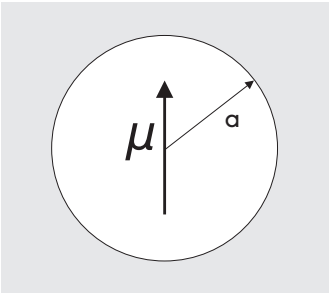


Abbildung 2.1 Ein idealisierter Punktdipol in einem Hohlraum des umgebenden Dielektrikums

Durch Lösen der Laplace-Gleichung für die Potentiale innerhalb und außerhalb des Hohlraumes erhält man mit den entsprechenden Randbedingungen für das Reaktionsfeld R (BÖTTCHER, 1973):

$$\vec{R} = \frac{1}{a^3}\frac{2(\varepsilon-1)}{2\varepsilon+1}\vec{\mu} \tag{2.3}$$

Der Proportionalitätsfaktor f ist also:

$$f = \frac{1}{a^3}\frac{2(\varepsilon-1)}{2\varepsilon+1} \tag{2.4}$$

2.1.2. Das Reaktionsfeld eines polarisierbaren Punktdipols

Besitzt der permanente Dipol die Polarisierbarkeit α, induziert das Reaktionsfeld einen Dipol αR, so daß folgt:

$$\vec{R} = f(\vec{\mu}+\alpha\vec{R}) = \frac{f}{1-f\alpha}\vec{\mu} \tag{2.5}$$

Das effektive Dipolmoment $\vec{\mu}^*$ des gelösten Moleküls wächst unter dem Einfluß des Reaktionsfeldes an:

$$\vec{\mu}^* = \vec{\mu} + \alpha \vec{R} \tag{2.6}$$

Eine Näherungsgleichung zur Berechnung von $\vec{\mu}^*$ leitet sich unter Verwendung der Onsager-Näherung (2.2) aus Gleichung 2.6 ab zu:

$$\frac{\vec{\mu}^*}{\vec{\mu}} = \frac{2\varepsilon + 1}{2\varepsilon + n_D^2} \frac{n_D^2 + 2}{3} \tag{2.7}$$

wobei n_D der Brechungsindex des Dielektrikums ist (BÖTTCHER, 1973).

So kann das effektive Dipolmoment $\vec{\mu}^*$ des gelösten Moleküls unter dem Einfluß des Reaktionsfeldes in polaren Lösungsmiteln um 20 bis 50% über dem permanenten Dipolmoment in der Gasphase liegen.

2.1.3. Reaktionsfeld und Energie

Die Energie des idealen Punktdipols in seinem Reaktionsfeld *R* berechnet sich aus der Arbeit, die aufgebracht werden muß, um einen idealen Dipol aus dem Vakuum in sein eigenes Reaktionsfeld zu bringen. Diese Arbeit ist:

$$\begin{aligned} W_R &= -\int_0^{\mu} \vec{R}\, d\vec{\mu} \cdot = -\int_0^{\mu} f\, \vec{\mu}\, d\vec{\mu} \\ &= -\frac{1}{2} f \cdot |\vec{\mu}|^2 = -\frac{1}{2} \vec{\mu}\, \vec{R} \end{aligned} \tag{2.8}$$

und kann als Solvatationsenergie beim Übergang aus dem Vakuum in ein Dielektrikum aufgefaßt werden.

2.2. Dipolmoment und elektronischer Übergang

Elektronische Übergänge laufen auf einer Femtosekundenzeitskala ab. Dagegen beträgt die mittlere Lebensdauer angeregter Zustände bis zu einigen Nanosekunden. Dazwischen liegen die Relaxationzeiten für die Umorientierung der Lösungsmittelmoleküle (10^{-10} bis 10^{-12} s). Deren Orientierung bliebt also während der Zeit des Übergangs erhalten.

Das System befindet sich nach einem Absorptionsübergang in einem Franck-Condon-Anregungszustand. Während der Fluoreszenzlebensdauer reorientieren sich die Lösungsmittelmoleküle. Die Fluoreszenz erfolgt aus diesem Gleichgewichtszustand und führt in einen Franck-Condon-Grundzustand, aus dem das System durch strahlungslose Prozesse in den elektronischen Grundzustand zurückkehrt.

Die Wellenzahl eines elektronischen Übergangs ist durch die Energiedifferenz zwischen dem Grund- und dem Anregungszustand bestimmt. Wird der Grundzustand durch den Einfluß des Lösungsmittels gegenüber dem Vakuum energetisch stärker erniedrigt als der Anregungszustand, erfolgt eine Blauverschiebung (*Hypsochromie*), anderenfalls eine Rotverschiebung (*Bathochromie)* der Absorption. Die Wechselwirkungsenergie zwischen gelöstem Molekül und dem umgebenden Lösungsmittel hängt dabei vom Dipolmoment des jeweiligen Zustandes ab. Für ein gegenüber dem Grundzustand μ_g im Anregungszustand größeres Dipolmoment μ_a beobachtet man eine Rotverschiebung der Absorption, für den Fall $\mu_a < \mu_g$ eine Blauverschiebung:

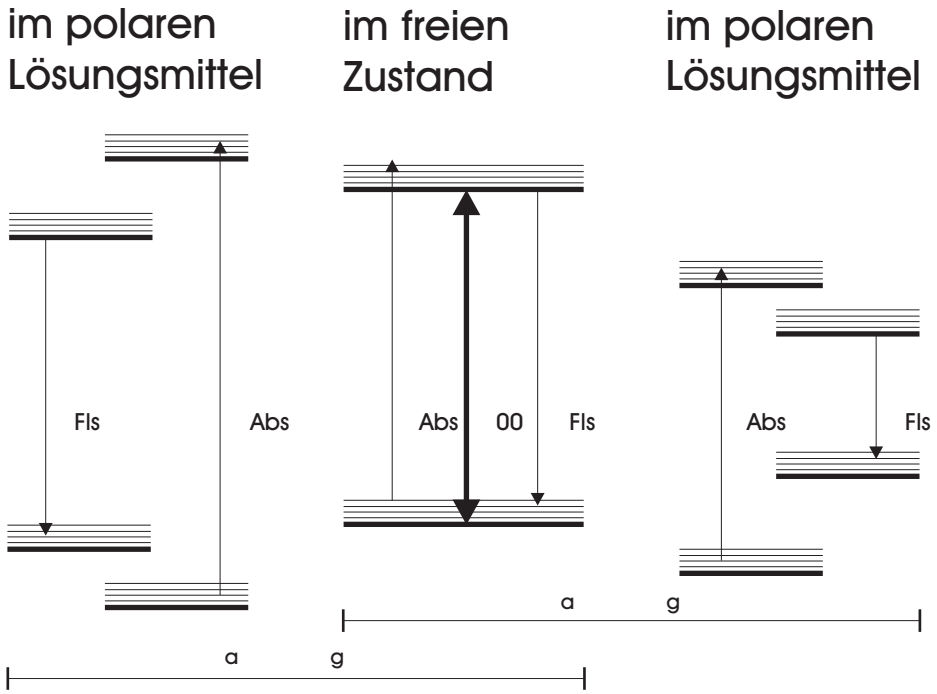


Abbildung 2.2 Rot- und Blauverschiebung elektronischer Übergänge in Lösung gegenüber dem Vakuum als Folge der Dipolmomentsänderung. (nach LIPPERT, 1957) Nach dem elektronischen Übergang bewirkt die Reorientierung der Lösungsmittelmoleküle eine energetische Absenkung des Franck-Condon-Anregungs- bzw. Grundzustandes.

2.3. Die Ooshika-Lippert-Mataga Gleichung

Die Verschiebung des Absorptionsspektrum beim Übergang von der Gasphase in ein polares Lösungsmittel beschreibt LIPPERT (1957) mit der Arbeit *A*, die bei der Dipolmomentänderung von μ_g auf μ_e gegen das Reaktionsfeld zu leisten ist:

$$A_{g\to e} = -\int_{\mu_g}^{\mu_e} \vec{R}\, d\vec{\mu} \tag{2.9}$$

Dabei setzt sich das Reaktionsfeld aus einem durch die Orientierungspolarisation bedingten Anteil und einem durch die Elektronenpolarisation entstehenden Anteil zusammen:

$$A_{g\to e} = -\int_{\mu_g}^{\mu_e} \vec{R}_{or}\, d\vec{\mu} \qquad -\int_{\mu_g}^{\mu_e} \vec{R}_{el}\, d\vec{\mu} \tag{2.10}$$

Zur Berechnung der Integrale geht man davon aus, daß die Dipolmomentänderung instantan erfolgt. Nur der elektronische Anteil kann dieser Dipolmomentänderung auch instantan folgen.

$$R_{el} = f_{el} \cdot \vec{\mu} \tag{2.11}$$

Mit der üblichen Annahme, daß bei hohen Frequenzen ε_∞ durch das Quadrat des Brechungsindex n^2 ersetzt werden kann, ergibt sich:

$$f_{el} = \frac{2}{a^3}\frac{n^2-1}{2n^2+1} \tag{2.12}$$

Der durch die Orientierungspolarisation hervorgerufene Anteil am Reaktionsfeld bleibt hingegen während des Absorptionsübergangs unverändert. Es ist deshalb:

$$\begin{aligned} R_{or} &= f_{or} \cdot \vec{\mu}_g \qquad \text{mit} \\ f_{or} &= f - f_{el} \\ &= \frac{2}{a^3}\left(\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1}\right) \end{aligned} \tag{2.13}$$

Daraus folgt:

$$A_{g\to e} = -\int_{\mu_g}^{\mu_e} f_{or} \cdot \vec{\mu}_g\, d\vec{\mu} \; -\int_{\mu_g}^{\mu_e} f_{el} \cdot \mu\, d\vec{\mu} \tag{2.14}$$

Man erhält als Lösung:

$$A_{g\to e} = -f_{or}\, \vec{\mu}_g \left(\vec{\mu}_e - \vec{\mu}_g\right) \quad -\frac{1}{2} f_{el} \left(\left|\vec{\mu}_e\right|^2 - \left|\vec{\mu}_g\right|^2\right) \tag{2.15}$$

Im Fall $\mu_e >> \mu_g$ wird Arbeit frei und die Absorption rotverschoben.

Für den Fluoreszenzprozeß erhält man auf die gleiche Weise die Beziehung:

$$A_{e\to g} = -f_{or}\,\vec{\mu}_e\left(\vec{\mu}_g-\vec{\mu}_e\right) - \frac{1}{2}f_{el}\left(\left|\vec{\mu}_g\right|^2-\left|\vec{\mu}_e\right|^2\right) \tag{2.16}$$

Für $\mu_e >> \mu_g$ ist $A_{eg} > 0$. Bei der Fluoreszenz wird Arbeit gegen das Reaktionsfeld geleistet. Diese Energie steht nicht für die Emission zur Verfügung; die Fluoreszenz wird rotverschoben.

Die Werte für die zu leistende Arbeit repräsentieren die lösungsmittelbedingten Änderungen der Energiedifferenzen der Grund- und Anregungszustände.

Für die Wellenzahldifferenzen der 00-Übergänge in Absorption und Fluoreszenz gilt dann:

$$\begin{aligned} hc\,\Delta\nu &= A_{g\to e} + A_{e\to g} \\ &= \frac{2\Delta f}{a^3}\left(-\vec{\mu}_g\left(\vec{\mu}_e-\vec{\mu}_g\right)+\vec{\mu}_e\left(\vec{\mu}_e-\vec{\mu}_g\right)\right) \end{aligned} \tag{2.17}$$

$$\Delta\nu = \frac{2\Delta f}{a^3\,hc}\left(\vec{\mu}_e-\vec{\mu}_g\right)^2 \tag{2.18}$$

wobei die Δf-Funktion die Form annimmt:6

$$\Delta f = \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}-\frac{n^2-1}{2n^2+1} \tag{2.19}$$

(LIPPERT, 1957).

Gleichung 2.18 wird als die OOSHIKA-LIPPERT-MATAGA-Gleichung bezeichnet und ist unabhängig von der beschriebenen Herleitung von Ooshika und Mataga durch quantenmechanische Betrachtungen abgeleitet worden (MATAGA, 1956, 1955).

Die Wellenlängenabhängigkeit des 00-Übergangs der Absorption bzw. der Fluoreszenz läßt sich nun explizit angeben, indem man in Gleichung 2.15 A_{ge} identifiziert als:

$$A_{g\to e} = hc\left(\tilde{\nu}_{abs}^{Lösung}-\tilde{\nu}_{abs}^{Gas}\right) \tag{2.20}$$

bzw. in Gleichung 2.16 A_{eg} identifiziert als:

$$A_{e\to g} = hc\left(\tilde{\nu}_{fls}^{Gas}-\tilde{\nu}_{fls}^{Lösung}\right) \tag{2.21}$$

Somit erhält man für die Absorption:

$$\tilde{\nu}_{abs}^{Lösung} = \tilde{\nu}_{abs}^{Gas}-\frac{f_{or}}{hc}\cdot\vec{\mu}_g\left(\vec{\mu}_e-\vec{\mu}_g\right)-\frac{f_{el}}{2hc}\cdot\left(\left|\vec{\mu}_e\right|^2-\left|\vec{\mu}_g\right|^2\right) \tag{2.22}$$

und für die Fluoreszenz:

$$\tilde{\nu}_{fls}^{Lösung} = \tilde{\nu}_{fls}^{Gas}+\frac{f_{or}}{hc}\cdot\vec{\mu}_e\left(\vec{\mu}_g-\vec{\mu}_e\right)-\frac{f_{el}}{2hc}\cdot\left(\left|\vec{\mu}_e\right|^2-\left|\vec{\mu}_g\right|^2\right) \tag{2.23}$$

Zur Berechnung von Dipolmomenten im elektronischen Grund- und Anregungszustand muß man nun die Annahme treffen, daß die Lösungsmittelabhängigkeit von f_{el} (d.h. der Brechungsindizes) vernachlässigbar ist gegenüber der Änderung von f_{or} (SUPPAN, 1968). In Übertragung der bisherigen Ableitungen, die strenggenommen nur für die 00-Übergange gelten, auf die Schwerpunkte von Absorptions- und Fluoreszenzbanden ergibt deren Auftragung gegen Δf näherungsweise eine Gerade.

Für die Absorption erhält man:

$$\tilde{\nu}_{abs}^{Lösung} = const. + \frac{2\mu_g(\mu_g - \mu_e)}{hca^3} \cdot \Delta f \qquad (2.24)$$

und für die Fluoreszenz:

$$\tilde{\nu}_{fls}^{Lösung} = const. + \frac{2\mu_e(\mu_e - \mu_g)}{hca^3} \cdot \Delta f \qquad (2.25)$$

MORINE&KUNTZ (1979) verwendeten diese beiden Gleichungen zur Berechnung der Dipolmomente im Grund- und Anregungszustand für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten *p*-Aminophenylthiyl-Radikale. Aus einer Auftragung von Δf gegen die Absorptions- und Fluoreszenzmaxima erhielten sie zwei Geradengleichungen, aus deren Anstieg für $\mu_g = 26.0\ a^{3/2}$ und $\mu_e = 44.7\ a^{3/2}$ folgt. Nimmt man für den Onsager-Radius einen Wert von $a = 0.3$ nm an, erhält man so $\mu_g = 4.3$ D und $\mu_e = 7.3$ D.

Die bisherige Herleitung vernachlässigt eine ganze Reihe von Faktoren, so z.B. den Einfluß der Polarisierbarkeit des gelösten Moleküls selbst sowie Dispersionswechselwirkungen zwischen dem gelösten Molekül und den Lösungsmittelmolekülen. Eine vollständige Beschreibung wurde von LIPTAY (1969, 1965) durchgeführt. Es ergibt sich folgende Beziehung:

$$\tilde{\nu}_{abs}^{Lösung} = \tilde{\nu}_{abs}^{Gas} - \frac{(\mu_e - \mu_g)R_{eff}}{hc} - \frac{2}{a^3}\frac{(n^2-1)}{2n^2+1}D \qquad (2.26)$$

wobei R_{eff} das effektive Reaktionsfeld als Mittelwert zwischen Grund- und Franck-Condon-Anregungszustand ist. D ist ein Parameter, der die Dispersionswechselwirkungen zwischen gelöstem Molekül und den Lösungsmittelmolekülen beschreibt. Für niedrige Elektronenanregungen ist $D > 0$, so daß die Dispersionswechselwirkungen bei zunehmenden Brechungsindex n eine Rotverschiebung bewirken. Die Gleichungen 2.24. und 2.25 ergeben sich nun durch Vernachlässigung des Dispersionsterms.

Für die allgemeine Beschreibung der Abhängigkeit der Lage der Absorptions- und Fluoreszenzbanden von verschiedenen Lösungsmitteln benötigt man also immer zwei

Lösungsmittelparameter (ε und n). Eine Darstellung mit nur einem Parameter ist nicht möglich. Die Verschiebung der Lage, die von der Größe der Dielektrizitätskonstante abhängig ist, überlagert sich mit einer vom Brechungsindex abhängigen Verschiebung. Letztere hat ihre Ursache in Dispersionswechselwirkungen und führt bei niedrigen elektronischen Anregungen zu einer Rotverschiebung mit zunehmenden Brechungsindex. Der Brechungsindex variiert jedoch im allgemeinen bei organischen Lösungsmitteln wenig, so daß nur eine geringe Rotverschiebung zu erwarten ist.

2.4. Die Beschränkungen des Reaktionsfeld-Modells

Eine Darstellung der beschriebenen Δf-Funktion (2.19) für verschiedene Lösungsmittel in Abhängigkeit von der Wellenzahl des Absorptionsmaximums eines Elektronenübergangs sollte linear verlaufen. Tatsächlich beobachtet man aber starke Abweichungen. Für Lösungsmittel wie Dioxan und Benzol fallen die experimentellen Werte völlig heraus. Dies hat seine Ursache in der starken Vereinfachung des Reaktionsfeldes einerseits auf Basis des Onsager-Radius' und sowie auch des Kontinuum-Modells. Für die Annahme des Onsager-Radius' sind Anstrengungen unternommen worden, den effektiven Radius des gelösten Moleküls durch ellipsoide Formen besser zu beschreiben (BÖTTCHER, 1973).

Kapitel III Experimenteller Aufbau

3.1. Der Aufbau der Blitzanlage

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Apparatur aufgebaut, die zur Messung transienter Absorptionsspektren photochemisch erzeugter Intermediate auf einer Mikrosekunden-Zeitskala dient. Diese Anlage besteht aus einem Pumplaser, der die zu untersuchende Photoreaktion auslöst, einer gepulsten Breitband-Blitzlichtquelle, mit der diese Spektren abgefragt werden können, sowie zwei selbstgebauten Polychromatoren vom Rowland-Typ. Der spektrographisch erfaßte Wellenlängenbereich ist abhängig von der Einstellung und Strichzahl der Gitter sowie der verwendeten Breitband-Lichtquelle. In dieser Arbeit wurde ein Bereich von 400 nm bis 780 nm erfaßt. Die spektrale Auflösung beträgt ca. 1,5 nm. Die Zeitauflösung der Apparatur ist durch die gegenüber dem Pumplaser wesentlich längere Pulsdauer des emittierten Lichts der Breitbandlichtquelle bestimmt und liegt bei etwa 1 µs. Abbildung 3.1 zeigt eine schematische Übersicht über den Aufbau des Systems:

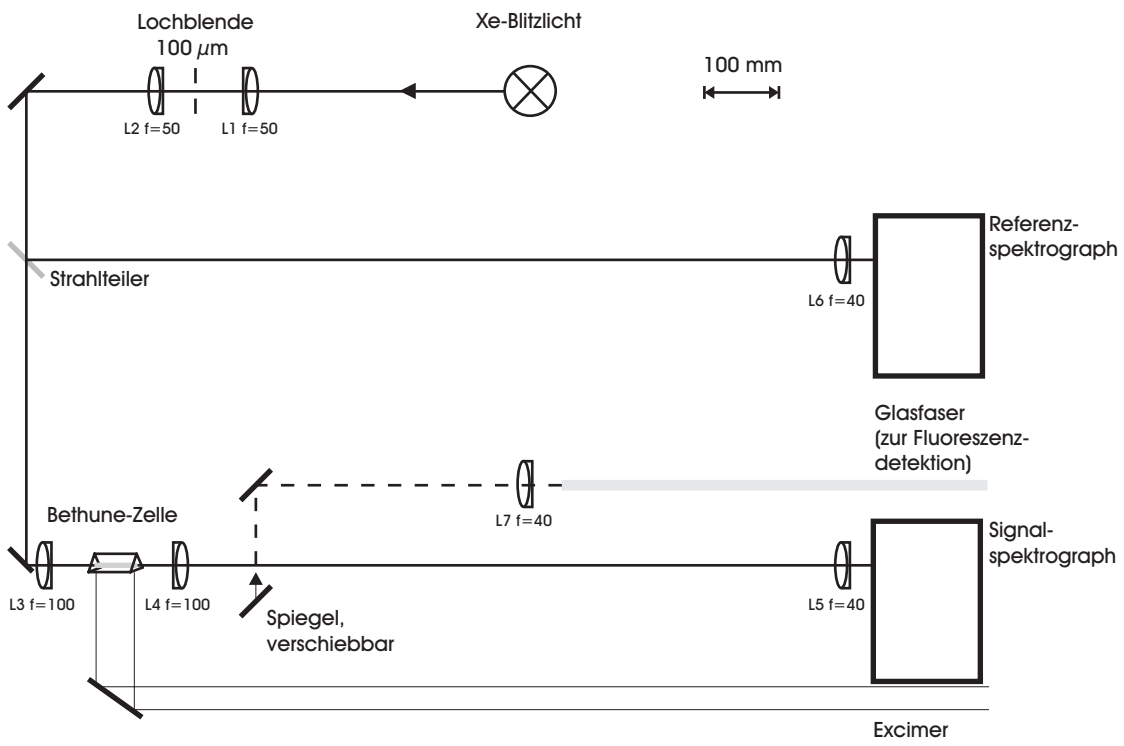


Abbildung 3.1 Experimenteller Aufbau

Das Licht einer Xe-Blitzlampe wird auf eine Lochblende mit einem Durchmesser von 100 µm fokussiert. Diese Lochblende stellt nachfolgend die eigentliche Lichtquelle dar. Die Linse L2 bildet die Lochblende in eine Entfernung von ca. 1 m ab. Über einen 50% Strahlteiler (Rhodium-bedampfte Quarzplatte mit annähernd wellenlängenunabhängiger Strahlteilung) erreicht dabei das Strahlenbündel auf L6 einen Durchmesser von ca. 11 mm. Die Linse L6 fokussiert den Referenzstrahl auf die Ebene des Eingangsspalts des Referenz-Polychromators. Insgesamt wird die Lochblende im Vehältnis 1 : 0,45 verkleinert abgebildet. Die Abbildungen der Lochblende müssen für den Referenz- und Signalstrahlengang gleich sein, um eine gleiche Auflösung der Polychromatoren zu gewährleisten. Deshalb wird für den Signalstrahl die Lochblende mit Hilfe einer Teleskop-Optik L3 + L4 und der Linse L5 auf die Ebene des Eingangsspalts des Signal-Polychromators im Verhältnis 1 : 0,4 verkleinert abgebildet. Ohne die Teleskop-Optik hat das Signal-Strahlenbündel an der Probenzelle einen Durchmesser von > 2 mm und ist sehr diffus. Mit der Telekop-Optik erhält man ca. 40 mm nach der Linse L3 ein Zwischenbild der Lochblende von 1,5 mm Durchmesser. Die Probenzelle (Durchmesser: 2 mm) steht 10 mm hinter dem Zwischenfokus zwischen den Linsen L3 und L4. Durch die gewählte Anordnung erhält man eine gute Unterdrückung sowohl des Streulichtes vom Pumplaser als auch ggf. entstehender Fluoreszenz elektronisch angeregter Intermediate. Desweiteren ermöglicht die gewählte Optik einen scharfen Fokus in der Spaltebene des Polychromators. Beim Aufbau der Optik wurde auf den Einsatz von Blenden gänzlich verzichtet, da die Lichtintensität in den Polychromatoren sehr gering ist und bei der nachfolgenden Auswertung elektronisch verstärkt werden muß. Schließlich wird die austretende Strahlung eines Excimer-Pumplasers über dielektrische Spiegel so in die Probenzelle gelenkt, daß diese gut ausgeleuchtet wird.

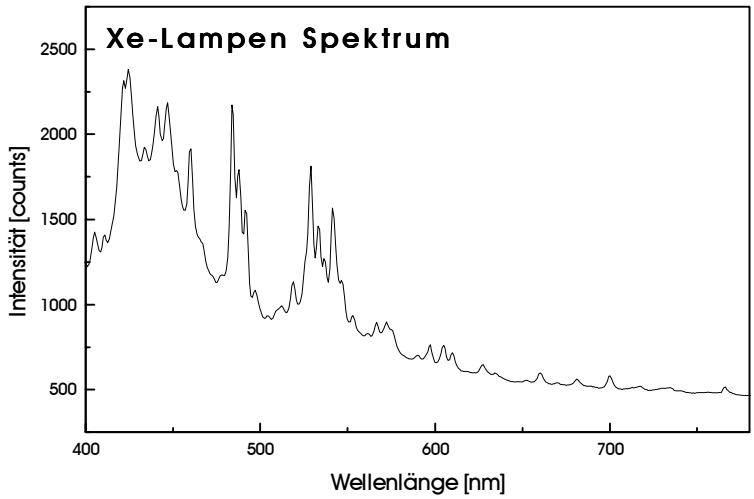
3.1.1. Die Lichtquellen

Zum Betrieb der Blitzlichtphotolyseanlage werden drei Lichtquellen benötigt:

- Durch den Pumplaser wird die zu untersuchende Photoreaktion ausgelöst. Ein $XeCl^*$-Excimer-Laser (Lambda Physik, LPX 130i MC) erzeugt einen 308 nm Puls von 15 ns Dauer mit einer mittleren Pulsenergie von etwa 100 mJ. Zum Auslösen der zu untersuchenden Photoreaktion werden davon 25 mJ verwendet. Der Laser kann mit einer Repetitionsrate bis zu 300 Hz betrieben werden.

- Als Breitband-Lichtquelle zur Aufnahme von Signal- und Referenzspektrum findet eine Xenon-Blitzlampe (Hamamatsu, L2436) Verwendung. Die gemessene mittlere Pulsdauer liegt bei 0,7 µs und ist nicht signifikant von der einstellbaren Entladungsspannung (300..1300V) abhängig. Spektrale Stabilität ist nach 10 min Dauerbetrieb gegeben, dann liegen die zeitlichen Pulsschwankungen (*Jitter*) bei 200 ns. Die Lampe kann mit bis zu 100 Hz getriggert werden.
- Zur spektralen Kalibrierung der Photodiodenzeilen im Signal- und Referenzpolychromator wird eine dritte Lichtquelle benötigt, die ein scharfes Linienspektrum aufweist. Eine Quecksilber-Niederdrucklampe besitzt ein solches Spektrum. Ihr Licht wird im Austausch mit der Xe-Blitzlampe auf die Lochblende fokussiert und in die Apparatur eingeblendet. Zusätzlich sind die Linienbreiten dieses Emissionsspektrums ein Maß für die gesamte Apparatefunktion: Die Auflösung der Rowland-Spektrographen beträgt 1,5 nm.

Abbildung 3.2 zeigt die Spektren der verwendeten Lichtquellen, aufgenommen mit den Polychromatoren.



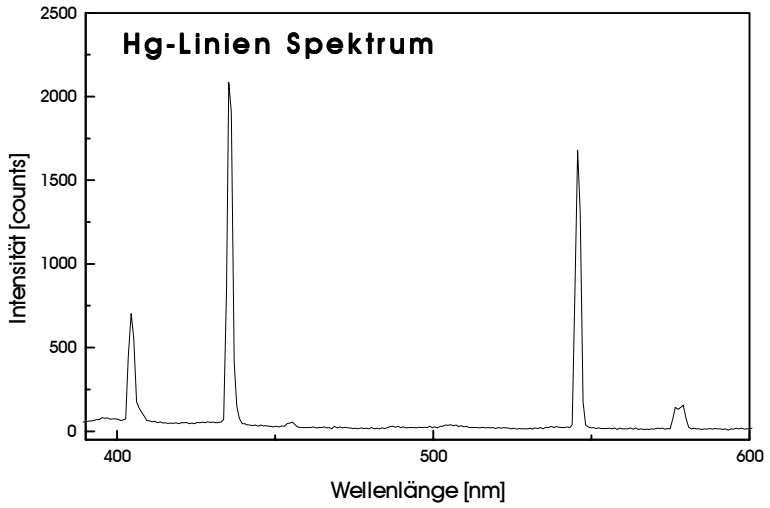


Abbildung 3.2 Spektren der verwendeten Lichtquellen, aufgenommen mit den Rowlandspektrographen

3.1.2. Die Probenzelle

Als Meßzelle kommt eine Bethune-Zelle (BETHUNE, 1981; Bezugsquelle: Radiant Dyes, #RDBZ) mit einem Kapillardurchmesser von 2 mm zum Einsatz. Sie ist von prismatischer Form, die Kapillare ist im Inneren so konstruiert, daß das an der Grundfläche einfallende Licht des Photolysepulses durch Totalreflexion in sie gelenkt wird. Bethune-Zellen bieten einen langen optischen Weg für den Signalstrahl (50 mm) zur Erzeugung hoher optischer Dichten bei geringer Konzentration bzw. Extinktionskoeffizienten der photochemisch erzeugten Intermediate. Die Kapillare besitzt zwei Zuleitungen, über die die Probenlösung mit einer Gleichstrompumpe aus einem Reservoir umgepumpt wird.

3.1.3. Die Rowland-Polychromatoren

Ein weitverbreitetes Anordnungsverfahren der Gitter für Spektrographen beruht auf dem Rowlandkreis (CANDLER, 1951). Dessen Durchmesser ist durch den Krümmungsradius des Gitters gegeben. Das Gitter wirkt sowohl als dispergierendes Element als auch als Hohlspiegel. Der Rowlandkreis bestimmt nun die Lage der übrigen optischen Elemente: Liegt der Eingangspalt irgendwo auf dem Rowlandkreis, liegen die Foki aller dispergierten Ordnungen des am Gitterzentrum gespiegelten Strahls auf demselben Kreis.

Es gilt auch hier für Einfalls- und Ausfallswinkel:

$$a(\sin\phi' - \sin\phi) = m\lambda\,, \tag{3.1}$$

wobei a der Furchenabstand, m die Ordnung, λ die Wellenlänge ist.

Abbildung 3.3 zeigt das Prinzip des Rowlandkreises:

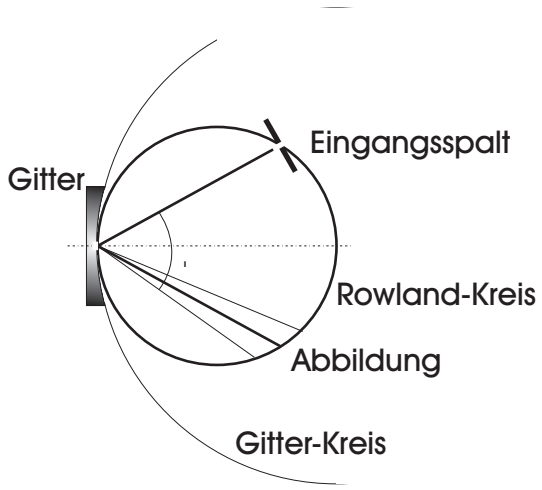


Abbildung 3.3 Prinzip des Rowlandkreises

Bei dem verwendeten Gitter (Zeiss, R = 116.3 mm, a = 4.023 µm, 248 Linien/mm) handelt es sich um ein holographisches Gitter mit Korrekturwirkung, so daß die Bildebenen besser an den flachen Detektor angepaßt sind.

Abbildung 3.4 zeigt den Aufbau des Polychromators maßstäblich und die Position des Gitters innerhalb des Gehäuses. Nachfolgend wird die Justage beschrieben.

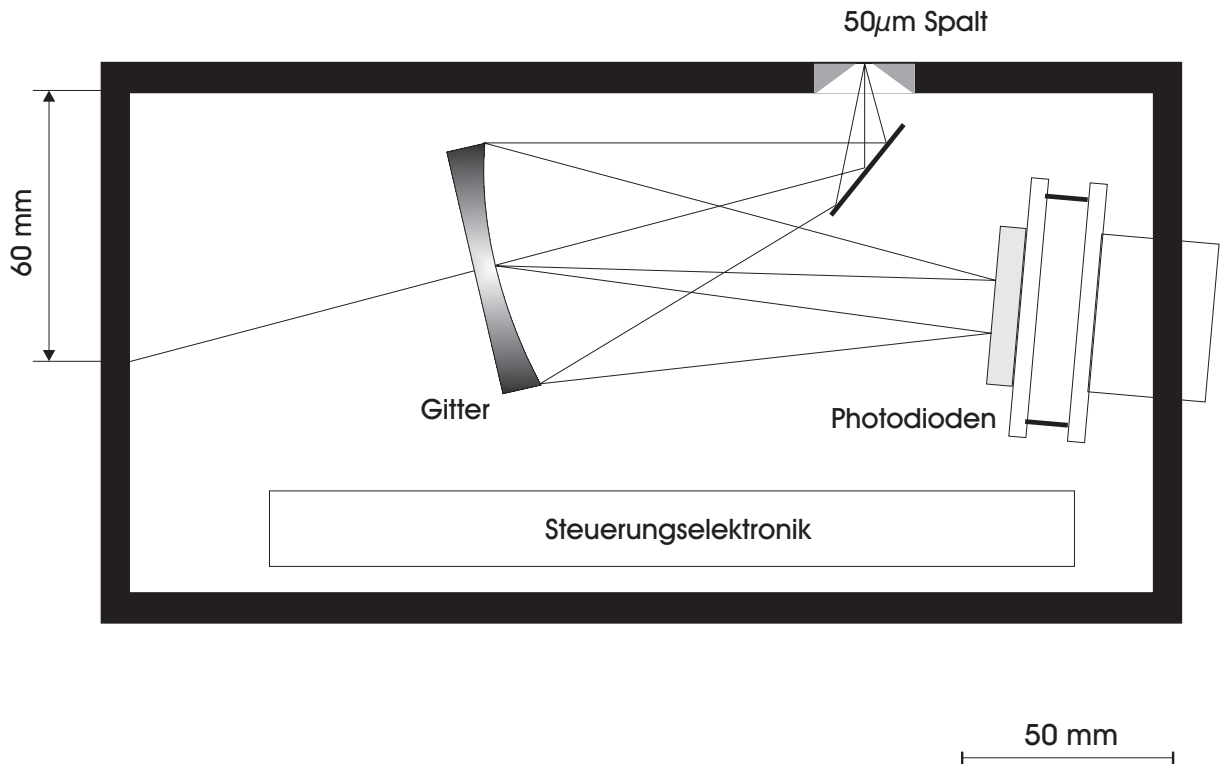


Abbildung 3.4 Maßstäbliche Darstellung des Aufbaus der Rowlandspektrographen

Justage der Polychromatoren:

Zum Justieren der Polychromatoren benötigt man einen Helium/Neon-Laser und eine Quecksilber-Niederdrucklampe. Man geht zweckmäßigerweise bei teilweise geöffnetem Gehäuse und entferntem Gitter in folgender Reihenfolge vor:

- Der Helium/Neon-Laser wird in der horizontalen Ebene auf einer Höhe von 125 mm über Tischniveau auf den geschlossenen Eingangsspalt der Polychromatoren abgebildet. Den Abstand Eingangsspalt/Spiegel (20.0 mm) paßt man mit Hilfe einer zugeschnittenen Schablone 1 (Millimeterpapier) an.
- Der Spiegel muß so rotiert werden, daß der einfallende Strahl die (zur Justage entfernte) linke Gehäusewand in einem Abstand von 60.0 mm träfe (siehe dazu auch Abb. 3.3). Dazu verwendet man eine zweite Schablone. Anschließend ist der Spiegel zu fixieren.
- Außerhalb des Gehäuses bildet man nun den Helium/Neon-Lasers auf den Gittermittelpunkt ab. Die dispergierten Ordnungen werden weit in den Raum abgebildet und das Gitter so in dessen Halterung rotiert, daß das Strichmuster waagerecht verläuft.
- Man berechnet als nächstes den Ausfallwinkel ϕ' für die Helium/Neon-Linie (632,8 nm). Das Gehäuse wurde so konzipiert, daß der Einfallswinkel ϕ für diese Linie 5,48° betragen soll (ERNSTING, 1992). Unter Verwendung von Gleichung 3.1 ergibt sich für die abzubildende erste Ordnung ein Ausfallwinkel ϕ' von 14,62°. Man fertigt eine dreieckige Schablone 3 an, die an zwei Seiten die Längen des Rowland-Kreises von 116 mm (einmal abzüglich der Länge Schablone 1) hat und die Summe aus Ein- und Ausfallwinkel $\phi + \phi'$ einschließt.
- Die Schablone 3 wird mit Klebestreifen an die Gehäuseinnenwand angeklebt. Das Gitter wird an Schablone 3 translatiert. Das Gitter sollte die Schablone nach Möglichkeit nicht berühren. Der Gitterfuß ist so zu rotieren, daß die erste Ordnung der Helium/Neon-Linie entlang des richtigen Ausfallwinkels ϕ' verläuft. Der Gitterfuß wird anschließend fixiert.

Die endgültige Justage des Gitters erfolgt allein durch Verschiebung der Photodiodenzeilen. Als Kontrolle dient das auf dem PC-Monitor dargestellte Spektrum der auf den Eingangsspalt abgebildeten Quecksilber-Niederdrucklampe (Abbildung 3.2). Die Photodiodenzeilen sind auf einer Bühne mit Verschiebetisch außerhalb des Gehäuses montiert.

- Ein Aluminiumprofil (300x10x2) wird an die Bühne als Justierhilfe angeschraubt. Man translatiert die Bühne mittels Mikrometerschrauben an den Rowlandkreis (Schablone 3). *Einige* der Spektrallinien müssen scharf aufgelöst sein (ein Pixel = 1 nm im Maximum, zwei Pixel am Fuß der Linie, Untergrund minimal). Man rotiert die Bühne mittels der Mikrometerschrauben auf den genauen Einstellwinkel. *Alle* sichtbaren Spektrallinien müssen scharf aufgelöst sein. Die Doppellinie bei 576 / 579 nm muß als solche zu erkennen sein. Die Bühne ist zu fixieren. Die Schablone 3 kann nun entfernt werden. Die Justierhilfe wird für die Verwendung am zweiten Polychromator abgeschraubt.

Diese Schritte sind für den zweiten Polychromatoren zu wiederholen. Beide Polychromatoren müssen dann nicht nur in sich den Rowlandkreisparametern entsprechen, sondern auch in der Dispersion der Quecksilber-Linien völlig übereinstimmen. Gegebenenfalls müssen dazu in einem Spektrographen das Gitter auf der Achse des Einfallsstrahls geringfügig translatiert und die Photodiodenzeilen entsprechend verschoben werden.

Für die Messung wird der Spalt völlig geöffnet, um chromatische Abbildungsfehler zu vermeiden. Dies ist möglich, da - wie oben beschrieben - die Lochblende mit einem Durchmesser von 100 µm als eigentliche Lichtquelle auf die Ebene der Eingangsspalte von Signal- und Referenzpolychromator abgebildet wird. Zur spektralen Kalibrierung sowie zur Wahl des Wellenlängenbereiches können die Photodiodenzeilen entlang des Rowland-Kreises mit dem Verschiebetisch parallel verschoben werden.

3.1.4. Die Fluoreszenzdetektion

Durch den Excimerlaser-Pumppuls wird sowohl die Photoreaktion ausgelöst als auch ggf. die photochemisch gebildeten Intermediate ihrerseits während der Dauer des Pumppulses elektronisch angeregt. Deren Fluoreszenz kann mit der im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Anlage ebenfalls detektiert werden. Die in der Kapillare der Bethune-Zelle entstehende Fluoreszenz wird als Lichtquelle auf eine Quarzglasfaser (CeramOptec, UV 943/1000 βN) abgebildet. Hierzu wird hinter der Linse L4 ein Spiegel in den Strahlengang geschoben und die Linse L4 so in Richtung Bethune-Zelle positioniert, daß der Fluoreszenzfleck an der Linse L7 deren Durchmesser hat.

Die Linse L7 fokussiert die Fluoreszenz in die Quarzglasfaser. Deren anderes Ende wird in einen kommerziellen 25cm-Polychromator (Jobin Yvon H25) eingekoppelt und mit einer intensivierten Photodiodenzeile (Princeton Instruments, DIDA512, mit 512 Photodioden) detektiert. Die Bestimmung der Auflösung (3 nm) und die spektrale Kalibrierung erfolgt mit

einer Quecksilber-Niederdrucklampe. Die spektrale Empfindlichkeit wurde mit einer Wolframlampe (General-Electric, Q6.6A/T4/1CL) gemessen. Die Spektrenaufzeichnung erfolgt dann in einem separaten Computer (PC 286) mit eigener Software (ERNSTING, KASCHKE, 1991).

3.2. Die Steuerung des Experiments

Zur Ansteuerung von Pumplaser und Xe-Blitzlampe benötigt man zwei Triggersignale. Der Abstand zwischen beiden Triggersignalen wird mittels eines selbstgebauten Verzögerungsgenerators variiert. Damit läßt sich der zeitliche Verlauf der gebildeten Intermeditate auf einer Mikrosekundenzeitskala verfolgen. Es wurde bereits darauf hingeweisen, daß die zeitliche Auflösung allein durch die Länge des Blitzlampenpulses bestimmt wird und daher etwa 1 µs beträgt.

3.2.1. Der Verzögerungsgenerator

Der Verzögerungsgenerator muß folgende Aufgaben erfüllen (Abbildung 3.5):

1. Bereitstellung eines Clocksignales zur internen Ablaufsteuerung.
2. Aufnahme eines externen Triggersignals, welches durch die A/D-Multifunktionskarte im PC generiert wird, und dessen invertierte Synchronisation auf die interne Ablaufsteuerung.
3. Ausgabe eines gegenüber dem PC-Signal konstant verzögerten und zeitlich synchronisierten Startsignals (ansteigende Flanke) für den Excimer-Photolyse-Puls.
4. Ausgabe eines gegenüber dem PC-Signal variabel einstellbar verzögerten und zeitlich synchronisierten Startsignals (ansteigende Flanke) für die Xe-Blitzlampe.

Abbildung 3.5 zeigt den zeitlichen Ablauf der einzelnen Triggersignale:

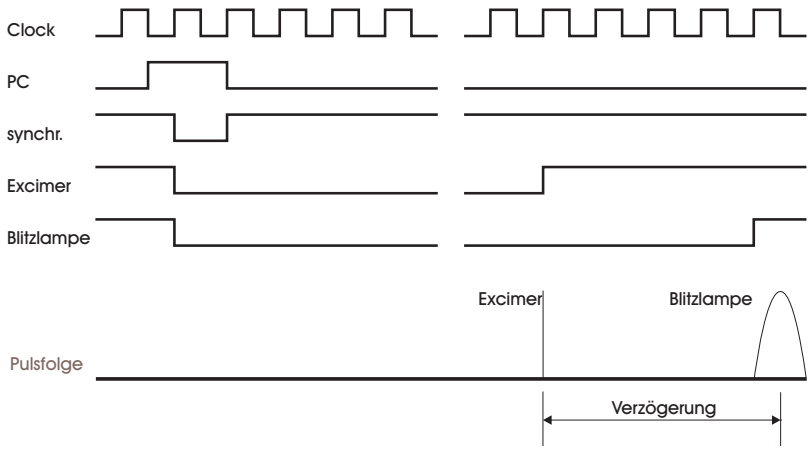


Abbildung 3.5 Schematischer Ablauf der einzelnen TTL-Signale zur Einstellung der gewünschten zeitlichen Abfolge der Pulse

Für die schaltungstechnische Realisierung dieser Aufgaben greift man auf TTL-Elektronik zurück (Abbildung 3.6). Ein Schwingquarz mit einer Frequenz von 10 MHz stellt das Taktsignal (Clock) zur Verfügung. Via extern am Gehäuse angebrachtem Umschalter lassen sich gegebenenfalls zwei Teilungsstufen einbinden. Dadurch wird das Taktsignal jeweils um den Faktor 10 verlängert, um entsprechend größere Verzögerungen einzustellen. Die Synchronisation auf die interne Uhr erfolgt in einem Flipflop (74LS74). Anschließend teilt man das synchronisierte Signal und leitet es zum einen über einen 8 Bit-Zähler (74LS869). 256 Takte nach dem Eingangssignal wird am Zählerausgang RCO ein TTL-Signal generiert, dessen ansteigende Flanke man über einen im Gehäuse integrierten Pulsformer auf 15 V an 50 Ω verstärkt und als Trigger für den Excimer-Laser verwendet.

Zum anderen läuft das synchronisierte PC-Signal über eine 16 Bit-Zählkaskade (zweimal 74LS869), deren Ausgang ebenfalls verstärkt die Xenon-Blitzlampe triggert. Gleichzeitig wird dieses Signal zum Rücksetzen der Zählerbausteine für den nächsten Zählvorgang verwendet.

Die sechzehn Eingänge sind mit einer entsprechenden Anzahl digitaler I/O-Kanäle auf der A/D-Multifunktionskarte verschaltet. Diese werden von einem Digital I/O-Chip (8250) über Software-Routinen bei jedem Zählvorgang mit einer beliebigen 16 Bit Zahl (0 ... 65535) bestückt, die eine gewünschte Verzögerung gegenüber dem Ausgangssignal repräsentiert.

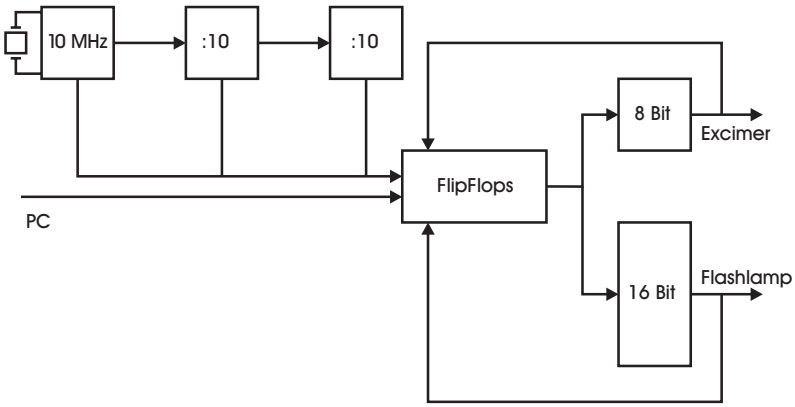


Abbildung 3.6 Vereinfachtes Schaltbild zur Einstellung der gewünschten Verzögerung

Zur korrekten zeitlichen Skalierung muß man nun noch die Zündzeiten zwischen dem jeweiligen Lichtquellen-Triggersignal und dem tatsächlichen Blitz kennen. Diese liegen üblicherweise konstant im Mikrosekundenbereich und damit um Größenordnungen über den Gatterlaufzeiten der Verzögerungs-Elektronik.
Mittels schneller Photodioden (BPW 28) lassen sich die Pulse beider Lichtquellen auf einem Oszilloskop (Tektronix, 7104, Bandbreite: 1 GHz) messen und die ermittelten Zündzeiten als Zeitkonstanten in die Steuerungssoftware miteinbeziehen.

3.3. Die Signalaufzeichnung und -auswertung

3.3.1. Die Photodiodenzeilen in den Polychromatoren

Die dispergierten Spektren werden simultan über Diodenzeilen (Hamamatsu, S3904-512Q) mit je 512 Dioden detektiert (***o**ptical **m**ultichannel **a**nalyzer, OMA*). Der Vorteil liegt in der Geschwindigkeit der Spektrenaufnahme, die nur durch die Auslesegeschwindigkeit der einzelnen Photodioden selbst bestimmt ist. Andererseits sind deren Detektorflächen mit je $25\ \mu m \times 2$ mm klein und somit die Empfindlichkeit gegenüber der Lichtintensität gering. Das Auflösungsvermögen der Apparatur wird durch die Kombination aus verwendetem Gitter sowie der eingesetzten Photodiodenzeilen bestimmt.

Die Steuerungsplatine der Photodiodenzeilen (Hamamatsu, C4070) trägt mehrere Signalleitungen. Drei von ihnen finden im Experiment Verwendung:

1. Das Ausgangssignal ist die integrierte Spannung einer Photodiode, die proportional einer Lichtintensität ist. Die Ausgangsspannungen aller 512 Photodioden werden taktsynchron nacheinander auf diesen Ausgang gegeben.
2. Das beschriebene Ausgangssignal entspricht in seiner Form einer Aufschaltkurve. Ein eigener Trigger zeigt mit einer ansteigenden Flanke die erreichte Signalstabilität für die nachfolgende A/D-Wandlung an.
3. Ein vom Ausgang unabhängiges Monitorsignal ist ein genaues Signalabbild und dient auf einem Oszilloskop (Hameg, HM1007) als apparative Kontrolle. Durch das taktweise Auslesen enthält es hochfrequente Komponenten, die in einer eigenen Sample&Hold-Schaltung (AD 585) herausgefiltert werden.

Zur Steuerung der Photodioden müssen zwei externe Signale zur Verfügung gestellt werden:

1. Ein Clocksignal steuert den internen Ablauf.
2. Ein Startsignal initiiert das sequentielle Auslesen aller Photodioden.

Die Auslesezeit einer Photodiode beträgt sechs Taktraten. Es ergibt sich die Notwendigkeit, die Auslesegeschwindigkeit mittels des Clocksignals an die maximale Geschwindigkeit der nachfolgenden A/D-Wandlung anzupassen. Letztere beträgt hier 200 kHz, so daß mit einem Clocksignal von 600 kHz zwei Photodiodenzeilen parallel ausgelesen werden können. Dazu muß für die zweite Photodiodenzeile ein um drei Takte versetzter Startpuls generiert werden. So liegen die Ausgangsspannungen Diode für Diode wechselseitig am A/D-Wandler zur Analyse an.

Abschließend verschaltet man die beiden A/D-Triggersignale zu einem, welches an die nachfolgende A/D-Wandlung weiterzugeben ist.

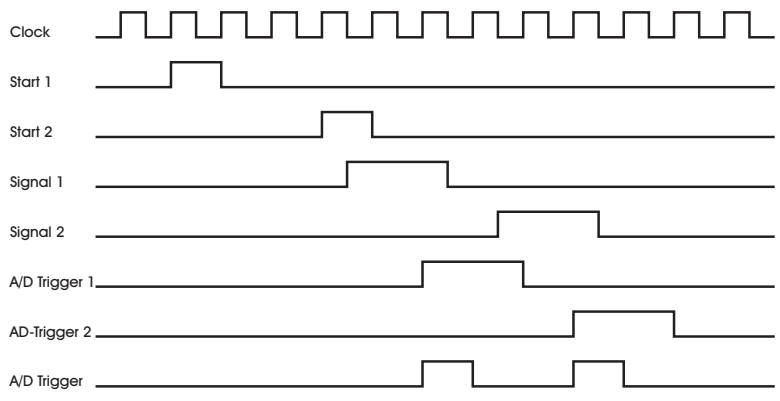


Abbildung 3.7 Zeitlicher Ablauf der für die Steuerung der Photodioden generierten TTL-Signale

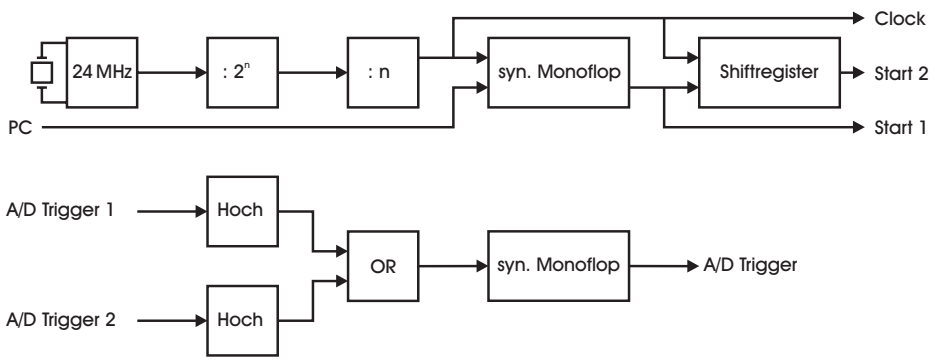


Abbildung 3.8 Vereinfachtes Schaltbild der Steuerungselektronik für die Photodioden

3.3.2. Die Signalaufzeichnung

Die analogen Ausgangssignale der Photodiodenzeilen müssen zur weiteren Verarbeitung dem Computer (486DX 33Mhz, 12 MB RAM) zugeführt werden. Dort wandelt eine A/D-Multifunktionskarte (Meilhaus, PC30 PGH) mit programmierbarer Verstärkung diese Ausgangsspannungen wechselseitig in 12 Bit-Zahlen (0 .. 4095).

Aus Geschwindigkeitsgründen verrechnet man zur Auswertung die detektierenden Photodioden nur noch über ihren Index. Jedem Index einer Photodiode wird eindeutig eine bestimmte Wellenlänge zugeordnet.

Der gesamte Dynamikbereich der A/D-Wandlung umfaßt 0 bis 10 V, allerdings liegt die Sättigungsspannung der Photodioden schon bei 7 V. Hingegen kann bei einem Absinken der Spannung unter 5 V ein programmierbarer Verstärker hinzugezogen werden, der die Signalintensität in drei Stufen jeweils verdoppeln kann. Eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses läßt sich damit nicht erzielen, das Rauschen entsteht also schon vor der A/D-Wandlung in Abhängigkeit von der Signalqualität. Üblicherweise kontrolliert der Hauptprozessor softwareseitige Zugriffe auf den Arbeitsspeicher. Im Gegensatz dazu werden hier die gewandelten Daten durch die im Zweikanal-DMA-Modus (***d**irect **m**emory **a**ccess*) konfigurierte A/D-Wandlerkarte direkt in den Speicher geschrieben. Dabei entlastet der DMA-Controller des Computers die CPU, die parallel zur Datenaufnahme die Daten vom letzten Aufnahmezyklus ungleich schneller auswerten und grafisch darstellen kann. Die Übertragung der Daten ist segmentweise auf 64 kByte des Hauptspeichers beschränkt, danach muß ein neues Segment beschrieben werden. Dies geschieht durch Umschalten auf den zweiten DMA-Kanal. Die erste Segmentadresse kann inzwischen auf ein neues (drittes) Segment für den freien ersten DMA-Kanal umprogrammiert werden. Damit lassen sich ohne Unterbrechung Datenmengen übertragen, die nur durch den insgesamt zur Verfügung stehenden Hauptspeicher limitiert sind.

3.3.3. Die Signalauswertung

Der Excimer-Photolysepuls erzeugt photochemisch Intermediate und damit eine Änderung des Absorptionsspektrums, die in einer veränderten optischen Dichte angegeben werden kann. Zu deren Berechnung benötigt man drei Meßwerte:

- Die *Hintergrundmessung* mißt die auch ohne Lichteinfall stetig aus den Photodioden abfließenden Ladungen. Nach dem Einschalten stabilisiert sich der Dunkelstrom innerhalb weniger Minuten und muß nur einmalig bei abgeblocktem Photolyse- und Xe-Lampenblitz aufgenommen werden.
- Die *Grundlinienmessung* führt man bei abgeblockten Photolysepuls nur mit der Breitbandlichtquelle aus. Das erhaltene Signal repräsentiert bei abgezogenem Dunkelstrom die Transmissionskurve

$$T_0(\lambda) = \frac{I_0^{Signal}(\lambda)}{I_0^{Referenz}(\lambda)} \tag{3.2}$$

  der gesamten Anlage und ist die Vergleichsmessung, auf die die Veränderung im Spektrum zu beziehen ist. Ebenso wird die spektrale Empfindlichkeit des Systems ausgeglichen.
- Die *Spektrenmessung* erfaßt bei einstrahlendem Photolysepuls die Signalintensitäten in Signal und Referenz als Funktion der Photodiodennummer (i.e. der Wellenlänge), zieht den jeweiligen Dunkelstrom ab und dividiert sie zur Transmission:

$$T(\lambda)[\%] = \frac{I^{Signal}(\lambda)}{I^{Referenz}(\lambda)} \cdot 100\% \tag{3.3}$$

  Die optische Dichte ist definiert als:

$$OD(\lambda) = -\log(T(\lambda)) \tag{3.4}$$

und die Änderung der optischen Dichte ergibt sich zu:

$$\Delta OD(\lambda) = -\log T(\lambda)/T_0(\lambda) \tag{3.5}$$

Das Signal-Rauschverhältnis wird durch Mittelung über *N* Einzelspektren verbessert:

$$\overline{T}(\lambda) = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} T_i(\lambda) \ , \tag{3.6}$$

die anschließend in die Änderung der optische Dichte zu verrechnen ist.

Der Mittelwert über die Quadrate der Einzeltransmissionen sei:

$$\overline{T^2}(\lambda) = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(T_i(\lambda))^2 \tag{3.7}$$

Damit ergibt sich für die Varianz

$$\sigma_T^2(\lambda) = \overline{\left(T(\lambda) - \overline{T}(\lambda)\right)^2} = \overline{T^2}(\lambda) - (\overline{T}(\lambda))^2, \tag{3.8}$$

die als Fehlerbreite mit dem Spektrum auf dem PC-Monitor dargestellt wird und dem Experimentator bereits während des laufenden Experiments Auskunft über die Qualität der Messung gibt.

3.3.4. Die Software

Sämtliche in Abschnitt 3.2. beschriebenen Aufgaben übernimmt der Computer. Dazu wurde eine Software in Turbo Pascal 7.0 entwickelt, die mittels einer Turbo-Vision-Oberfläche auch für andere Mitarbeiter leicht zu bedienen ist. In der aktuellen Version 2.01, die auf Routinen von BINGEMANN (1994) aufbaut, werden darüberhinaus angeboten:

- Kontrolle der Kalibrierung durch Kreuzkorrelation zwischen zwei Quecksilber-Linienspektren, die von Signal- und Referenzspektrograph gemessen werden.
- Grafische Darstellungen transienter Spektren in Signal- und Referenzspektrum, Transmission und Optischer Dichte.
- Messungen mit konstanter oder fortlaufender Verzögerung.
- Abspeichern beliebiger Spektren im ASCII-Format zur weiteren Bearbeitung.
- Diverse Einstellungsoptionen und kontextbezogene Hilfestellungen.

Abbildung 3.9 zeigt zwei Bildschirmdarstellungen der entwickelten Software:

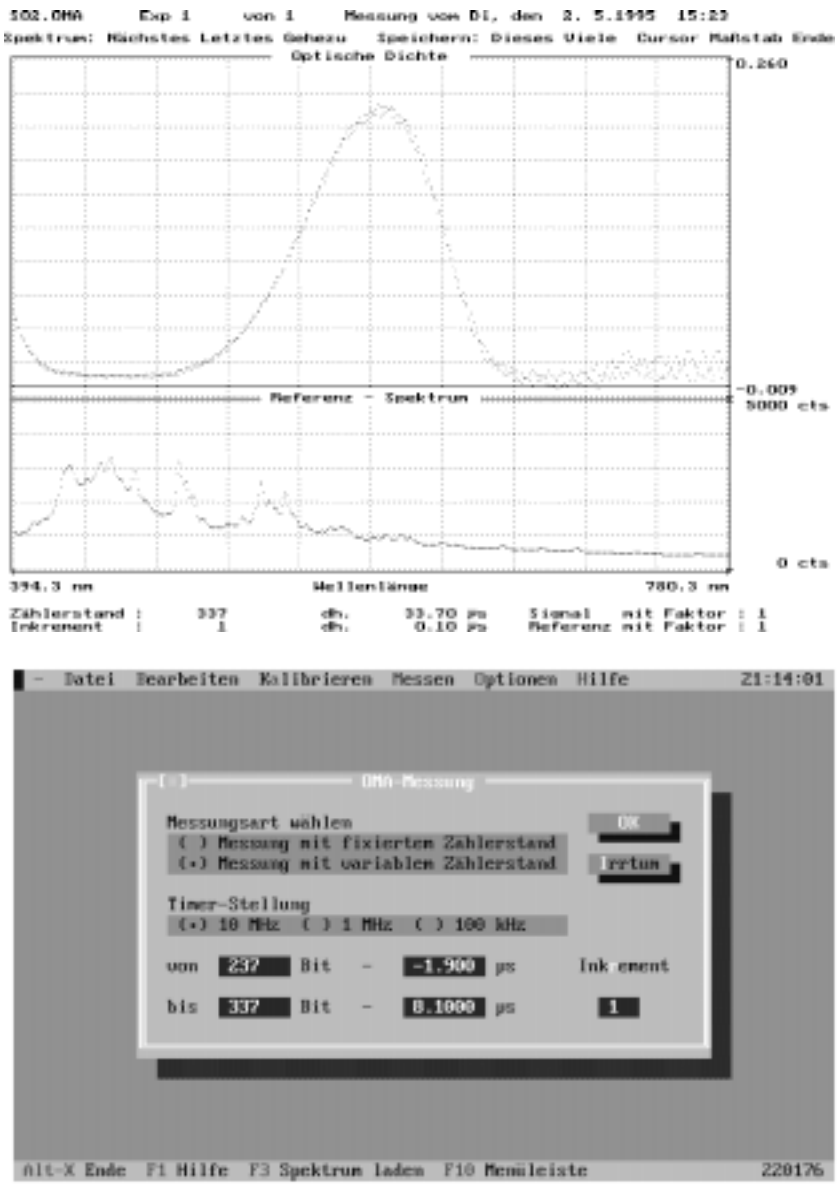
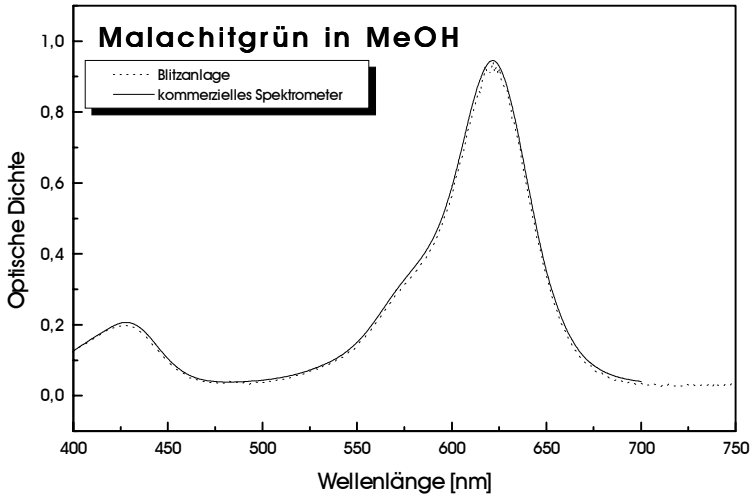


Abbildung 3.9 Verschiedene Bildschirmdarstellungen der OMA-Spektroskopie-Software Version 2.01

3.4. Die Eigenschaften der Meßapparatur

3.4.1. Der Betrieb als Zweistrahl-Absorptionsspektrometer

Ohne Verwendung des Excimerlasers zur photochemischen Erzeugung von Intermediaten entspricht die Apparatur einem Zweistrahl-Absorptionsspektrometer, mit dem man Grundzustandsabsorptionen messen kann. Zum Test wurden deshalb Absorptionsspektren zweier Farbstofflösungen vermessen und mit denen eines kommerziell verfügbaren Geräts (Shimadzu, UV160 double beam spectrometer) verglichen:



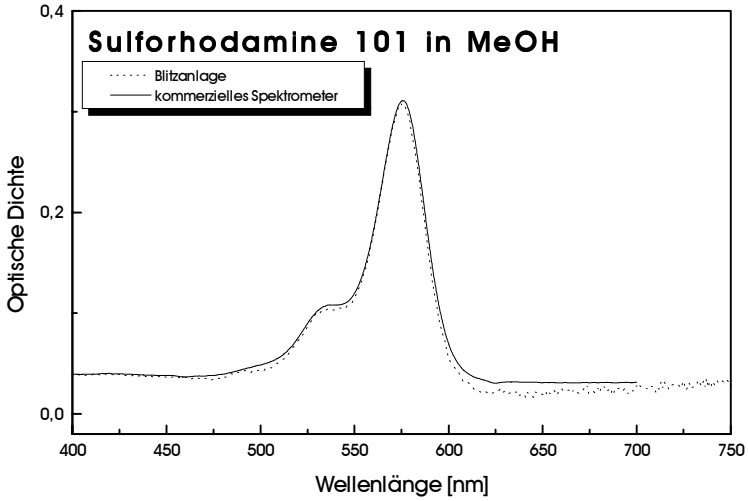


Abbildung 3.10 Zwei verschiedene Absorptionsspektren, gemessen in der Blitzanlage und im kommerziellen Spektrometer (Shimadzu, UV160 double beam spectrometer)

3.4.2. Die Linearität der Detektion

Die Kontrolle der Linearität erfolgt mit hinter der Probezelle positionierten Strahlabschwächern. Als Referenz dienen hier deren mit dem kommerziellen Spektrometer gemessene Transmissionskurven. Im eigentlichen Experiment wird darauf geachtet, daß für die Änderung der optischen Dichte die Bedingung

$\Delta OD \leq 0{,}4$

(relativer Fehler $\leq$ 4%) eingehalten wird.

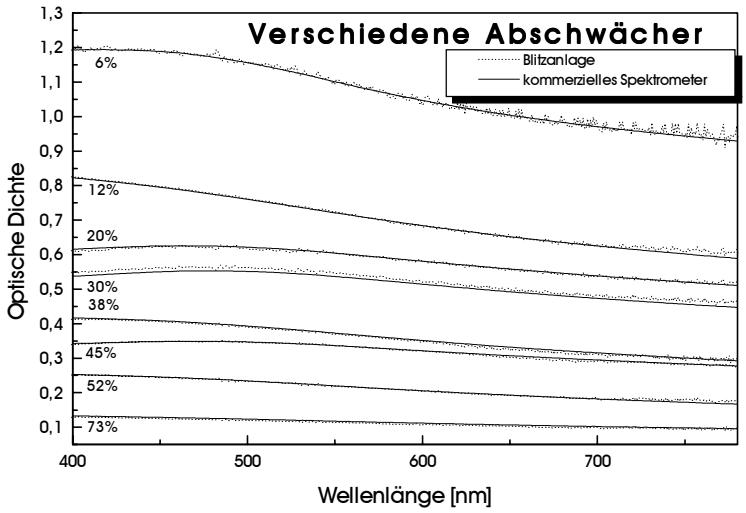


Abbildung 3.11 Die Linearität der Detektion. Das Referenzspektrum ist mit einem kommerziellen Absorptionsspektrometer gemessen.

3.4.3. Der Experimentablauf

Nach der Stabilisierung der Anlage (10 bis 20 min) und Füllung der Probenzelle müssen die Photodioden in Abhängigkeit vom zu untersuchenden Lösungsmittel mit der Quecksilber-Niederdrucklampe kalibriert werden.

Die eigentlichen Messungen können beliebig oft bei einer fixierten Verzögerung durchgeführt werden. Es ist aber auch möglich, längere Zeitintervalle zu durchfahren. Neben der Eingabe der gewünschten Zählerstellung, die online in die entsprechende Verzögerung umgerechnet wird, ist hier eine Angabe der Inkrementierung erforderlich, die die Zeitschritte bestimmt. Mit solchen Messungen lassen sich z.B. kinetische Untersuchungen anstellen oder auch nur die Signalmaxima auf der interessierenden Zeitskala finden. Numerisch sind folgende Zeitbereiche zu erfassen:

Clocksignal im Generator	Zählerstellungen	Verzögerung [ms]	Minimale Schrittweite [µs]
10 MHz	0 .. 65000	-0,02 .. 6,5	0,1
1 MHz	0 .. 65000	-0,2 .. 65	1
100 kHz	0 .. 65000	-2 .. 650	10

Typische Meßparameter für die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Spektren sind eine konstant eingestellte Verzögerung von 10 µs, 10 Hz Wiederholrate, 50 bis 100 Mittelungen pro Messung und 10 Messungen. Die Probenzelle wurde immer mit Stickstoff gespült, da das untersuchte Intermediat gegenüber Sauerstoff empfindlich ist.

3.4.4. Die verwendeten Chemikalien

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die verwendeten Substanzen:

Chemikalien	Reinheitsangabe		Hersteller
Bis-*p*-aminophenyldisulfid	mehrfach in Ethanol umkristallisiert		ALDRICH
Methanol	99,8%	zur HPLC	HERAEUS
Ethanol	99,5%	absolut	BAKER
n-Propanol	99,5%	zur HPLC	ALDRICH
iso-Propanol		zur HPLC	FLUKA
n-Butanol		zur HPLC	FLUKA
2-Butanol	99%		BAKER
Propylencarbonat		LCS	LAMBDA
THF	99,9%	zur HPLC	ALDRICH
Diethylether	98%	zur Spektroskopie	MERCK
Acetonitril	99,8%	zur Spektroskopie	MERCK
Hexan	95%	zur HPLC	SIGMA-ALDRICH

Kapitel IV Auswertung

Das Experiment liefert transiente Absorptions- bzw. Fluoreszenzspektren der durch die Photolysereaktion erzeugten Intermediate. Zur genauen Auswertung der Absorptions- und Fluoreszenzbanden sind unabhängig von der Art der erzeugten transienten Spezies (hier: *p*-Aminophenylthiyl-Radikale) folgende mathematische Berechnungen notwendig:

1. Eine analytische Funktion wird an das Spektrum angepaßt und deren Abweichungen vom experimentellen Verlauf bestimmt.
2. Das Integral über die Absorptions- bzw. Fluoreszenzbande ist ein Maß für die Radikalkonzentration.
3. Eine Analyse der Momente der Anpassungsfunktion beschreibt die spektrale Verteilung.

4.1. Die mathematische Anpassung an das Absorptionsspektrum

4.1.1. Die spektrale Verteilung

Zur Beschreibung der Radikalabsorptionsbande genügt eine asymmetrische Gaußfunktion. Diese sogenannte log-normal Verteilung (MARONCELLI& FLEMING, 1987; SIANO&METZLER, 1969) ist wie folgt definiert:

$$g(\tilde{\nu}) = \begin{cases} g_0 \cdot \exp\left\{-\frac{\ln 2}{b^2} \cdot \left[\ln(1+a)\right]^2\right\} \text{für } a > -1 \\ 0 \text{ für } a \leq -1; \quad a = 2b \cdot \left(\frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_P}{\Delta}\right) \end{cases} \tag{4.1}$$

Für die Beschreibung einer solchen Funktion genügen demnach vier Parameter:

1. $\tilde{\nu}_P$ ist die Lage des Maximums.
2. g_0 ist die Amplitude der log-normal Verteilung.
3. Δ ist proportional zu deren Halbwertsbreite[2].
4. *b* ist ein Parameter für die Asymmetrie, für b→0 geht die log-normal Verteilung in die Gaußverteilung über.

[2] Die Halbwertsbreite (**F**ull**W**idth**H**alf**M**aximum) Γ ist: $\Gamma = \Delta\,(\sinh(b)/b)$

Der experimentelle Untergrund in diesen Spektren ist immer im Bereich des Rauschens der Anlage selbst (ΔOD = ± 0,02) zu finden. Es ist ausreichend, den Untergrund durch eine Geradengleichung abzuziehen. Deren Parameter werden durch die Suche nach der niedrigsten Optischen Dichte *OD* rechts und links nahe der Absorptionsbande bestimmt.

Die Anpassungen der log-normal Verteilung an die gemessenen Absorptionsspektren wurden auf einer Wellenzahlskala mittels eines Marquardt-Algorithmus (ABACI, 1987; PRESS ET AL., 1989) durchgeführt. Dafür wurden im Arbeitskreis vorhandene Auswertungsroutinen in Fortran genutzt.

Abbildung 4.1 zeigt ein in Acetonitril aufgenommenes Radikalabsorptionsspektrum zusammen mit der Anpassung der log-normal Funktion und deren Abweichungen vom gemessenen Spektrum.

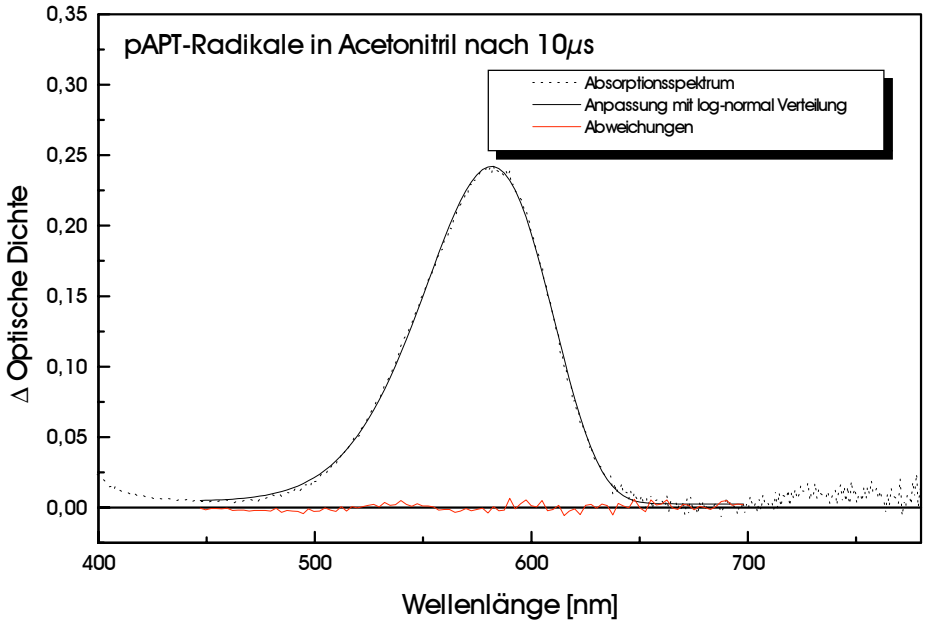


Abbildung 4.1 Das Absorptionsspektrum von BPADS in Acetonitril zeigt 10 µs nach Anregung durch einen Photolysepuls die Radikalabsorptionsbande. Die zugehörigen Parameter der Anpassung: g_0 = 0.24, b = 0.345, Δ = 2035.6 cm^{-1}, $\tilde{\nu}_P$ = 17193.6 cm^{-1}.

4.1.2. Die relative Radikalkonzentration

Im Vergleich zur Intensität des Referenzstrahls wird die Strahlungsintensität in der Probenzelle innerhalb der Schichtdicke *dx* um den Bruchteil *dI* geschwächt:

$$-dI = I \cdot \alpha\, c\, dx\,, \tag{4.2}$$

wobei *I* die Intensität des Lichtes, α der Absorptionskoeffizient und *c* die Konzentration der Probe ist. Integration führt zum Lambert-Beer'schen Gesetz:

$$-\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon\, c\, x \tag{4.3}$$

wobei ε der dekadische Extinktionskoeffizient ist.

In modifizierter Form läßt sich dabei der Absorptionsquerschnitt σ und die Teilchendichte *N* einführen mit:

$$\sigma = \ln 10 \cdot \alpha\, c / N \tag{4.4}$$

$$N = c\, N_A / 1000\,, \tag{4.5}$$

wobei N_A die Avogadrozahl ist, so daß gilt:

$$-\log \frac{I}{I_0} = \sigma\, N\, x\,. \tag{4.6}$$

Der linke Term entspricht der optischen Dichte *OD*, die über die gesamte Absorptionsbande integriert ein Maß für die Teilchendichte der Radikale darstellt. Nach *N* aufgelöst erhält man:

$$N = \frac{\int_{Bande} OD(\tilde{\nu})\, d\tilde{\nu}}{x \cdot \int_{Bande} \sigma(\tilde{\nu})\, d\tilde{\nu}} \tag{4.7}$$

Das Integral des Absorptionsquerschnitts σ über die Absorptionsbande ist für verschiedene Lösungsmittel nicht konstant. Jedoch ist die Dipolstärke eines Elektronenübergangs mit der Übergangsfrequenz ν mit dem Absorptionsquerschnitt σ verknüpft:

$$D = \int_{Bande} \frac{\sigma(\nu)}{\nu} d\nu \tag{4.8}$$

und kann in erster Näherung als Erhaltungsgröße behandelt werden.

Erweitert man Gleichung (4.7) um den Faktor $\tilde{\nu}^{-1}$, kann der Nenner im Vergleich verschiedener Lösungsmittel (oder nach der Temperatur) als konstant angesehen werden:

$$N = \frac{\int_{Bande} \frac{OD(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu}}{x \cdot \int_{Bande} \frac{\sigma(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu}} \tag{4.9}$$

$$N = const \cdot \int_{Bande} \frac{OD(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} \,. \tag{4.10}$$

Die optische Dichte *OD* wird im Rahmen dieser Arbeit mit der log-normal Verteilung 4.1 beschrieben. So kann als Maß für die auftretende Radikalkonzentration das Integral

$$N = const \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} \; = const \cdot I \tag{4.11}$$

berechnet werden. Das Integral *I* ist analytisch nicht zu lösen und wird deshalb numerisch in den Grenzen $[\tilde{\nu}_P - \Delta/2b,\ 50000\ \mathrm{cm}^{-1}]$ integriert. Hierzu wurde eine Routine aus der Programmbibliothek „The Scientific Desk®“ (ABACI, 1987) verwendet.

4.1.3. Die spektralen Momente der Absorptionsspektren

Zur vollständigen Beschreibung einer spektralen Verteilung gehört auch die Angabe der höheren Momente. Das k-te spektrale Moment eines Absorptionsspektrums sei definiert als:

$$\left\langle \tilde{\nu}^k \right\rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} \cdot \tilde{\nu}^k d\tilde{\nu}}{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} \cdot d\tilde{\nu}} \quad = \quad \frac{1}{I} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} \cdot \tilde{\nu}^k d\tilde{\nu} \quad ;k \geq 1 \tag{4.12}$$

Das k-te zentrale Moment ist für $k \geq 2$ definiert als:

$$\mu_k = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} \cdot (\tilde{\nu} - \langle \tilde{\nu} \rangle)^k d\tilde{\nu}}{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} \cdot d\tilde{\nu}} \quad = \quad \frac{1}{I} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} \cdot (\tilde{\nu} - \langle \tilde{\nu} \rangle)^k d\tilde{\nu} \tag{4.13}$$

Diese Integrale sind analytisch lösbar. Man erhält als Lösung für die Momente (MARONCELLI&FLEMING, 1987; BULTMANN, 1994):

1. Moment

$$\langle \tilde{\nu} \rangle = \frac{g_0 \Delta}{2I} \left(\sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \right) \exp\left(\frac{b^2}{4 \ln 2} \right) \tag{4.14}$$

2.Moment

$$\langle \tilde{\nu}^2 \rangle = \frac{g_0 \Delta}{2I} \left(\sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \right) \left[\left(\tilde{\nu}_P - \frac{\Delta}{2b} \right) \exp\left(\frac{b^2}{4 \ln 2} \right) + \frac{\Delta}{2b} \exp\left(\frac{b^2}{\ln 2} \right) \right] \tag{4.15}$$

2. zentrales Moment

$$\mu_2 = \langle \tilde{\nu}^2 \rangle - \langle \tilde{\nu} \rangle^2 \tag{4.16}$$

3. Moment

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\nu}^3 \rangle = & \frac{g_0 \Delta}{2I} \left(\sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \right) \left[\frac{\Delta^2}{4b^2} \exp\left(\frac{9b^2}{4 \ln 2} \right) + \left(\tilde{\nu}_P - \frac{\Delta}{2b} \right) \frac{\Delta}{b} \exp\left(\frac{b^2}{\ln 2} \right) + \right. \\ & \left. \left(\frac{\Delta}{4b^2} + \tilde{\nu}_P{}^2 - \frac{\Delta \nu_P}{b} \right) \exp\left(\frac{b^2}{4 \ln 2} \right) \right] \end{aligned} \tag{4.17}$$

3. zentrales Moment

$$\mu_3 = \langle \tilde{\nu}^3 \rangle - 3 \langle \tilde{\nu} \rangle \mu_2 - \langle \tilde{\nu} \rangle^2 \tag{4.18}$$

4.2. Die mathematische Anpassung an das Fluoreszenzspektrum

4.2.1. Die spektrale Empfindlichkeit der Fluoreszenzdetektion

Die spektrale Empfindlichkeiten der Absorptions- und Fluoreszenzdetektion sind voneinander verschieden. Während in der Zweistrahl-Absorptionsmessung die spektrale Empfindlichkeitskurve durch Aufnahme der Gesamttransmission in der Grundlinie $T_0(\lambda)$ verschwindet (siehe Abschnitt 3.3.3.), muß sie in der Fluoreszenzdetektion explizit berücksichtigt werden.

Zur Aufnahme einer Korrekturfunktion, die die spektrale Empfindlichkeit erfaßt, wird das Spektrum einer Standardlampe (General-Electric, Q6.6A/T4/1CL) mit dem in der Fluoreszenzdetektion gemessenen technischen[3] Spektrum verglichen (Abb 4.2). Das technische Spektrum kann dabei nicht auf einmal in seiner Gesamtheit erfaßt werden und wird durch die Verknüpfung der Spektren bei zwei verschiedenen Gittereinstellungen gewonnen.

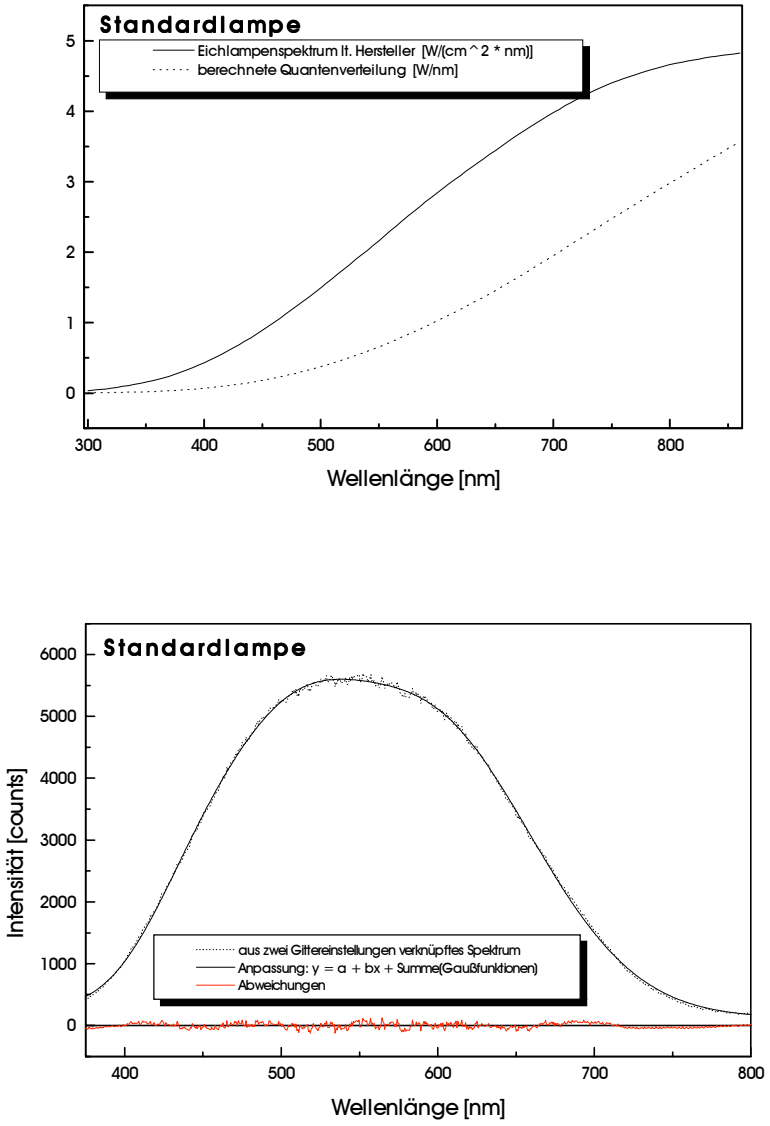


Abbildung 4.2 Das Spektrum einer Standardlampe (Wolfram) mit den Herstellerangaben im Vergleich mit dem in der Fluoreszenzdetektion gemessenen technischen Spektrum und Anpassung durch drei Gaußfunktionen.

[3] Die experimentellen Spektren vor der Korrektur der spektralen Empfindlichkeit werden in dieser Arbeit als „technische Spektren“ bezeichnet.

Das Eichlampenspektrum des Herstellers ist in $W \cdot cm^{-2} \cdot nm^{-1}$ angegeben und wird durch Multiplikation mit λ^2 in die Quantenverteilung [W/nm] umgerechnet.

An dieses Eichlampenspektrum angepaßt wird eine Funktion der Form:

$y = exp(a+b/x+cx+dx^2)$ mit den Parametern:

a = 7.714, b = - 3761, c = -23.03 und d = $-0.1199 \cdot 10^{-6}$

Das technische Spektrum wird in beiden Gittereinstellungen über $N = 13$ Messungen gemittelt und zusammengesetzt. Daran angepaßt ist eine Funktion der Form:

$y = a+bx+$*Summe dreier Gaußfunktionen* mit den Parametern:

a = 213.8, b = -0.2568,

$Center_1$ = 494.6, $FWHM_1$ = 108.2, $Amplitude_1$ = 2998,

$Center_2$ = 441.0, $FWHM_2$ = 75.13, $Amplitude_2$ = 809.3,

$Center_3$ = 591.8, $FWHM_3$ = 159.8, $Amplitude_3$ = 4751

Die gesuchte Korrekturfunktion berechnet sich durch (punktweises) Dividieren der Anpassungen an die Quantenverteilung der Standardlampe und an deren technisches Spektrum.

Das korrigierte Fluoreszenzspektrum erhält man nun durch Multiplikation des technischen Spektrums mit der Korrekturfunktion. Abbildung 4.3 zeigt den Verlauf der Korrekturfunktion und deren Einfluß auf das technische Spektrum:

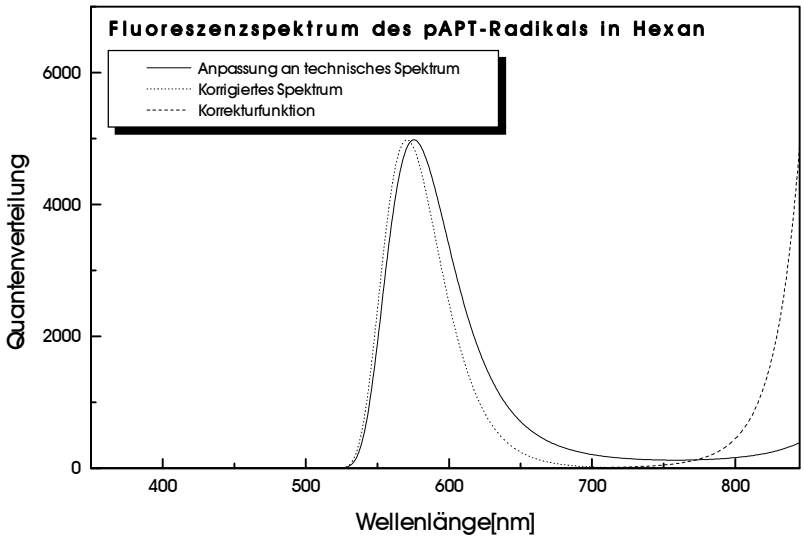


Abbildung 4.3 Form und Lage des technischen Spektrums erfahren durch die Korrekturfunktion eine Änderung

4.2.2. Die spektrale Verteilung

Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des pAPT-Radikals zeigen näherungsweise einen Spiegelbildcharakter (Abb. 4.4). Daher läßt sich das korrigierte Fluoreszenzspektrum ebenso mit einer asymmetrischen Gaußfunktion beschreiben (siehe Abschnitt 4.1.1.).

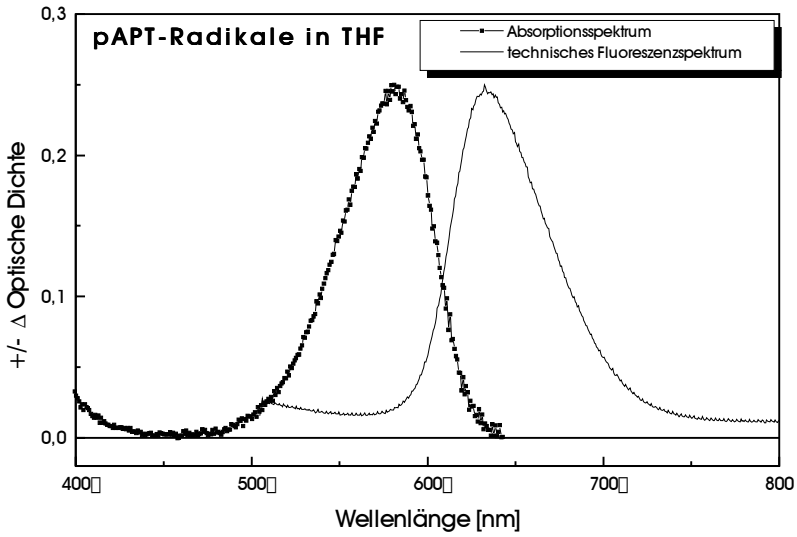


Abbildung 4.4 Auf ΔOD=±0,25 normiertes Absorptions- und technisches Fluoreszenzspektrum des pAPT-Radikals. (Die Fluoreszenz verursacht eine negative Änderung der optischen Dichte)

4.2.3. Die relative Radikalkonzentration

Die Fluoreszenzspektren sind gegenüber ihrem Energieschwerpunkt gewichtet. Nach der Einsteinschen Betrachtung des Planckschen Strahlungsgesetzes skalieren sie mit dem Faktor $\tilde{\nu}^3$ (STEINFELD, 1989). STRICKLER&BERG (1962) konnten zeigen, daß der Einsteinsche B-Koeffizient für den Übergang $i \rightarrow f$ mit dem Absorptionsquerschnitt verknüpft ist mit:

$$B_{i\rightarrow f} = 1/h \cdot \int_{Bande} \frac{\sigma(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} \tag{4.19}$$

Somit ergibt sich aus der Proportionalität zum Einsteinschen A-Koeffizienten für die Berechnung der Fläche der Fluoreszenzbande als Maß für die Radikalkonzentration:

$$N = const \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}^4} d\tilde{\nu} \tag{4.20}$$

Für das Integral wurde keine analytische Lösung gefunden. Die Flächenberechnung erfolgte durch numerische Integration in den Grenzen von 12500 bis 25000 cm^{-1}.

4.2.4. Die spektralen Momente der Fluoreszenzspektren

Das k-te spektrale Moment für das Fluoreszenzspektrum ist definiert als:

$$\left\langle \tilde{\nu}^k \right\rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}^4} \cdot \tilde{\nu}^k d\tilde{\nu}}{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}^4} \cdot d\tilde{\nu}} \qquad ;k \geq 1 \qquad (4.21)$$

Die spektralen Momente wurden durch numerische Integration in den Grenzen von 12500 bis 25000 cm^{-1} gewonnen.

Kapitel V Ergebnisse und Diskussion

Wesentliches Ziel dieser Arbeit war der Aufbau einer Anlage zur Messung transienter Spektren photolytisch erzeugter Intermediate. Diese einfach zu bedienende Anlage steht nun für routinemäßige Untersuchungen zur Verfügung. Zu Testzwecken wurden die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von *p*-Aminophenylthiyl-Radikalen (pAPT) auf einer Mikrosekundenzeitskala verfolgt. Im folgenden werden die Ergebnisse der mathematischen Auswertung der gemessenen Spektren dargestellt. Durch Anpassung einer oder mehrerer asymmetrischer Gaußfunktionen an die gemessenen Spektren und Ermittlung deren (zentraler) Momente (siehe dazu Kap. 4) können die Energieschwerpunkte (erstes Moment), deren Varianz (zweites zentrales Moment) sowie die Asymmetrie (drittes zentrales Moment) der beobachteten Übergänge bestimmt werden.

5.1. Die Absorptionsspektren des pAPT-Radikals

Durch Blitzlichtphotolyse generierte pAPT-Radikale waren bereits mehrfach Gegenstand spektroskopischer Untersuchungen (THYRION, 1973; MORINE&KUNTZ, 1979). Von besonderem Interesse ist dabei eine im sichtbaren Bereich aufzufindene Absorptions- bzw. Fluoreszenzbande, die bei diesen Wellenlängen im Edukt nicht zu beobachten ist.

5.1.1. Das Absorptionsspektrum des pAPT-Radikals in Methanol

Das Absorptionsspektrum des pAPT-Radikals zeigt in allen untersuchten polaren Lösungsmitteln eine charakteristische Form. Die Absorptionsbande im sichtbaren Bereich weist praktisch keinen Untergrund auf. Stellvertretend für die in verschiedenen polaren Lösungsmitteln gemessenen Absorptionsspektren des pAPT-Radikals zeigt Abbildung 5.1 die Radikalabsorptionsbande in Methanol 10 µs nach der Photodissoziation mit der Anpassung durch eine log-normal Verteilung und den zugehörigen Parametern. Im Anhang dieser Arbeit sind alle gemessenen Spektren abgebildet.

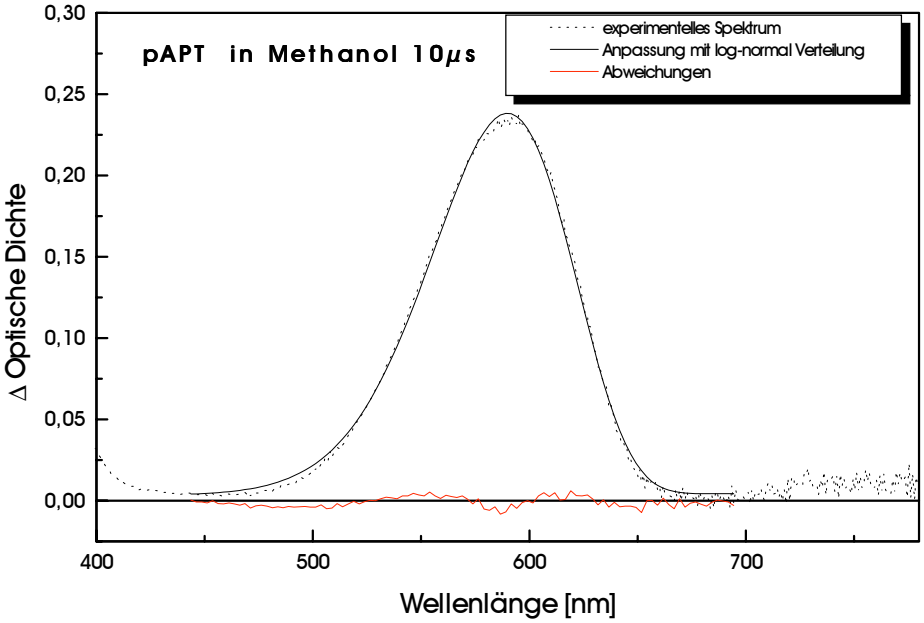


Abbildung 5.1 Das Absorptionsspektrum des pAPT-Radikals in Methanol.

Die zugehörigen Parameter der Anpassung: g_0 = 0.23, b = 0.348, Δ = 2226.3 cm^{-1}, $\tilde{\nu}_P$ = 16954.3 cm^{-1}.

Die Messungen in den verschiedenen Lösungsmitteln wurden je zehnmal wiederholt. Die Momentanalyse wurde für jede Messung einzeln durchgeführt und tabellarisch in der folgenden Form erfaßt:

Nr.	FlächeAbs. [cm^{-2}]	1. M [cm^{-1}]	2. ZM [cm^{-1}]	3. ZM [cm^{-1}]	Peak [cm^{-1}]	RedHW [cm^{-1}]	BlueHW [cm^{-1}]	FWHM [cm^{-1}]	2. M [cm^{-1}]	3. M [cm^{-1}]
1.	0,0337	17339,3	1074,6	1051,0	16953,5	16016,8	18285,0	2268,2	17372,6	17407,0
2.	0,0339	17341,5	1078,2	1057,4	16950,6	16015,1	18285,2	2270,1	17374,9	17409,5
3.	0,0329	17324,1	1073,6	1031,9	16956,4	16001,6	18292,1	2290,6	17357,3	17391,6
4.	0,0339	17337,9	1074,2	1048,3	16954,5	16015,7	18286,2	2270,5	17371,1	17405,4
5.	0,0328	17333,3	1070,3	1042,4	16952,7	16015,7	18280,0	2264,3	17366,3	17400,4
6.	0,0329	17330,7	1070,8	1038,7	16954,5	16012,1	18283,9	2271,8	17363,7	17397,8
7.	0,0334	17335,5	1073,4	1045,2	16954,3	16014,2	18285,6	2271,5	17368,7	17403,0
8.	0,0336	17337,3	1073,9	1043,9	16957,2	16015,3	18289,5	2274,1	17370,5	17404,8
9.	0,0338	17330,9	1077,2	1042,2	16954,8	16004,6	18292,8	2288,2	17364,3	17398,8
10.	0,0329	17331,9	1071,5	1044,4	16950,0	16012,9	18278,5	2265,7	17365,0	17399,1
Mittelwert	0,0334	**17334,5**	**1074,0**	**1044,6**	16954,3	16012,3	18286,7	2274,4	17367,7	17402,0
Std.abw. abs.	0,0004	**5,0**	**2,4**	**6,9**	1,8	5,1	3,9	8,4	5,1	5,2
Std.abw. [%]	1,32%	**0,03%**	**0,23%**	**0,66%**	0,01%	0,03%	0,02%	0,37%	0,03%	0,03%

Zur Vergleichbarkeit der Größenordnungen der zentralen Momente wurden hier und im folgenden jeweils die zweite (dritte) Wurzel wiedergegeben. Zusätzlich wurden noch der blaue und der rote Halbwertspunkt bestimmt; die Lage des Maximums (*Peak*) und die Halbwertsbreite (*FWHM*) entsprechen den Parametern der Anpassung durch die log-normal Verteilung aus Gleichung 4.1.

5.1.2. Die Ergebnisse der Momentanalyse

Für alle weiteren Absorptionsspektren des pAPT-Radikals in den verschiedenen Lösungsmitteln erfolgt hier eine tabellarische Aufstellung der ermittelten Momente:

Methanol	**Fläche Abs. [cm^{-2}]**	**1. M [cm^{-1}]**	**2. ZM [cm^{-1}]**	**3. ZM [cm^{-1}]**	**Peak [cm^{-1}]**	**RedHW [cm^{-1}]**	**BlueHW [cm^{-1}]**	**FWHM [cm^{-1}]**	**2. M [cm^{-1}]**	**3. M [cm^{-1}]**
Mittelwert	0,0334	**17334,5**	**1074,0**	**1044,6**	16954,3	16012,3	18286,7	2274,4	17367,7	17402,0
Std.abw. abs.	0,0004	**5,0**	**2,4**	**6,9**	1,8	5,1	3,9	8,4	5,1	5,2
Std.abw. [%]	1,32%	**0,03%**	**0,23%**	**0,66%**	0,01%	0,03%	0,02%	0,37%	0,03%	0,03%
Ethanol										
Mittelwert	0,0327	**17319,2**	**1072,6**	**1051,9**	16930,7	15999,5	18258,5	2259,0	17352,4	17386,7
Std.abw. abs.	0,0003	**5,6**	**3,3**	**5,0**	1,2	8,4	5,8	13,5	5,6	5,5
Std.abw. [%]	0,86%	**0,03%**	**0,31%**	**0,48%**	0,01%	0,05%	0,03%	0,60%	0,03%	0,03%
n-Propanol										
Mittelwert	0,0312	**17284,7**	**1097,6**	**1090,8**	16874,1	15936,7	18228,4	2291,7	17319,5	17355,6
Std.abw. abs.	0,0002	**4,3**	**4,0**	**5,2**	4,3	7,3	5,5	10,6	4,3	4,3
Std.abw. [%]	0,79%	**0,03%**	**0,36%**	**0,48%**	0,03%	0,05%	0,03%	0,46%	0,02%	0,02%
iso-Propanol										
Mittelwert	0,0312	**17241,7**	**1105,8**	**1107,1**	16820,1	15885,1	18181,4	2296,3	17277,1	17313,8
Std.abw. abs.	0,0007	**4,3**	**3,1**	**5,2**	2,6	2,4	5,8	6,5	4,5	4,7
Std.abw. [%]	2,17%	**0,03%**	**0,28%**	**0,47%**	0,02%	0,02%	0,03%	0,28%	0,03%	0,03%
n-Butanol										
Mittelwert	0,0392	**17250,4**	**1098,6**	**1086,1**	16845,2	15900,6	18203,0	2302,4	17285,4	17321,6
Std.abw. abs.	0,0012	**3,1**	**3,1**	**5,3**	2,8	4,6	2,5	6,1	3,1	3,1
Std.abw. [%]	3,09%	**0,02%**	**0,28%**	**0,49%**	0,02%	0,03%	0,01%	0,27%	0,02%	0,02%
2-Butanol										
Mittelwert	0,0302	**17223,3**	**1123,3**	**1135,5**	16785,2	15847,4	18164,0	2316,6	17259,9	17298,0
Std.abw. abs.	0,0026	**3,8**	**4,1**	**9,4**	4,7	3,2	6,2	8,3	4,0	4,2
Std.abw. [%]	8,59%	**0,02%**	**0,36%**	**0,82%**	0,03%	0,02%	0,03%	0,36%	0,02%	0,02%
Propylencarbonat										
Mittelwert	0,0349	**17411,0**	**1027,6**	**1034,1**	17009,9	16148,6	18270,2	2121,7	17441,3	17472,7
Std.abw. abs.	0,0004	**3,1**	**3,3**	**5,4**	1,2	3,7	3,2	6,6	3,2	3,3
Std.abw. [%]	1,03%	**0,02%**	**0,32%**	**0,52%**	0,01%	0,02%	0,02%	0,31%	0,02%	0,02%
Acetonitril										
Mittelwert	0,0306	**17545,1**	**979,4**	**952,6**	17193,3	16336,4	18405,5	2069,1	17572,4	17600,6
Std.abw. abs.	0,0003	**2,4**	**3,0**	**4,0**	1,1	4,3	4,5	8,8	2,4	2,5
Std.abw. [%]	1,07%	**0,01%**	**0,31%**	**0,42%**	0,01%	0,03%	0,02%	0,42%	0,01%	0,01%
THF										
Mittelwert	0,0226	**17600,3**	**914,8**	**939,5**	17219,8	16477,2	18329,4	1852,3	17624,1	17648,6
Std.abw. abs.	0,0003	**4,1**	**8,0**	**9,0**	2,1	6,3	9,6	15,4	4,5	4,9
Std.abw. [%]	1,40%	**0,02%**	**0,87%**	**0,96%**	0,01%	0,04%	0,05%	0,83%	0,03%	0,03%
Diethylether										
Mittelwert	0,0221	**17856,9**	**852,3**	**860,6**	17513,8	16806,1	18552,7	1746,7	17877,3	17898,2
Std.abw. abs.	0,0004	**2,1**	**2,0**	**3,7**	1,3	3,0	3,0	5,6	2,2	2,2
Std.abw. [%]	1,74%	**0,01%**	**0,24%**	**0,43%**	0,01%	0,02%	0,02%	0,32%	0,01%	0,01%

5.1.3. Die solvatochrome Reihe der Alkohole

Die im Kapitel 2 abgeleitete Δf-Funktion mit:

$$\Delta f = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \tag{2.19}$$

wurde gegen die aus den Momentanalysen erhaltenen Energieschwerpunkte der Absorption des pAPT-Radikals für die untersuchten Lösungsmittel aufgetragen. Für die Lösungsmittelparameter wurden folgende Werte verwendet:

Lösungsmittel	ε	n^D_{20}	
Propylencarbonat	65,10	1,4210	1)
Acetonitril	37,50	1,3440	3)
Methanol	32,00	1,3290	2)
Ethanol	24,20	1,3600	2)
n-Propanol	20,75	1,3840	2)
n-Butanol	17,70	1,3990	2)
iso-Propanol	19,52	1,3770	2)
2-Butanol	16,35	1,3970	2)
Tetrahydrofuran	7,58	1,4070	3)
Ether	4,34	1,8200	4)
Hexan	1,89	1,3750	4)

Tabelle der verwendeten Lösungsmittelparameter. Die Daten wurden aus folgenden Quellen bezogen: 1) BEILSTEIN, 2) LANDOLT-BORNSTEIN, 3) WEAST UND 4) RIDDICK-BUNGER.

Man erhält eine solvatochrome Reihe. Für die Stoffklasse der Alkohole zeigt die Abbildung 5.2 den entsprechenden funktionalen Zusammenhang. Die Ergebnissse einer linearen Regressionsanalyse sind nebenstehend dargestellt.

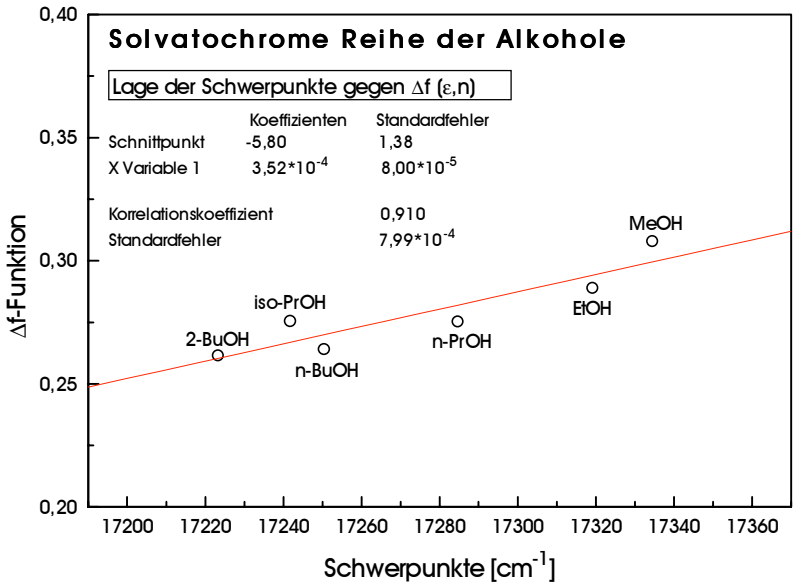


Abbildung 5.2 Die Auftragung der Energieschwerpunkte der Absorption des pAPT-Radikals gegen Δf ergibt eine solvatochrome Reihe.

5.2. Die Fluoreszenzspektren des pAPT-Radikals

In einigen Lösungsmitteln ist eine Fluoreszenz des pAPT-Radikals deutlich zu beobachten. Es sind dies z.B. Hexan, Cyclohexan, n-Pentan, Ethylacetat, Ethylbromid und Diethylether (MORINE&KUNTZ, 1979). Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Fluoreszenz des pAPT-Radikals in Acetonitril, Tetrahydrofuran und Hexan gemessen. In den untersuchten Alkoholen konnte innerhalb der Nachweisgrenze keine Fluoreszenz detektiert werden.

5.2.1. Die technischen Spektren

Abbildung 5.3 zeigt die technischen Fluoreszenzspektren des pAPT-Radikals in Acetonitril und Tetrahydrofuran:

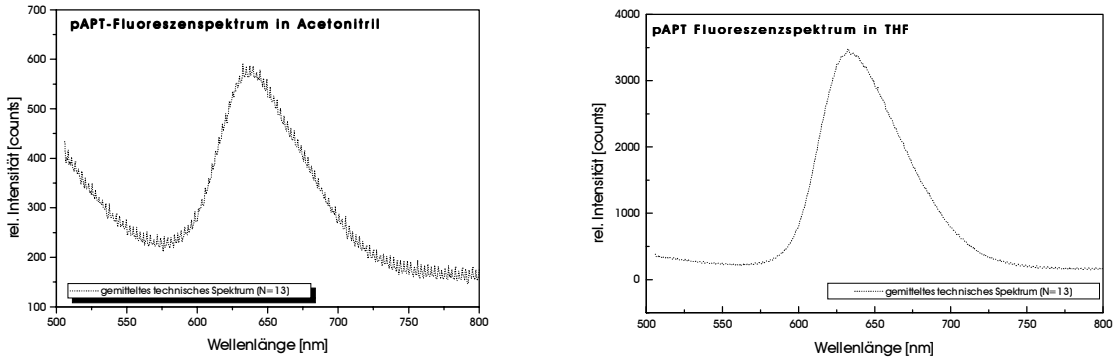


Abbildung 5.3 Gemittelte technische Fluoreszenzspektren des pAPT-Radikals in Acetonitril und Tetrahydrofuran.

5.2.2. Der Einfluß der Korrektur auf die technischen Spektren

Die technischen Fluoreszenzspektren mußten zur weiteren Auswertung mit der spektralen Empfindlichkeit der Apparatur korrigiert werden (siehe Abschnitt 4.2.1). Dazu war es notwendig, das technische Fluoreszenzspektrum mit der ermittelten Korrekturfunktion zu multiplizieren. Wegen der geringen Empfindlichkeit der verstärkten Diodenzeile im roten Spektralbereich geht die Korrekturfunktion im Roten schneller gegen unendlich als die log-normal Verteilung gegen null. Deshalb kann man mit der derzeitigen Detektionseinheit gemessene Fluoreszenzspektren mit einer signifikanten Fluoreszenzintensität bei $\lambda > 750$ nm nicht mehr sinnvoll auf die spektrale Empfindlichkeit korrigieren. Nur in Hexan war die Rotverschiebung der Fluoreszenz gering genug, um das gesamte Spektrum mit ausreichender Empfindlichkeit detektieren zu können. In den Lösungsmitteln Acetonitril und Tetrahydrofuran lag die Fluoreszenz so weit im Roten, daß die Empfindlichkeit der Diodenzeile bereits zu klein für eine genaue Messung war. Abbildung 5.4 zeigt die

korrigierten Fluoreszenzspektren des pAPT-Radikals in Acetonitril und Tetrahydrofuran und verdeutlicht das Problem:

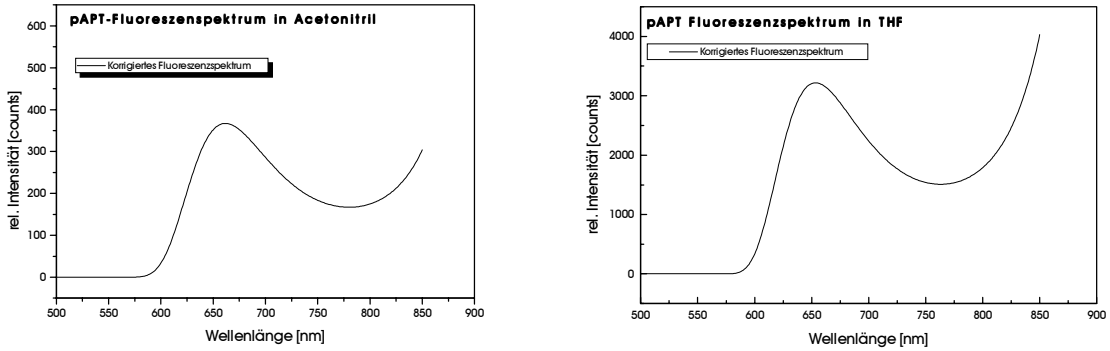
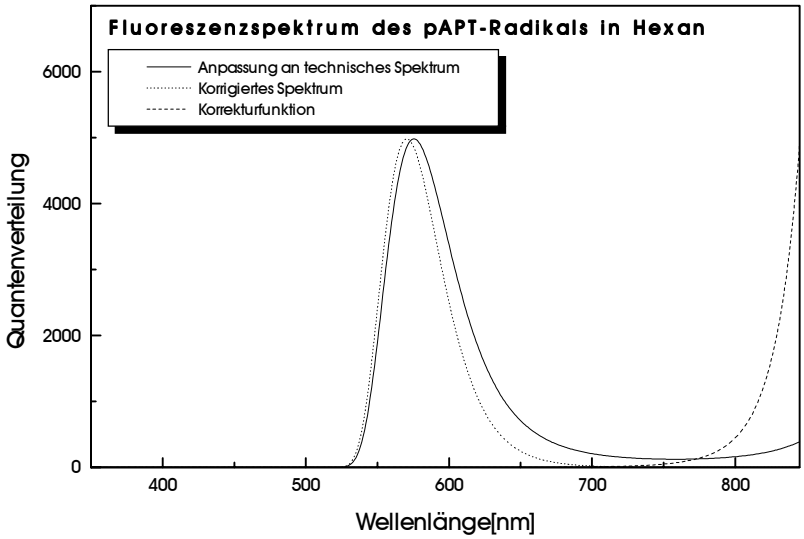


Abbildung 5.4 Korrigierte Fluoreszenzspektren des pAPT-Radikals in Acetonitril und Tetrahydrofuran lassen sich nicht mehr sinnvoll auswerten.

Anstelle der bisher verwendeten Detektionseinheit soll in Zukunft eine CCD-Kamera zum Einsatz kommen.

5.2.3. Die Ergebnisse der Momentanalyse in Hexan

Das Fluoreszenzspektrum des pAPT-Radikals in Hexan lag so weit im blauen Spektralbereich, daß die Korrektur auf die spektrale Empfindlichkeit der intensivierten Diodenzeile möglich war. Das korrigierte Fluoreszenzspektrum wurde durch eine log-normal Verteilung angepaßt. Damit war es auch möglich, eine Momentanalyse durchzuführen. Abbildung 5.5 zeigt die Anpassung an das technische und das korrigierte Fluoreszenzspektrum des Radikals in Hexan:



Die Momentanalyse gemäß Gleichungen 4.20 ergab die folgenden Werte:

Hexan	FlächeAbs. [cm^{-5}]	1. M [cm^{-1}]	2. ZM [cm^{-1}]	3. ZM [cm^{-1}]	Peak [cm^{-1}]	RedHW [cm^{-1}]	BlueHW [cm^{-1}]	FWHM [cm^{-1}]	2. M [cm^{-1}]	3. M [cm^{-1}]
	$1{,}17 \cdot 10^{-9}$	16757	1033	2069	17398	16351	18087	2268	16702	16830

Aus den geschilderten Gründen war es nicht möglich, eine solvatochrome Reihe der Fluoreszenzbande zu erhalten. Eine Überprüfung der Dipolmomentbestimmung des pAPT-Radikals steht daher noch aus.

Zusammenfassung

Wesentliches Ergebnis dieser Arbeit ist der vollständige Aufbau einer Anlage zur routinemäßigen Messung transienter optischer Absorptionsspektren photolytisch erzeugter Intermediate. Diese können mit der entstandenen Apparatur auf einer Mikrosekundenzeitskala verfolgt werden. Dabei wurden die Polychromatoren konstruiert und justiert sowie die Steuerungselektronik und die Software entwickelt. Die Anlage ist einfach zu bedienen und in dieser Form kommerziell nicht verfügbar. Ebenfalls zugänglich sind mit dieser Anlage die Fluoreszenzspektren transienter Spezies. Allerdings waren in dieser Arbeit die technischen Fluoreszenzspektren durch die spektrale Empfindlichkeit der vorhandenen Detektion auf der roten Seite des Spektrums nur eingeschränkt auszuwerten. Dieses Problem ist durch Umstellung der Detektion auf eine CCD-Kamera zu lösen.

Die Absorptionsspektren eines aus der Literatur bekannten Radikals konnten reproduziert und mit gutem Signal-Rausch-Verhältnis gemessen werden.

Eine allgemeine Vorgehensweise zur mathematischen Auswertung der gemessenen Spektren unabhängig von der Art der photolytisch erzeugten Spezies wurde dargestellt. Durch Anpassung einer oder mehrerer asymmetrischer Gaußfunktionen an die gemessenen Spektren und Ermittlung deren (zentraler) Momente konnten die Energieschwerpunkte (erstes Moment), deren Varianz (zweites zentrales Moment) sowie die Asymmetrie (drittes zentrales Moment) der beobachteten Übergänge bestimmt werden.

Im theoretischen Teil dieser Arbeit wurde eine Übersicht gegeben über die Literatur zur Anwendung des Onsager'schen Reaktionsfeldmodells auf den Einfluß des Lösungsmittels auf die Lage von Absorptions- und Fluoreszenzbanden. Aus der lösungsmittelabhängigen Verschiebung der Lage von Elektronenbanden lassen sich die Dipolmomente im Grundzustand und im ersten angeregten Zustand bestimmen.

Literaturverzeichnis

Abaci, C., Inc. 1987. *The Scientific Desk®. Libary of Fortran Subroutines.*

Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, 4te Aufl. Drittes und Viertes Ergänzungswerk, Bd. 19, 1564f.

Bethune, D. S., 1981. *Appl. Opt.* **20**, 1897-1899.

Bingemann, D., 1994. Dissertation Universität Göttingen

Böttcher, C. J. F., 1973. *Theory of Electric Polariazation*. Elsevier, Amsterdam.

Bultmann, T, 1994. Dissertation Universität Göttingen.

Candler, L, 1951. *Modern Interferometers*, Higler&Watt, London.

Demtröder, W., 1991. *Laserspektroskopie*. II. Auflage, Springer, Berlin.

Ernsting, N. P., 1992. Technische Zeichnung. Persönliche Mitteilung.

Ernsting, N. P., M. Kaschke, 1991. *Rev. Sci. Instrum.* **62**, 600-608.

Ernsting, N. P., 1990. *Chem. Phys. Letters.* **166**, 221-226.

Fleming, G. R., 1986. *Chemical Applications of Ultrafast Spectroscopy*. Oxford University Press, New York.

Grellmann, K. H., H.-G. Scholz, 1979. *Chem. Phys. Letters*. **62**, 64-71.

Hecht, E., 1989. *Optik*.153ff. Adison Wesley, Bonn.

Ishizaka, S., 1987. *Chem. Phys. Letters*. **139**, 89-92

Landolt-Bornstein, 1959. *Zahlenwerte und Funktionen*, 6te Aufl. Bd. II/6, 614ff., 677ff Springer, Berlin.

Lembke, R. R., 1983. *Journal of Photochemistry*. **21**, 157-166.

Lippert, E., 1966. *Optische Anregung organischer Systeme*. 343-355 Verlag Chemie Gmbh.

Lippert, E., 1957. *Z. für Elektrochemie*. **61**, 962-975.

Lippert, E., 1955. *Z. Naturforschung*. **10a**, 541-545.

Liptay, W., 1969. *Angew. Chemie*. **81**, 195-232.

Liptay, W., 1965. *Z. Naturforschung*. **20a**, 1441.

Maroncelli, M., G. R. Fleming, 1987. *J. Chem. Phys.* **86**, 6221-6239.

Mataga, N., 1956. *Bull. Chem. Soc. Japan*. **29**, 465-470.

Mataga, N., 1955. *Bull. Chem. Soc. Japan*. **28**, 690-691.

Morine, G. H., R. R. Kuntz, 1979, *Chem. Phys. Letters*, **67**, 552-554.

Norrish, R. G. W., G. Porter, 1949. *Nature*. **164**, 658.

Onsager, L., 1936. *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1486.

Ooshika, Y., 1954. *J. Phys. Soc. Japan*. **9**, 594.

Porter, G., R. G. W. Norrish, 1950. *Pm. Roy. Soc. A.* **200**, 284-300.

Press, W. H., B. P. Flannery, S. A. Teukowsky, W. T. Vetterling, 1989.
Numerical Recipes in Fortran. Cambridge University Press, Cambridge.

Riddick, J.A., W.B. Bunger, 1970. *Organic Solvents*, Wiley-Interscience, New York.

Rodrigez, M., 1993. Persönliche Mitteilung an T. Bultmann.

Siano, D. B., D. E. Metzler, 1969. *J. Chem. Phys.* **51**, 1856-1861.

Steinfeld, J., 1989. *Molecules and Radiation.* 25ff. MIT Press, Cambridge.

Strickler, S. J., R. A. Berg, 1962. *J. Chem. Phys*. **37**, 814-822

Suppan, P., 1968. *J. Chem. Soc. (London).* **A**, 3125-3133.

Thyrion, F. C., 1973. *J. Phys. Chem*. **77**, 1478-1482.

Weast, R. C., 1985. *Handbook of Chemistry and Physics*. 65th edition CRC, Florida.

Danksagung

In die vorliegende Arbeit sind die Ideen und die tatkräftige Unterstützung vieler Menschen miteingeflossen. Ihnen allen schulde ich Dank.

Allen voran danke ich Prof. Dr. N. P. Ernsting für die komplexe und anspruchsvolle Themenstellung, für die allzeitliche und allumfassende Betreuung beim Verständnis des Wesentlichen der Spektroskopie und für die unkonventionelle finanzielle Unterstützung, die mir mehrfach einen langen Aufenthalt in der Abteilung Laserphysik am Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie in Göttingen ermöglichte.

Dr. Dieter Bingemann danke ich für die gründliche Einführung in die Thematik, die selbstlose Bereitstellung seines Wissens und seine herausragende pädagogische Fähigkeit, komplizierte Zusammenhänge zu erklären. Auch nach seinem Weggang in die Vereinigten Staaten half er mir via E-Mail bei der Lösung zahlreicher Probleme.

Dr. Thomas Bultmann half beim optischen Aufbau der Blitzanlage und den hierfür nötigen Berechnungen und Auswertungen. Für die stete Sorge am Fortgang der Arbeit sei ihm hiermit herzlich gedankt!

Thorsten Elle programmierte die GAL-Bausteine des Verzögerungsgenerators. Elektrische Geräte und elektronische Bauteile entstammen den geschickten Händen von Peter von Magnus und Jay Jethwa. Viele feinmechanische Komponenten wurden in den Göttinger und Berliner Werkstätten von Herrn Kahlmeyer und Herrn Waterstradt und deren Kollegen gefertigt.

Dr. Manfred Wick und Herr Ingo Ebner gaben zahlreiche Tips bei der Turbo-Pascal-Programmierung der Spektroskopiesoftware.

Ganz besonders herzlich danke ich Familie Prof. Johannes Orthner in Göttingen für Kost und Logie.

Und schließlich danke ich allen Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe, die mir jede Unterstüzung zukommen ließen!

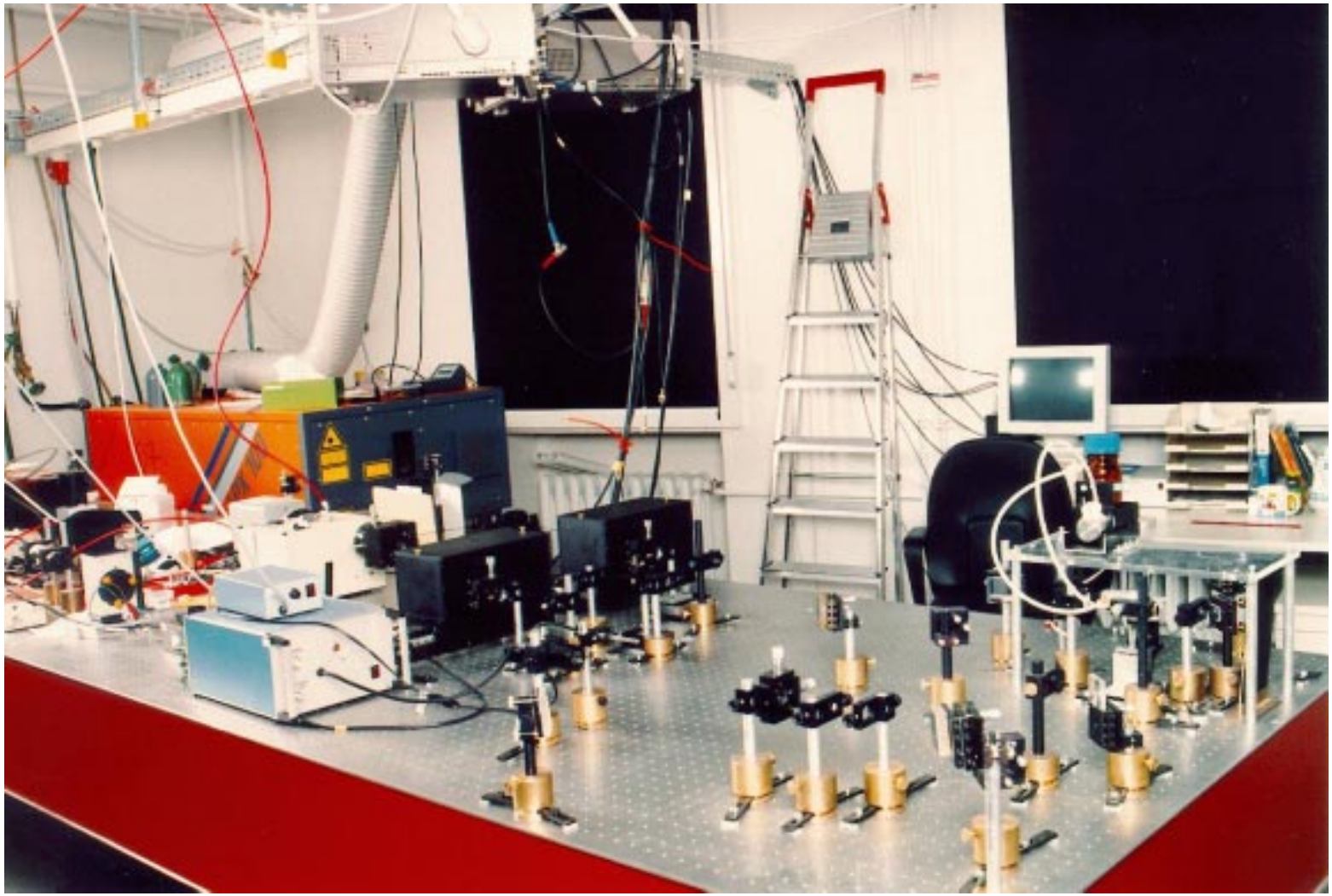


Bild 1: Die Blitzlichtphotolyse-Apparatur im Überblick. Im Hintergrund steht der Excimer-Pumplaser. Auf dem Schreibtisch im rechten Fotoabschnitt befindet sich der PC und der Verzögerungsgenerator. Hinter den Polychromatoren ist die Fluoreszenzdetektion zu erkennen.

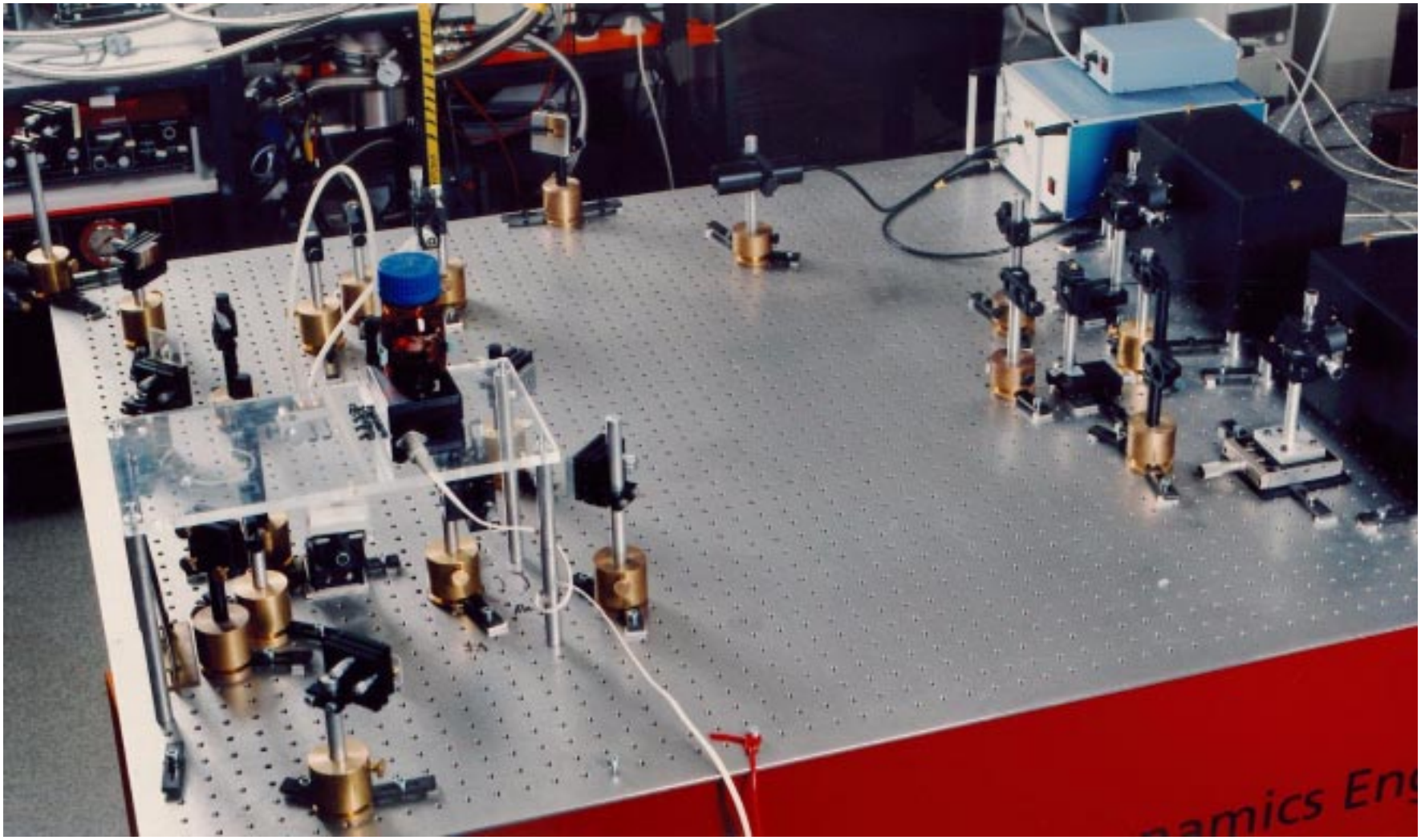
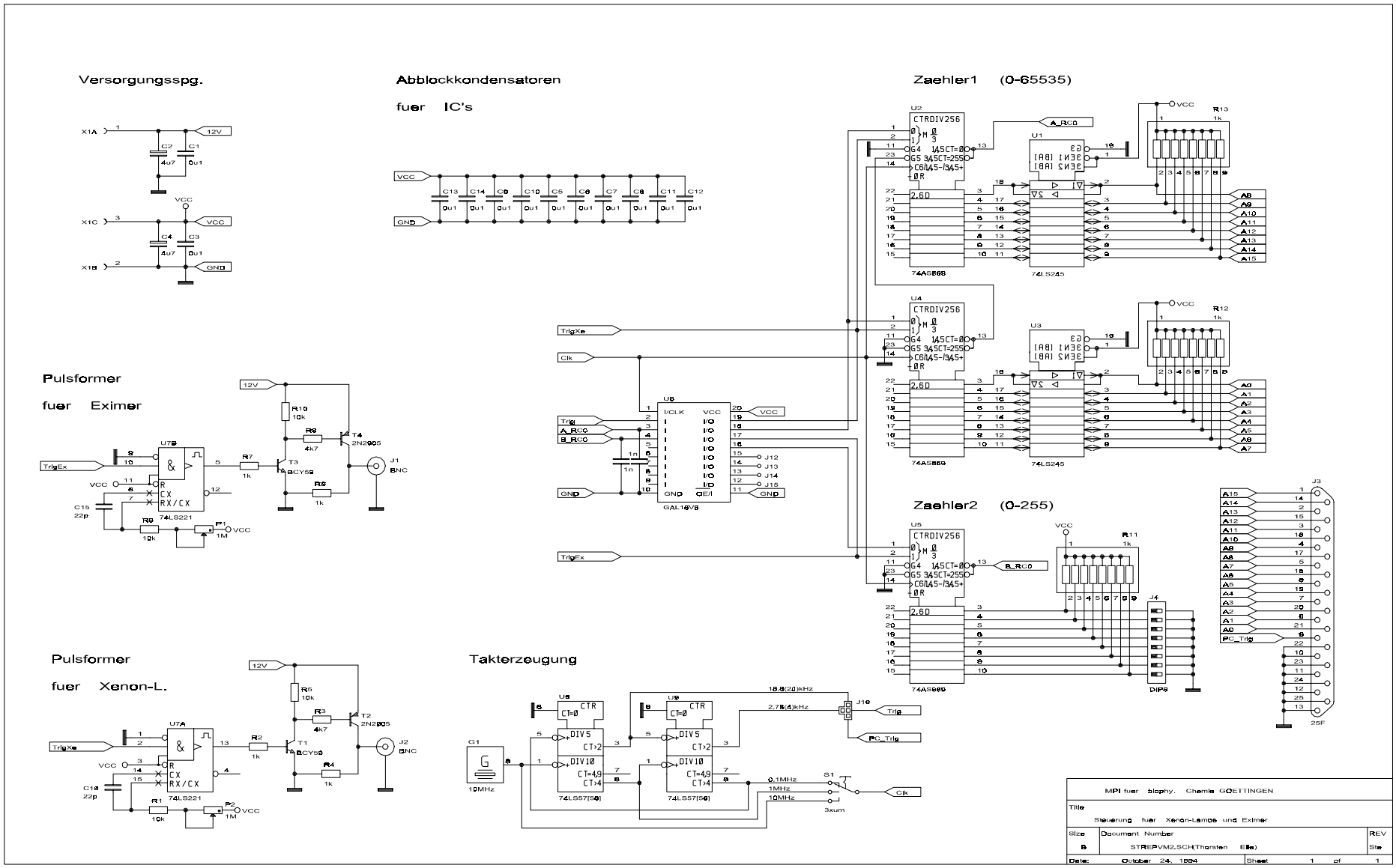
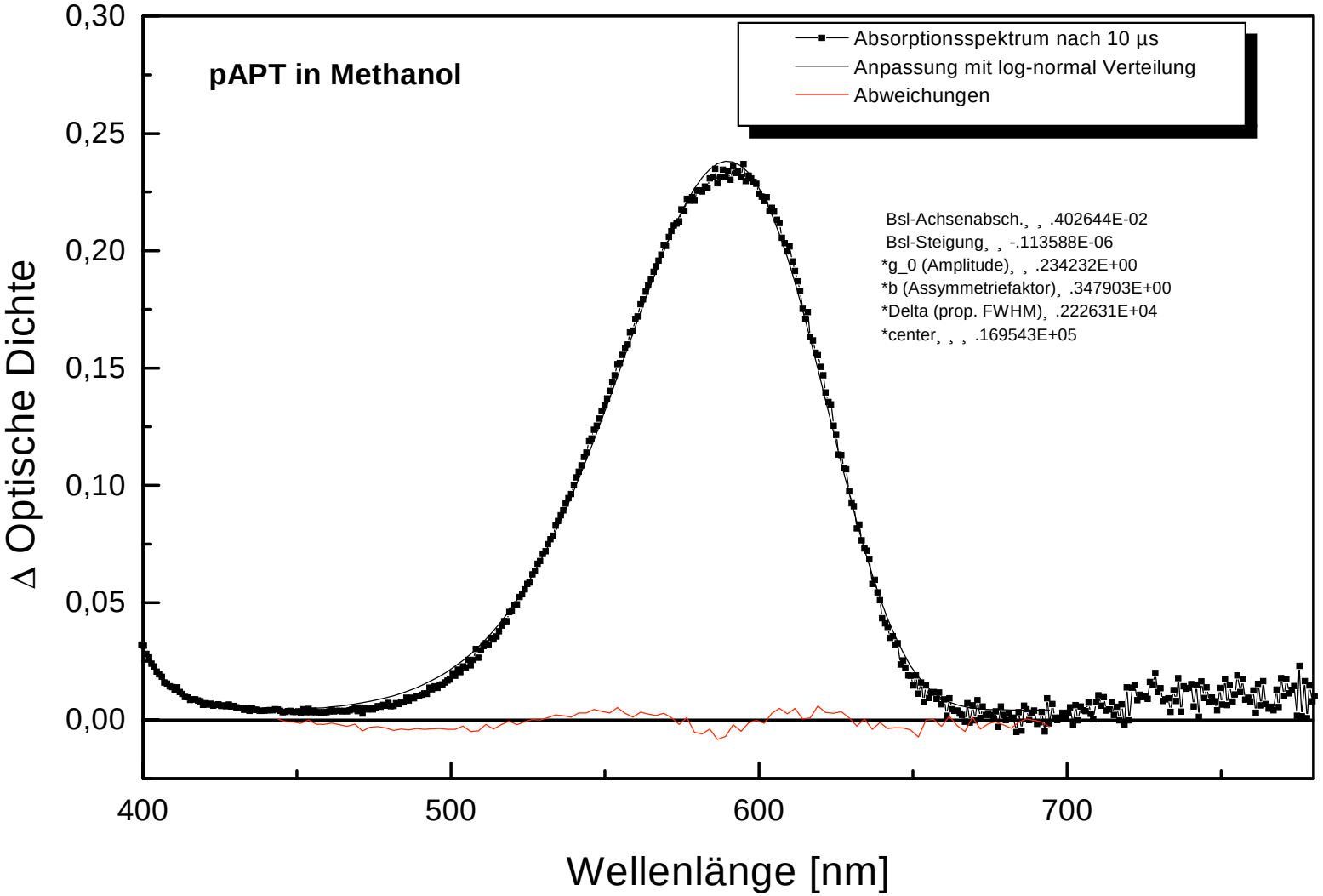


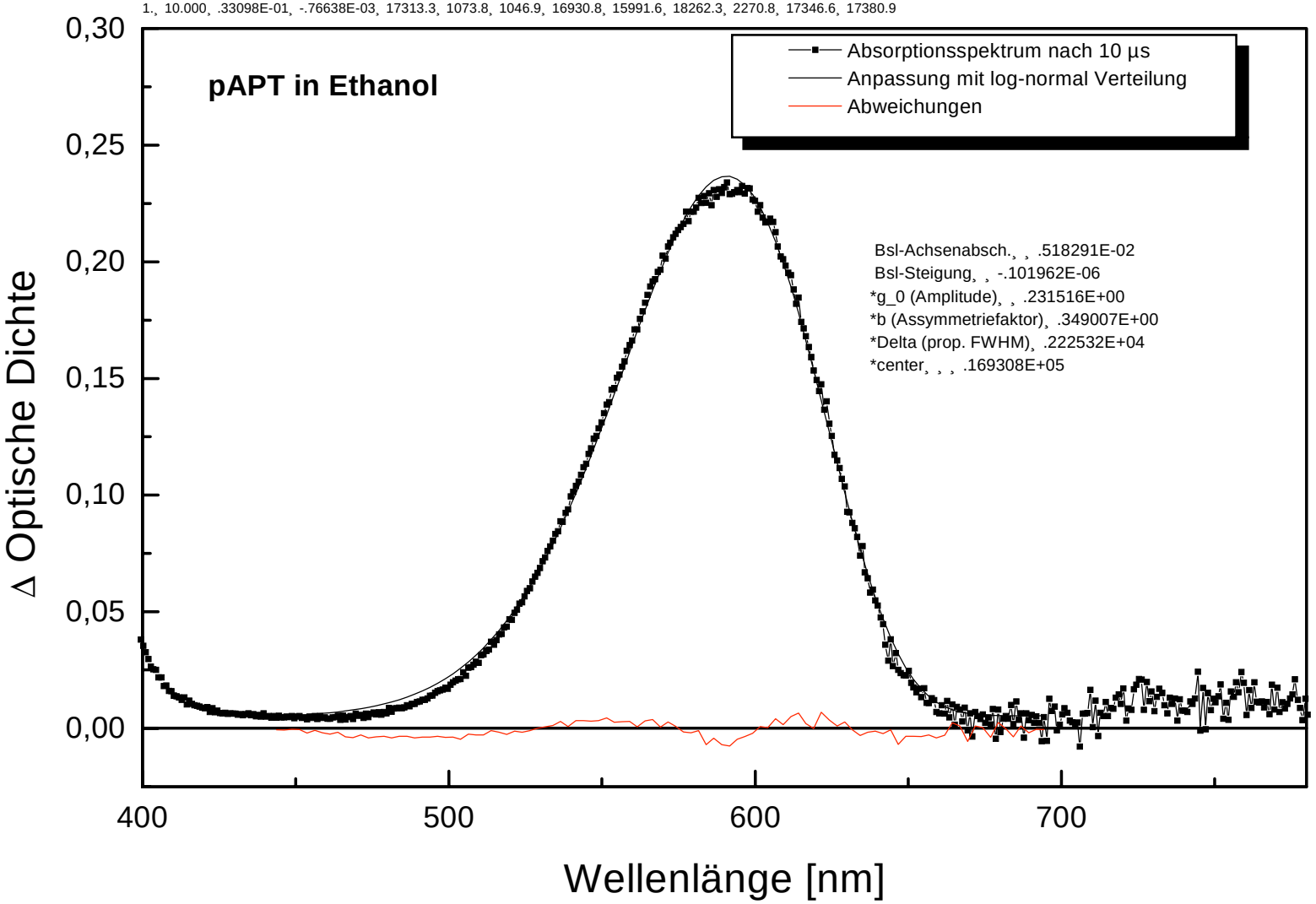
Bild 2: Blick auf die Blitzlichtphotolyse-Anlage. Unter der Plexiglas-Scheibe befindet sich die Probenzelle. In der Bildmitte hinten erkennt man die Xenon-Blitzlampe, am linken Bildrand den Strahlteiler. Zwischen den beiden Polychromatoren verläuft die Glasfaser zur Fluoreszenzdetektion.


Versorgungsspg.
Abblockkondensatoren
fuer IC's
Zaehler1 (0-65535)
Pulsformer
fuer Eximer
Zaehler2 (0-255)
Pulsformer
fuer Xenon-L.
Takterzeugung
MPI fuer biophy. Chemie GOETTINGEN
Title
Steuerung fuer Xenon-Lampe und Eximer
Size
B
Document Number
STREPVM2.SCH(Thorsten Ella)
REV
Date: October 24, 1994
Sheet 1 of 1

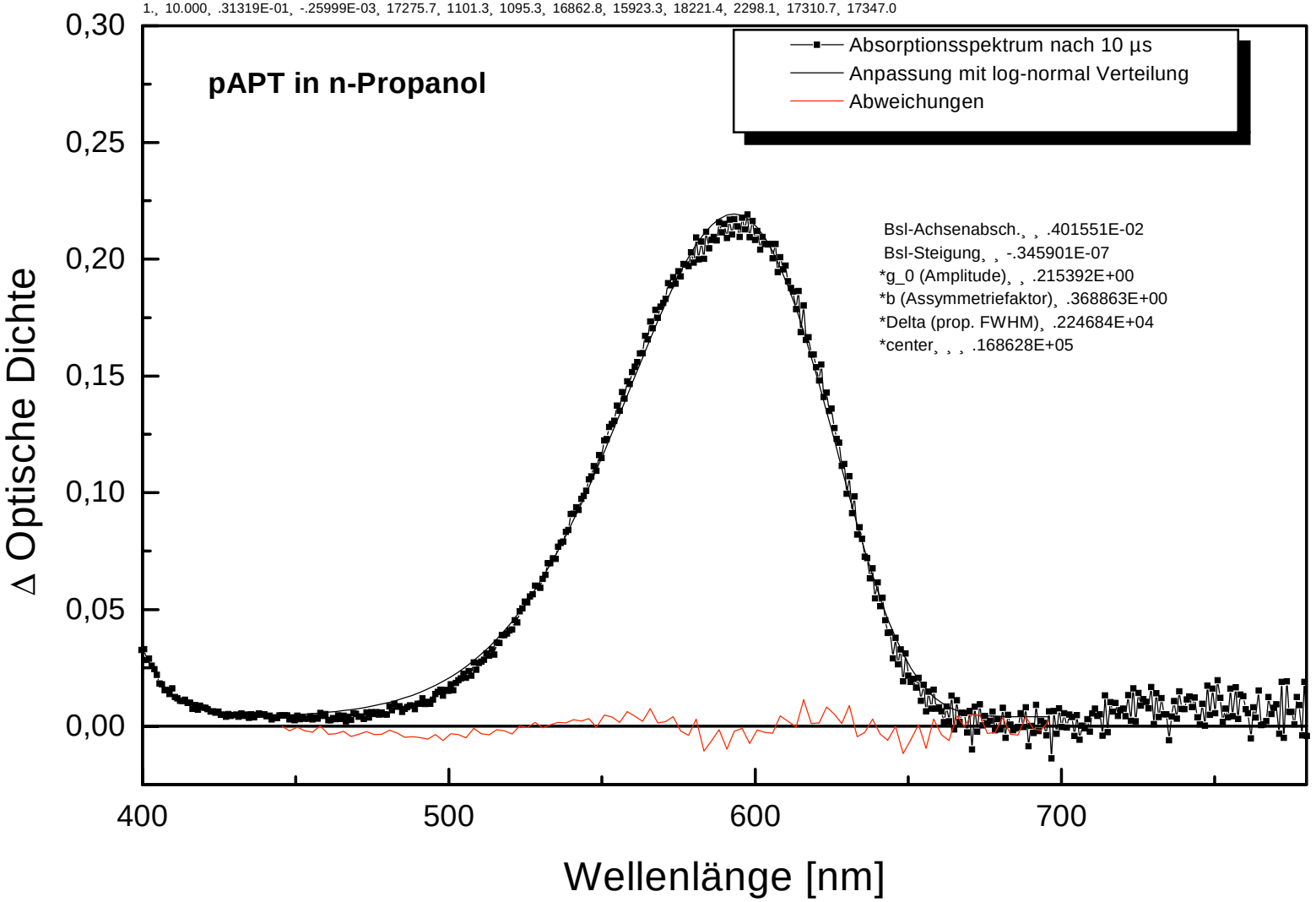
Nr., Zeit, Fläche Abs., Fläche Grundl., 1. M, 2. ZM, 3. ZM, Peak, RedHW, BlueHW, FWHM, 2. M, 3. M
1., 10.000, .33449E-01, -.85377E-03, 17335.5, 1073.4, 1045.2, 16954.3, 16014.2, 18285.6, 2271.5, 17368.7, 17403.0



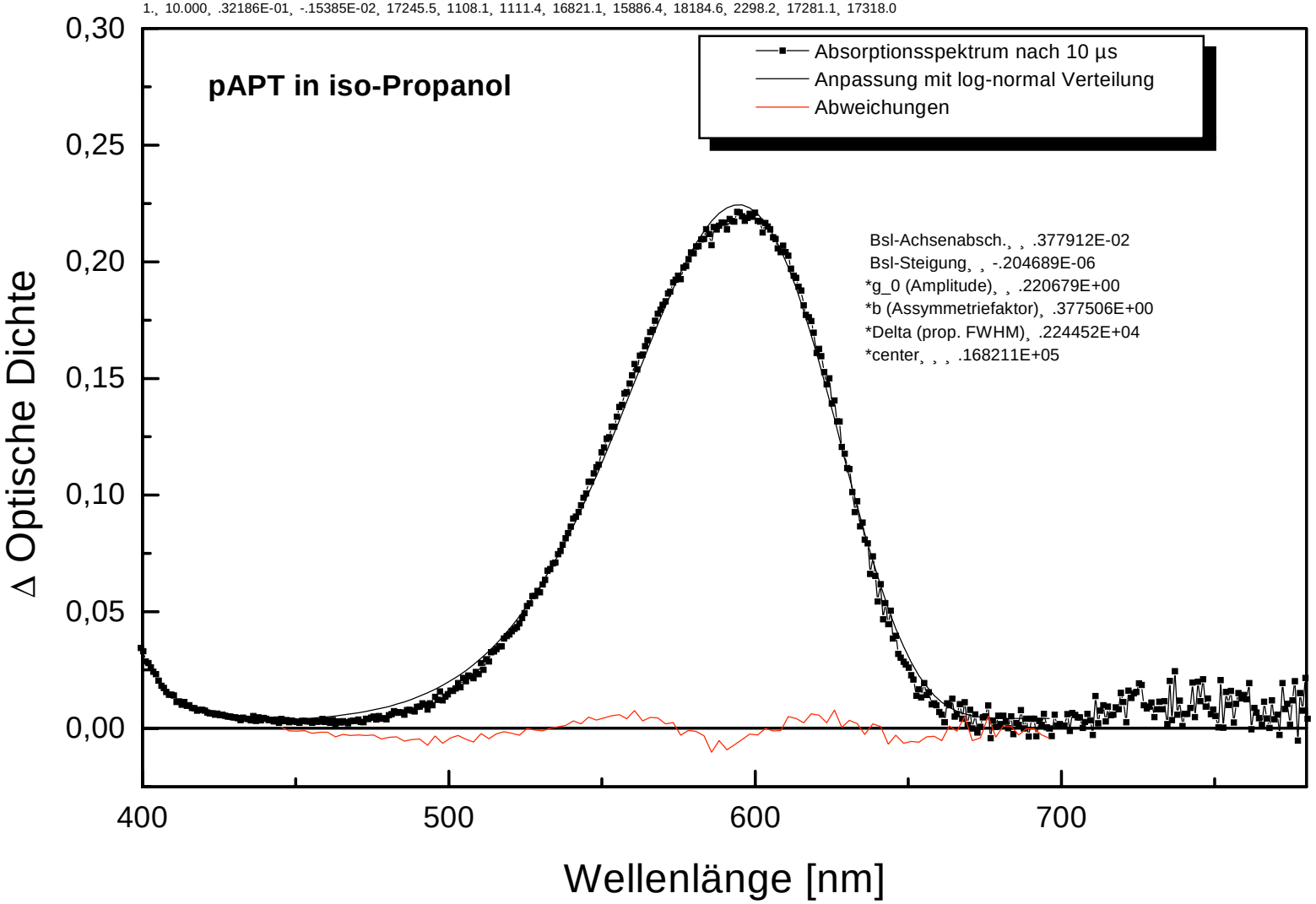
Nr., Zeit, Fläche Abs., Fläche Grundl., 1. M, 2. ZM, 3. ZM, Peak, RedHW, BlueHW, FWHM, 2. M, 3. M
1., 10.000, .33098E-01, -.76638E-03, 17313.3, 1073.8, 1046.9, 16930.8, 15991.6, 18262.3, 2270.8, 17346.6, 17380.9



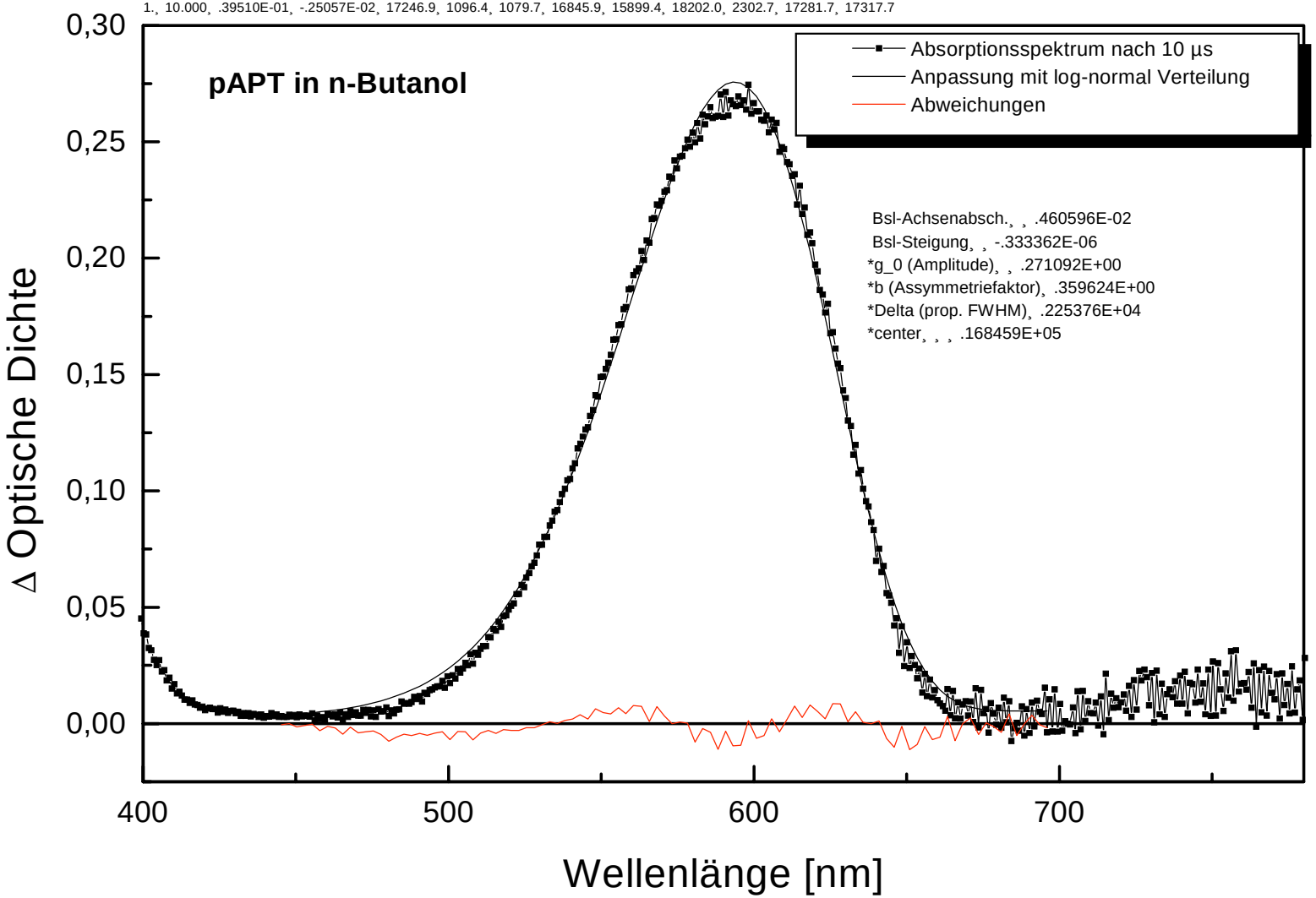
Nr., Zeit, Fläche Abs., Fläche Grundl., 1. M, 2. ZM, 3. ZM, Peak, RedHW, BlueHW, FWHM, 2. M, 3. M
1., 10.000, .31319E-01, -.25999E-03, 17275.7, 1101.3, 1095.3, 16862.8, 15923.3, 18221.4, 2298.1, 17310.7, 17347.0



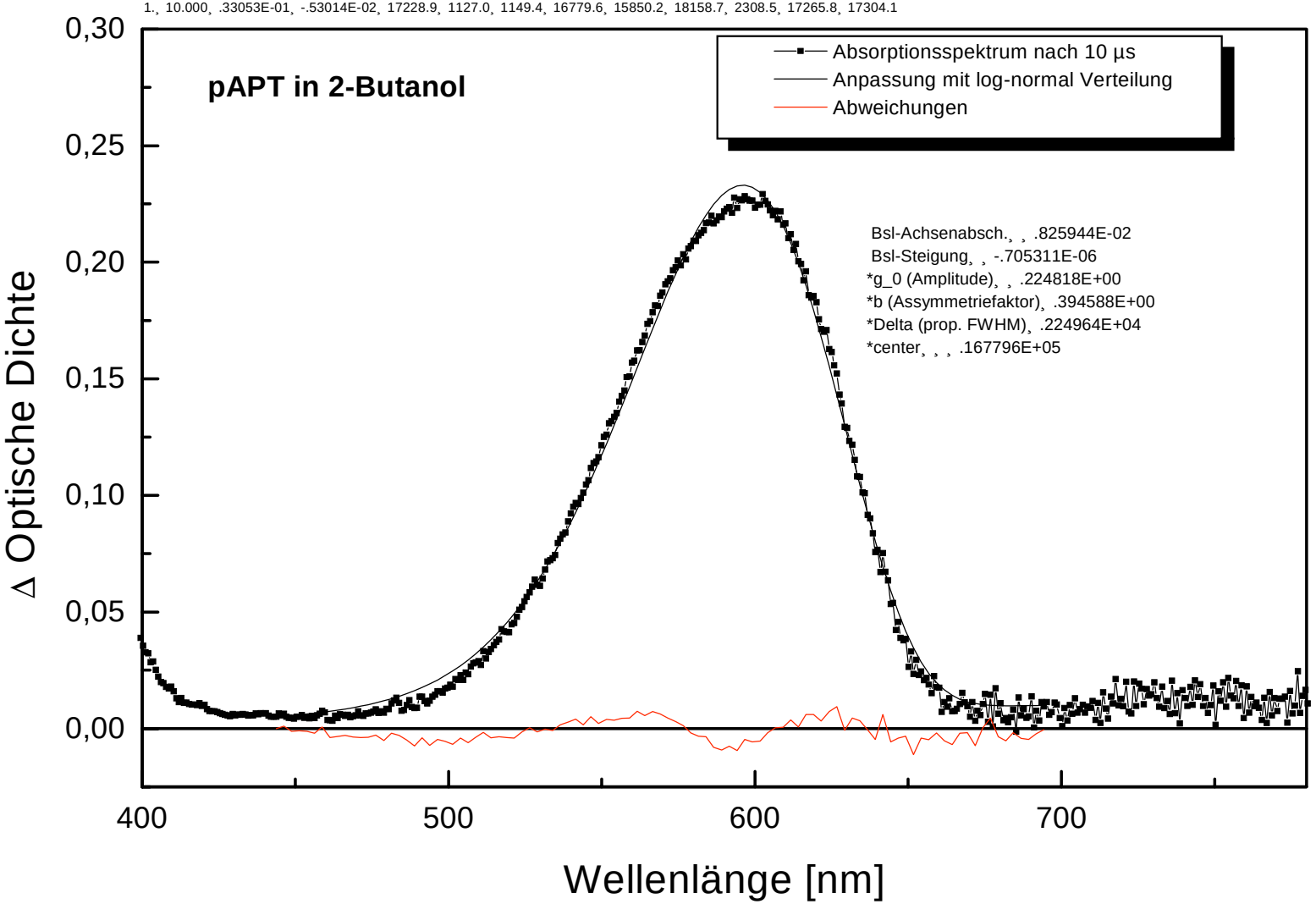
Nr., Zeit, Fläche Abs., Fläche Grundl., 1. M, 2. ZM, 3. ZM, Peak, RedHW, BlueHW, FWHM, 2. M, 3. M
1., 10.000, .32186E-01, -.15385E-02, 17245.5, 1108.1, 1111.4, 16821.1, 15886.4, 18184.6, 2298.2, 17281.1, 17318.0



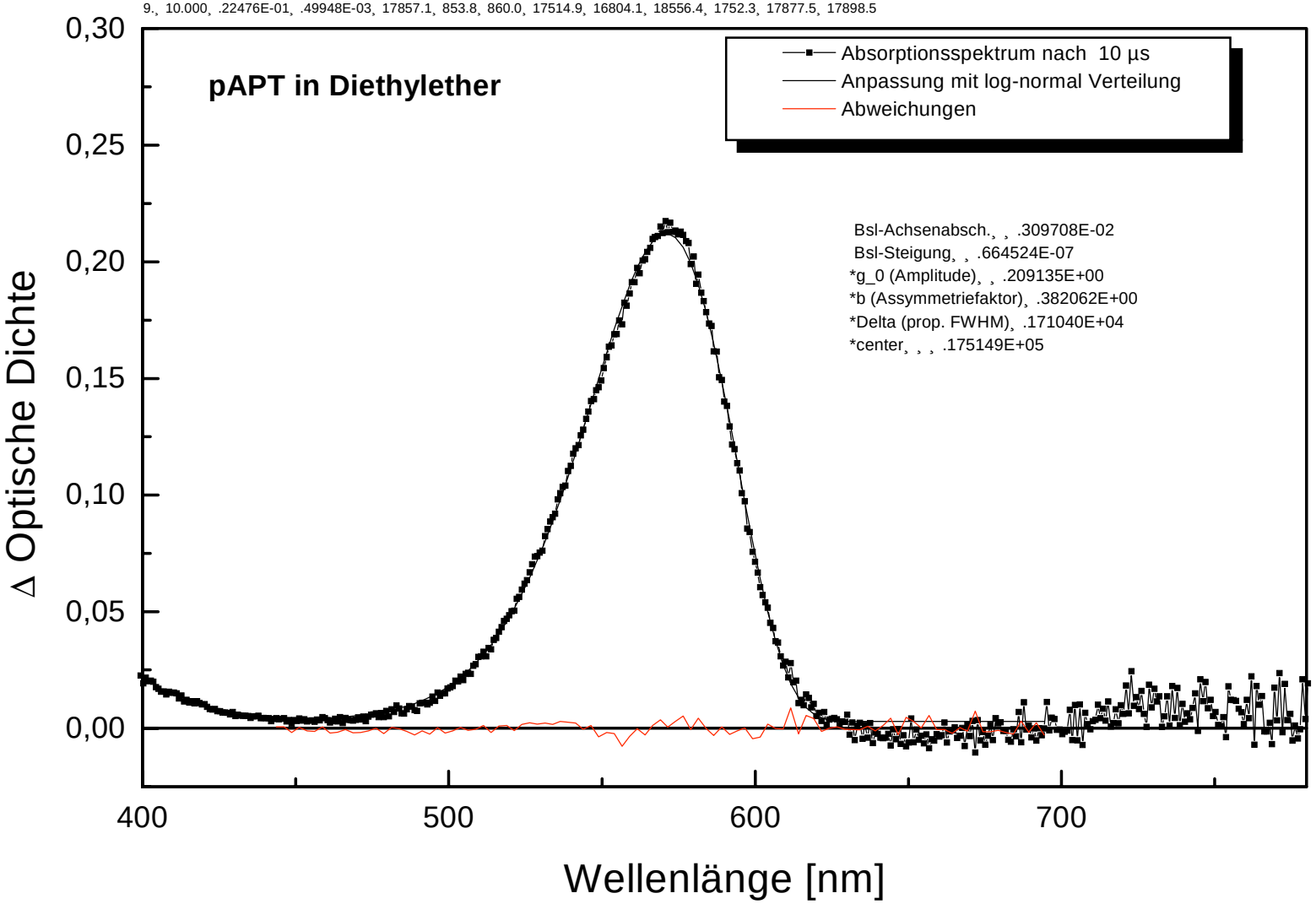
Nr., Zeit, Fläche Abs., Fläche Grundl., 1. M, 2. ZM, 3. ZM, Peak, RedHW, BlueHW, FWHM, 2. M, 3. M
1., 10.000, .39510E-01, -.25057E-02, 17246.9, 1096.4, 1079.7, 16845.9, 15899.4, 18202.0, 2302.7, 17281.7, 17317.7



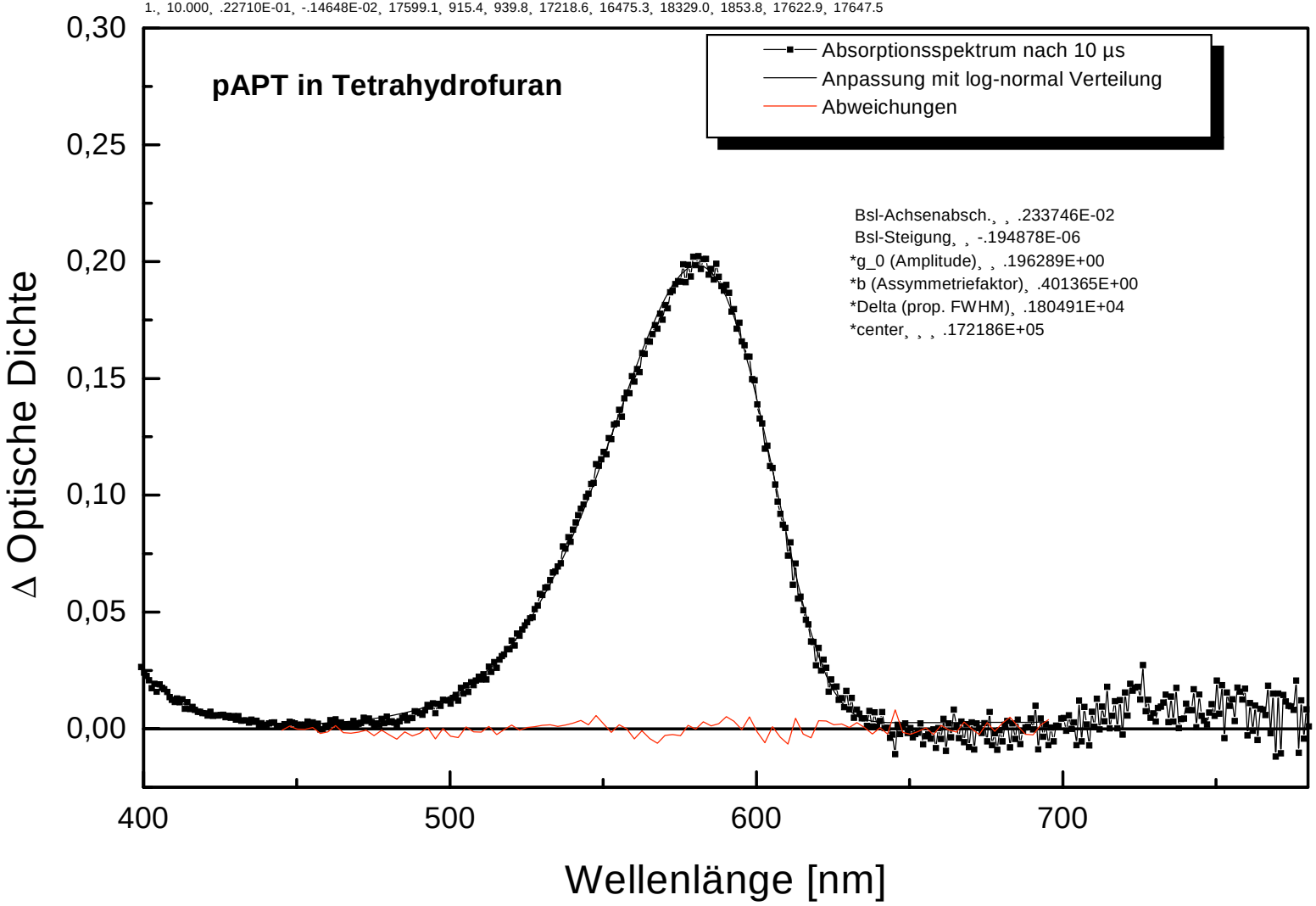
Nr., Zeit, Fläche Abs., Fläche Grundl., 1. M, 2. ZM, 3. ZM, Peak, RedHW, BlueHW, FWHM, 2. M, 3. M
1., 10.000, .33053E-01, -.53014E-02, 17228.9, 1127.0, 1149.4, 16779.6, 15850.2, 18158.7, 2308.5, 17265.8, 17304.1



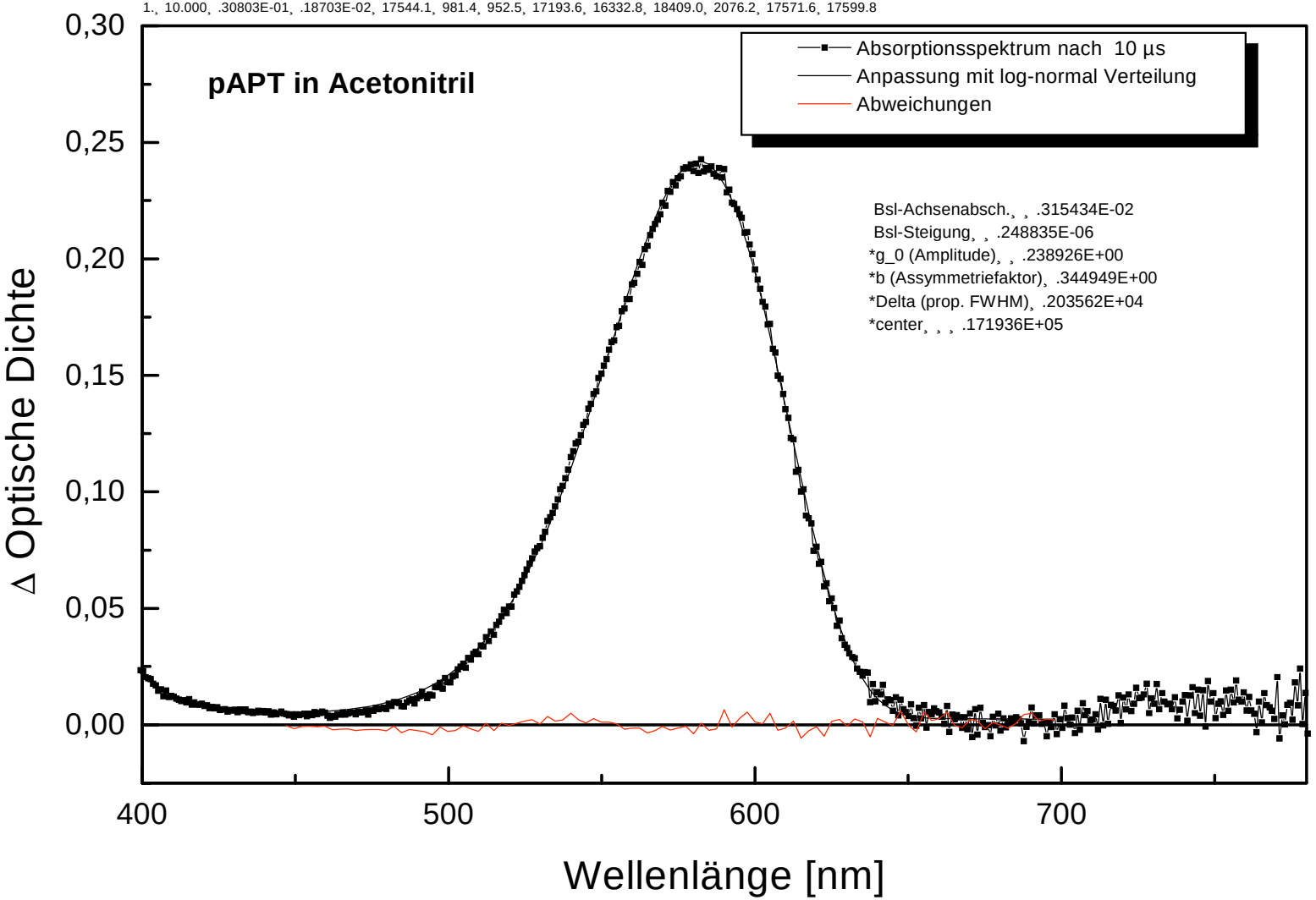
Nr., Zeit, Fläche Abs., Fläche Grundl., 1. M, 2. ZM, 3. ZM, Peak, RedHW, BlueHW, FWHM, 2. M, 3. M
9., 10.000, .22476E-01, .49948E-03, 17857.1, 853.8, 860.0, 17514.9, 16804.1, 18556.4, 1752.3, 17877.5, 17898.5



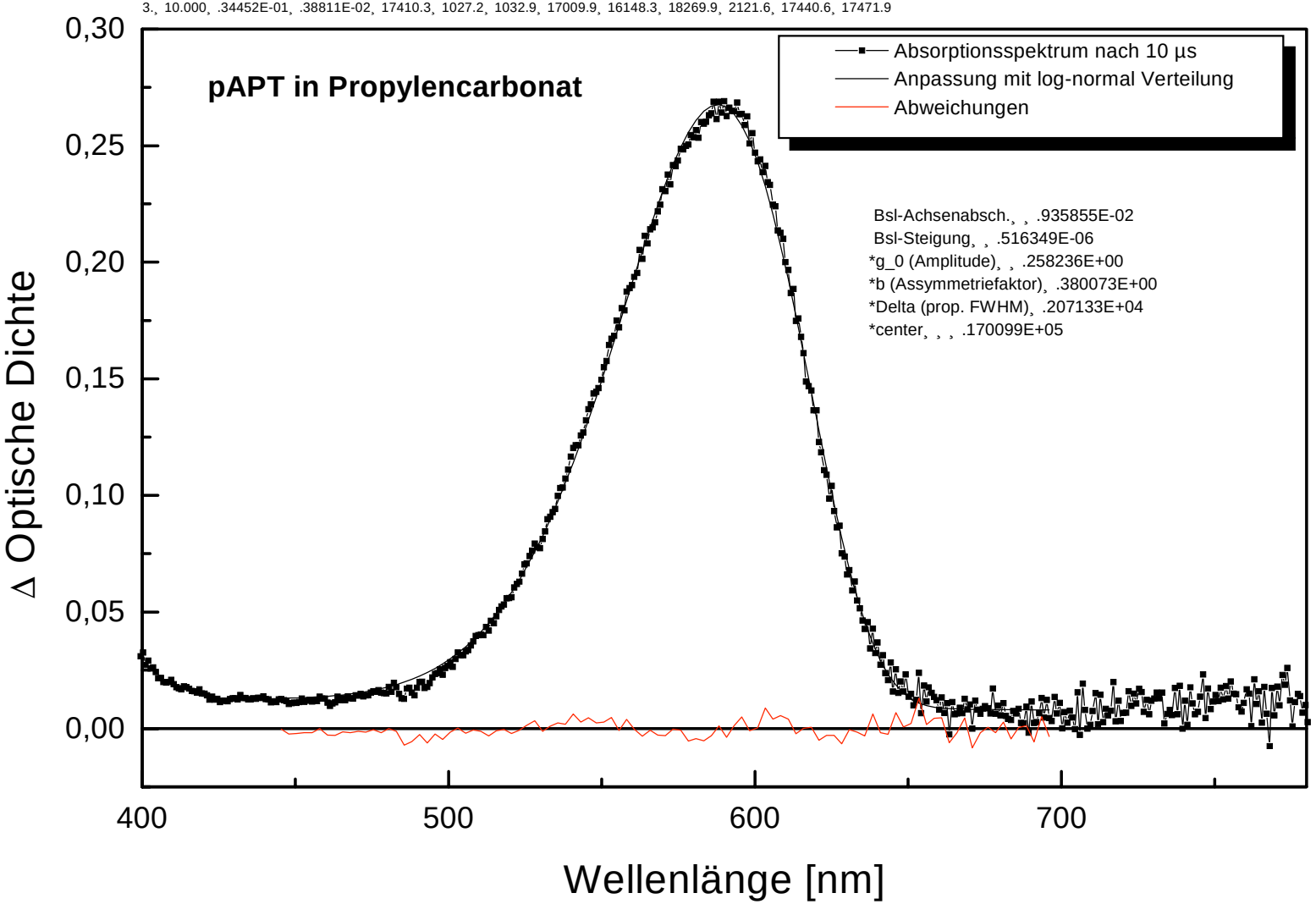
Nr., Zeit, Fläche Abs., Fläche Grundl., 1. M, 2. ZM, 3. ZM, Peak, RedHW, BlueHW, FWHM, 2. M, 3. M
1., 10.000, .22710E-01, -.14648E-02, 17599.1, 915.4, 939.8, 17218.6, 16475.3, 18329.0, 1853.8, 17622.9, 17647.5

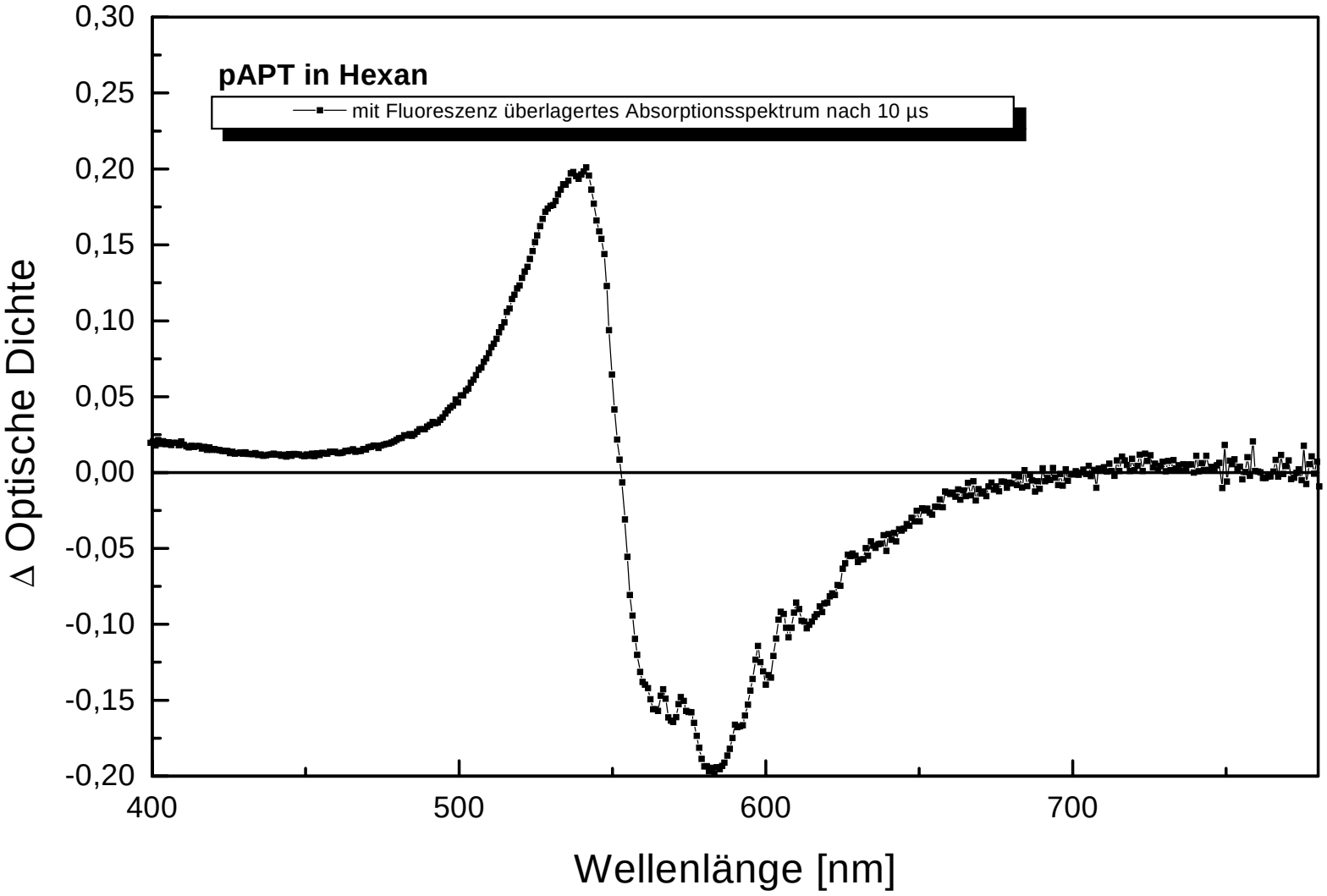


Nr., Zeit, Fläche Abs., Fläche Grundl., 1. M, 2. ZM, 3. ZM, Peak, RedHW, BlueHW, FWHM, 2. M, 3. M
1., 10.000, .30803E-01, .18703E-02, 17544.1, 981.4, 952.5, 17193.6, 16332.8, 18409.0, 2076.2, 17571.6, 17599.8



Nr., Zeit, Fläche Abs., Fläche Grundl., 1. M, 2. ZM, 3. ZM, Peak, RedHW, BlueHW, FWHM, 2. M, 3. M
3., 10.000, .34452E-01, .38811E-02, 17410.3, 1027.2, 1032.9, 17009.9, 16148.3, 18269.9, 2121.6, 17440.6, 17471.9




pAPT in Hexan
mit Fluoreszenz überlagertes Absorptionsspektrum nach 10 µs
0,30
0,25
0,20
0,15
0,10
0,05
0,00
-0,05
-0,10
-0,15
-0,20
Δ Optische Dichte
400
500
600
700
Wellenlänge [nm]