

---

# Femtosekunden Stimulierte Raman-Spektroskopie zur Photochemie von *o*-Nitrobenzaldehyd

Stefan Laimgruber

---



München 2006



---

# **Femtosekunden Stimulierte Raman-Spektroskopie zur Photochemie von *o*-Nitrobenzaldehyd**

**Stefan Laimgruber**

---

Dissertationsschrift  
angefertigt an der Fakultät für Physik  
der Ludwig-Maximilians-Universität  
München

vorgelegt von  
Stefan Laimgruber  
aus Berchtesgaden

München, den 14. November 2006

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Zinth  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Ulrich E. Steiner  
Tag der mündlichen Prüfung: 16.02.2007

---

## Zusammenfassung

Chemische Reaktionen haben seit langem vielfältige Anwendungen und waren oft für innovative Entwicklungen im Industriezeitalter wichtig. Photoreaktionen, also lichtgetriebene Reaktionen, lassen sich gezielt zeitlich und räumlich steuern. Dies bedingt ihre große industrielle Bedeutung. Ohne Photoreaktionen wären die lithographischen Techniken der Mikrochip-Herstellung nicht möglich. Auch in der Biotechnologie werden Photoreaktionen beispielsweise bei der Herstellung von DNA-Chips genutzt. Die Photochemie der dabei verwendeten Schutzgruppen gehen auf Arbeiten von Ciamician und Silber zurück. Sie haben vor mehr als 100 Jahren die Photochemie von *o*-Nitrobenzaldehyd (NBA) untersucht und damit die organische Photochemie begründet. Die Bedeutung dieser Reaktionsklasse ist sehr weitreichend, daher ist das Verständnis des genauen Reaktionsablaufes, vor allem im Zeitbereich der schnellsten chemischen Vorgänge ( $\sim 10^{-12}$  s = 1 ps) für eine Vielzahl von Anwendungen wichtig. Bisher sind nur einige Schritte in dieser Reaktion geklärt, ein umfassendes Bild fehlt noch und soll hier gezeigt werden.

Mit Femtosekunden Laserimpulsen (1 fs =  $10^{-15}$  s) ist eine Echtzeitbeobachtung von chemischen Reaktionen realisierbar. Eine Photoreaktion wird bei der Anregungs-Abfrage Spektroskopie (pump-probe) von einem fs-Anregeimpuls in einer Probe ausgelöst. Nach einer einstellbaren Zeitdauer wird der Zustand des Systems mit einem zweiten fs-Abfrageimpuls gemessen und in einem Detektor registriert. Zu dieser Technik zählt auch die auf molekulare Schwingungen sensitive Raman-Spektroskopie. Mit dieser Methode können strukturelle Veränderungen, die während chemischer Reaktionen in den Molekülen ablaufen, verfolgt werden. Die konventionelle zeitaufgelöste Raman-Spektroskopie hat aber einige Nachteile die sich mit der Einführung der Femtosekunden Stimulierten Raman-Spektroskopie (FSRS) umgehen lassen.

Die FSRS Methode verwendet ein Weisslichtkontinuum als Raman-Abtast und einen sehr schmalbandigen Raman-Anregeimpuls in dem stimulierten Raman Prozess. Ein dritter resonanter Anregeimpuls startet die Photoreaktion in der Probe. So können in Anreg-Abtast Manier transiente Ramanspektren der Probe aufgezeichnet werden. Im Gegensatz zu den bisher in der FSRS verwendeten nahinfraroten Raman-Anregeimpulsen werden in dem hier vorgestellten experimentellen Aufbau *erstmalig* schmalbandige UV-Impulse verwendet. Durch diese präresonante Raman-Anregung ergeben sich weitere Vorteile in der Untersuchung von Photoreaktionen. Durch die Kombination mit transienter zeitaufgelöster Infrarot- und Absorptionsspektroskopie wird der Reaktionsablauf von NBA bestimmt.

So konnte der primäre Wasserstofftransfer der NBA Photoreaktion mit einer Reaktionszeit von 400 fs gemessen werden. Durch den Wasserstofftransfer entsteht ein Keten, das mit einer stark Lösungsmittel abhängigen Zeitkonstanten (etwa 100 ps in 2-Butanol) durch eine intramolekulare Addition in ein Lakton übergeht. Dieses Lakton bildet nach etwa 3 ns das Endprodukt der Photoreaktion, die Nitrosobenzoesäure.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Anwendungen von aromatischen Nitroverbindungen . . . . .	2
1.2	Photoreaktion von <i>o</i> -Nitrobenzaldehyd . . . . .	5
1.3	Zeitaufgelöste Untersuchungsmethoden . . . . .	7
<b>2</b>	<b>Die Femtosekunden Stimulierte Raman-Spektroskopie</b>	<b>13</b>
2.1	Prinzip der Femtosekunden Stimulierten Raman-Spektroskopie . . . . .	13
2.2	Theoretische Beschreibung der Femtosekunden Stimulierten Raman-Spektroskopie . . . . .	16
2.3	Aufbau des UV-FSRS Experiments . . . . .	20
2.3.1	Erzeugung der Raman-Abfrageimpulse . . . . .	21
2.3.2	Erzeugung der Proben-Anregeimpulse . . . . .	22
2.3.3	Erzeugung der Raman-Anregeimpulse . . . . .	22
2.3.4	Detektion der Meßsignale . . . . .	24
2.3.5	Messung der transienten Absorption im UV-FSRS-Aufbau . . . . .	25
2.3.6	Probenhandhabung . . . . .	26
2.4	Charakterisierung des UV-FSRS-Spektrometers . . . . .	26
2.4.1	Einzelimpuls-Weisslichtspektren . . . . .	26
2.4.2	Stationäre Ramanspektren . . . . .	27
2.4.3	Vergleich von spontanen und stimulierten Ramanspektren . . . . .	30
2.4.4	Vergleich von nahresonanten und nichtresonanten Ramanspektren . . . . .	31
2.4.5	Weisslichtdispersion im FSRS- und Absorptionsaufbau . . . . .	32
2.4.6	Linearität der FSRS-Signale . . . . .	34
2.4.7	Messung der transienten Absorption . . . . .	35
2.4.8	Messung der zeitaufgelösten Infrarotspektren . . . . .	36
<b>3</b>	<b>Photoreaktion von <i>o</i>-Nitrobenzaldehyd</b>	<b>37</b>
3.1	Struktur und Schwingungsspektren von NBA . . . . .	37
3.2	Dunkelreaktion von NBA in Alkoholen . . . . .	39
3.3	Photoreaktion von NBA in Ethanol und 2-Butanol . . . . .	42
3.4	Zeitaufgelöste Experimente zur NBA Photoreaktion . . . . .	43
3.4.1	Überblick über die Kinetiken der NBA Photoreaktion . . . . .	43
3.4.2	Zuordnung des ersten Intermediates . . . . .	45
3.4.3	Zuordnung des zweiten Intermediates . . . . .	47

## Inhaltsverzeichnis

---

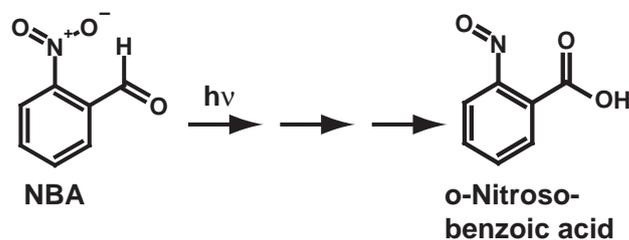
3.4.4	Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen . . . . .	53
3.4.5	Reaktionsablauf der Photoreaktion von NBA in 2-Butanol . .	55
3.5	Zusammenfassende Bemerkung und Ausblick . . . . .	57
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>59</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>61</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>73</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>75</b>

# 1 Einleitung

Chemische Reaktionen, die durch Licht ausgelöst werden, sind seit einigen Jahrhunderten bekannt. Im Jahr 1790 entdeckte J. Priestley [1] eine solche Photoreaktion von Salpetersäuregas mit Sonnenlicht. Hierbei fiel ihm die Rotverfärbung der mit 'spirit of nitre' gefüllten Ampullen auf. Mit der Entdeckung der Photoreaktion von Wasserstoff ( $H_2$ ) und Chlor ( $Cl_2$ ) zu Chlorwasserstoff ( $HCl$ ) von L. J. Thénard und J. L. Gay-Lussac im Jahre 1809 wurde eine weitere durch Licht ausgelöste chemische Reaktion in der Gasphase beschrieben. Dabei führt die Absorption von geeigneten energiereichen Photonen zur Bildung eines reaktiven Intermediates (hier: naszierende Cl-Atome), das mit dem Wasserstoff in einer Kettenreaktion zum Endprodukt reagiert [2].

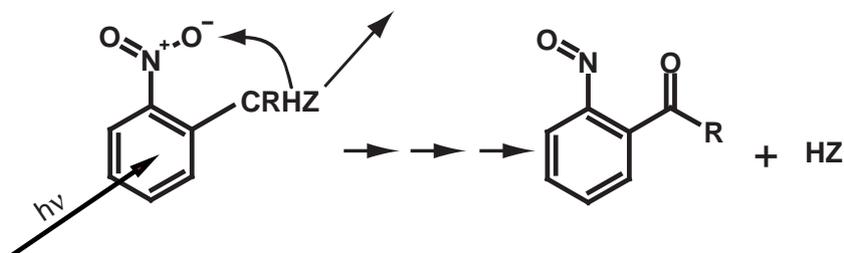
Bekannter durch die Verwendung im Alltag ist die Entwicklung der Photographie. Diese wurde durch J. Nicéphore Niépce im Jahre 1826 mit dem ersten noch heute existierenden Photo begründet [3]. Bei dieser Photoreaktion werden Silberionen in Silberhalogeniden zu Silber reduziert, was sich als Dunkelfärbung der beleuchteten Stellen äußert. Die ausgelöste Photoreaktion verändert hier also die optischen Parameter der verwendeten Substanz. Eine anschließende Fixierung der Photoplatte ist nötig, da die Photoreaktion bei jeglichem fortgesetzten Lichteinfall, z.B. beim Betrachten des Photos, weitergehen und das aufgenommene Bild wieder zerstören würde. Dies war Niépce nach vielen vergeblichen Versuchen im Jahr 1824 erstmalig gelungen.

Ein weiterer wichtiger Meilenstein in der Photochemie stellt die Arbeit „Chemische Lichtwirkungen“ von G. Ciamician und P. Silber dar [4]. Mit chemisch-präparativen Verfahren konnten sie erstmalig nachweisen, daß organische Verbindungen unter Beleuchtung mit Licht ihre Struktur verändern können. Sie beschrieben die Reaktion der aromatischen Nitroverbindung *ortho*-Nitrobenzaldehyd (kurz: NBA), das sich im Sonnenlicht zur Nitrosobenzoessäure umwandelt (Abb. 1.1).



**Abbildung 1.1:** Photoreaktion von NBA zur *o*-Nitrosobenzoessäure über Zwischenprodukte

In späteren Arbeiten (z.B. [5–8]) wurde festgestellt, daß viele aromatische Nitroverbindungen mit ortho-ständigen Substituenten Photoaktivität zeigen, ein allgemeiner Reaktionsablauf ist in Abbildung 1.2 zu sehen.



**Abbildung 1.2:** Vereinfachtes Reaktionsschema der Photochemie aromatischer Nitroverbindungen mit ortho-ständigen wasserstofftragenden Substituenten. Nach Absorption eines Lichtquants wird ein Wasserstoffatom vom Substituenten zu Nitrogruppe transferiert und eine Z-Gruppe abgespalten. Nach einigen Zwischenschritten entsteht eine Nitrosoverbindung und das freigesetzte HZ-Molekül steht für weitere Reaktionen zur Verfügung.

Es wird postuliert, daß zu Beginn dieses Photo Redox-Prozesses ein Wasserstofftransfer vom Substituenten zur Nitrogruppe stattfindet [9, 10]. Über weitere noch wenig aufgeklärte Folgereaktionen wird dann eine Nitrosoverbindung gebildet und eine Abgangsgruppe Z freigesetzt. Formal wird dabei der Substituent oxidiert und die Nitrogruppe reduziert. Das Freisetzen der Gruppe Z kann nun gezielt zu einer bestimmten Zeit und an einem festgelegten Ort, z.B. nach Photoanregung mit Laserimpulsen, in vielfältiger Weise genutzt werden. Dieses steuerbare Freisetzen findet u.a. heute in der Biotechnologie Anwendung. Zwei Beispiele, die sogenannten 'Caged Compound' Experimente und die Herstellung von DNA-Chips, werden im folgenden ausgeführt.

## 1.1 Anwendungen von aromatischen Nitroverbindungen

Bei 'Caged Compound' Experimenten [11–13] werden biologisch aktive Substanzen durch Verknüpfen mit einer photolabilen Schutzgruppe inaktiviert. Diese inaktiven 'Caged Compounds' lassen sich dann in Zellen einbringen. Mit einem Lichtblitz kann die Schutzgruppe daraufhin wieder entfernt werden: Die Substanz ist damit 'schlagartig' aktiv und ihre biologische Wirkung kann zeit- und orts aufgelöst verfolgt werden.

J. K. Kaplan [14] hat so in seiner Arbeit über geschütztes ATP (Adenosin 5'-triphosphat), dem Energiespeicher der Zelle, ein neues Forschungsgebiet in der Biochemie eröffnet. Mit dem Prinzip des gezielten Freisetzens lassen sich Experimente in Zellen 'in vivo' durchführen, wobei nun genauer bestimmte Reaktionen der Zellen

studiert werden können. So lassen sich auch Proteine wie Cofilin [15] mit einer photolabilen Schutzgruppe maskieren und daher für eine lebende Zelle inaktivieren. Mit einer entsprechenden Beleuchtung läßt sich das Cofilin an einer bestimmten Stelle innerhalb der Zelle aktivieren, worauf die Zelle dann eine Reaktion, nämlich hier eine Zellwanderung hin zum lichtexponierten Teil, ausführt. Bei diesen Photoreaktionen ist immer auch darauf zu achten, daß die auch freigesetzte Schutzgruppe keine weiteren Folgereaktionen in den lebenden Zellen ausführt, damit also selber inaktiv bleibt und so die Abläufe in der Zelle nicht stört. NBA selber kann als 'cage' für ein Proton begriffen werden; durch Belichtung von NBA lassen sich pH-Sprünge initiieren. Damit läßt sich dann z.B. die pH-abhängige Fluoreszenzemission von bestimmten Farbstoffen ('nanocapsules') [16] messen.

Ein weiteres hochaktuelles Anwendungsgebiet ist die Herstellung und Verwendung von sogenannten DNA-Chips oder Biotechnologie-Chips [17–20] für die Genanalyse und in der Medizin. Solche Chips in der Größe von einigen  $\text{cm}^2$  beinhalten bis zu  $10^6$  einzelne Sektoren (Kantenlänge  $\sim 25 \mu\text{m}$ ), in denen genau definierte DNA-Einzelstränge ( $\sim 10^6/\text{Sektor}$ ) z.B. photolithographisch in Maskentechnik mit bis zu 100 Nukleotiden (100-mer) [18] aufgebaut werden. Diese verankerten DNA-Einzelstränge dienen dazu, aus aufgebrauchten genetischen Proben die komplementären Basenstränge zu binden. Da sehr viele DNA-Einzelstränge mit unterschiedlichen Nukleotid Abfolgen auf einem derartigen Chip unterbringbar sind, ist es im Prinzip möglich eine komplette Gendiagnostik mit nur einem Chip durchzuführen.

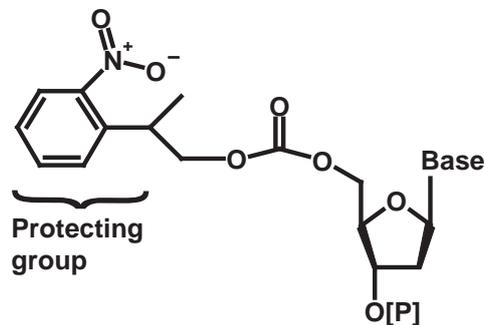
Die Detektion eines gebundenen komplementären Basenstranges erfolgt entweder optisch z.B. ([17, 19]) über Fluoreszenz-Marker oder auch elektro-chemisch [21–23]. Bei der optischen Auslesetechnik müssen die zu untersuchenden Gensegmente zuvor mit fluoreszierenden Verbindungen markiert werden. Durch Scannen des DNA-Chips bei Beleuchtung mit ultraviolettem Licht lassen sich dann Fluoreszenzlichtsignale von den Sektoren mit gebundenen DNA-Sequenzen nachweisen. Bei der elektro-chemischen Variante bekommt man direkt durch auf dem Chip integrierte Auswerteelektronik elektronische Signale. Dabei werden die einzelnen Sektoren zusätzlich in eine Anode und Kathode unterteilt. Auf der Anode werden die 'DNA-Fängermoleküle' angebracht. Bindet ein komplementäres mit z.B. Biotin markiertes DNA-Molekül, dann wird über ein Enzym eine Redoxreaktion gestartet. Die Messung beruht auf dem Nachweis des Stromflusses von an der Anode abgegebenen und an der Kathode wieder aufgenommenen Elektronen der Redoxreaktion. Da in der elektronischen Variante ein sehr hohes Potential für zukünftige Anwendungen steckt wurde für diese Innovation der Deutsche Forschungspreis 2004 vergeben <sup>1</sup>.

Für die 'in situ' Herstellung von DNA-Chips kommen wieder photolabile Schutzgruppen zum Einsatz. Abbildung 1.3 zeigt ein mit einer aromatischen Schutzgruppe an der 5'-Position geschütztes Nukleotid, wie es zur Chipherstellung verwendet wird. Nach Lichtabsorption bricht die Bindung an dem 5'-Terminus, an welchem dann ein weiteres Nukleotid an die freigewordene OH-Gruppe mit ihrem aktiviertem 3' Ter-

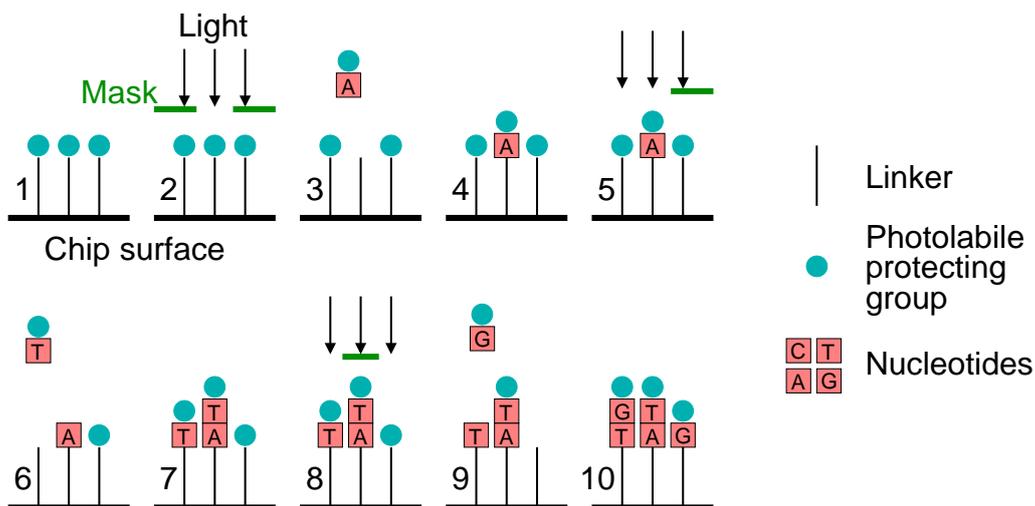
---

<sup>1</sup>[www.deutscher-zukunftspreis.de/newsite/2004/kurzbeschreibung\\_01.shtml](http://www.deutscher-zukunftspreis.de/newsite/2004/kurzbeschreibung_01.shtml)

minus anbinden kann. Das genaue Prinzip der Herstellung ist in Abb. 1.4 dargestellt.



**Abbildung 1.3:** Beispiel für eine geschütztes Nucleotid an der 5'-Position des Moleküls [18]. Nach Belichtung wird die Schutzgruppe abgespalten. Dort kann durch die freigelegte OH-Gruppe ein weiteres geschütztes Nucleotid mit aktivem 3' Terminus binden.



**Abbildung 1.4:** Die „in situ“ Herstellung von DNA-Chips in den Schritten 1-10. Auf dem Chip angebrachte Linker, welche durch eine photolabile Schutzgruppe geschützt sind (1), werden durch UV-Licht über eine Maske belichtet (2). Die belichteten Linkermoleküle werden entschützt (3) und stehen für das Anbinden eines ebenfalls geschützten Nucleotids aus einer zugegebenen Lösung bereit (4). Danach wiederholt sich der Vorgang (5-10).

Kovalent auf dem Chip angebrachte geschützte Linker stellen die Verbindung zu den DNA-Einzelsträngen und der Chipoberfläche her (1). Durch Belichtung über eine Maske (2) werden die gewünschten Linkermoleküle entschützt worauf das erste geschützte Nucleotid (3) an den freien OH-Gruppen (mit aktivem 3' Terminus) binden kann (4), dies wird durch Spülen des Chips mit dem gewünschten Nucleotid (A, C, G, T) erreicht. Im nächsten Schritt wird wieder an den Stellen belichtet, wo

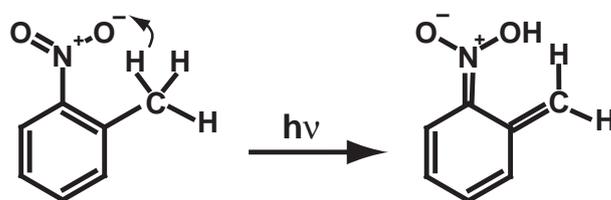
das nächste Nukleotid anknüpfen soll (5), usw. (6-10). Ein Herstellungsprozess umfasst an die 100 oder mehr solcher Schritte und stellt daher sehr hohe Anforderungen an die photolabile Schutzgruppe. Für eine geringe Fehlerquote bei der Herstellung sind vor allem eine hohe Quantenausbeute, eine hohe Absorption und wenig Nebenreaktionen der Schutzgruppe erforderlich, dies ist Gegenstand aktueller Forschung [24–26].

Trotz dieser steigenden technologischen Bedeutung sind viele Fragen bzgl. des Mechanismus der Photoreaktion von aromatischen Nitroverbindungen noch ungeklärt. In dieser Arbeit soll anhand des Prototyps dieser Reaktionsklasse - der Photoreaktion des NBAs - ein vertieftes Verständnis dieser Reaktionsgruppe erreicht werden. Die bisherigen mechanistischen Ergebnisse werden im folgenden zusammengefasst.

## 1.2 Photoreaktion von *o*-Nitrobenzaldehyd

Wie eingangs ausgeführt wurde die Untersuchung von aromatischen Nitroverbindungen durch G. Ciamician und P. Silber [4, 27] begründet, welche NBA in fester Form und in verschiedenen Lösungsmitteln dem Sonnenlicht aussetzten. Sie fanden als Produkt der Photoreaktion den Nitrobenzoesäureester in alkoholischen Lösungen, während in fester Form und in nicht alkoholischen Lösungsmitteln (Benzol, Aceton) die Nitrobenzoesäure entsteht (Abb. 1.1). Anschließende Arbeiten konzentrierten sich auf die Bestimmung der Reaktionsquantenausbeute, welche erstaunlicherweise in unterschiedlichen Lösungsmitteln, bei verschiedenen Anregungswellenlängen und auch in kristalliner Form nahe dem Wert 0,5 liegt [28–31]. Die *para*-Form von NBA zeigt eine wesentlich geringere Quantenausbeute [32].

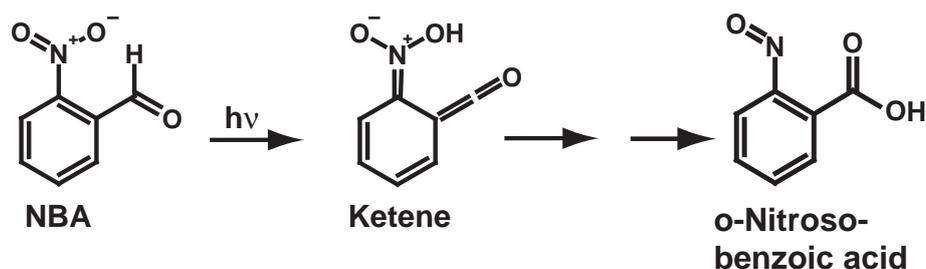
Eine wegweisende Arbeit in der mechanistischen Untersuchung dieser Art von Photoreaktionen war der Nachweis eines Phototautomers des *ortho*-Nitrotoluols durch Wettermark [9, 33]. Die Bildung dieses Phototautomers (Abb. 1.5) lässt sich durch einen Wasserstofftransfer von der Methyl- zur Nitrogruppe erklären, allerdings waren die experimentellen Voraussetzungen zum zeitlichen Auflösen dieser schnellen Kinetik damals noch nicht gegeben. In den 80er Jahren konnten einige weitere Evidenzen für solch einen primären Wasserstofftransfer bei einer Vielzahl von Nitroverbindun-



**Abbildung 1.5:** Wasserstofftransfer bei der Photoreaktion von *o*-Nitrotoluol

gen beobachtet werden [10, 34–36]. Die Arbeiten deuten auf eine Reaktion im angeregten Singulett-Zustand mit einer geringen Beteiligung eines Triplett-Zustandes hin. Für NBA wurde eine solche Beteiligung des Triplets zuvor in [37] postuliert, was aber durch die Arbeiten von Yip *et al.* [10] und auch von Dvornikov *et al.* [38] später widerlegt wurde. Bei anderen aromatischen Nitroverbindungen gibt es dagegen deutliche Hinweise auf die Beteiligung des Triplettzustandes [38]. Wegen der noch zu geringen zeitlichen Auflösung der damaligen Experimente (einige 10 ps) konnte der Wasserstofftransfer nicht direkt verfolgt werden, was durch die Entwicklung der Femtosekunden Laser in den letzten zwei Jahrzehnten möglich wurde. Von einem direkt zeitaufgelöst beobachteten Wasserstofftransfer berichteten Wirz und Mitarbeiter [39]. Sie untersuchten die Photoreaktion von *o*-Ethylnitrobenzol mit Hilfe von zeitaufgelöster UV/Vis-Spektroskopie und fanden eine Zeitkonstante von  $\sim 10$  ps für den Wasserstofftransfer. Die UV/Vis Spektroskopie lässt aber nur indirekte Aussagen über die beteiligten Intermediate (z.B. mittels Vergleichs) zu. Techniken der Schwingungsspektroskopie ermöglichen hier nach [40] direktere Zuordnungen der beteiligten Intermediate einer Photoreaktion.

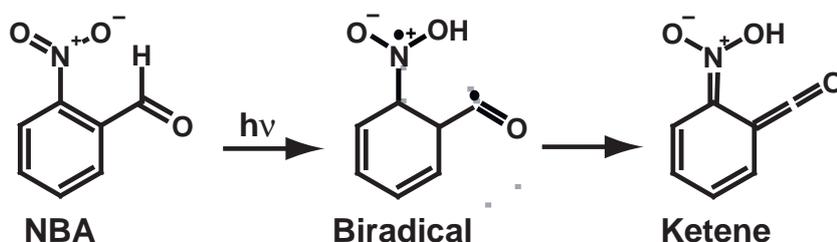
Bei der Photoreaktion von NBA könnte der Wasserstofftransfer zur Bildung eines Ketens führen (siehe Abb.1.6). Dies ist von verschiedenen Autoren vorgeschlagen worden [10, 37, 41]. Transiente Absorptionsmessungen der Photoreaktion von NBA zeigten, daß die gefundenen Reaktionskinetiken stark vom jeweiligen Lösungsmittel abhängen. So wurden Zeitkonstanten von 24 ns in aprotischen (Acetontril) und 74 ps in protischen Lösungsmitteln (Acetonitril+Wasser, 1:1) gemessen [10]. Dieses Verhalten zeigt, daß das erste Intermediat der Photoreaktion von NBA schneller in protischer als in aprotischer Umgebung weiterreagiert. Ketene zeigen ein derartiges Verhalten [37] und daher wurde dem ersten Intermediat eine Keten-Struktur zugeordnet.



**Abbildung 1.6:** Bildung eines Ketens als erstes Intermediat der Photoreaktion von NBA. Über weitere Zwischenprodukte wird das Endprodukt, die *o*-Nitrosobenzoessäure, gebildet.

Der direkte Nachweis des Ketens gelang erst durch die Arbeit von Kuberski und Mitarbeitern [42], indem sie die NBA Photoreaktion bei tiefen Temperaturen in einer Argon-Matrix auslösten und die strukturellen Änderungen mit stationärer Infrarot-Spektroskopie verfolgten. Da Ketene über eine sehr charakteristische Schwingungsbande ( $\text{C}=\text{C}=\text{O}$  Streckschwingung) bei ca.  $2100\text{ cm}^{-1}$  verfügen [43], konnte das

Intermediat eindeutig nachgewiesen werden. Über Kinetiken lassen sich mit dieser Methode keine Aussagen machen. Das Keten liegt in der Argon-Matrix in einer 'metastabilen' Form vor und kann daher nur durch stationäre-Methoden detektiert werden. Eine häufig formulierte biradikale Zwischenstufe (Abb.1.7) als Folge des Wasserstofftransfers ließ sich weder ausschließen [37, 44–47] noch beweisen.



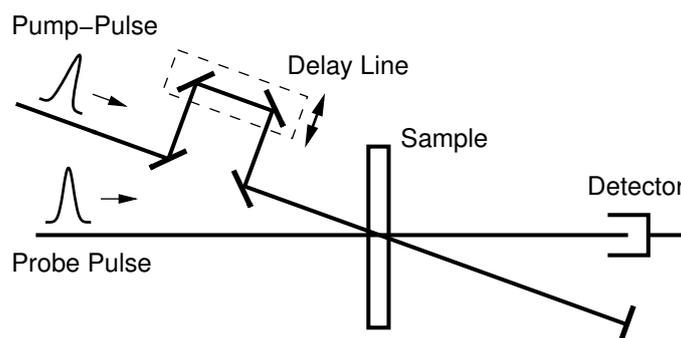
**Abbildung 1.7:** Biradikale Zwischenstufe vor Bildung des Ketens.

Zum Verständnis der Photoreaktion von NBA wäre hier die Bestimmung der ablaufenden Kinetiken des primären Wasserstofftransfers bzw. der Ketenbildung, des Ketenabbaus und der Nachweis eventuell weiterer Intermediate der Reaktion von großem Vorteil. Dies soll in dieser Arbeit mit den Methoden der zeitaufgelösten UV/Vis- und Schwingungsspektroskopie (Raman und Infrarot) im Femtosekundenbereich erfolgen.

### 1.3 Zeitaufgelöste Untersuchungsmethoden

Die drei hier verwendeten zeitauflösenden Techniken der UV/Vis-, IR- und Raman-Spektroskopie lassen sich alle der Anrege-Abfrage (pump-probe) Spektroskopie zuordnen. Dabei dient ein erster Laser-Anregeimpuls (pump) dazu, die zu untersuchende Probe optisch anzuregen (Abb.1.8), d.h. die im Grundzustand ( $S_0$ ) befindlichen Moleküle in einen elektronisch angeregten Zustand ( $S_n$ ) zu versetzen, worauf eine mögliche Photoreaktion starten kann. Änderungen der Eigenschaften der Probe werden nach einer gewissen Zeit mit einem zweiten Laserimpuls, dem Abfrageimpuls (probe), detektiert. Diese Zeitdauer ist über eine optische Verzögerungsstrecke variabel einstellbar, so können in den hier verwendeten Aufbauten Kinetiken von etwa 200 fs bis einige Nanosekunden (ns) verfolgt werden. Die dafür nötige Zeitauflösung im Experiment wird durch die Kreuzkorrelation der beteiligten zwei Laserimpulse bestimmt, welche in den Experimenten bei  $\sim 200$  fs liegt. Die beschriebenen Techniken unterscheiden sich in der Verwendung von unterschiedlichen Abfrageimpulsen, die auf das jeweilige physikalische Phänomen abgestimmt sind.

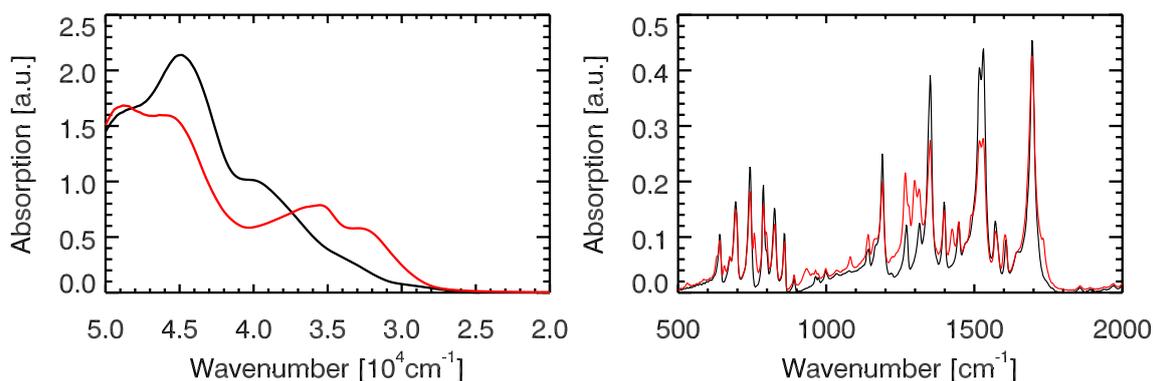
Bei der zeitaufgelösten UV/Vis-Spektroskopie (Transiente Absorptionsspektroskopie) dient ein Weisslichtkontinuum [48, 49] dazu, Absorptionsänderungen nach Photoanregung abzufragen. Ein mit  $\sim 800$  nm Licht erzeugtes Weisslichtkontinuum



**Abbildung 1.8:** Prinzip der zeitaufgelösten Anrege-Abfrage Experimente. Der Abfrageimpuls (probe) propagiert durch die Probe und wird in einem Detektor gemessen. Wird die Probe zuvor mit einem Anregeimpuls (pump) in einen elektronisch angeregten Zustand versetzt, kann der Zustand des Systems mit dem nachfolgenden Abfrageimpuls gemessen werden. Der zeitliche Unterschied der beiden Impulse ist über eine optische Verzögerungsstrecke einstellbar.

umfasst einen großen Teil des kürzerwelligen Spektralbereichs (i.a. 350 nm - 750 nm) und den nahen Infrarotbereich. Somit kann die Absorptionsänderung einer Probe nach Anregung in diesem Bereich aufgezeichnet werden. Da die erhaltenen elektronischen Absorptionsspektren unterschiedliche, oft wenig charakteristische Beiträge enthalten (Grundzustandsausbleichen, stimulierte Emission, Absorption aus dem angeregten Zustand), die auch noch spektral überlappen können, ist es oft schwierig, aus den transienten Spektren Aussagen über molekulare Strukturänderungen zu treffen (z.B. in [50]).

Die mangelnde Sensitivität der UV/Vis-Spektroskopie bezüglich molekularer Strukturen und Strukturänderungen läßt sich anhand stationärer Spektren von NBA illustrieren. Die UV/Vis-Absorptionsspektren von NBA in Lösung (Abb.1.9, links) zeigen im UV-Bereich breite ineinander überlappende Banden. Diese Banden lassen sich durch wenige Parameter beschreiben und entsprechend begrenzt sind die Strukturinformationen dieses Spektrums. Das IR-Spektrum von NBA (Abb.1.9, rechts) zeigt eine Vielfalt scharfer Resonanzen aufgrund molekularer Schwingungen. Die Natur dieser Schwingungen hängt natürlich stark von der molekularen Struktur ab und erlaubt daher eindeutige Rückschlüsse auf diese. Wird NBA belichtet und damit das Produkt der Photoreaktion, die Nitrosobenzoessäure, gebildet, so kann diese Veränderung in den UV/Vis- und in den IR-Spektren beobachtet werden. Während die Änderungen im UV/Vis-Spektrum eher 'globaler' Natur sind, finden sich in den IR-Spektren Bereiche, die unverändert bleiben und solche mit deutlichen Veränderungen. Dies erlaubt Rückschlüsse darauf, welche Bereiche des Moleküls sich im Zuge der Photoreaktion verändern. Die starke Abnahme um  $1350\text{ cm}^{-1}$  (symmetrische  $\text{NO}_2$ -Streckschwingung) und  $1500\text{ cm}^{-1}$  (antisymmetrische  $\text{NO}_2$ -Streckschwingung) deutet auf die fehlende Nitrogruppe im Photoprodukt, die Zunahme um  $1300\text{ cm}^{-1}$  auf die gebildete Nitrosogruppe hin. Die  $\text{C}=\text{O}$ -Streckschwingung ( $1700\text{ cm}^{-1}$ ) in

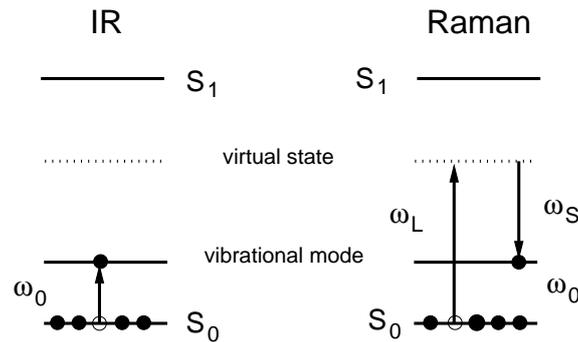


**Abbildung 1.9:** Links: Absorption von NBA in Ethanol vor (schw.) und nach Belichtung (rot) mit UV-Licht (UV/Vis Spektrometer). Rechts: Absorption von NBA in KBr (Kaliumbromid) im IR-Bereich (FTIR-Spektrum) mit gleicher farblicher Kennzeichnung. Von [51].

der Aldehyd- bzw. Säure-Gruppe bleibt in etwa konstant. Diese Vorteile der Schwingungsspektroskopie bezüglich struktureller Informationen gelten natürlich ebenso für die zeitaufgelöste Spektroskopie. Dennoch ist die zeitaufgelöste UV/Vis-Absorptionsspektroskopie unverzichtbar, da sie es erlaubt, elektronische Anregungen zu beobachten und Reaktionskinetiken mit hoher Präzision zu bestimmen.

Neben der Infrarotspektroskopie zählt auch die Raman-Spektroskopie zur Schwingungsspektroskopie. Die Raman-Resonanzen lassen sich ebenfalls molekularen Schwingungen zuordnen. Zeitaufgelöste Infrarot- und Raman-Spektroskopie ermöglichen es daher, gezielt strukturelle Änderungen der Probenmoleküle nach Photoanregung über diese Spektrum-Struktur Vergleiche zu verfolgen. Hier sind dann auch Vergleiche mit theoretischen Berechnungen der Molekülstrukturen und dementsprechenden Schwingungsspektren möglich (siehe Abschnitt 3.4.4). Da die Infrarotspektroskopie sensitiv auf Änderungen des Dipolmoments und die Raman-Spektroskopie sensitiv auf Änderungen der Polarisierbarkeit von Molekülen ist, lassen sich die verschiedenen Schwingungen mit dem beiden Methoden unterschiedlich gut beobachten. Die beiden Techniken ergänzen sich daher in hervorragender Weise und es können so umfangreichere Aussagen über die gemessene Probe getroffen werden.

Das Prinzip der IR- und Raman-Spektroskopie zeigt Abbildung 1.10. Bei der Infrarotspektroskopie werden die Abfrage IR-Photonen ( $\sim 2,5 \mu\text{m}$  bis  $10 \mu\text{m}$ ) direkt zum Anregen von Schwingungsmoden (hier die Mode mit der Frequenz  $\omega_0$ ) verwendet, dadurch fehlen die absorbierten IR-Photonen in dem detektierten Abfrage Licht. Bei der Raman-Spektroskopie wird durch inelastische Streuung die Schwingung  $\omega_0$  bevölkert. Hierbei wird ein intensiver Lichtimpuls (Raman-Anregeimpuls)  $\omega_L$  auf die Probe gestrahlt. Dabei wird jeweils ein Photon des Laserimpulses vernichtet und ein niederenergetischeres Stokesphoton  $\omega_S$  erzeugt, welches nachgewiesen werden kann. Dieser Streuprozess ist für ein erzeugtes Stokesphoton an die Resonanzbedingung



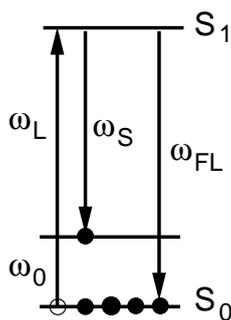
**Abbildung 1.10:** Prinzip der IR- und Raman-Spektroskopie. Bei der IR-Spektroskopie wird ein Schwingungszustand  $\omega_0$  des Moleküls direkt durch Absorption von IR-Photonen angeregt, diese fehlen dann im gemessenen IR-Spektrum. Bei der Raman-Spektroskopie geschieht das durch den Umweg der inelastischen Streuung über ein virtuelles Niveau. Die gestreuten Photonen werden dann detektiert. Ein angeregter elektronischer Zustand  $S_1$  (bei Nichtresonanz) ist in beiden Fällen nicht involviert.

$\omega_0 = \omega_L - \omega_S$  geknüpft. Die Antistokes-Streuung wird hier nicht betrachtet.

Bei der zeitaufgelösten IR-Spektroskopie werden nach elektronischer Anregung durch den Anregimpuls die Absorptionsänderungen des zeitlich verzögerten eingestahlten IR-Abfrageimpulses nachgewiesen. Eine gleichzeitige breitbandige Abfrage aller Schwingungsbanden eines Moleküls im IR-Bereich ist apparativ heute noch schwer zu erreichen [52–54]. Daher ist man momentan noch gezwungen, über Durchstimmen der Abfrage-Frequenz ein Schwingungsbild der Probe ( $\sim 1000$  bis  $3500 \text{ cm}^{-1}$ ) zu erhalten. Einige wichtige Arbeiten zur zeitaufgelösten Infrarotspektroskopie hat kürzlich Nibbering *et al.* zusammengestellt [55].

Da die nichtresonanten Raman-Streuquerschnitte um etwa 10 Größenordnungen geringer sind als die elektronischen und die Infrarotabsorptionsquerschnitte [56–58], sind in der konventionellen zeitaufgelösten Raman-Spektroskopie lange Messzeiten für ausreichend hohe Signale des gestreuten Ramanlichtes nötig [59]. Eine wesentliche Verbesserung bringt die resonante Raman-Streuung, bei der mit einem Raman-Anrege Lichtimpuls  $\omega_L$  resonant zu einem elektronischen Übergang z.B.  $S_0$  nach  $S_1$  einstrahlt wird (Abb.1.11).

Dadurch erhöhen sich zwar die Streuquerschnitte um viele Größenordnungen [60], nun ist aber auch Fluoreszenzemission  $\omega_{FL}$  aus dem angeregten elektronischen Zustand  $S_1$  möglich. Diese Fluoreszenz wird ähnlich in alle Raumrichtungen emittiert wie die Raman-Streuung. Beide Signale überlagern sich daher [61, 62]. So emittiert ein Molekül mit einer Fluoreszenz-Quantenausbeute von 1% mit einer etwa  $10^6$  höheren Wahrscheinlichkeit ein Photon als daß ein Photon Ramangestreuert wird [63]. Nur mit ausgefeilten Techniken läßt sich dieser störende Fluoreszenzuntergrund in der resonanten Raman-Spektroskopie unterdrücken [13, 64]. Anders als bei der zeitaufgelösten IR-Spektroskopie lassen sich in der zeitaufgelösten Raman-Spektroskopie leicht



**Abbildung 1.11:** Vereinfachtes Schema für den resonanten Raman Effekt und Fluoreszenz aus dem angeregten  $S_1$  Zustand.

vollständige Schwingungsspektren (Stokes und Antistokes) aufnehmen [65, 66], was den experimentellen Aufwand im Vergleich zur zeitaufgelösten IR-Spektroskopie verringert. Eine weit verbreitete Raman-Technik ist die kohärente Anti-Stokes Raman-Spektroskopie [67] und Mikroskopie [68–73], mit der hochempfindlich Substanzen anhand ihrer Ramansignatur nachgewiesen werden können. Allerdings muß hier mit hohem Aufwand ein störender nichtresonanter Untergrund aus den Messungen entfernt werden.

Lange Zeit unlösbar in der zeitaufgelösten Raman-Spektroskopie war der Umstand, daß eine hohe spektrale Auflösung und hohe Zeitauflösung nicht gleichzeitig erreichbar war. So ist bei einer Zeitauflösung von 100 fs nur eine spektrale Auflösung von  $150 \text{ cm}^{-1}$  möglich, bedingt durch das Unschärfelimit eines einzelnen Laserimpulses<sup>2</sup>. Die spektrale Auflösung ist in den Raman-Experimenten vor allem durch die spektrale Breite des Raman-Anregeimpulses bestimmt und die Zeitauflösung durch die Kreuzkorrelation zwischen Probenanregung und Raman-Anregung. So sind beide Auflösungen untrennbar miteinander gekoppelt. Viele Experimente, bei denen interessante Kinetiken im Femtosekunden Bereich auftreten, sind so nicht mit hoch zeitaufgelöster Raman-Spektroskopie zu messen, wenn auch eine hohe spektrale Auflösung nötig ist.

Den Durchbruch schaffte M. Yoshizawa und Mitarbeiter [74] im Jahr 1999 mit der Technik der Femtosekunden Stimulierten Raman-Spektroskopie (FSRS). Diese Technik hebt einige Nachteile der konventionellen zeitaufgelösten Raman-Spektroskopie auf. So lassen sich in wesentlich kürzeren Messzeiten sowohl spektral und zugleich zeitlich hochaufgelöste Raman-Spektren aufnehmen. Außerdem sind durch die gerichtete Raman-Emission ein Fluoreszenzuntergrund leicht unterdrückbar und hohe Signal zu Rausch-Verhältnisse erreichbar. Diese Technik ist Thema des zweiten Kapitels dieser Arbeit. Das dritte Kapitel widmet sich der Untersuchung zur Aufklärung der Photochemie von NBA mit unterschiedlichen Techniken der stationären und zeitaufgelösten Spektroskopie und Diskussion der Ergebnisse.

<sup>2</sup>Unschärfelimit eines gaussförmigen Lichtimpulses ist:  $\delta\tau[\text{ps}] \cdot \delta\nu[\text{cm}^{-1}] \geq 14,71 \text{ cm}^{-1}\text{ps}$ .

## 1 Einleitung

---

Die vorliegende Arbeit wurde in kumulativer Form erstellt. Den einzelnen Kapiteln liegen die folgenden Veröffentlichungen zu Grunde:

Kapitel 2: S. Laimgruber, H. Schachenmayr, B. Schmidt, W. Zinth and P. Gilch: "A femtosecond stimulated raman spectrograph for the near ultraviolet", Appl. Phys. B, 85:557-564, 2006.

Kapitel 3: S. Laimgruber, W. J. Schreier, T. Schrader, F. Koller, W. Zinth and P. Gilch: "The Photochemistry of *o*-Nitrobenzaldehyd as seen by Ultrafast Vibrational Spectroscopy", Angew. Chem.-Int. Edit., 44:7901-7904, 2005.

## 2 Die Femtosekunden Stimulierte Raman-Spektroskopie

Mit der Entwicklung der FSRS-Technik durch Yoshizawa *et al.* [74] war es erstmalig möglich, spektral hochaufgelöste Raman-Spektren mit gleichzeitig hoher Zeitauflösung in sehr kurzen Messzeiten aufzunehmen [63, 75–78]. Mit dieser Errungenschaft konnten Messungen an vielen Molekülen mit schneller Dynamik, vor allem an Polymeren, wie  $\beta$ -Carotin [79–84] und weiteren Molekülen [85–89] mit hohen Raman-Streuquerschnitten durchgeführt werden. Ein weiterer Vorteil der FSRS-Technik ist, daß jeder FSRS-Aufbau durch das Vorhandensein der nötigen Laserimpulse ohne große Veränderungen zugleich einen Aufbau zur transienten Absorptionsspektroskopie beinhaltet und damit ergänzende Messungen möglich sind.

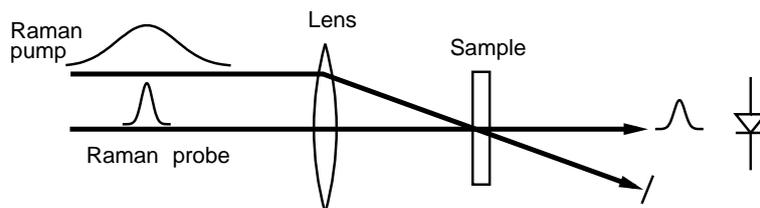
Alle bisher beschriebenen Experimente verwenden schmalbandige nahinfrarote Laserimpulse ( $\sim 800$  nm) in dem stimulierten Raman-Prozess. In diesem Kapitel wird ein FSRS-Aufbau vorgestellt, der im Gegensatz dazu mit sehr schmalbandigen UV-Raman-Anregeimpulsen bei 387,5 nm arbeitet. Diese Veränderung macht es möglich, auch schwächere Raman-Streuer durch eine präresonante Anregung zu vermessen. Außerdem wird zur Detektion erstmals ein Multikanal Diodenarray mit der Möglichkeit der schnellen Einzelimpulsauslese verwendet.

Im ersten Teil wird auf das Prinzip der FSRS-Technik eingegangen und in Abschnitt 2.2 wird kurz die theoretische Herleitung der FSRS-Signale beschrieben. Die Erklärung des experimentellen Aufbaus des UV-FSRS-Spektrometers und die Charakterisierung erfolgt in den weiteren Abschnitten.

### 2.1 Prinzip der Femtosekunden Stimulierten Raman-Spektroskopie

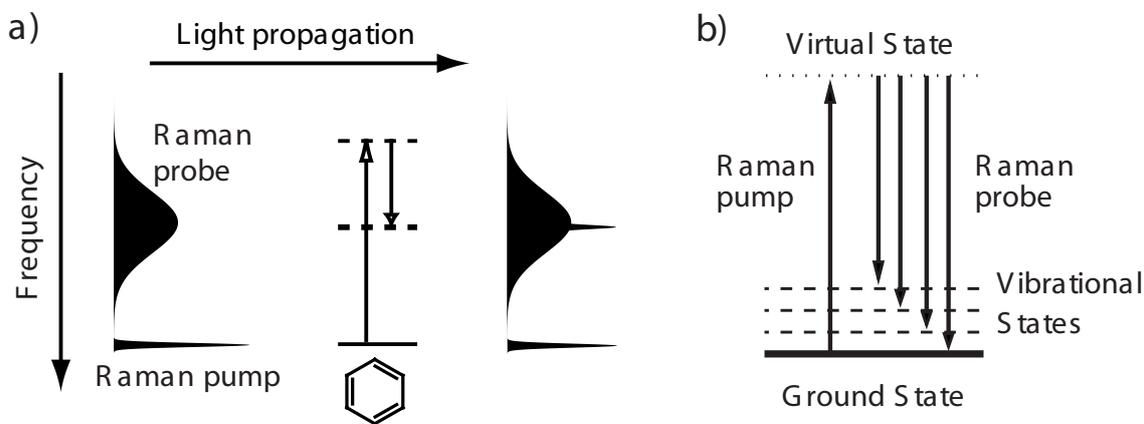
Im Gegensatz zur konventionellen Raman-Spektroskopie, welche *einen* Laserstrahl - Impuls oder Dauerstrich - zum Erzeugen der spontanen Raman-Signale verwendet, sind in der FSRS immer *zwei* kurze Laserimpulse für den stimulierten Prozess nötig. Zum einen wird ein intensiver schmalbandiger Raman-Anregeimpuls (Raman pump; Zentralfrequenz:  $\omega_{\text{rp}}$ ) und zum anderen ein breitbandiger Abfrageimpuls (Raman probe:  $\omega_{\text{wl}}$ ) benötigt, welche zeitgleich in der Probe überlagert werden müssen (Abb.2.1). Es werden im folgenden nur kurze Laserimpulse und keine Dauertrichlaserfelder verwendet. Im Falle der Stokes Raman-Streuung wird jeweils ein Photon des Raman-Anregeimpulses  $\omega_{\text{rp}}$  in dem Raman-Prozess vernichtet und ein Stokes-Photon  $\omega_{\text{s}}$  erzeugt (vgl. Abb.1.10). Dies ist an das Vorhandensein einer molekularen

## 2 Die Femtosekunden Stimulierte Raman-Spektroskopie



**Abbildung 2.1:** Prinzip der stimulierten Raman-Streuung im Zeitbild. Die zwei Laser-Impulse werden auf die Probe fokussiert. Der Raman-Abfrageimpuls  $\omega_{wl}$  wird vom Detektor gemessen. Nur bei zeitlichem Überlapp zwischen Raman-Anrege  $\omega_{rp}$  und Abfrage Impuls in der Probe kann der stimulierte Verstärkungsprozess stattfinden.

Schwingung mit der Schwingungsfrequenz  $\omega_0$  in der Probe geknüpft, da dadurch die Resonanzbedingung  $\omega_S = \omega_{rp} - \omega_0$  für den stimulierten Prozess erfüllt ist. Dabei überlagert sich das erzeugte Stokes-Photon mit der Frequenz  $\omega_S$  dem spektral breitem Abfragespektrum  $\omega_{wl}$ , das ebenfalls die Frequenz  $\omega_S$  enthält. Licht bei der Frequenz  $\omega_S$  des Abfragespektrums wird demnach verstärkt (Abb.2.2). Durch den stimulierten Raman-Effekt ist die Emissionsrichtung des erzeugten Stokes-Photons an die vorgegebene Strahl-Richtung des Raman-Abfragespektrums geknüpft (Auto-Phasenanpassung [77]). Somit trägt der Abfrageimpuls die Information über die angeregte molekulare Schwingung  $\omega_0$ , die am Detektor registriert werden kann. Moleküle enthalten sehr



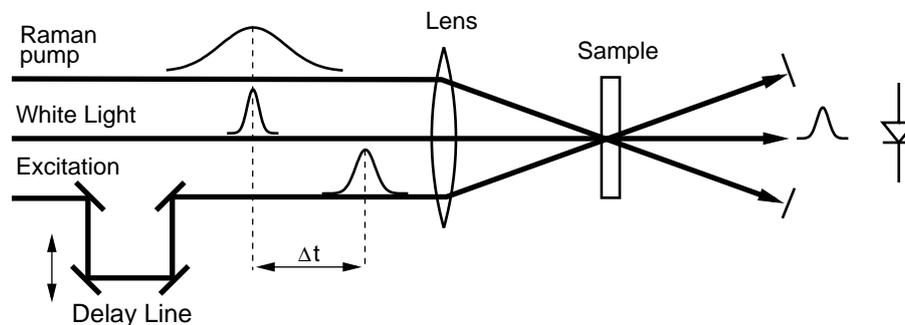
**Abbildung 2.2:** Prinzip der FSRS. a) Raman-Anrege- und Abfrageimpulse propagieren durch eine Probe, die eine molekulare Schwingung enthält. Diese führt dazu, daß der Raman-Abfrageimpuls bei einer Frequenz, die der Resonanzbedingung entspricht, verstärkt wird. b) Durch ein breitbandiges Spektrum des Raman-Abfrageimpulses kann das ganze Schwingungsspektrum eines Moleküls registriert werden.

viele Schwingungsmoden. So sind die Resonanzbedingungen nur erfüllbar, wenn entweder die Raman-Anrege- oder Abfrage-Frequenz durchgestimmt wird (z.B. [90]), oder der Raman-Abfrageimpuls alle dazu nötigen Frequenzen schon enthält. Ein

## 2.1 Prinzip der Femtosekunden Stimulierten Raman-Spektroskopie

breitbandiger Abfrageimpuls (z.B. ein Weisslichtkontinuum) erfüllt (Abb.2.2) diese Forderung. So ist es möglich, in einer Raman-Messung alle Schwingungsmoden einer Probe zu beobachten. Mit der FSRS-Technik ist es durch die stimulierte Raman-Verstärkung erreichbar, in sehr kurzen Messzeiten stationäre Ramanspektren aufzuzeichnen, da prinzipiell mit jedem Laserimpulspaar ein komplettes Raman-Spektrum mit gutem Signal zu Rauschverhältnis erzeugt wird.

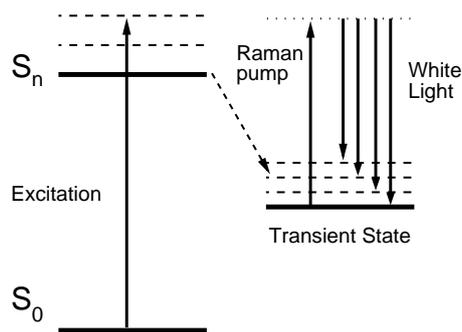
Für eine dynamische Information muß das zu untersuchende System zuerst in einen Nichtgleichgewichtszustand versetzt werden. Dies geschieht durch einen Anrege-Impuls, der das System elektronisch anregt. Die Zeitdifferenz zwischen der Anregung der Probe und der Abfrage des Zustandes der Probe läßt sich über eine optische Verzögerungsstrecke durch Längenänderung des Lichtweges einstellen (Abb. 2.3). Der angeregte Nichtgleichgewichtszustand wird abhängig vom betrachteten Sy-



**Abbildung 2.3:** Technisches Prinzip der FSRS. Die drei nötigen Laser-Impulse werden auf die Probe fokussiert. Der Anrege-Impuls ist über eine optische Verzögerungsstrecke zeitlich variabel gegenüber den gleichzeitig ankommenden Raman-Anrege und Abfrage Impuls (Weisslichtkontinuum) einstellbar ( $\Delta t$ ). Nach der Probe wird nur das veränderte Weisslichtkontinuum im Detektor gemessen, während der Raman-Anrege und der Probenanregeimpuls geblockt werden.

stem unterschiedlich relaxieren. Eventuelle transiente Zustände, z.B. Intermediate einer Photoreaktion, können anhand verändernder Schwingungsresonanzen erkannt werden. Zu einem gegebenen Zeitpunkt tragen alle besetzten Zustände, d.h. sowohl der Grundzustand als auch alle anderen am Zeitpunkt der Abfrage besetzten Zustände und das Lösungsmittel zum Signal bei (siehe Abb. 2.4). Es wird immer die Gesamtheit aller dieser Schwingungen der Probe gemessen. Die interessanten Aussagen über die strukturellen Änderungen einer Photoreaktion werden daher durch Differenzbildung der Raman-Spektren vor und nach der Probenanregung erhalten. So kann der Beitrag des Lösungsmittels und des Grundzustandes der Messprobe aus den Daten entfernt werden. Da die Lösungsmittelbeiträge aber in der Regel die Signale der gelösten Substanz um ein Vielfaches übertreffen, kann es bei dieser Differenzbildung zu Problemen kommen.

Ein Verbesserung ist durch präresonante oder resonante Raman-Anregung der Probe erreichbar. Es ist bekannt, daß sich die Raman-Streuquerschnitte von Mole-



**Abbildung 2.4:** Prinzip der FSRS im Energieniveauschema. Durch den Anrege-Impuls wird das zu untersuchende Molekül vom Grundzustand ( $S_0$ ) in einen elektronisch angeregten Zustand ( $S_n$ ) versetzt. Nach einer gewissen Zeit befindet sich das System in einem transienten Zustand, der dann mit den gleichzeitig eintreffenden Raman-Anrege und Raman-Abfrage Impulsen abgefragt wird. Die Abfrage des Grund- und des Angeregten Zustandes erfolgt ebenfalls, falls sie besetzt sind, dies ist aber der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet.

külen durch diese Raman-Anregung um viele Größenordnungen erhöhen lassen [60], während die des Lösungsmittels klein bleiben. Damit ändert sich das ungünstige Verhältnis zwischen Lösungsmittel- und Probenbeiträgen, da in der Regel die meisten Lösungsmittel erst bei sehr kurzen Wellenlängen absorbieren. Nachteilig in der konventionellen Ramanspektroskopie ist dann eine mögliche Fluoreszenzemission. Da die Fluoreszenzemission und die spontane Raman-Streuung ungefähr die gleiche räumliche Abstrahlcharakteristik haben, lassen sie sich nicht durch Aperturen trennen. In der FSRS tritt dieses Problem durch die gerichtete stimulierte Raman-Emission nicht auf; die Fluoreszenz ist dort leicht mit Blenden zu unterdrücken.

## 2.2 Theoretische Beschreibung der Femtosekunden Stimulierten Raman-Spektroskopie

Zur stimulierten Raman-Streuung gibt es eine Vielzahl von Beschreibungen (z.B. in [91–93]). Daher wird hier nur ein kurzer Überblick gegeben, wie sich der stimulierte Raman-Effekt in der FSRS behandeln läßt.

Eine häufige Form der theoretischen Beschreibung ist die semiklassische Betrachtung der stimulierten Raman-Streuung. Dort werden die Lichtfelder klassisch mit Maxwell Gleichungen beschrieben und das Schwingungssystem der Materie, welches mit den Lichtfeldern wechselwirkt, quantenmechanisch (coupled-wave description). Diese Betrachtung der stimulierten Raman-Streuung muß aber im Falle der Femtosekunden Stimulierten Raman-Streuung (FSRS) modifiziert werden, da die üblichen Beschreibungen von Dauerstrich-Lichtfeldern (continuous wave) bzw. langen Impulsdauern ausgehen [58, 94–96], die FSRS Technik aber sehr kurze Lichtimpulse nutzt.

## 2.2 Theoretische Beschreibung der Femtosekunden Stimulierten Raman-Spektroskopie

Die Beschreibung lehnt sich stark an die Arbeiten von Lee und Yoon an [97, 98]. Diese beschreiben die Entstehung des FSRS-Signals über eine klassische nicht-lineare Wellengleichung. Das FSRS-Meßsignal wird durch die lichtinduzierte makroskopische Polarisation  $\mathbf{P}$  des Mediums bestimmt. Diese Polarisation hängt nichtlinear von der eingestrahlten optischen Feldstärke  $\mathbf{E}$  ab:

$$\mathbf{P} = \sum_i \chi^{(i)} \mathbf{E}^i, \quad (2.1)$$

mit  $\chi^{(i)}$  dem Suszeptibilitätstensor  $n$ -ter Ordnung. Prozesse erster Ordnung beschreiben z.B. Absorption und Brechung, die zweiter Ordnung z.B. Summen- und Differenzfrequenzerzeugung, während die dritte Ordnung z.B. für Raman, Kerr-Effekt und Vierwellenmischung verantwortlich ist. Im Placzek Modell [99] läßt sich die Polarisation eines Oszillators zur Zeit  $t$  und am Ort  $\mathbf{r}$  mit  $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \alpha \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  beschreiben. Zur Polarisierbarkeit  $\alpha$  trägt die Polarisierbarkeit für die Gleichgewichtsgeometrie  $\alpha_0$  bei. Durch Schwingungen können sich Moleküle von dieser Geometrie entfernen; sie werden entlang der verschiedenen Normalmoden (Schwingungskordinate  $Q$ ) ausgelenkt. Die quantenmechanische Nullpunktsschwingung führt dazu, daß es auch zur Auslenkung kommt, wenn eine Schwingung nicht angeregt wird. Der Einfluß der Auslenkung entlang einer Normalmode  $Q$  auf die Polarisierbarkeit  $\alpha$  kann über eine Taylorentwicklung beschrieben werden, wobei es meist reicht, diese nur bis zum linearen Term zu berücksichtigen.

$$\alpha \approx \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dQ}\right)_0 Q + \dots = \alpha_0 + \alpha'_0 Q + \dots \quad (2.2)$$

Damit folgt für die Polarisation des Mediums:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = (\alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dQ}\right)_0 Q + \dots) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \approx (\alpha_0 + \alpha'_0 Q) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \quad (2.3)$$

Die Bewegungsgleichung eines Oszillators, der durch ein äußeres Feld  $E(z, t)$ , welches in  $z$ -Richtung propagiert, getrieben wird, läßt sich allgemein schreiben als:

$$\frac{d^2}{dt^2} Q(z, t) + 2\gamma \frac{d}{dt} Q(z, t) + \omega_0^2 Q(z, t) = \alpha'_0 |E(z, t)|^2 \quad (2.4)$$

Wobei die treibende Kraft  $F \propto \alpha'_0 |E(z, t)|^2$  bzw. durch  $F \propto \frac{\partial}{\partial Q}(\text{PE})$  gegeben ist. Die Dämpfungskonstante  $\gamma$  im Dämpfungsterm wird durch die Dephasierungszeit der Schwingung  $T_2$  und die Populationszeit  $T_1$  beschrieben. Es gilt  $\gamma = T_2^{-1} + T_1^{-1}$ . Die Frequenz  $\omega_0$  ist die Schwingungsfrequenz des freien Oszillators. Das Medium verändert die optischen Felder über die Polarisation  $P(z, t)$ . Dies läßt sich durch die Maxwell Wellengleichung ausdrücken ( $N$  ist die Anzahl von Oszillatoren pro Einheitsvolumen):

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} E(z, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} E(z, t) = \frac{4\pi}{c^2} N \frac{\partial^2}{\partial t^2} P(z, t) \quad (2.5)$$

## 2 Die Femtosekunden Stimulierte Raman-Spektroskopie

---

Mit Hilfe des Placzek-Modells für die Polarisation folgt für die nicht-lineare Wellengleichung schließlich:

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} E(z, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} E(z, t) \approx \frac{4\pi}{c^2} N \alpha_0' \frac{\partial^2}{\partial t^2} [Q^*(z, t) E(z, t)] \quad (2.6)$$

Gleichung (2.4) und (2.6) sind die fundamentalen Gleichungen, mit denen die stimulierte Raman-Streuung beschrieben werden kann. Das gesamte Feld  $E$  ist eine Kombination aus Raman-Anrege Feld  $E_{rp}$  und Raman-Abfrage Feld  $E_{wl}$ , es gilt:

$$E(z, t) = E_{rp}(z, t) + E_{wl}(z, t), \quad (2.7)$$

wobei hier nicht Dauerstrich-Felder, sondern Gaußimpulse mit Impulsdauer  $\tau$  und Zentralfrequenz  $\omega$  verwendet werden.

$$E_{rp}(z, t) = E_{rp}^0 e^{-(t-z/c)^2/2\tau_{rp}^2} e^{-i\omega_{rp}(t-z/c)} \quad (2.8)$$

$$E_{wl}(z, t) = E_{wl}^0 e^{-(t-z/c)^2/2\tau_{wl}^2} e^{-i\omega_{wl}(t-z/c)} \quad (2.9)$$

bzw. im Frequenzraum:

$$E_{rp}(z, \omega) = E_{rp}^0 \sqrt{2\pi} \tau_{rp} e^{-(\omega-\omega_{rp})^2 \tau_{rp}^2/2} e^{i\omega z/c} \quad (2.10)$$

$$E_{wl}(z, \omega) = E_{wl}^0 \sqrt{2\pi} \tau_{wl} e^{-(\omega-\omega_{wl})^2 \tau_{wl}^2/2} e^{i\omega z/c} \quad (2.11)$$

Im quadratischen Term  $|E(z, t)|^2$  von (2.4) trägt nur die Kombination  $E_{rp}(z, t) E_{wl}^*(z, t)$  zum hier betrachteten FSRS-Prozess bei. Mit diesem Feld läßt sich Gleichung (2.4) durch Übergang in den Frequenzraum lösen. Die Einführung der Gaußimpulse führt zu komplizierten Ausdrücken, die hier nicht im Detail wiedergegeben werden sollen. Die genaue Herleitung ist in [97, 98] beschrieben. Mit der Lösung für  $Q_{rp}(z, \omega)$  im Frequenzraum kann dann (2.6) wie folgt umgeschrieben werden:

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} E_{wl}(z, \omega) + \frac{\omega^2}{c^2} E_{wl}(z, \omega) \approx -4\pi \frac{\omega^2}{c^2} \chi_R^{(3)}(\omega) |E_{rp}^0|^2 E_{wl}^0(z, \omega) \quad (2.12)$$

Die Felder  $E_{wl}^0$  und  $E_{rp}^0$  bezeichnen die ungestörten Ausgangsfelder und die Raman-Suszeptibilität  $\chi_R^{(3)}(\omega)$  ist definiert als:

$$\chi_R^{(3)}(\omega) = \frac{N \alpha_0'^2}{2\omega_0} \frac{1}{(\omega - \omega_{rp} + \omega_0 + i\gamma)} \quad (2.13)$$

Die Lösung der Wellengleichung für das Feld  $E_{wl}(z, \omega)$  ergibt sich zu:

$$E_{wl}(z, \omega) = E_{wl}^0 \sqrt{2\pi} \tau_{wl} e^{-(\omega-\omega_{wl})^2 \tau_{wl}^2/2} e^{i\omega \eta z/c + i\Phi} \quad (2.14)$$

## 2.2 Theoretische Beschreibung der Femtosekunden Stimulierten Raman-Spektroskopie

mit der Phase  $\Phi$  und dem komplexen nicht-linearen Brechungsindex:

$$\eta^2 = (\eta_r + i\eta_i)^2 = 1 + 4\pi\chi_R^{(3)}(\omega) |E_{rp}^0|^2 \quad (2.15)$$

Die Raman-Verstärkung  $RG(z, \omega)$  ist der Quotient der Intensität des Raman-Abfragefeldes mit und ohne Raman-Anregeimpuls. Aus (2.11) und (2.14) folgt:

$$RG(z, \omega) = \frac{|E_{wl}(z, \omega)|^2}{|E_{wl}^0(z, \omega)|^2} = \exp\left\{-2\eta_i \frac{\omega z}{c}\right\} \quad (2.16)$$

Dies läßt sich umschreiben zu

$$RG(z, \omega) \approx \exp\left\{-4\pi \text{Im}(\chi_R^{(3)}(\omega)) |E_{rp}^0|^2 \frac{\omega z}{c}\right\} \quad (2.17)$$

und in die Form des Beer-Lambert Gesetzes bringen mit den Weisslichtintensitäten  $I_{wl}, I_{wl}^0$ , einer Konstanten  $a$  und dem stimulierten Raman-Streuquerschnitt  $\sigma_R(\omega)$ , der proportional zum Imaginärteil von  $\chi_R^{(3)}(\omega)$  ist:

$$I_{wl}(z, \omega) = I_{wl}^0(z, \omega) \cdot \exp\{a\sigma_R(\omega)NI_{rp}z\} \quad (2.18)$$

Für kleine Verstärkungen  $\exp\{\alpha\} \approx 1 + \alpha$  mit  $\alpha = a\sigma_R(\omega)NI_{rp}z \ll 1$  verhalten sich die verstärkten Raman-Signale linear zur Raman-Anregeintensität. Erst bei hohen Verstärkungen bricht dieser lineare Verlauf zusammen (siehe Abb. 2.16). Das gemessene Signal ist für kleine Verstärkungen also proportional zum stimulierten Streuquerschnitt  $\sigma_R(\omega)$ , zur Zahl der streuenden Moleküle  $N$  (bzw. deren Konzentration), zur Probenlänge und zur Intensität des Raman-Anrege Impulses. Aus den theoretischen Berechnungen läßt sich auch folgern, daß stimulierte und spontane Raman-Spektren sich einander entsprechen, falls die Verstärkung im stimulierten Fall nicht zu groß ist. So können die stimulierten Raman-Spektren in vielen Fällen direkt mit den bekannten spontanen Spektren [100] verglichen werden.

Ein weiteres wichtiges Ergebnis ist die Tatsache, daß die spektrale und die zeitliche Auflösung nicht wie in der konventionellen Ramanspektroskopie miteinander gekoppelt sind, sondern unabhängig voneinander im Experiment minimiert werden können. Dies hebt natürlich nicht die Unschärferelation auf, diese wird durch die dynamischen Prozesse im Molekül bestimmt. Ein Zustand mit kurzer Lebensdauer zeigt entsprechend verbreiterte Banden. In der FSRS ist bisher ein Zeit-Bandbreite Produkt von  $0,5 \text{ cm}^{-1}\text{ps}$  erreicht worden; eine Zeitauflösung von  $50 \text{ fs}$  bei einer spektralen Auflösung von  $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$  [63]. Das ist mehr als eine Größenordnung unter dem Zeit-Bandbreite Produkt eines einzelnen Gaußimpulses mit  $14,71 \text{ cm}^{-1}\text{ps}$ , dem Limit in der konventionellen Raman-Spektroskopie. Die spektrale Auflösung in den FSRS-Experimenten ist also nur durch die spektrale Breite des Raman-Anregeimpulses, durch das molekulare System und durch die Auflösung des Detektionssystems bestimmt. Die Zeitauflösung dagegen durch die Kreuzkorrelation zwischen dem Raman-Abfrageimpuls und der Probenanregung.

Effekte wie dispersive Ramanlinien, wie sie bei der resonanten Raman-Spektroskopie [102, 103] und in der CARS-Technik [71, 72] beobachtet wurden (durch zusätzliche nichtresonante  $\chi_R^{(3)}(\omega)$  Terme), können auch in der FSRS vorkommen. Zum einen bei der resonanten FSRS [80, 88], da hier zum Imaginärteil von  $\chi_R^{(3)}(\omega)$  zusätzliche Terme dominant werden können, die dispersive Linienformen bedingen. Zum anderen ist dies auch bei einer Zeitdifferenz zwischen Raman-Anrege und Raman-Abfrageimpuls möglich [98]. Dieses kann bei einem zu großen Chirp<sup>1</sup> des Raman-Abfrageimpulses und einer zu kurzen Impulsdauer des Raman-Anregeimpulses zu einer von der Lorentzform abweichendem Linienverlauf der Raman-Banden führen. Die Zeitgleichheit zwischen den beiden Impulsen ist dann nicht mehr für alle Raman-Frequenzen gleichzeitig gegeben. Dabei erscheinen einige Raman-Resonanzen einer Probe in dispersiver Form, während Raman-Resonanzen in einem anderen Spektralbereich die normale Lorentzform haben. Dieses läßt sich aber durch eine lange Impulsdauer des Raman-Anregeimpulses und durch eine geringe Dispersion des Raman-Abfrage Impulses vermeiden.

Die große spektrale Breite der Kontinuumsimpulse bewirkt, daß mit jedem Laserimpuls ein komplettes stimulierte Raman-Spektrum erzeugt werden kann und eine Einzelimpulsaufnahme möglich wird. Da die meist verwendeten fs-Lasersysteme mit 1-kHz Repetitionsraten betrieben werden, ist ein Multikanalausleseverfahren mit hoher spektraler Auflösung und angepaßten Ausleseraten wünschenswert. Außerdem sollen die Vorteile der nahresonanten Raman-Anregung mit einem schmalbandigen Raman-Anregeimpuls für eine hohe spektrale Auflösung verbunden werden. Dieses wurde hier realisiert und wird im nächsten Abschnitt über den experimentellen FSRS-Aufbau und dessen Charakterisierung beschrieben.

### 2.3 Aufbau des UV-FSRS Experiments

Im folgenden wird der experimentelle Aufbau des UV-FSRS-Spektrometers und ebenfalls die Umbauten zur Messung der transienten Absorption beschrieben. Diese Beschreibung ist ebenfalls in [101] zu finden.

Die in den Experimenten verwendeten 775 nm Femtosekunden-Laserimpulse (160 fs FWHM) werden von einem Clark CPA 2001 Oszillator-/Verstärkersystem erzeugt (CPA = chirped pulse amplifier). Die zur Verfügung stehende Impulsenergie für den Raman-Aufbau beträgt 330  $\mu\text{J}/\text{Impuls}$  bei einer Wiederholrate von 1-kHz und einer Impuls zu Impuls Stabilität von  $\sim 0,8\%$ . Diese Energie wird in die drei Strahlengänge des Aufbaus aufgeteilt (siehe Abbildung 2.5). So gehen 160  $\mu\text{J}/\text{Impuls}$  in den Strahlengang zur Erzeugung der Probenanregung, 150  $\mu\text{J}/\text{Impuls}$  in die Erzeugung der Raman-Anregung und 20  $\mu\text{J}/\text{Impuls}$  in die Weisslichterzeugung (Raman-Abfrage).

---

<sup>1</sup>Der Chirp ist die Zu- oder Abnahme der instantanen Frequenz innerhalb eines Laserimpulses mit der Zeit



zenten des Kontinuums durch die Dispersion im Brechungsindex des  $\text{CaF}_2$ -Kristalls, möglichst gering ist. Das heißt, die eigentliche Weisslichterzeugung soll am Ende (im letzten fünftel) des Kristalls erfolgen. So werden gleichzeitig auch Schäden durch zu hohe Intensitäten an der Einfallsoberfläche verhindert. Die Justage richtet sich nach der Stabilität und Intensität des Weisslichtes am Detektor. Einstellparameter dafür sind der Blendendurchmesser, die Fundamentalenintensität und die Fokalposition im Kristall. Das erzeugte divergente Weisslichtbündel wird über einen Konkavspiegel ( $f=100$  mm) auf die Probe fokussiert, wobei ein Fokaldurchmesser von etwa  $30 \mu\text{m}$  mit etwa  $20 \text{ nJ/Impuls}$  erreicht wird. Nicht konvertiertes  $775 \text{ nm}$  Licht wird zuvor durch einen sehr dünnen hochreflektiven Spiegel (M, HR  $810 \text{ nm}$ ,  $45^\circ$ , Schichtdicke  $0,4 \text{ mm}$ ) aus dem Weisslichtkontinuum entfernt.

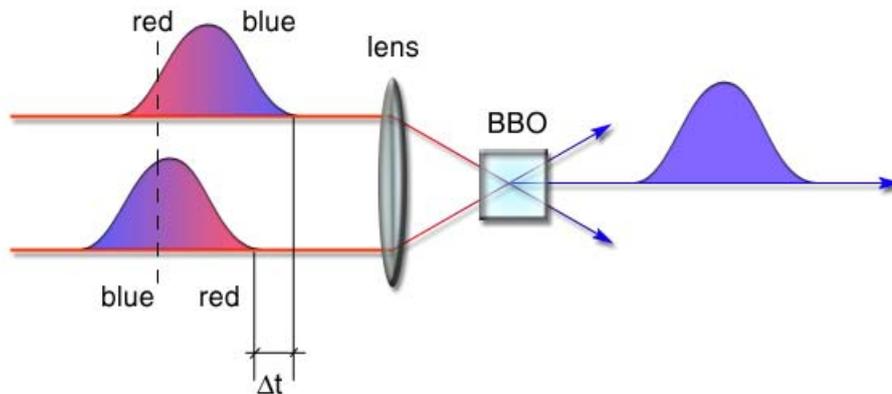
### 2.3.2 Erzeugung der Proben-Anregeimpulse

Im Strahlengang zur Probenanregung passieren die fundamentalen Laserimpulse zuerst eine optische Verzögerungsstrecke (Delay1) mit der Verzögerungszeiten von -  $100 \text{ ps}$  bis  $3 \text{ ns}$  in  $13 \text{ fs}$  Schritten einstellbar sind. Danach durchlaufen die Impulse ein Chopperrad (Ch1). Zur Probenanregung werden die fundamentalen Laserimpulse dann in zwei nichtlinearen BBO-Kristallen (Beta-Bariumborat) frequenzverdreifacht. In dem ersten Kristall (Typ I,  $1 \text{ mm}$ ,  $\theta = 29^\circ$ ) entsteht die 2. Harmonische mit  $387,5 \text{ nm}$  mit einer Effizienz von  $30 \%$ . Diese erzeugt zusammen mit dem nichtverdoppelten  $775 \text{ nm}$  Licht im zweiten Kristall (Typ I,  $0,5 \text{ mm}$ ,  $\theta = 44^\circ$ ,  $\phi = 90^\circ$ ) die 3. Harmonische mit  $258 \text{ nm}$  und einer Energie bis  $2 \mu\text{J/Impuls}$ . Nach der Verdreifachung werden die UV-Impulse mit einer Quarzlinse ( $f=250 \text{ mm}$ ) unter einem Winkel von  $4^\circ$  zur Raman-Abfrage auf die Probe fokussiert. Der Fokaldurchmesser liegt bei  $\sim 150 \mu\text{m}$  in der Probe. Restliche nicht konvertierte Anteile des  $775 \text{ nm}$  und  $387,5 \text{ nm}$  Lichtes im Raman-Anregeimpuls werden über drei dielektrische Spiegel ( $\lambda_{\text{max}} = 260 \text{ nm}$ ) nach der Verdreifachung unterdrückt.

### 2.3.3 Erzeugung der Raman-Anregeimpulse

Die Laserfundamentale in der Raman-Anrege Erzeugung passiert zuerst einen Chopper (Ch2) und dann einen  $50\%$  Strahlteiler. Eine einstellbare Verzögerungsstrecke (Delay2) dient dazu den optimalen zeitlichen Überlapp zwischen Raman-Anrege und Raman-Abtastimpulsen einzustellen, was im Experiment anhand maximaler Raman-Verstärkung zu erkennen ist. Der schmalbandige Raman-Anregeimpuls wird durch Summenfrequenzerzeugung in einem BBO-Kristall erzeugt. Die hier benutzte Summenfrequenzerzeugung hat ihren Ursprung in der Radar-Technologie und wurde schon in der Femtosekunden Lasertechnologie eingesetzt [104]. Sie nutzt zwei mit gleichem Betrag entgegengesetzt gechirpte Impulse, mit denen die Summenfrequenz in einem nichtlinearen Kristall generiert wird. Die gechirpten und damit zeitlich verlängerten Impulse werden in einem konventionellen Gitter-Kompressor (negativer chirp) [105] und einem 4-f reflektiven Gitter-Strecker (positiver chirp) [101, 106–108]

erzeugt<sup>2</sup>. Der Chirp wird jeweils durch den Gitterabstand in Strecker und Kompressor auf den gleichen Wert eingestellt. Dies kann durch folgende Verfahren kontrolliert werden. Zum einen anhand der gleichen Impulsdauer, die in einem Autokorrelator gemessen wird oder zum anderen durch Einleiten der im Strecker verlängerten Impulse in den Kompressor, was zumindest theoretisch die Ausgangsimpulsdauer zurückliefern sollte. Nach dem Aufprägen der entgegengesetzt gleichen Chirps werden diese Impulse auf den Summenfrequenz-Kristall (BBO, Typ I, 0,5 mm,  $\theta = 30^\circ$ ) fokussiert (Abb. 2.6). Dort ist zu jedem Zeitpunkt die Summe der gerade im Kristall



**Abbildung 2.6:** Erzeugung der schmalbandigen Summenfrequenz. Durch Mischen der entgegengesetzt gechirpten Impulse (positiver chirp: Rote Spektralanteile kommen vor den blauen am Kristall an, negativer chirp: umgekehrt) wird ein schmalbandiger verdoppelter Impuls in der Winkelhalbierenden zwischen den Ausgangsimpulsen erhalten. Über den Zeitunterschied  $\Delta t$  kann die generierte Summenfrequenz innerhalb der Ausgangsbandbreite der Fundamentalenimpulse eingestellt werden. Bei  $\Delta t = 0$  wird die maximale Impulsenergie erhalten.

überlagerten Frequenzen konstant. Dies führt zu einem spektral sehr schmalbandigen aber zeitlich langen Laserimpuls. Mit einer Verzögerungsstrecke (Delay 3) läßt sich der Zeitunterschied  $\Delta t$  und damit die jeweilig generierte Summenfrequenz über die spektrale Breite der Fundamentalenimpulse durchstimmen. Das 387,5 nm Licht wird auf die Probe über einen konkaven Spiegel (Abb. 2.5 nicht eingezeichnet) und eine Linse ( $f=200$  mm) im Winkel von  $5^\circ$  zum Raman-Abfrageimpuls fokussiert (Fokaldurchmesser  $\sim 100 \mu\text{m}$ ).

In einem Vorgängeraufbau wurde der schmalbandige Raman-Anregeimpuls noch durch einen Interferenzfilter (Halbwertsbreite 1,5 nm) und anschließender Frequenzverdopplung (BBO, Typ I, 7 mm,  $\theta = 29^\circ$ ) erzeugt. Damit sind keine so intensiven und schmalbandigen Raman-Anregeimpulse wie mit den gechirpten Impulsen und

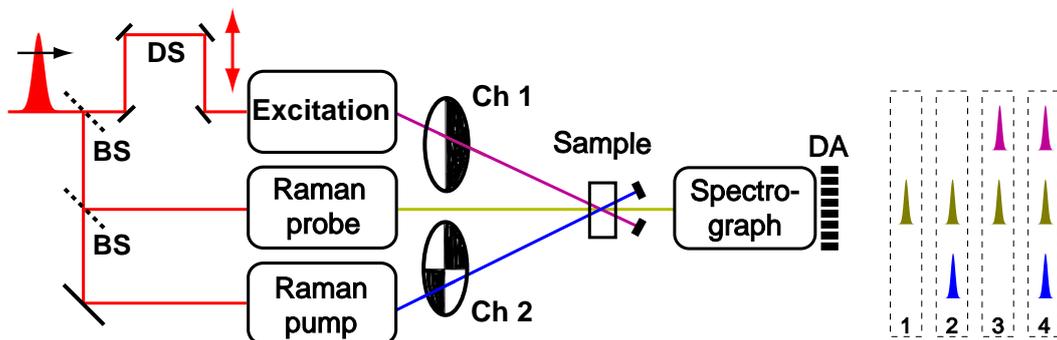
<sup>2</sup>Da die Fundamentalen Laserimpulse idealerweise optimal komprimiert (alle Frequenzen zeitgleich) sind, erzeugt ein Kompressor/Strecker daraus Impulse mit negativen/positiven Chirp. Die Impulse werden dadurch jeweils zeitlich gestreckt.

der Summenfrequenzerzeugung herstellbar, da eine höhere Frequenzeinschränkung hier immer mit einem mindestens proportional dazu höheren Leistungsverlust einhergeht. Weiter nachteilig ist auch die geringe Haltbarkeit der Bandpassfilter bei den nötigen hohen Lichtintensitäten.

Alle drei Lichtimpulse im FSRS-Aufbau haben am Probenort die gleiche horizontale Polarisationsrichtung. Dieses ist durch  $\frac{\lambda}{2}$ -Wellenplatten in den drei Strahlengängen einstellbar. Die nichtkollineare Anordnung ermöglicht eine leichtere Trennung des Raman-Abfrageimpulses von den beiden anderen Strahlen durch eine Blende, beschränkt aber den örtlichen Überlapp der Strahlen in der Probe auf etwa 1 mm. Nach der Probe erfolgt die Abbildung des Raman-Abfrage Lichtes über zwei achromatische Linsen auf den Spektrometerspalt. Ein verkippter Notchfilter (810 nm, blockiert unter  $0^\circ$  ebenfalls 405 nm) entfernt störendes 387,5 nm Licht, welches durch Rayleigh-Streuung des Raman-Anregeimpulses in der Probe entsteht und auch auf den Spektrometerspalt abgebildet werden würde.

### 2.3.4 Detektion der Meßsignale

Die Dispersion und Detektion der Meßsignale erfolgt durch ein Spektrometer (ISA HR460,  $f=460$  mm, max. Auflösung bei einem Gitter mit  $1800 \frac{\text{Linien}}{\text{mm}}$ : 0,06 nm) und ein Diodenarray (Tec5 AG, 512 Pixel, 16 bit, 0,05 x 0,5 mm, und einem nicht so empfindlichem zweiten Modell mit: 0,05 x 2,5 mm), das mit der Repetitionsrate des Lasers ausgelesen wird (genaue Beschreibung in [101]). Durch den Einsatz der Chopper (Ch1, Ch2) im FSRS-Aufbau ist es möglich alle nötigen Signale der Raman- und der transienten Absorptionsmessungen mit nur einem Diodenarray zu messen (Abb. 2.7). Chopper 1 in der Probenanregung läßt immer zwei Impulse passieren und blockt die nächsten zwei. Chopper 2 im Strahlengang der Raman-Anregung blockiert immer jeden zweiten Impuls des Lasers. Durch diesen vorgegebenen vierer Modus werden mit der Repetitionsrate des Lasers folgende Signale am Diodenarray



**Abbildung 2.7:** Detektionsschema beim FSRS-Experiment. Die beiden Chopper (Ch1, Ch2) ermöglichen es, in einem vierer Modus (1-4) die Signale zu erfassen. DS, optische Verzögerungsstrecke; BS, Strahlteiler; DA, Diodenarray.

gemessen:

1. In einem ersten Laserimpuls wird das transmittierte Weisslichtspektrum (1, Abb. 2.7) ohne Veränderung durch den Raman-Anregeimpuls bzw. der Probenanregung detektiert.
2. In dem nächsten Laserimpuls wird das stationäre Raman-Signal (2) durch den Raman-Anrege und den gleichzeitig eintreffenden Raman-Abfrageimpuls erzeugt, welcher dann durch den stimulierten Raman-Effekt die Informationen über die Schwingungszustände der Probe enthält.
3. Mit dem dritten Laserimpuls wird das transiente Absorptionssignal zur Verzögerungszeit  $\Delta t$  nach der Probenanregung durch die Weisslichtabfrage gemessen (3).
4. Mit dem vierten Laserimpuls wird das Raman-Signal nach Probenanregung (4) aufgezeichnet, d.h. hier erreichen alle drei Laserimpulse die Probe. Dabei ist die Probenanregung um eine Zeit  $\Delta t$  gegenüber den anderen Impulsen verzögert.

Dieser Zyklus wiederholt sich alle 4 ms und aus diesem Datensatz der 4 Messungen werden wie in [101] beschrieben die zeitaufgelösten Differenzraman-Spektren oder im Falle der transienten Absorption die Absorptionsspektren berechnet.

### 2.3.5 Messung der transienten Absorption im UV-FSRS-Aufbau

Transiente Absorptionsspektren lassen sich in dem FSRS-Aufbau durch Blocken des Raman-Anrege Strahlengangs aufnehmen. Es steht dann ein Weisslichtabstimpuls (Probe) und ein Anregeimpuls (Pump, 258 nm oder 387,5 nm) zur Verfügung (Abb.1.8), mit denen die transiente Absorption eines Stoffes gemessen werden kann. Da nur noch ein Chopper wirksam ist (Ch1), kann nun im zweier Modus die Weisslichtintensität mit und ohne Probenanregung gemessen werden. Der magische Winkel ( $54,71^\circ$ ) zur Kompensation des Effektes der Rotationsdiffusion der Moleküle zwischen den beiden Impulsen kann durch Verkippen der Polarisation in einem der beiden Strahlengänge erreicht werden. Transiente Absorptionsspektren umfassen oft einen großen Spektralbereich (hier: 390 nm bis 700 nm), daher muß für eine Zeitnullpunktkorrektur der Messdaten die Weisslichtdispersion, also die unterschiedlichen Laufzeiten der einzelnen Spektralkomponenten von der Erzeugung des Kontinuums bis zur Probe, berücksichtigt werden.

Die Bestimmung der Weisslichtdispersion erfolgt am besten über den Kerr-Effekt [109]. Dazu wird die Polarisation zwischen dem Weisslicht und der Probenanregung auf  $45^\circ$ , dem Winkel für maximale Effizienz des Kerr-Effektes gestellt. Nach der Probe wird das Weisslicht mit einem Polarisator (Analysator) ausgelöscht. Der Probenanregeimpuls dient als Schaltimpuls in dem Kerr-Experiment, die Probe (Lösungsmittel) als Kerr-Medium. Durch die induzierte Doppelbrechung des Schaltimpulses

wird das Weisslicht elliptisch polarisiert und kann zum Teil den Analysator passieren. Dieses Schalten ist auf die Anwesenheit des Schaltimpulses im Kerr-Medium beschränkt (Kerr-Schaltzeiten  $\ll$  Schaltimpulsdauer). Es kann so je nach Zeitdifferenz zwischen den Impulsen die zeitlich spektrale Charakteristik der Weisslichtdispersion gemessen und die Daten korrigiert werden. Da die Weisslichtgeneration als instantan angesehen wird, bestimmt die Zeitdauer des gemessenen Signals (Kreuzkorrelation) die Zeitauflösung im Experiment. Im FSRS-Aufbau ist die Dispersion des Kontinuums nicht so entscheidend, da nur ein kleines spektrales Fenster (400 nm bis 450 nm) in den Messungen betrachtet wird und in diesem Bereich die Laufzeitunterschiede gegenüber dem sehr langen Raman-Anregeimpuls (fast 2 ps) vernachlässigt werden können.

### 2.3.6 Probenhandhabung

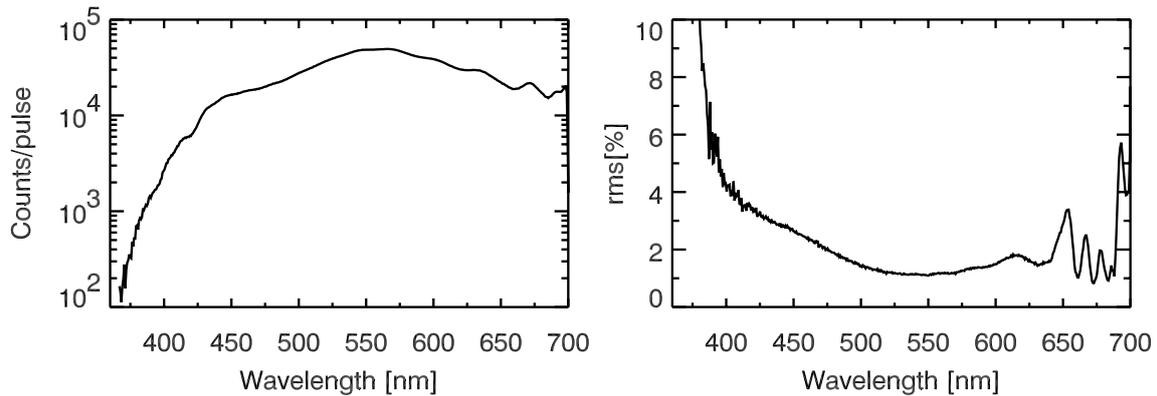
Üblicherweise werden in Femtosekunden-Experimenten Stand- oder Durchflussküvetten als Probengefäße benutzt. Bei den hohen Intensitäten, wie sie bei Raman-Experimenten nötig sind, kann es an den Küvettenglas-Probe Grenzflächen zur Blasenbildung oder Abscheidungen von Photoprodukten kommen, welche eine Messung unmöglich machen. Diese Probleme lassen sich nur durch Anwendung eines Jets (freier Flüssigkeitsstrahl) umgehen. Da die meist verwendeten Jets große Probenmengen und hohe Drücke benötigen, wurde ein anderes Konzept, ein drahtgeführter gravitationsbetriebener Jet aufgebaut [110]. Der Aufbau des Jets ist in [101] beschrieben und ermöglicht es bei geringen Probenmengen (minimal 4 ml) Messungen bei hohen Raman-Anregeintensitäten durchzuführen. Die Schichtdicken des Jets liegen bei etwa 100  $\mu\text{m}$  (Ethanol) und die Flussgeschwindigkeit liegt bei ca. 30  $\frac{\text{cm}}{\text{s}}$ , was einen vollen Austausch der Probe während zwei aufeinanderfolgenden Laserimpulsen gewährleistet. Durch die verschiedenen physikalischen Eigenschaften der Lösungsmittel (Oberflächenspannung, Viskosität) muß der Jet aber für einen stabilen Betrieb auf das jeweilige Lösungsmittel abgestimmt werden.

## 2.4 Charakterisierung des UV-FSRS-Spektrometers

Bei der Messung von stationären und zeitaufgelösten Raman-Spektren und transienten Absorptionsspektren müssen einige Punkte betrachtet und kontrolliert werden. In den nächsten Abschnitten werden einige grundlegende Parameter des FSRS-Aufbaus bestimmt.

### 2.4.1 Einzelimpuls-Weisslichtspektren

Wichtig für die Aufnahme von stationären Raman-Spektren in der Einzelimpulsauslese-Technik ist die Weisslichtintensität pro Laserimpuls und deren Stabilität. Abbildung 2.8 zeigt ein Einzelimpuls-Spektrum des  $\text{CaF}_2$  Weisslichtes. Das Maximum bei

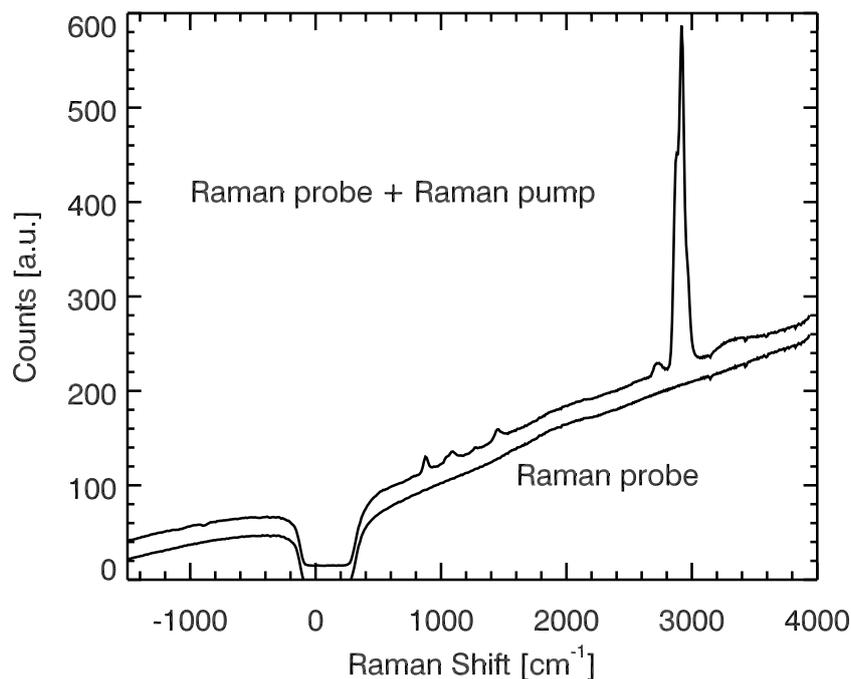


**Abbildung 2.8:** Links: Einzelimpuls-Weisslichtspektrum 1 ms ( $150 \frac{\text{Linien}}{\text{mm}}$  Gitter, Blazewellenlänge 800 nm) des  $\text{CaF}_2$  Kontinuums. Rechts: Schwankungen der Weisslichtintensität (Standardabweichung) bezogen auf 1000 Laserimpulse.

550 nm erreicht etwa  $\frac{3}{4}$  der Sättigungsgrenze von 64000 counts, somit ist der Detektor optimal auf die Einzelimpulse ausgelegt. Die relativen Schwankungen (Standardabweichung) bezogen auf 1000 Einzelspektren liegen mit etwas mehr als 1% bei 550 nm etwas über dem Impuls zu Impuls Rauschen des Lasers. Im interessanten Raman-Spektralbereich (400 nm - 450 nm) sind noch einige 1000 counts/Impuls vorhanden, da das Kontinuum mit der Laserfundamentalen bei 775 nm erzeugt wird. Eine Generation mit 387,5 nm Laserlicht ist zwar möglich, aber große Intensitätsschwankungen in einem Spektralbereich nahe der Erzeugenden sind dann nicht vermeidbar. So ist die Erzeugung mit 775 nm Licht trotz der geringeren Zahl an Weisslichtphotonen wegen der besseren Stabilität und einem glatteren Spektrum günstiger. Die Schwankungen in diesem Bereich liegen bei einigen Prozent. Für die Raman-Messungen werden Gitter ( $600 \frac{\text{Linien}}{\text{mm}}$ , Blaze 500 nm und  $900 \frac{\text{Linien}}{\text{mm}}$ , Blaze 350 nm) mit höherer Auflösung und optimalem Blazewinkel verwendet (siehe [101]). So sind trotz besserer Auflösung und dadurch weniger Photonen pro Dioden-Pixel auch etwa 2000-6000 counts/Impuls im Bereich der Raman-Signale von 400 nm bis 450 nm messbar.

### 2.4.2 Stationäre Ramanspektren

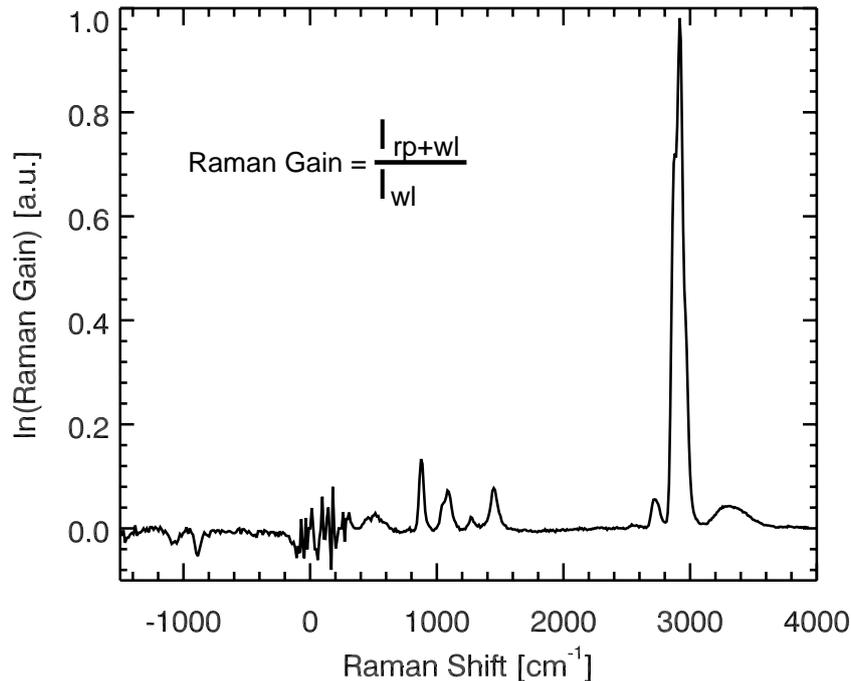
Lösungsmittel eignen sich sehr gut, den UV-FSRS-Aufbau zu charakterisieren, da sie meist intensive Raman-Banden besitzen und leicht handhabbar sind. Für die Signalhöhe in den Raman-Messungen ist die Intensität des Raman-Anregeimpulses ausschlaggebend. Durch die geringen Jet-Film Schichtdicken (um  $100 \mu\text{m}$ ) der Lösungsmittel sind sehr hohe Intensitäten im  $\frac{\text{GW}}{\text{cm}^2}$ -Bereich erforderlich, um Signalverstärkungen von einigen 10 % zu erreichen. Abbildung 2.9 zeigt die Aufnahme eines Weisslichtkontinuums von 366 nm bis 458 nm (entsprechend einer Raman-Verschiebung von  $-1500 \text{ cm}^{-1}$  bis  $4000 \text{ cm}^{-1}$  bei einer Raman-Anrege Wellenlänge von 387,5 nm). Das Spektrum zeigt die über 1000 Laserimpulse gemittelte Intensität



**Abbildung 2.9:** Weisslichtspektrum (gemittelte Einzelimpulsaufnahmen: je 1000 Impulse) mit und ohne Raman-Anregeimpuls ( $6,27 \mu\text{J}/\text{Impuls}$ ) in einer Ethanolprobe ( $100 \mu\text{m}$ ). Die Abszisse ist in die übliche Raman-Verschiebung umgerechnet, d.h. die Frequenz des Raman-Anregeimpulses ( $25806 \text{ cm}^{-1} \simeq 387,5 \text{ nm}$ ) wird auf  $0 \text{ cm}^{-1}$  gesetzt. Eine positive Raman-Verschiebung verdeutlicht die Stokes- und eine negative die Antistokes-Seite. Zur besseren Darstellung sind 20 counts zum Spektrum mit dem Raman-Anregeimpuls dazu addiert. Die Einbuchtung um  $0 \text{ cm}^{-1}$  ist durch den Notchfilter verursacht, der bei geeigneter Einstellung das Rayleigh gestreute Raman-Anrege Licht und natürlich auch das Weisslicht in einem schmalen Spektralbereich unterdrückt. Die spektrale Auflösung mit dem Bandpassfilter in dem Experiment war  $30 \text{ cm}^{-1}$ . Die Aufnahmen wurden mit dem Diodenarray mit  $0,05\text{-}2,5 \text{ mm}$  Pixelgröße erstellt.

des Weisslichtes einmal ohne und einmal mit zusätzlichem Raman-Anrege Impuls. Im zweiten Fall ist eine Verstärkung der Weisslichtintensität in verschiedenen Bereichen des Spektrums zu erkennen. Da Ethanol als Probe verwendet wurde, entsprechen diese Banden den Raman-Schwingungen des Ethanols. Die größte Verstärkung bei  $3000 \text{ cm}^{-1}$  ist z.B. auf die C-H-Streckschwingungen zurückzuführen. Die Verstärkung in den Bereichen von  $800 \text{ cm}^{-1}$  bis  $1600 \text{ cm}^{-1}$  ist wesentlich geringer, da die Raman-Streuquerschnitte für diese Moden geringer sind.

Durch Bildung des Quotienten aus Weisslicht mit und Weisslicht ohne Raman-Anrege Impuls läßt sich das stationäre Raman-Spektrum von Ethanol berechnen (Abb. 2.10). Das erhaltene Spektrum entspricht dem Spektrum von Ethanol in der Literatur [100]. Auf der Stokes-Seite ist eine Verstärkung des Weisslichtimpulses um etwa einen Faktor 3 bei  $3000 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, während die Resonanzen im



**Abbildung 2.10:** Raman-Verstärkungsspektrum von Ethanol. Abgebildet ist die aus Abb. 2.9 berechnete Raman-Verstärkung  $= \frac{\text{Intensität}_{(\text{Abfrage mit Raman-Anregeimpuls})}}{\text{Intensität}_{(\text{Abfrage ohne Raman-Anregeimpuls})}}$ . Zur besseren Darstellung ist der natürliche Logarithmus der Raman-Verstärkung dargestellt. Das Stokes Ramanspektrum (Raman-Gain) entspricht dem Literaturspektrum von Ethanol. Auf der Antistokes-Seite ist zum Teil das komplementäre Spektrum von Ethanol zu sehen, nur handelt es sich hier nicht um eine Verstärkung, sondern um einen Verlust (Raman-Loss). Es werden also Weisslichtphotonen im Raman-Abfragelicht vernichtet. Das Rauschen nimmt durch die geringere Zahl der vorhandenen Weisslichtphotonen in diesem Bereich zu. Im Spektralbereich von  $-200 \text{ cm}^{-1}$  bis  $300 \text{ cm}^{-1}$  unterdrückt der Notchfilter das Raman-Anrege Streulicht und das Raman-Abfrage Licht. Damit ist das Rauschen dort erhöht.

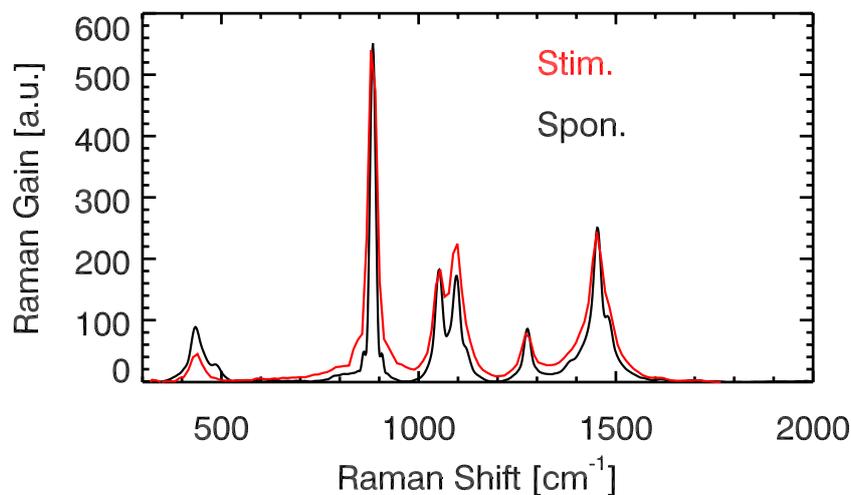
Bereich um  $1000 \text{ cm}^{-1}$  etwa 10 % erreichen. Die Signale auf der Antistokes-Seite sind aufgrund der geringen Weisslichtintensität nur etwa bis  $-1500 \text{ cm}^{-1}$  vom Rauschen zu unterscheiden. Das Weisslicht wird auf der Antistokes-Seite bei den Schwingungsresonanzen nicht verstärkt sondern abgeschwächt (Raman-Loss), was an den Vertiefungen erkennbar ist. Durch Verkippen des Notch-Filters ist es möglich, den Schwingungsbereich auf der Stokes-Seite bis herab zu  $150 \text{ cm}^{-1}$  zu untersuchen.

Durch Einführung der Summenfrequenzerzeugung mit gechirpten Impulsen lassen sich spektral besser aufgelöste Raman-Spektren als mit der Bandpass-Technik ( $30 \text{ cm}^{-1}\text{ps}$ ,  $8 \mu\text{J}$ ) erstellen. Es werden über  $20 \mu\text{J}/\text{Impuls}$  bei einer spektralen Breite von  $0,17 \text{ nm}$  oder  $12 \text{ cm}^{-1}$  (siehe [101]) erreicht. Die  $387,5 \text{ nm}$  Impulse haben eine Impulsdauer von  $1,65 \text{ ps}$  und sind damit fast bandbreitelimitiert (Zeit-Bandbreiteprodukt  $20 \text{ cm}^{-1}\text{ps}$ ). Die Bandbreite der Summenfrequenz läßt sich durch Vergrößern des Gitterabstandes in dem Strecker und Kompressor weiter verringern.

Dies ist aber nicht sinnvoll, da im derzeitigen Aufbau die Auflösung durch das Detektionssystem bestimmt wird. Mit der Summenfrequenztechnik können zur spontanen Raman-Spektroskopie gleichwertige Raman-Spektren mit einem 100-fach geringeren Zeitaufwand erhalten werden.

### 2.4.3 Vergleich von spontanen und stimulierten Ramanspektren

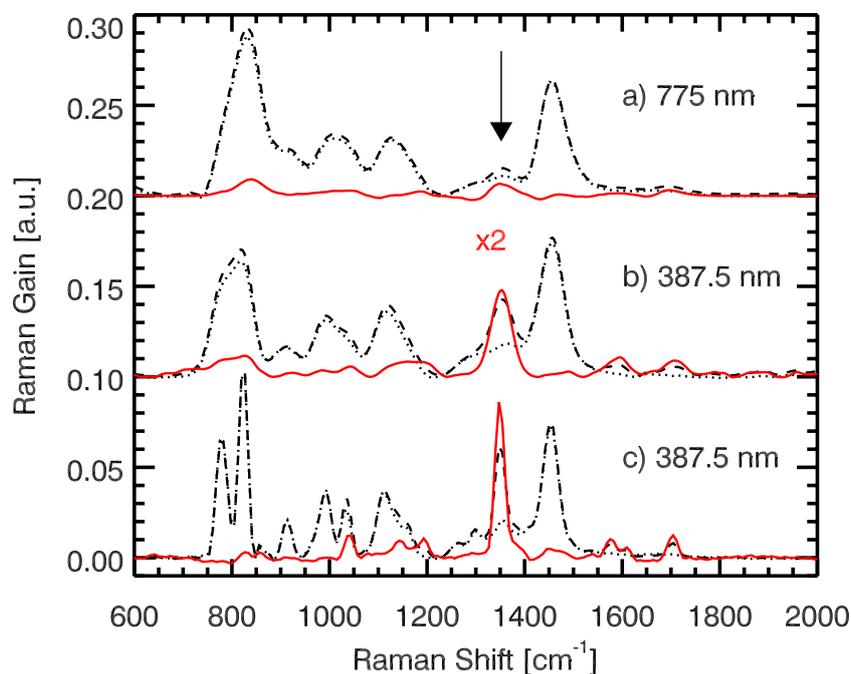
Anhand des Lösungsmittels Ethanol kann ein Vergleich zwischen spontaner und FSRS-Technik durchgeführt werden (Abb.2.11). Trotz der dünneren Schichtdicke bei der FSRS-Technik lassen sich hochwertige Raman-Spektren mit einem sehr guten Signal/Rausch Verhältnis schnell statisch aufzeichnen. Das spontane Raman-Spektrum wurde um zwei Größenordnungen länger belichtet. Die bessere spektrale Auflösung ist durch einen höher auflösenden Detektor (CCD-Array mit 1100 Pixeln und ein Gitter mit  $1800 \frac{\text{Linien}}{\text{mm}}$ ) gegeben. Da die Intensitäten der Raman-Moden sehr ähnlich sind, liegt hier der Vorteil der FSRS-Technik vor allem in der Zeitersparnis zur Messung von Raman-Spektren.



**Abbildung 2.11:** Vergleich von spontaner mit stimulierter Raman-Streuung am Lösungsmittel Ethanol. Die spontanen Messungen (schwarz) wurden mit einem He-Ne Laser 632,8 nm (1 mW) in einer 1 mm Küvette bei einer Belichtungszeit von 100 s aufgenommen. Das stimulierte Spektrum (rot) in einer nur 0,1 mm dicken Ethanolschicht bei  $13,5 \mu\text{J}/\text{Impuls}$  (387,5 nm) Raman-Anrege Energie etwa  $100 \mu\text{m}$  Fokusbereich und 1 s Belichtungszeit. Die spektrale Auflösung war im spontanen Fall  $4 \text{ cm}^{-1}$  und im stimulierten Experiment  $16 \text{ cm}^{-1}$ .

### 2.4.4 Vergleich von nahresonanten und nichtresonanten Ramanspektren

Der Vorteil der Verwendung von 387,5 nm Raman-Anrege Impulsen im Vergleich zu 775 nm und 387,5 nm (mit Bandpassfilter) Impulsen wird besonders deutlich, wenn die NBA Probe in einem Lösungsmittel (2-Butanol) gelöst wird (Abb. 2.12). Durch die nahresonante Anregung werden die Raman-Resonanzen von NBA bevorzugt angeregt. In allen drei Experimenten wurde die gleiche Konzentration ( $c = 53 \text{ mM}$ ) von NBA verwendet. Es ist ein enormer Unterschied zwischen den Spektren zu erkennen. Die stärkste Schwingungsresonanz von NBA ist die symmetrische  $\text{NO}_2$ -Streck-



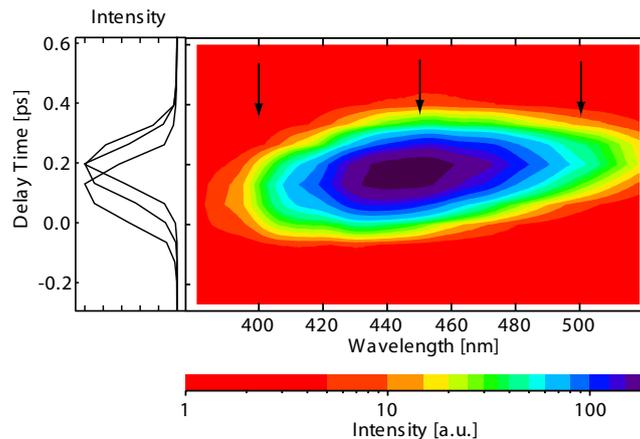
**Abbildung 2.12:** Vergleich von nicht- und nah-resonanter stimulierter Raman-Streuung mit der Summenfrequenz- und der Bandpass-Technik. Die stationären Spektren zeigen NBA ( $c = 53 \text{ mM}$ ) in 2-Butanol (gestrichelte Linien) gemessen im Jet-Film (Schichtdicke  $100 \mu\text{m}$ ). In a) wurde die mit dem Bandpassfilter eingeschränkte Fundamentale (775 nm, Halbwertsbreite 1,5 nm,  $10 \mu\text{J}/\text{Impuls}$ ) verwendet. Das Probenspektrum ist kaum von dem Spektrum des reinen Lösungsmittels (gepunktete Linien) zu unterscheiden, nur in der Differenz (rote Linie, um Faktor 2 erhöht) ist die  $\text{NO}_2$ -Streckschwingung von NBA bei  $1350 \text{ cm}^{-1}$  (angedeutet durch den Pfeil) zu erkennen. In b) wurde die eingeschränkte Fundamentale zusätzlich frequenzverdoppelt (387,5 nm, Halbwertsbreite 0,35 nm,  $6 \mu\text{J}/\text{Impuls}$ ). Durch diese nahresonante Anregung nimmt die Intensität der NBA-Banden gegenüber den konstanten Lösungsmittelbanden zu. c) Eine weitere Steigerung dieses Kontrastes wird durch die Summenfrequenztechnik (387,5 nm, Halbwertsbreite 0,17 nm,  $14 \mu\text{J}/\text{Impuls}$ ) erreicht. Nun sind sehr viele NBA-Resonanzen in dem Spektrum erkennbar.

schwingung bei  $1350\text{ cm}^{-1}$ . Im nichtresonanten Fall a) ist diese Bande kaum vom Lösungsmittel zu unterscheiden. Nur durch Differenzbildung zwischen NBA-Probe mit Lösungsmittel und reinem Lösungsmittel kann diese Bande hervorgehoben werden. Im Fall b) wird der Raman-Anregeimpuls durch einen nichtlinearen Kristall frequenzverdoppelt. Diese  $387,5\text{ nm}$  sind schon sehr nahe an der Absorption des NBAs (siehe Abb. 3.7). Durch diese nahresonante Anregung nimmt die Intensität der NBA-Banden gegenüber den Lösungsmittelbanden deutlich zu. Schwächere Resonanzen bei  $1000\text{ cm}^{-1}$  bis  $1200\text{ cm}^{-1}$  und  $1600\text{ cm}^{-1}$  bis  $1700\text{ cm}^{-1}$  sind deutlich sichtbar. Mit der Summenfrequenzerzeugung stehen schmalbandigere Raman-Anregeimpulse zur Verfügung als mit der Bandpass-Technik. So steigt der Kontrast der NBA-Moden noch einmal deutlich gegenüber den Lösungsmittelbanden c); die  $\text{NO}_2$ -Streckschwingung erreicht fast die Intensität der Lösungsmittelbanden und sehr viele andere Resonanzen von NBA sind erkennbar. In einem zeitaufgelösten Experiment sind damit die Resonanzen der Probe besser von denen der Lösungsmittel zu unterscheiden. Es wird damit leichter, strukturelle Änderungen zu beobachten.

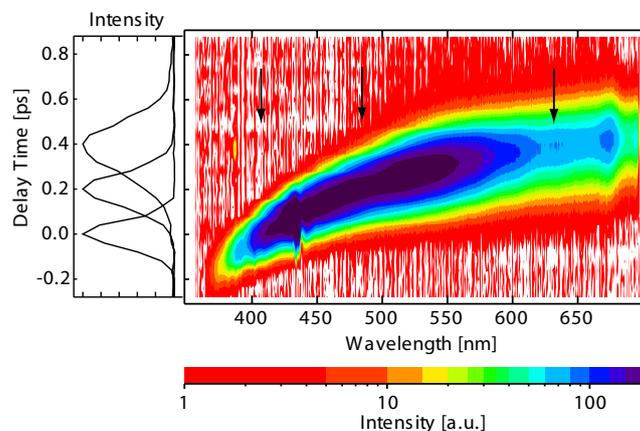
### 2.4.5 Weisslichtdispersion im FSRS- und Absorptionsaufbau

Bei der Justage und Optimierung der Raman-Signale auf maximale Intensität, was durch Einstellung der Verzögerungsstrecke (Delay 2) erfolgt, ist auf folgendes zu achten. Idealerweise wird das maximale Signal bei einer bestimmten Position für alle Resonanzen erreicht. Da das Weisslichtkontinuum auf dem Weg von der Erzeugung zur Probe über einige optische Komponenten läuft ( $\text{CaF}_2$ -Kristall, Spiegel M, Probe), kommen nicht alle Frequenzen des Kontinuums zur gleichen Zeit an der Probe an (GVD). Der zeitliche Überlapp zwischen Raman-Anrege und Raman-Abfrageimpulsen ist daher nicht für alle Raman-Abfragefrequenzen optimal erfüllt. Das heißt auch ein maximales Raman-Signal kann nicht für alle Resonanzen einer Probe zugleich erreicht werden, wenn diese Dispersion zu groß ist. Durch Verwendung von sehr schmalbandigen und damit auch zeitlich langen ( $1,65\text{ ps}$ ) Raman-Anrege Impulsen wird dieses Problem abgemildert, aber nicht verhindert. Die Weisslichtdispersion im Absorptions- und FSRS Aufbau kann durch den Kerr-Effekt bestimmt werden (Abschnitt 2.3.5). Abbildung 2.13 zeigt die Weisslichtdispersion im FSRS-Aufbau. Zwischen  $400\text{ nm}$  und  $450\text{ nm}$  beträgt der Laufzeitunterschied etwa  $70\text{ fs}$ . Diese geringe Dispersion hat keine Auswirkungen auf den korrekten zeitlichen Überlapp zwischen dem Raman-Abfrage und dem zeitlich sehr langen Raman-Anregeimpuls. Alle Raman-Resonanzen haben also gleichzeitig (bei einer bestimmten Stellung der Verzögerungsstrecke Delay 3) die maximale Intensität. Die Messdaten werden durch die geringe Weisslichtdispersion auch nicht zeitnullpunktskorrigiert, da die Kreuzkorrelationsbreite und damit die Zeitauflösung in dem Experiment bei etwa  $200\text{ fs}$  liegt.

Im Aufbau zur transienten Absorptionsmessung ergibt sich folgendes Bild (Abb. 2.14). Durch die Verwendung einer Quarz-Durchflusskuevette, der größeren Schichtdicke ( $1\text{ mm}$ ) und dem erweiterten Spektralbereich nehmen die Laufzeitunterschiede



**Abbildung 2.13:** Messung der Weisslichtdispersion im FSRS-Aufbau mit einem Kerr-Experiment. Schaltimpuls ist der 258 nm Proben Anregeimpuls, Kerrmedium: Tetrahydrofuran (THF) im 0,1 mm Jet. Da im FSRS-Aufbau der Schaltimpuls zeitverzögert wird, werden im Kerr-Medium zuerst die blauen und dann die roten Spektralanteile des Kontinuums geschaltet. Die Weisslichtdispersion beträgt etwa 70 fs von 400 nm bis 450 nm. Da die Impulsdauer des Raman-Anregeimpulses bei 1,65 ps liegt, ist für diesen Spektralbereich ein optimaler zeitlicher Überlapp zwischen den beiden Impulsen gegeben. Als Insert, die normierten Zeitverläufe der Weisslichtintensität bei 400 nm, 450 nm und 500 nm (angedeutet durch Pfeile) mit den Kreuzkorrelationsbreiten (FWHM): 200 fs, 190 fs, 175 fs.

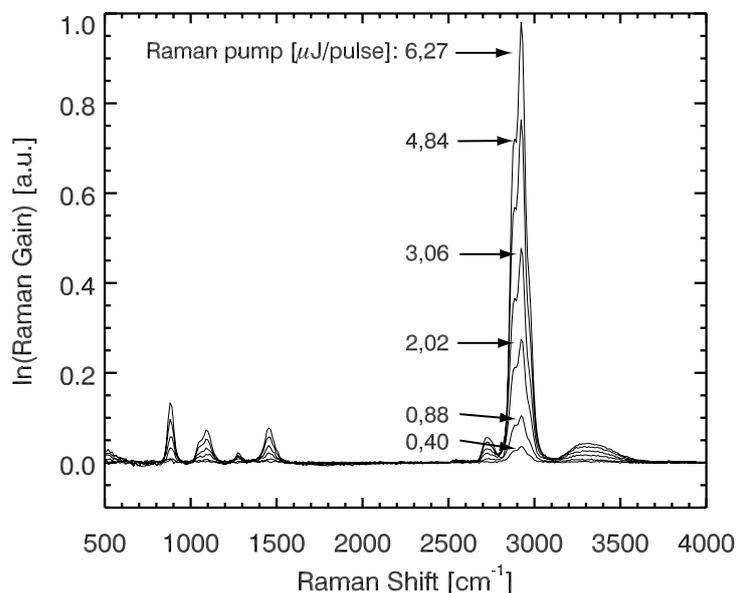


**Abbildung 2.14:** Messung der Weisslichtdispersion im Absorptionsaufbau mit einem Kerr-Experiment. Schaltimpuls ist die frequenzverdoppelte Laserfundamentale 387,5 nm. Kerrmedium: Methanol in einer 1 mm Quarzdurchflussküvette. Bei 437 nm ist am Zeitnullpunkt eine Raman-Bande von Ethanol zu sehen. Die Weisslichtdispersion beträgt etwa 400 fs von 400 nm bis 700 nm. Als Insert, die normierten Zeitverläufe bei 408 nm, 480 nm und 632 nm (angedeutet durch Pfeile) mit den Breiten (FWHM): 140 fs, 170 fs, 260 fs.

zu. So sind es zwischen 400 nm und 700 nm etwa 400 fs messbar. Bei der Datenauswertung wird dieser Unterschied in den Laufzeiten durch eine Zeitnullpunktskorrektur behoben, d.h. die wellenlängenabhängigen Laufzeiten werden rechnerisch auf eine feste Zeit gesetzt. Die Zeitauflösung in den transienten Absorptions-Experimenten liegt auch wie bei den Raman-Messungen etwa bei 200 fs. Die Dispersionsmessungen entsprechen den theoretischen Daten, die mit Hilfe der optischen Elemente von der Weisslichterzeugung bis zur Probe und den entsprechenden Sellmeierformeln berechnet werden können.

### 2.4.6 Linearität der FSRS-Signale

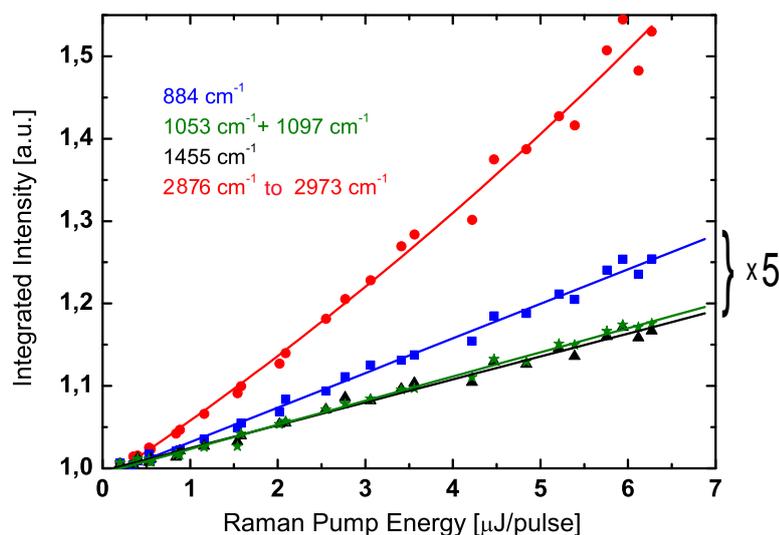
Wie die theoretische Berechnung der stimulierten Raman-Spektren gezeigt hat, ist die Intensität der Raman-Resonanzen proportional zur Intensität des Raman-Anrege Impulses, falls die erzielte Verstärkung noch nicht zu stark ist. Es ist daher interessant zu überprüfen, ob die Resonanzen mit den üblichen Einstellungen für die zeitaufgelöste Raman-Messung noch linear oder schon nichtlinear von der Raman-Anrege Intensität abhängen, da dies bei der Interpretation von Änderungen der Schwingungsintensitäten Schwierigkeiten bereiten kann. Dazu wurde das statische Raman-Spektrum (Abb.2.15) von Ethanol bei unterschiedlichen Raman-Anrege Intensitäten gemessen. Am auffallendsten ist die Zunahme des Signales um  $3000\text{ cm}^{-1}$ , dem C-H



**Abbildung 2.15:** Raman-Verstärkung in Ethanol in Abhängigkeit von der Energie des Raman-Anrege Impulses (387,5 nm). Die Probendicke und der Fokaldurchmesser waren etwa  $100\text{ }\mu\text{m}$ . Zur besseren Darstellung sind in der Ordinate die Messwerte in  $\ln(\text{Raman Verstärkung})$  angegeben. Die spektrale Auflösung in dem Experiment war durch den Bandpassfilter etwa  $30\text{ cm}^{-1}$ .

Streck-Schwingungsbereich. Die Banden um  $800\text{ cm}^{-1}$  bis  $1600\text{ cm}^{-1}$  sind dagegen etwa um eine Größenordnung schwächer.

Eine Aussage über die Linearität kann durch Integration über die einzelnen sichtbaren Banden und Darstellung in Abhängigkeit der Raman-Anrege Intensität verdeutlicht werden (Abb. 2.16). Die Intensität der C-H Streckchwingung ist durch



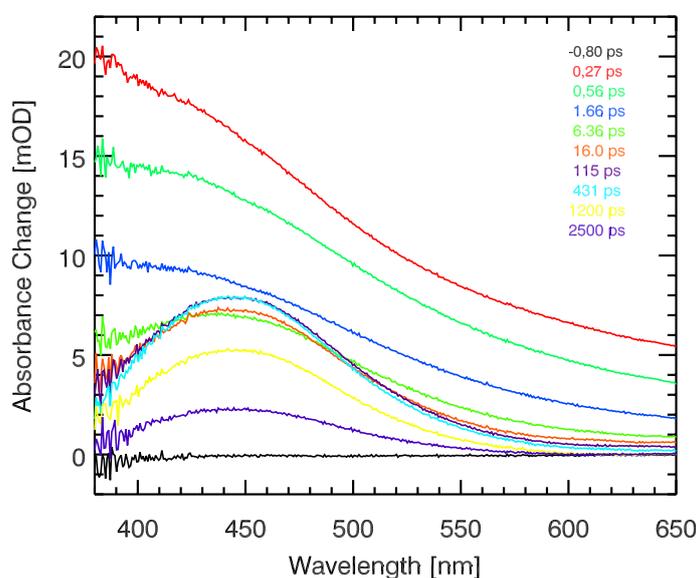
**Abbildung 2.16:** Raman-Verstärkung in Ethanol in Abhängigkeit von der Energie des Raman-Anrege Impulses. Es wurde jeweils über die angegebenen Banden aus Abb.2.15 integriert. Durchgezogene Linien sind Datenanpassungen an die Messdaten. Die Intensität der drei schwachen Banden ist zur besseren Darstellung um den Faktor 5 erhöht. Es zeigt sich weitgehend ein lineares Verhalten in dem Energie Messbereich. Die C-H-Streck Bande um  $2900\text{ cm}^{-1}$  verhält sich aber durch die hohe Verstärkung nichtlinear.

einen nichtlinearen Anstieg darzustellen. Hier liegt die Verstärkung also schon im nichtlinearen Bereich. Die wesentlich schwächeren anderen Banden lassen sich noch sehr gut mit einem linearen Verhalten beschreiben. In den zeitaufgelösten Raman-Messungen wird vor allem der Schwingungsbereich von  $1000\text{ cm}^{-1}$  bis  $2000\text{ cm}^{-1}$  betrachtet, so kann davon ausgegangen werden, daß im linearen Bereich gearbeitet wird. Dies gilt auch für die Signale bei den zeitaufgelösten Ramanmessungen, die noch wesentlich kleiner sind.

### 2.4.7 Messung der transienten Absorption

Bei der Messung der transienten Absorption wird das zur Zeit  $t$  von der Probe transmittierte Weisslichtkontinuum einmal mit ( $I_{\text{wl}+\text{pump}}(t)$ ) und einmal ohne Probenanregung ( $I_{\text{wl}}(t)$ ) gemessen (Zweier-Modus durch Chopper Ch1). Die Absorptionsänderung zur Zeit  $t$  ist dann definiert als  $\Delta A(t) = -\log \frac{I_{\text{wl}+\text{pump}}(t)}{I_{\text{wl}}(t)}$  und wird in der Einheit

der optischen Dichte (OD) angegeben. Rauscharme Spektren werden durch mitteln von einigen tausend Laserimpulsen erhalten. Durch die Zeitnullpunktkorrektur wird die Dispersion des Weisslichtes korrigiert, um den richtigen Zeitverlauf vor allem für Zeiten unter 1 ps zu erhalten. Als Beispiel für die Messung der transienten Absorption im FSRS-Aufbau dient eine NBA Probe in Tetrahydrofuran (Abb. 2.17). Die Absorptionsänderung in der Messung beträgt nur einige 10 mOD und die erreichbare Empfindlichkeit liegt bei 0,1 mOD im sichtbaren Bereich. Die Weisslichtintensität unter 400 nm nimmt stark ab (siehe Abb.2.8), dadurch steigt das Rauschen dort stark an. Da die transienten Spektren durch die hohe Kanalzahl (512 pixel) leicht geglättet werden können, sind noch Proben mit weitaus kleineren Absorptionsänderungen als NBA in THF messbar.



**Abbildung 2.17:** Transiente Spektren der Absorptionsänderung von NBA in Tetrahydrofuran nach Anregung bei 258 nm. Dargestellt ist die Absorption zu den angegebenen Zeiten. Es wurde 12 s pro Zeitmesspunkt (42 Messpunkte) gemittelt (gesamte Aufnahmezeit 36 min). Die Daten wurden nicht geglättet. Die Probenkonzentration war 30 mM bei einer Probenschichtdicke von etwa 100  $\mu\text{m}$  im Jet und einer Anregungsenergie von 0,8  $\mu\text{J}/\text{Impuls}$ .

### 2.4.8 Messung der zeitaufgelösten Infrarotspektren

Die zeitaufgelösten Infrarotmessungen wurden mit der Anlage, die in [54] beschrieben ist, durchgeführt. Die wesentlichen Parameter der Messungen sind: Die Zeitauflösung liegt in den Infrarotexperimenten bei 300 fs, die Empfindlichkeit bei ca. 10  $\mu\text{OD}$  und die spektrale Auflösung bei 3  $\text{cm}^{-1}$ . Der Fokaldurchmesser und die Anregungsenergie liegt bei 160  $\mu\text{m}$  und 1,5 bis 2  $\mu\text{J}/\text{Impuls}$  bei 266 nm. Der IR-Abtastimpuls hat eine Energie von 100 nJ/Impuls und 100  $\mu\text{m}$  Fokaldurchmesser.

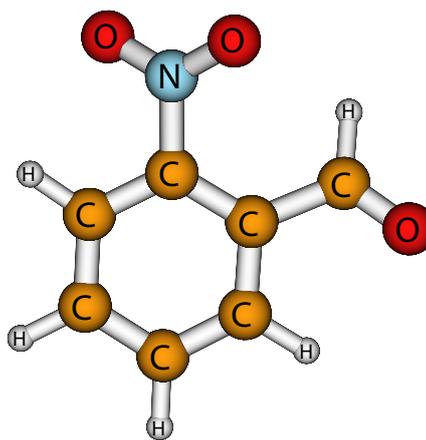
## 3 Photoreaktion von *o*-Nitrobenzaldehyd

In diesem Kapitel wird die Photoreaktion der aromatischen Nitroverbindung *o*-Nitrobenzaldehyd (NBA) stationär und zeitaufgelöst untersucht. Ein besonderes Augenmerk ist dabei auf die Verfolgung von strukturellen Veränderungen nach Photoanregung und auftretender Intermediate der Reaktion gerichtet. Die Identifizierung der Intermediate erfolgt dabei über experimentelle Ergebnisse und wird am Schluß des Kapitels mit quantenchemischen Rechnungen verglichen.

### 3.1 Struktur und Schwingungsspektren von NBA

Das Identifizieren von kurzlebigen Intermediaten einer Photoreaktion mit zeitauflösenden Techniken erfordert ausgefeilte Verfahren zur Interpretation der aufgezeichneten Spektren. Da oftmals die Zwischenprodukte einer Reaktion nicht bekannt sind und sie wegen ihrer Kurzlebigkeit auch nicht zu isolieren sind, müssen andere Wege gefunden werden, um eindeutige Spektrum-Struktur Beziehungen herzustellen. Zum einen kann auf quantenchemische Rechnungen [111] zu möglichen Intermediaten zurückgegriffen werden, oder es werden die Signaturen ähnlicher aber stabiler Moleküle (z.B. in [100]) mit den zeitaufgelösten Messungen verglichen, um so Zwischenprodukte dingfest zu machen. Mit beiden Methoden wird in diesem Kapitel versucht, die Intermediate der Photoreaktion von NBA zu bestimmen.

Die Struktur von *ortho*-Nitrobenzaldehyd ist seit längerem aus Röntgen- und Neutronenstreuexperimenten bekannt [112, 113]. Diese Struktur dient als Ausgangspunkt für eine quantenchemische Optimierungsrechnung (Dichtefunktionalrechnung). Mit der optimierten Geometrie wird eine Normalmodenanalyse erstellt aus der sich die Schwingungsspektren (Infrarot, Raman) ableiten lassen. Der hier verwendete Basissatz und das Funktional waren 6-311G\*\* bzw. B3LYP, wie sie im Programmpaket Gaussian 98 implementiert sind [114]. Abbildung 3.1 zeigt die so berechnete Struktur

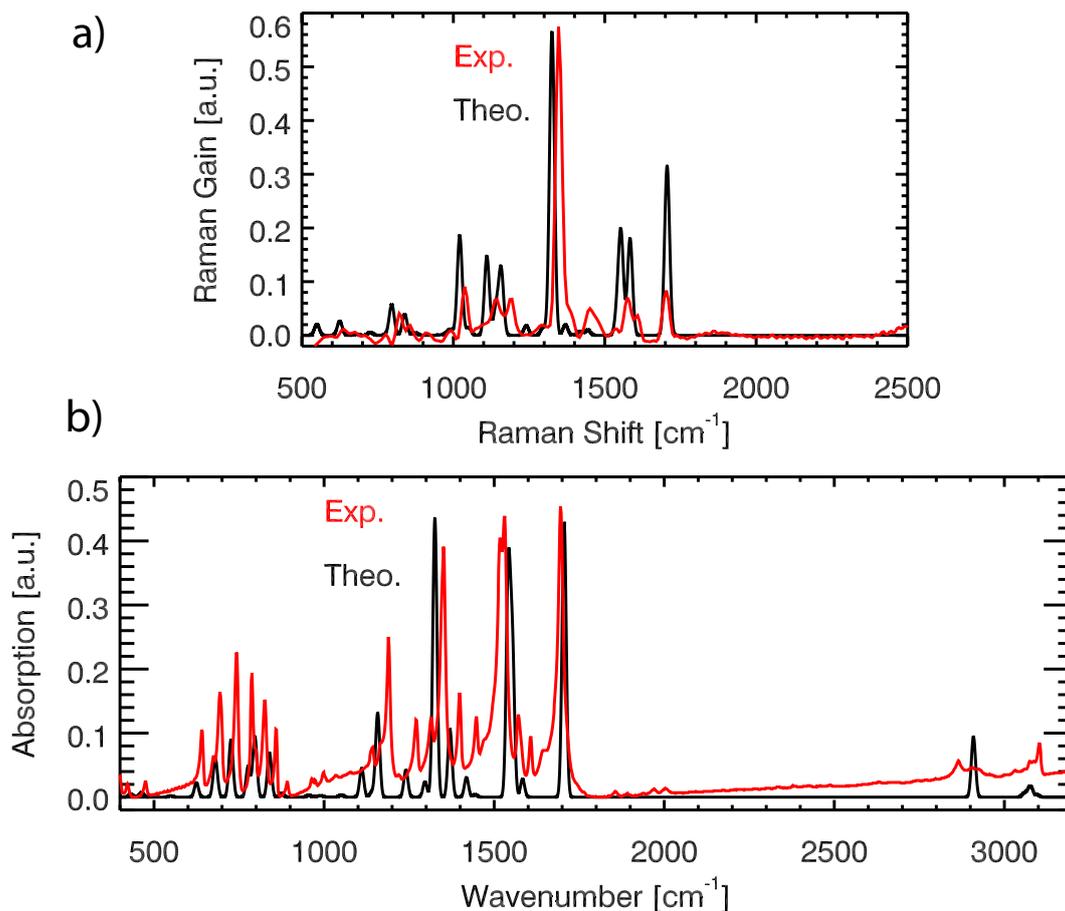


**Abbildung 3.1:** Die Struktur des nicht-planaren *o*-Nitrobenzaldehyd. Die Ebene der Nitrogruppe ist um einen Winkel von  $\sim 30^\circ$  gegenüber der Ebene des Benzolrings durch sterische Effekte verdreht. Bei der Aldehydgruppe sind es  $\sim 15^\circ$ .

### 3 Photoreaktion von *o*-Nitrobenzaldehyd

von NBA. Die Substituenten sind durch sterische Effekte aus der Ebene des Phenylrings gedreht. Das H-Atom der Aldehydgruppe zeigt zur NO<sub>2</sub>-Gruppe. Diese Nähe ist für den in der Einleitung erwähnten initialen Wasserstofftransfer wichtig.

Die theoretisch berechneten Spektren von NBA sind zusammen mit experimentellen stationären Messungen (FSRS: NBA in 2-Butanol und Infrarot: in KBr [51]) in Abbildung 3.2 dargestellt (Vergleiche [115]).



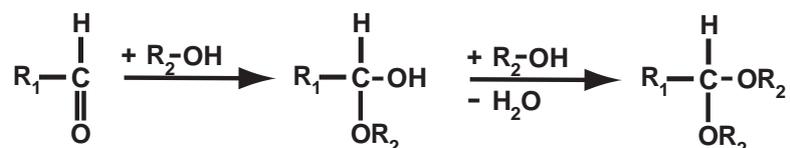
**Abbildung 3.2:** Theoretisch (schwarz) und experimentell (rot) bestimmte Schwingungsspektren von NBA. In a) sind die FSRS-Raman-Spektren und b) die Infrarotspektren dargestellt. Die berechneten Spektren wurden auf die spektrale Auflösung im jeweiligen Experiment angepasst. Außerdem wurde die Frequenzachse der berechneten Spektren mit einem Korrekturfaktor 0.9613 versehen [114] und es wurde das Depolarisationsverhältnis der Raman-Banden auf die FSRS-Detektion angepasst. Der jeweilig dargestellte Spektralbereich ist durch das Experiment begrenzt.

Die quantenchemischen Rechnungen gelten für das Vakuum, desweiteren werden eventuelle Resonanzeffekte und Anharmonizitäten nicht berücksichtigt. Trotzdem ist die Übereinstimmung hinsichtlich der spektralen Lage der Schwingungsmoden und der Intensitäten gut. Die intensivsten Schwingungsbanden im Raman- und

IR-Bereich sind die  $\text{NO}_2$ -Streckschwingung der Nitrogruppe bei ca.  $1350\text{ cm}^{-1}$ , die  $\text{C}=\text{O}$  Streckschwingung der Aldehydgruppe bei ca.  $1700\text{ cm}^{-1}$  und die antisymmetrische  $\text{NO}_2$ -Streckschwingung bei etwa  $1550\text{ cm}^{-1}$ , die C-H-Biege und Ringschwingungen von  $1000\text{ cm}^{-1}$  bis  $1200\text{ cm}^{-1}$ , die Ringschwingungen um  $700\text{ cm}^{-1}$  und die C-H-Streckschwingung des Aldehyds bei  $2900\text{ cm}^{-1}$ . Spezielle Signaturen von Intermediaten der Photoreaktion von NBA sind somit mit den quantenchemischen Rechnungen überprüfbar.

## 3.2 Dunkelreaktion von NBA in Alkoholen

Moleküle können sich nach dem Auflösen in Lösungsmitteln chemisch verändern. Tritt dies auf, dann sind natürlich alle Interpretationen über das Verhalten der gelösten Substanz, die auf der Festkörper-Struktur basieren, hinfällig. Eine solche Veränderung sollte daher experimentell ausgeschlossen werden. Bei Aldehyden ist bekannt, daß sie in Alkoholen thermisch (Dunkelreaktion) zu Halb- und Vollacetalen reagieren [116–118]. Ein vereinfachtes Reaktionsschema dazu ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Für NBA wurde ebenfalls eine solche Halb- und Vollacetalbildung

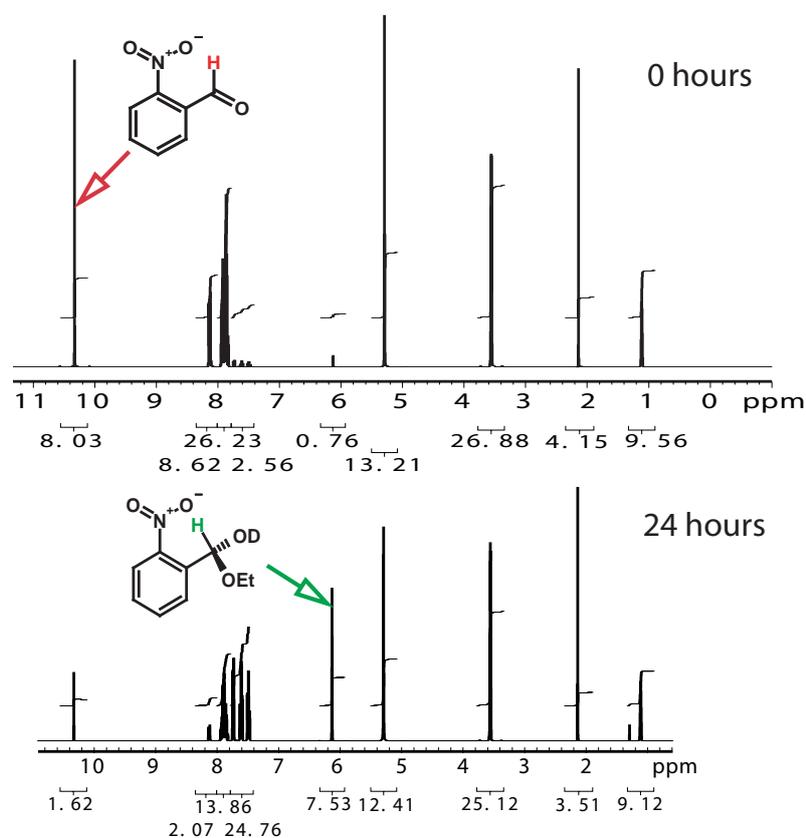


**Abbildung 3.3:** Reaktion eines Aldehyds mit einem Alkohol ( $\text{R}_2 - \text{OH}$ ). Nach Protonierung der Aldehydgruppe erfolgt ein nukleophiler Angriff des Lösungsmittels auf das zentrale C-Atom, infolgedessen das Halbacetal gebildet wird. Die Reaktion kann durch weitere Protonierung des Halbacetals und Eliminierung von Wasser fortfahren. Ein folgender nukleophiler Angriff des Lösungsmittels führt dann zum Vollacetal.

in Alkoholen beobachtet [119–122]. Da zeitaufgelöste Experimente in der Regel einige Stunden in Anspruch nehmen, wurde untersucht wie schnell und wie stark die Halbacetalbildung in verschiedenen Lösungsmitteln abläuft (die Vollacetalbildung ist nach [121] um einige Größenordnungen langsamer als die Halbacetalbildung). Erfolgt eine Umsetzung in einer Zeit, die wesentlich länger als die Messzeiten ist, hat die Halbacetalbildung keinen Einfluß auf das Experiment. Im umgekehrten Fall muss sichergestellt sein, daß nur solange gemessen wird, wie die Ausgangssubstanz in genügend hoher Konzentration vorliegt.

Eine Bestätigung dieser Halbacetalbildung liefert die Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) von NBA in volldeutertem Ethanol ( $\text{d}_6$ ). Diese wurde kurz nach dem Auflösen der Probe unter Lichtabschluß und 24 Stunden danach noch einmal gemessen (Abb. 3.4). Die Messung zeigt eine deutliche Abnahme der Signale

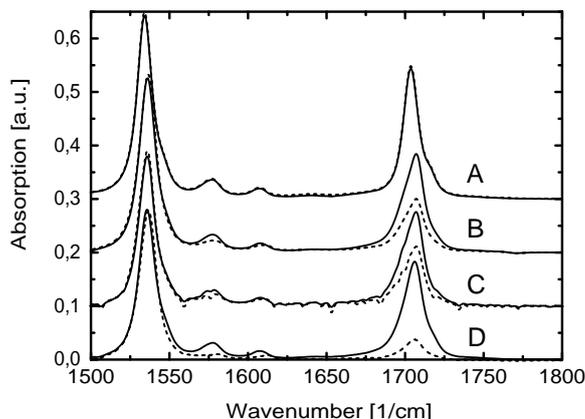
### 3 Photoreaktion von *o*-Nitrobenzaldehyd



**Abbildung 3.4:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektren von NBA in volldeutertem Ethanol aufgenommen vom Analytik-Department des Department Chemie der LMU. Die Abbildung zeigt das NMR-Spektrum einmal kurz nach dem Auflösen und nach 24 Stunden ohne Belichten der Probe. Während nach dem Mischen der Probe noch das Signal des H-Atoms der Aldehydbande von NBA bei ca. 10,3 ppm zu sehen ist, ist dieses Signal nach 24 Stunden stark abgesunken. Andererseits erscheint z.B. eine Bande bei 6,1 ppm, die der Halbacetalbildung von NBA zuzuordnen ist.

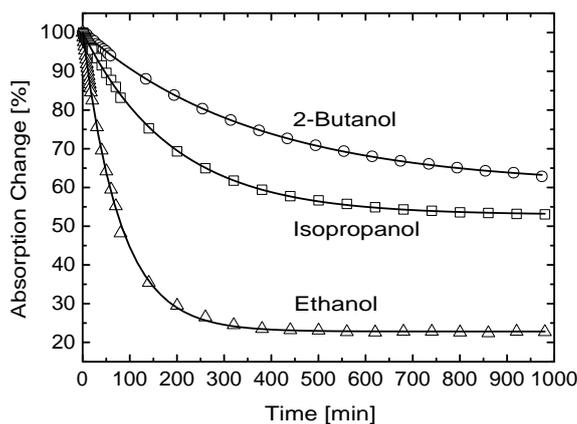
bei ca. 7,9, 8,2 und 10,3 ppm und eine Zunahme bei 6,1 und 7,4 bis 7,8 ppm. Dies ist der Dunkelreaktion des NBAs zu einem Halbacetal zuzuschreiben.

Die geeignete Methode die Dunkelreaktion auf längerer Zeitskala zu verfolgen, ist die FTIR-Spektroskopie, da hier geprüft werden kann wie z.B. die Aldehyd  $\text{C}=\text{O}$  Bande ( $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ ) infolge der Reaktion abgebaut wird (siehe Abb. 3.5). Es zeigt sich, daß in nicht nukleophilen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran keine Änderung der Carbonylbande und damit keine Halbacetalbildung stattfindet. In den nukleophilen Lösungsmitteln vollzieht sich die Halbacetalbildung, wie die Abnahme der  $\text{C}=\text{O}$  Absorption bei  $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$  zeigt. Die Abnahme läuft auf ein Plateau zu - es liegt dann ein Gleichgewicht zwischen Aldehyd und Halbacetal vor. Genauerem Aufschluß darüber und über die Zeitkonstanten der Reaktion kann durch Auftragen



**Abbildung 3.5:** FTIR-Spektren von NBA in vier unterschiedlichen Lösungsmitteln: A = Tetrahydrofuran, B = Isopropanol, C = 2-Butanol, D = Ethanol. Die Spektren sind jeweils lösungsmittelkorrigiert und zeigen den interessanten Carbonylbereich ( $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ ) als Indikator für die Halbacetalbildung. Durchgezogene Linien entsprechen dem Spektrum kurz nach dem Auflösen, gepunktete Linien dem Spektrum nach 1000 Minuten.

der zeitlichen Absorptionsänderung dieser Carbonylbande (Abb. 3.6) erhalten werden. Die kurze Zeitkonstante von 80 Minuten für die Halbacetalbildung in Ethanol beschränkt erheblich die möglichen Messzeiten zur Messung der Photoreaktion von NBA. In [123] wurden daher die jeweiligen Messzeiten an einer Probe unter einer

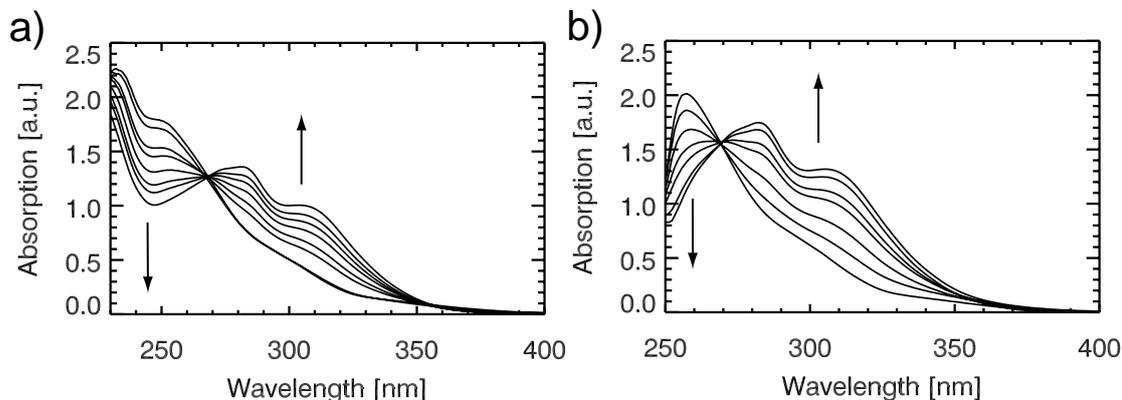


**Abbildung 3.6:** Zeitlicher Verlauf der anfangs auf 100 % normierten Absorption von NBA bei  $1706 \text{ cm}^{-1}$  in 2-Butanol, Isopropanol und Ethanol. Ermittelte Zeitkonstanten der Halbacetalbildung: In 2-Butanol  $\sim 370 \text{ min}$ , Isopropanol  $\sim 190 \text{ min}$  und Ethanol  $\sim 80 \text{ min}$  sowie die Gleichgewichtswerte des NBA-Halbacetal Gemisches 60 %, 53 % und 23 %.

Stunde gehalten und danach die Probe erneuert. Bei 2-Butanol als Lösungsmittel wurden ca. 370 Minuten als Reaktionszeit ermittelt (Isopropanol: 190 Minuten). Dies stellt kein Problem an die Messzeiten dar, da ohnehin die Proben wegen Bildung der Photoprodukte häufiger erneuert werden müssen. Außerdem ist der Gleichgewichtswert mit 60 % für 2-Butanol, d.h. es wird nicht mehr als 40 % Halbacetal im Lösungsmittel 2-Butanol gebildet, wesentlich günstiger als bei Ethanol, wo es etwa 80 % Halbacetal sind.

### 3.3 Photoreaktion von NBA in Ethanol und 2-Butanol

Wird NBA in kristalliner Form oder in einem Lösungsmittel mit Licht einer Wellenlänge kleiner als 400 nm beleuchtet, findet die Photoreaktion statt. Diese Eigenschaft wurde unter anderem auch in Form eines Actinometers zur Messung der UV-Intensität der Sonnenstrahlung benutzt [115, 124]. Die Photoreaktion äußert sich bei Lösungen für das menschliche Auge durch Gelbgrünfärbung der anfangs fast farblosen Probe. Die grünliche Farbe entsteht durch eine sehr schwache Absorption (Extinktionskoeffizient  $\epsilon(750 \text{ nm}) \sim 12 \frac{1}{\text{mol}\cdot\text{cm}}$ ) bei 750 nm. Durch schrittweises Beleuchten mit UV-Licht (hier 258 nm) und Aufnahme der UV-Vis Spektren läßt sich diese Photoreaktion verfolgen (siehe Abb. 3.7).



**Abbildung 3.7:** Absorptionsänderung von NBA in Ethanol (a) 2-Butanol (b) nach Photoanregung mit 258 nm Licht. Die Pfeile symbolisieren die Richtung der Absorptionsänderung. Der Extinktionskoeffizient von unbelichtetem NBA in Ethanol bei 258 nm liegt bei etwa  $\epsilon(258 \text{ nm}) = 6000 \frac{1}{\text{mol}\cdot\text{cm}}$ .

Im Einklang mit [119, 120] sind zwei isosbestische Punkte bei etwa 270 nm und 355 nm zu sehen. Diese Punkte sind ein Hinweis auf die Entstehung nur *einer* neuen Spezies in der Photoreaktion. Die entstehenden Banden bei 280 nm und 310 nm werden in [119] der Entstehung der *o*-Nitrosobenzoessäure bzw. dem Ester zugeordnet. Nach Abschluß der Belichtung bleibt das Endspektrum erhalten, eine Rückreaktion in den Ausgangszustand findet nicht statt.

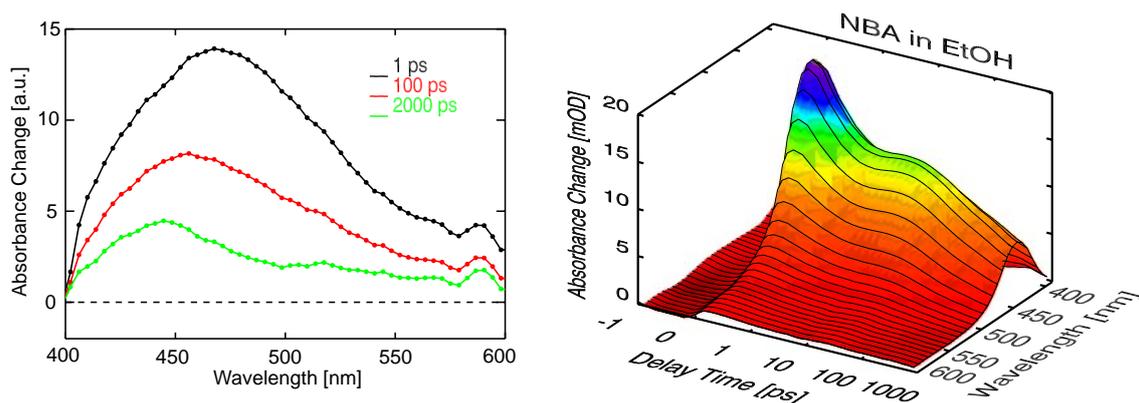
## 3.4 Zeitaufgelöste Experimente zur NBA Photoreaktion

### Photoreaktion

In diesem Abschnitt wird die Photoreaktion von NBA mit den im Abschnitt 1.3 angesprochenen Techniken der fs-transienten Absorptions-, fs-IR- und FSRS-Spektroskopie zeitaufgelöst untersucht. Dabei wird der Reaktionsablauf der Photoreaktion aus den experimentellen Spektren bestimmt. Die FSRS-Spektren werden mit quantenchemisch berechneten Spektren verglichen.

#### 3.4.1 Überblick über die Kinetiken der NBA Photoreaktion

Transiente Vis-Spektroskopie ist sehr gut geeignet, sich eine Übersicht über die Kinetik der Photoreaktion zu verschaffen. Es kann so die Zahl der Reaktionsschritte und deren Zeitkonstanten bestimmt werden. Aus den spektralen Signaturen ist es oftmals auch möglich, Rückschlüsse auf beteiligte Intermediate zu ziehen. Abbildung 3.8 zeigt das transiente Spektrum von NBA in Ethanol.

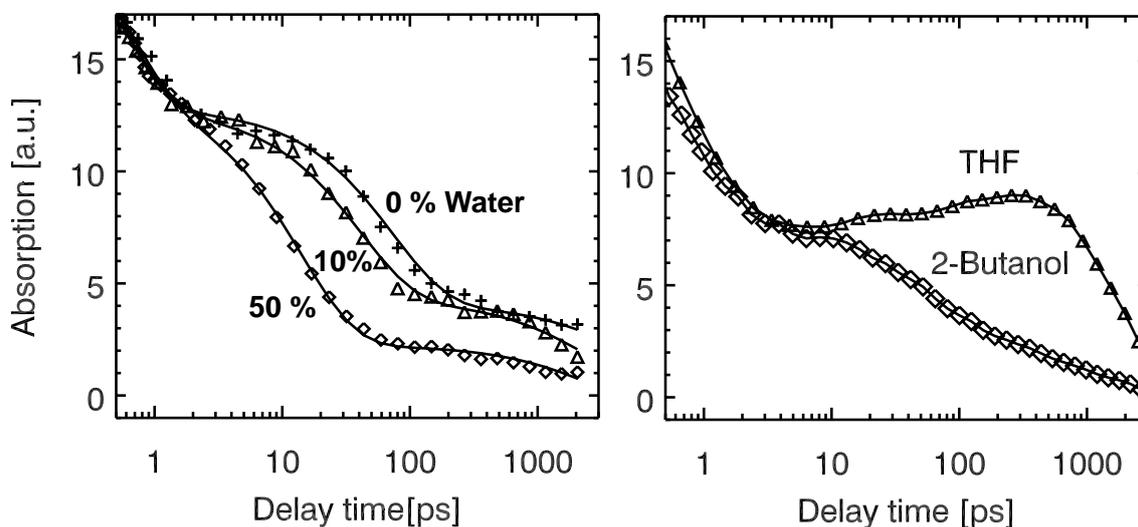


**Abbildung 3.8:** Transiente Spektren von NBA in Ethanol (links) zu den Zeiten 1 ps/ 100 ps/ 2000 ps und die dreidimensionale Ansicht (rechts) der transienten Absorption. Die NBA Konzentration war 50 mM und die Anregungsenergie ca.  $1 \mu\text{J}/\text{Impuls}$

Nach optischer Anregung mit einem UV-Licht Impuls (258 nm) entsteht innerhalb der Zeitaufösung von  $\sim 200$  fs eine breite induzierte Absorption mit einem Maximum bei 450-500 nm, die sich im Zeitverlauf in den blauen Wellenlängenbereich (445 nm) verschiebt. Diese unstrukturierte Absorption zerfällt auf mehreren Zeitskalen, was auf eine Beteiligung mehrerer Zwischenstufen der Reaktion deutet. Eine globale Datenanpassung<sup>1</sup> liefert Zeitkonstanten von 0,4 ps ( $\pm 20\%$ ), 90 ps ( $\pm 30\%$ ) sowie  $3 \text{ ns}_{-35\%}^{+65\%}$ . Da nur bis zu einer Zeit von 3 ns gemessen werden kann, ist die letzte Zeitkonstante mit dieser großen Unsicherheit belegt.

<sup>1</sup>Diese Anpassung erfolgt durch einen multiexponentiellen Fit, der über alle Wellenlängen global durchgeführt wird

Wenn der protische Charakter des Lösungsmittels, z.B. durch Zugabe von Wasser zum Ethanol erhöht wird, verändert sich die zweite Zeitkonstante der Reaktion sehr stark (Abb. 3.9). Die erste und dritte Zeitkonstante, welche bei reinem Ethanol



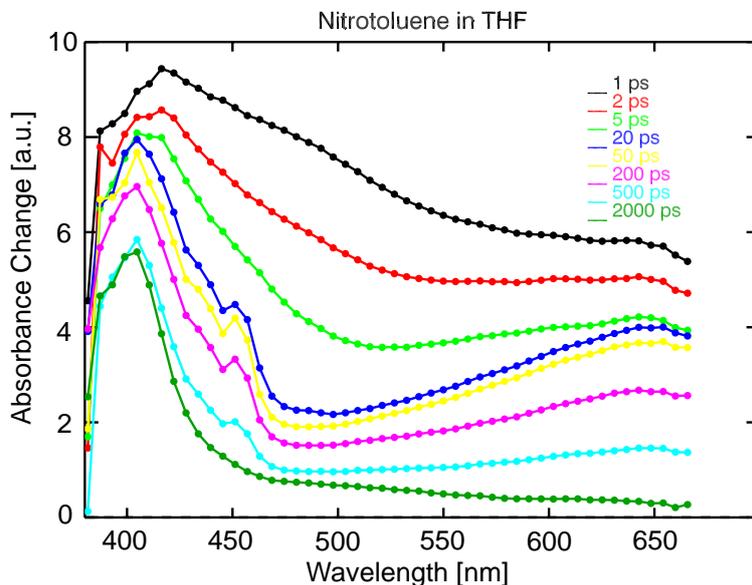
**Abbildung 3.9:** Zeitverläufe der transienten Absorption (bei 475 nm) von NBA in Ethanol durch Zugabe von Wasser (links), 2-Butanol und Tetrahydrofuran (rechts). Es ändert sich vor allem die Lebensdauer des ersten Intermediates (zweite Zeitkonstante) von 90 ps (0% Wasser) auf 37 ps (10%) und 13 ps (50%) im Ethanol-Wasser Gemisch.

gefunden wurden, werden von der Wasserzugabe nicht beeinflusst. Die zweite Zeitkonstante sinkt aber ab von 90 ps auf 13 ps. Diese Reaktion läuft durch die Wasserzugabe schneller. Das Bild sieht ähnlich aus, wenn andere Lösungsmittel verwendet werden. Im protischen 2-Butanol werden 0,4 ps, 100 ps und 3 ns ähnlich zum Ethanol gefunden. Im aprotischen Tetrahydrofuran (THF) findet sich eine kurze Zeit mit 0,3 ps und eine sehr langsame Reaktionszeit von 2,4 ns, über die auch in Ref. [10] berichtet wurde. Aber es gibt hier noch zwei weitere Zeitkonstanten mit 2 ps und 150 ps, die auf einen zusätzlichen Reaktionskanal deuten. Dieser Reaktionskanal tritt bei den anderen untersuchten Lösungsmitteln nicht auf.

Die sichtbaren Daten liefern auch Informationen über die Beteiligung verschiedener angeregter Zustände. Für unterschiedliche aromatische Nitroverbindungen ist das Auftreten von Triplettzuständen beobachtet bzw. postuliert worden (z.B. [34, 35]). Insbesondere für NBA findet man in der Literatur Belege für [37, 125] und gegen [10, 38] eine solche Beteiligung. Mittels eines spektroskopischen Vergleichs soll dieser Frage noch einmal nachgegangen werden.

Für Nitrobenzol und *o*-Nitrotoluol wurden Triplettausbeuten von 80% berichtet [126]. In dieser Arbeit wird für die Besetzung des Triplettzustandes eine Zeitkonstante von  $\leq 10$  ps angegeben; der Zerfall des Zustandes erfolgt innerhalb von 500 ps. Im Zeitfenster von 100 ps beobachteten Yip et. al. [34] eine transiente Absorption

mit Maxima bei  $\sim 440$  nm und  $\sim 650$  nm, diese haben sie einem Triplettzustand zugeordnet. Dieses Ergebnis konnte in dieser Arbeit reproduziert werden (Abb. 3.10). Das transiente Absorptionsspektrum von *o*-Nitrotoluol zeigt nach 200 ps die be-



**Abbildung 3.10:** Transiente Absorption von *o*-Nitrotoluol in Tetrahydrofuran. Die Absorption bei 410 nm und 650 nm wird der Triplett-Absorption zugerechnet. Die Triplett-Absorption zerfällt mit einer Zeitkonstanten von etwa 400 ps. Die Absorption nach 2 ns bei 410 nm ist ein Folgeprodukt der Photoreaktion. Die Anregungsenergie war  $300 \mu\text{J}/\text{Impuls}$  bei 387,5 nm.

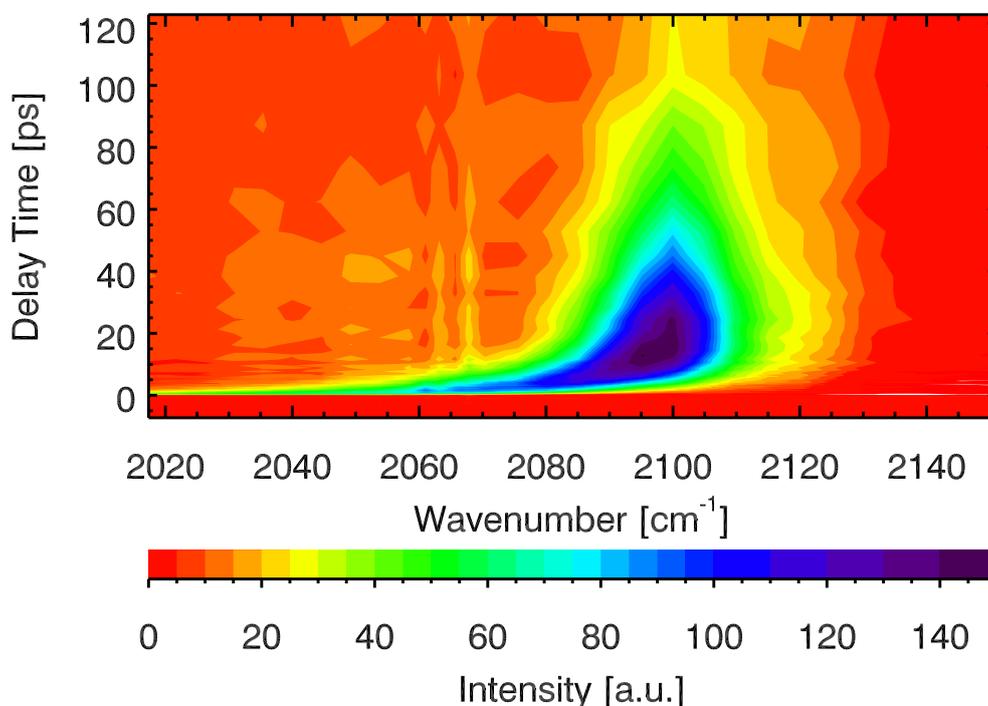
schriebenen Maxima. Für NBA hingegen findet man im gesamten Zeitfenster kein Maximum um 650 nm (Abb. 3.8). Unter der Annahme, daß die Triplett-spektren von NBA und *o*-Nitrotoluol ähnlich sind, bedeutet das, daß der Triplettzustand beim NBA nicht oder nur zu einem kleinen Teil besetzt wird. Demnach verläuft die NBA-Photoreaktion dominiert über den Singulettzustand. Der schwache Signalanstieg, der für NBA in THF auf der 100 ps Zeitskala bei 450 nm beobachtet wird (Abb. 2.17 und 3.9), könnte auf eine *schwache* Beteiligung des Triplettzustandes hindeuten. Dies wird derzeit weiter untersucht.

### 3.4.2 Zuordnung des ersten Intermediates

Der Zerfall des angeregten Singulettzustandes innerhalb von 400 fs führt zur Bildung eines ersten Intermediates, dessen Natur nun behandelt wird. Das Spektrum dieses Intermediates (Abb. 3.8) ähnelt dem Spektrum, das über Matrixisolation gewonnen wurde [42]. Das Spektrum wurde dort einem Keten-Intermediat zugeordnet. Ähnliche transiente Spektren wurden in Ref. [10] gefunden. Die Zuordnung zu einem Keten-Intermediat wurde dort auch diskutiert. Die beobachtete Beschleunigung der Reaktion

in protischen Lösungsmitteln ist ebenfalls mit einem Keten-Intermediat vereinbar. Ketene können nukleophile Additionen eingehen, diese werden von protischen Lösungsmitteln katalysiert [37, 127, 128]. Dies ist aber noch kein direkter Hinweis auf das Keten, da auch andere Zwischenstufen der Reaktion denkbar sind. Die gemessenen spektralen Signaturen beinhalten keine eindeutigen Charakteristika, so ist hier keine direkte Zuordnung zu dem Ketenzwischenprodukt möglich.

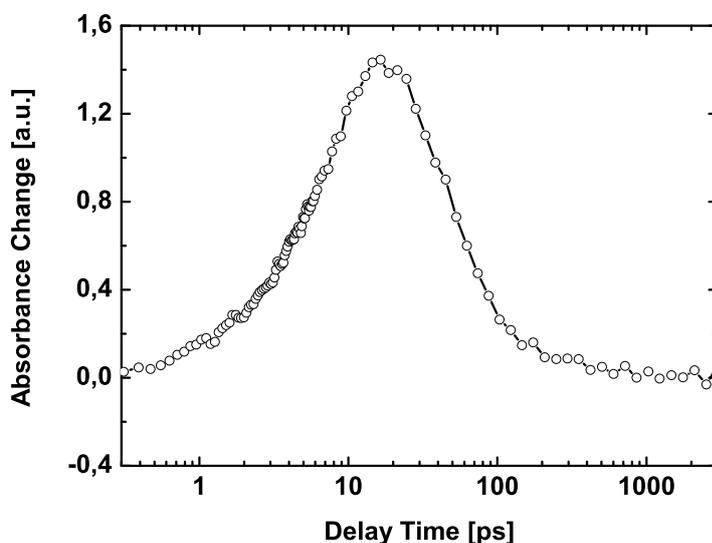
Ein direkter Nachweis des Ketens ist durch die sehr charakteristische C=C=O Streckschwingungs-Bande im IR möglich (siehe Abb. 1.6). Die Schwingungsfrequenz dieser Bande liegt bei  $\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$  [42, 129–131]. Quantenchemische Rechnungen sagen für diese Bande einen fast verschwindenden Raman-Streuquerschnitt, aber eine sehr intensive IR-Absorption voraus. Es wurde daher der relevante Spektralbereich mit zeitaufgelöster Infrarotspektroskopie untersucht (Abb. 3.11).



**Abbildung 3.11:** Zeitaufgelöstes Infrarotspektrum von NBA in Ethanol im Bereich der asymmetrischen Ketenschwingung um  $\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$ . Es ist innerhalb von  $\sim 400 \text{ fs}$  eine Zunahme der Absorption bei  $\sim 2040 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, diese Absorption verschiebt sich in 10 ps auf etwa  $2100 \text{ cm}^{-1}$ , der bekannten Keten-Schwingungsfrequenz und verschwindet mit einer Zeitkonstante von etwa 60 ps.

Nach Anregung mit 267 nm Laserimpulsen ist eine Absorptionzunahme in diesem Bereich der Ketenschwingung erkennbar. Diese Infrarot-Bande zeigt einen sehr schnellen Anstieg ( $\sim 400 \text{ fs}$ ) der IR-Absorption bei  $2040 \text{ cm}^{-1}$  und entspricht damit der Zeitkonstanten aus der sichtbaren Messung. Sie verschiebt sich innerhalb von 10 ps hypsochrom auf  $2100 \text{ cm}^{-1}$ , dem in der Literatur bekannten Wert der

Keten-Schwingung. Diese Verschiebung innerhalb von 10 ps deutet auf eine Schwingungsanregung des gebildeten Ketens, welche innerhalb dieser Zeit relaxiert. Das Keten Signal verschwindet nach dieser spektralen Verschiebung mit einer Zeitkonstante von 60 ps, welche sich ebenfalls mit der Zeit aus dem sichtbaren Experiment innerhalb der Fehlergrenzen deckt. Durch die starke spektrale Verschiebung zeigt sich im Zeitverlauf (Abb. 3.12) bei der festen Wellenzahl von  $2100\text{ cm}^{-1}$  ein verzögerter Anstieg des Signals, dem sich der Zerfall mit 60 ps anschließt. Da die Ketenabsorption nach etwa 60 - 90 ps abklingt, kann davon ausgegangen werden, daß das nächste Intermediat keine charakteristische  $\text{C}=\text{C}=\text{O}$  Funktion mehr enthält.



**Abbildung 3.12:** Zeitverlauf der Infrarotabsorption von NBA in Ethanol bei  $2100\text{ cm}^{-1}$  im Bereich der asymmetrischen Ketenschwingung. Der verzögerte Anstieg mit etwa 10 ps kommt durch die starke spektrale Verschiebung des Absorptionsmaximums zustande. Die Ketenabsorption verschwindet mit einer Zeitkonstante von etwa 60 ps.

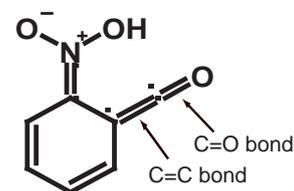
### 3.4.3 Zuordnung des zweiten Intermediates

Für den weiteren Reaktionsablauf bestehen nun verschiedene Möglichkeiten. Da die Ketenlebensdauer stark von dem verwendeten Lösungsmittel abhängt, ist ein nukleophiler Angriff auf die Ketenfunktion wahrscheinlich [128, 130]. Der Angriff kann auf die  $\text{C}=\text{C}$  oder die  $\text{C}=\text{O}$  Bindung der Ketenfunktion erfolgen und es kann sich um eine 1,2 oder eine 1,5 Addition handeln. Desweiteren kann der Angriff entweder vom Lösungsmittel selbst - also intermolekular - oder durch das Lösungsmittel katalysiert intramolekular erfolgen. Diese Punkte werden im folgenden einzeln behandelt.

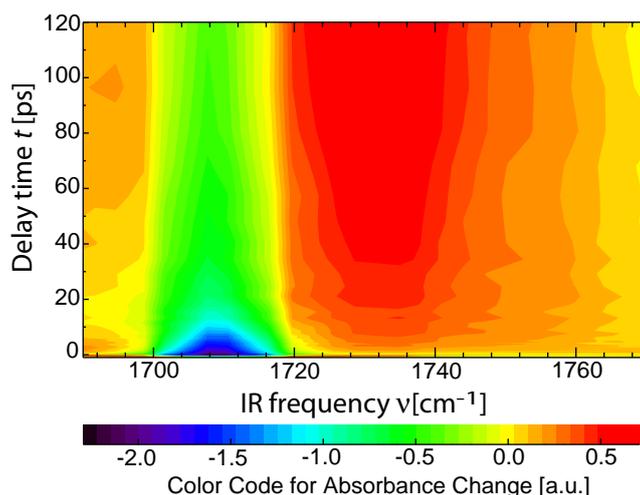
### Nukleophiler Angriff an die C=C oder C=O Bindung

Der nukleophile Angriff kann entweder an die C=C Bindung oder die C=O Bindung des Ketens erfolgen (siehe Abb. 3.13).

Bei einer Addition an die C=C Bindung würde ein Folgemolekül mit einer charakteristischen Carbonyl-Schwingung bei etwa  $1700\text{ cm}^{-1}$  entstehen [100]. Diese Bande müßte mit dem Abbau des Ketens in diesem Spektralbereich auftauchen und wäre damit ebenfalls wie die Keten-Schwingung eine eindeutige Markerbande. Die Addition an die C=O Bindung kann keine Carbonyl-Bande im Folgeprodukt ergeben, somit wäre ein Nachweis der Carbonyl-Schwingung ein Ausschluß der Addition an die C=O Bindung. Die Messung im Carbonyl-Bereich mit zeitaufgelöster Infrarot-Spektroskopie zeigt folgendes Ergebnis (Abb. 3.14). Neben einem Ausbleichsignal (negatives Signal) bei

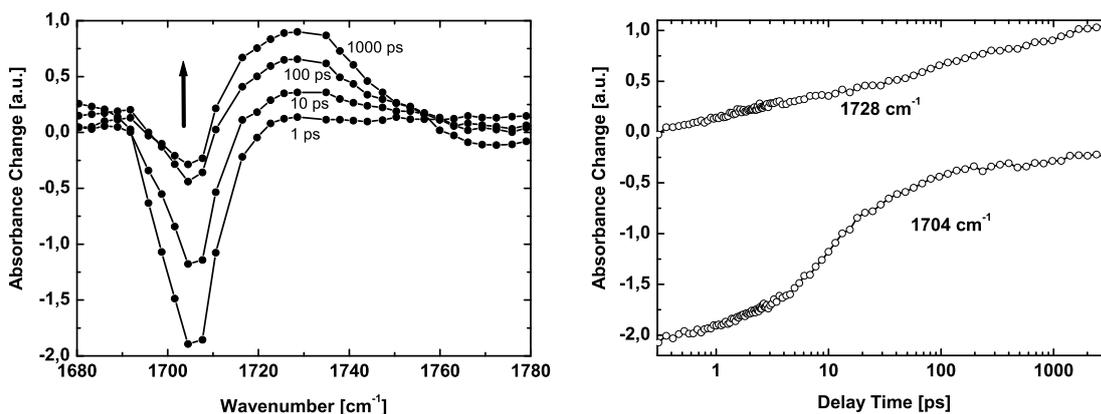


**Abbildung 3.13:** Nukleophile Addition an die C=O oder C=C Bindung des Ketens.



**Abbildung 3.14:** Zeitaufgelöstes Infrarotspektrum von NBA in Ethanol im Bereich der Carbonylschwingung um  $1700\text{ cm}^{-1}$ .

$1704\text{ cm}^{-1}$ , das der Aldehyd-Schwingung des Edukts nach Anregung zuzuordnen ist, entsteht um  $1728\text{ cm}^{-1}$  eine neue breite Bande, die der Absorption der Carbonyl-Schwingung entspricht. Diese Bande wird teilweise von dem Ausbleichsignal der Aldehyd-Schwingung überlagert. Mehr Informationen können aus Abbildung 3.15 entnommen werden. Die Aldehydbande des Startmaterials bleicht durch die Anregung aus und erholt sich teilweise wieder. Dies ist durch die teilweise Wiederbesetzung des Grundzustandes erklärbar. Die Carbonyl-Bande entsteht mit einem nicht exponentiellen Zeitverlauf in etwa 100 ps. Dieser Zeitverlauf der Entstehung ist sehr komplex, da das Schwingungskühlen des Ketens und die Additionsreaktion auf etwa



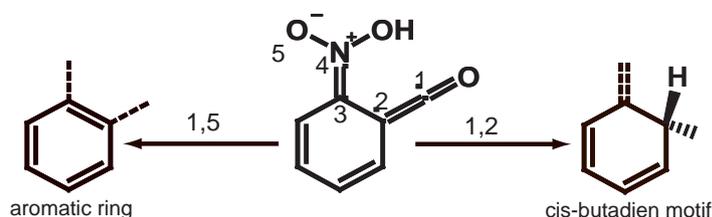
**Abbildung 3.15:** Links: Zeitschnitte bei 1 ps bis 1000 ps von NBA in Ethanol im Bereich der Carbonylschwingung. Die Carbonylabsorption entsteht um  $1728\text{ cm}^{-1}$ . Das Ausbleichen (negatives Signal) bei  $1704\text{ cm}^{-1}$  entspricht dem teilweisen Abbau und der Erholung der Aldehyd C-O Resonanz. Rechts: Zeitverlauf der Absorption bei  $1704\text{ cm}^{-1}$  und  $1728\text{ cm}^{-1}$ .

den gleichen Zeitskalen ablaufen. Eine eventuelle Barriere für die Additionsreaktion ist zu Beginn der Reaktion gering und nimmt durch das Kühlen zu. Damit hängt auch die Reaktionszeit stark von dem Kühlverlauf ab. Da die Carbonyl-Bande mit dem Abbau des Ketens entsteht, ist das Ziel der Additionsreaktion die C=C-Bindung der Keten-Funktion. Dies entspricht nicht den üblichen Vorstellungen, in welchen eine Addition an die C=O-Bindung als möglicher Reaktionsweg diskutiert [132] wird.

### 1,2 oder 1,5 Addition

Es bestehen nun noch mindestens zwei Möglichkeiten dieser Addition an die C=C-Bindung. Zum einen kann es sich um eine 1,2 Addition oder um eine 1,5 Addition handeln (Abb. 3.16).

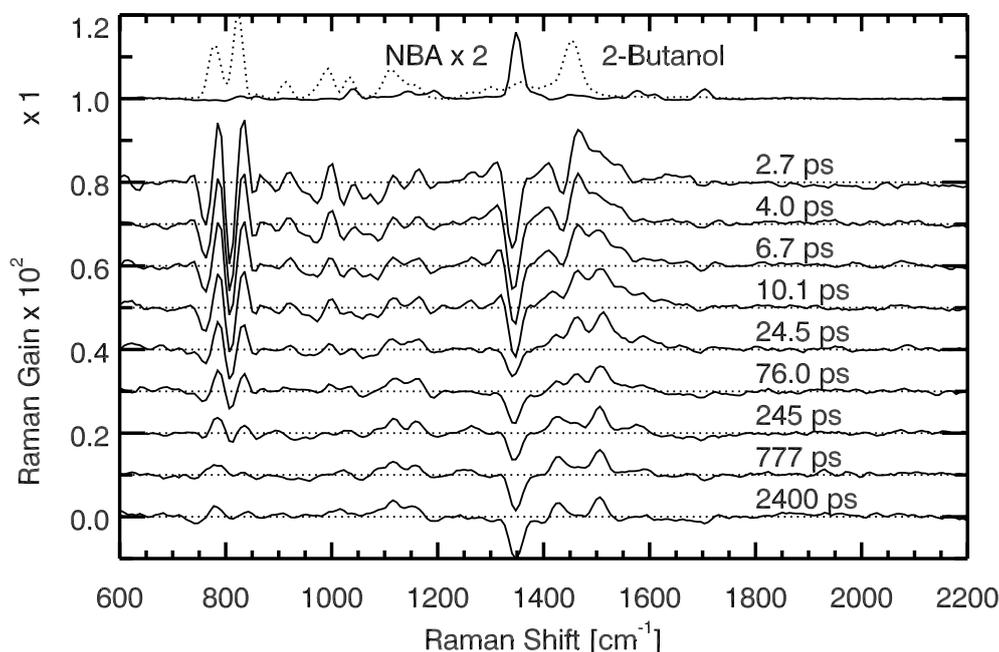
Wieder kann nun das Folgeprodukt nach dem Keten zwei spektroskopisch unterschiedliche Charakteristika aufweisen. Das Produkt nach einer 1,5 Addition enthält



**Abbildung 3.16:** 1,2 oder 1,5 Addition an das Keten ergibt entweder eine Ringstruktur mit einem Cis-Butadien Motiv oder mit einem aromatischen Ring.

als Marker einen aromatischen Ring, während nach der 1,2 Addition ein Cis-Butadien Motiv im Ring entsteht. Cis-Butadien Motive zeigen starke Raman-Resonanzen im Bereich um  $1550\text{ cm}^{-1}$  [134], wogegen aromatische Ringe um  $1600\text{ cm}^{-1}$  Resonanzen aufweisen [133]. Da beim Keten ebenfalls ein Cis-Butadien Motiv vorliegt, ist ein Fortbestand dieser Schwingung über die Lebensdauer des Ketens hinaus ein deutlicher Nachweis des Erhalts des Cis-Butadien-Motivs und damit der 1,2 Addition an die C=C Bindung des Ketens. Es wurde also die Photoreaktion mit dem UV-FSRS Aufbau untersucht.

Bei den zeitaufgelösten Raman Experimenten wurde die Photoreaktion mit Lichtimpulsen bei  $258\text{ nm}$  ausgelöst. Abbildung (3.17) zeigt das Ergebnis der Messung von NBA in 2-Butanol. Im oberen Teil sind die stationären Spektren des Lö-



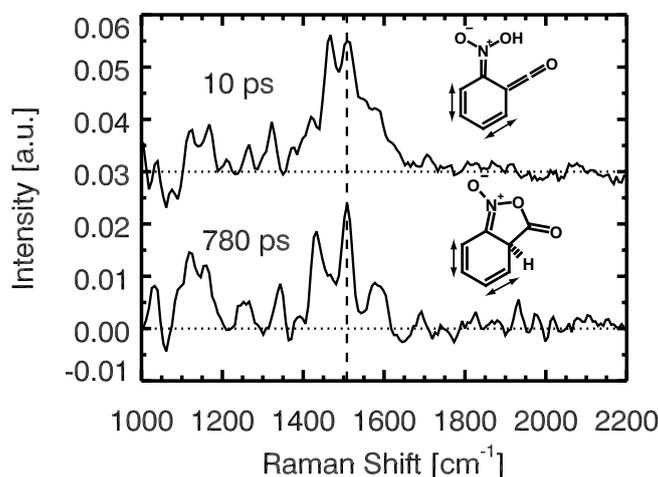
**Abbildung 3.17:** Zeitaufgelöstes Raman-Spektrum von NBA in 2-Butanol. Im oberen Teil sind die stationären Spektren von 2-Butanol (gepunktet) und NBA (durchgezogen und mit Faktor 2 multipliziert) dargestellt. Im unteren Teil, die Differenz-Raman-Spektren bei verschiedenen Zeiten nach der Anregung.

sungsmittels und des NBAs (Lösungsmittel korrigiert) im Vergleich mit den zeitaufgelösten Messungen im unteren Teil dargestellt. Diese zeigen die Differenz-Raman-Spektren, also die Differenz zu dem stationärem Spektrum der Probe. Idealerweise sollten durch die Differenzbildung die intensiven Lösungsmittelbanden aus den gemessenen Daten verschwinden, dies ist aber nicht der Fall (z.B. bei ca.  $800\text{ cm}^{-1}$ ). Auffallend ist eine leichte spektrale Verschiebung und als Folge ein dispersiver Effekt bei der Differenzbildung. Diese Verschiebung kann durch Reorganisations des Lösungsmittels um die NBA Moleküle verursacht sein. Der Effekt verschwindet nach etwa

100 ps, nach denen gut die entstandenen neuen Raman Resonanzen der Intermediate (positive Signale) durch die strukturellen Veränderungen während der Photoreaktion zu sehen sind.

Am ausgeprägtesten ist ein Ausbleichen (negatives Signal) der NBA-Bande bei  $1350\text{ cm}^{-1}$  (symmetrische  $\text{NO}_2$  Streckschwingung) durch Verringerung der NBA Konzentration im elektronischen Grundzustand. Nach Anregung mit dem Photolyseimpuls wird die Photoreaktion bei einem Teil der beleuchteten Probe gestartet. Dieser Anteil liegt bei etwa 2% (bestimmt aus der Ausbleichhöhe im Vergleich zum stationären Signal bei  $1350\text{ cm}^{-1}$ ). Es werden daher nur diese 2% der an der Photoreaktion beteiligten Moleküle in den dargestellten Differenz-Raman-Spektren sichtbar. Die  $\text{NO}_2$ -Bande erholt sich während der Photoreaktion teilweise, da ein Teil (50%) der angeregten Moleküle wieder in den Grundzustand zurückkehrt. Neben dem Ausbleichsignal und den dispersiven Lösungsmittelbanden sind eine Reihe weiterer Resonanzen von  $800\text{ cm}^{-1}$  bis  $1300\text{ cm}^{-1}$  insbesondere von  $1400\text{ cm}^{-1}$  bis  $1700\text{ cm}^{-1}$ , dem typischen Bereich für  $\text{C}=\text{C}$  und  $\text{C}=\text{N}$  Streckschwingungen [133], zu sehen. Eine Ketenresonanz, die bei  $2100\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten wäre, ist in den Raman-Messungen nicht zu erkennen. Der Grund liegt an dem zu geringen Raman-Streuquerschnitt für diese Resonanz.

Die Zuordnung dieser Banden soll im Abschnitt mit quantenchemischen Rechnungen erfolgen. Die erwähnte Cis-Butadien Bande liegt in den Literatur Spektren bei  $1550\text{ cm}^{-1}$  [134]. In den Raman Messungen ist nach 10 ps, wenn das Keten in der Photoreaktion vorliegt, eine sehr ausgeprägte Bande bei  $1510\text{ cm}^{-1}$  zu sehen, die diesem Motiv entspricht (Abb. 3.18).



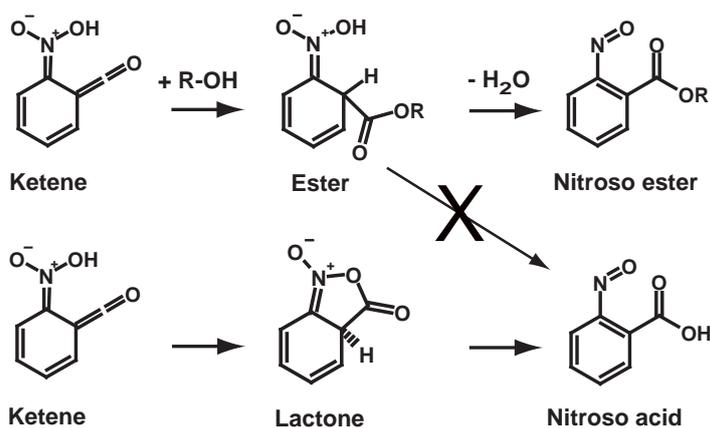
**Abbildung 3.18:** Ausbeichkorrigierte Raman-Spektren nach 10 ps und 780 ps. Das stationäre Raman-Spektrum von NBA wurde geeignet zu den Differenz-Raman-Spektren hinzugefügt, um das überlagerte Grundzustandsausbleichen zu korrigieren. Die Cis-Butadien Schwingung ist für das Keten (oben) und für das Lakton (unten) jeweils durch Pfeile angedeutet. Die senkrecht gestrichelte Linie markiert diese Schwingung bei  $1510\text{ cm}^{-1}$ .

### 3 Photoreaktion von *o*-Nitrobenzaldehyd

Nach 780 ps, wenn das Keten nicht mehr im Reaktionsablauf vorliegt, ist diese Bande bei  $1510\text{ cm}^{-1}$  weiterhin vorhanden. Damit ist das Cis-Butadien Motiv in beiden Intermediaten vorhanden. Es findet somit eine 1,2 Addition statt, da das Cis-Butadien Motiv erhalten bleibt und nicht ein aromatischer Ring gebildet wird.

#### Intra- oder intermolekulare Reaktion

Der nukleophile Angriff kann in diesem Reaktionsschritt entweder vom Molekül selbst, also intramolekular oder vom Lösungsmittel also intermolekular erfolgen. Beide Reaktionswege sind mit dem bisherigen Modell vereinbar und würden bei einem intramolekularem Angriff ein Laktone bzw. bei einem intermolekularem Angriff ein Ester als weiteres Folgeprodukt der Reaktion ergeben (Abb. 3.19). Zwischen den beiden möglichen Folgeprodukten, dem Ester und dem Laktone, kann nach den bisherigen zeitaufgelösten spektroskopischen Daten nicht unterschieden werden, da sie beide das charakteristische Cis-Butadien Motiv und eine Carbonyl-Schwingung enthalten. Da der Reaktionsweg vom Ester zur Nitrosobenzoessäure nicht möglich ist,

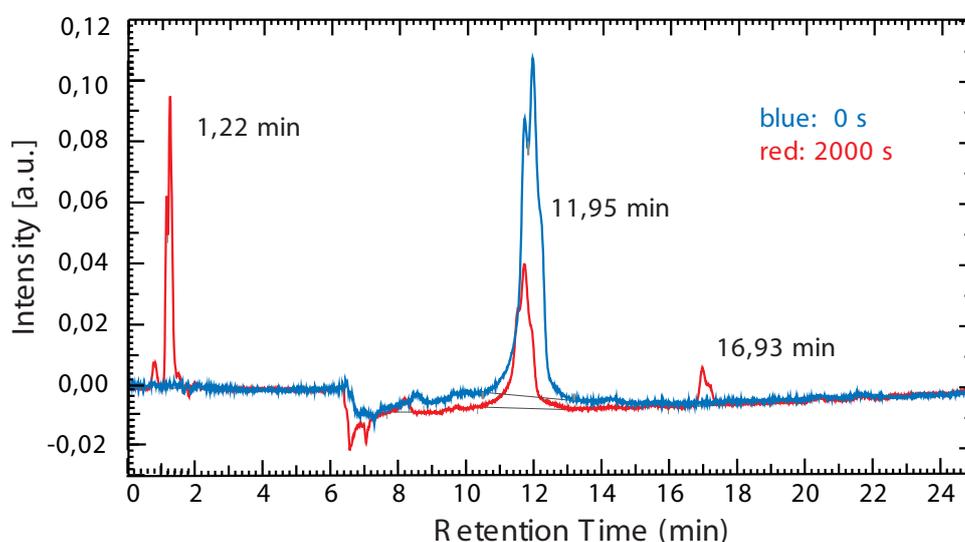


**Abbildung 3.19:** Reaktion des Ketens. Oben: Im intermolekularem Fall ist das Lösungsmittel an der Reaktion direkt beteiligt und bildet aus dem Keten ein Ester. Dieser kann durch Abgabe von Wasser zum Nitroso-Ester weiterreagieren. Eine Reaktion zur Nitrosobenzoessäure ist nicht möglich. Unten: Bei der intramolekularen Reaktion (eventuell durch katalytische Wirkung des Lösungsmittels) wird aus dem Keten ein Laktone gebildet, welches zur Nitrosobenzoessäure reagiert.

kann die Frage des Endproduktes und damit auch die offengebliebene Frage einer inter- oder intramolekularen Reaktion mit einem einfachen Titrationsexperiment geklärt werden. Durch Versetzen einer belichteten Probe von NBA in 2-Butanol mit einer Normlösung von Natriumhydroxid in Wasser läßt sich die entstandene Säure der Photoreaktion neutralisieren und aus der benötigten Menge die Konzentration des Endproduktes bestimmen. Demnach entsteht zum Großteil (etwa 80%) die Nitrosobenzoessäure und nicht der Ester. Als zweites Intermediat der NBA Photoreaktion

in 2-Butanol wird daher höchstwahrscheinlich ein Laktone gebildet.

Das Ergebnis der Titrationsmessung wird durch eine zusätzliche HPLC-Messung der Photoreaktion bestätigt (Abb. 3.20). Es wurde die frisch zubereitete unbelichtete NBA Probe (blau) und eine belichtete NBA Probe (rot) in der HPLC Anlage vermessen. Da Säuren wesentlich schneller über die HPLC-Säule (Reverse Phase HPLC mit unpolarer stationärer Phase) laufen, kann das Signal nach 1,22 Minuten Laufzeit über die Säule der Nitrosobenzoesäure zugeordnet werden, während das Ausgangssignal von NBA bei 11,95 min durch die Reaktion abnimmt. Das entstehende Signal bei 16,93 min ist möglicherweise ein sekundäres Photoprodukt der Photoreaktion [119].



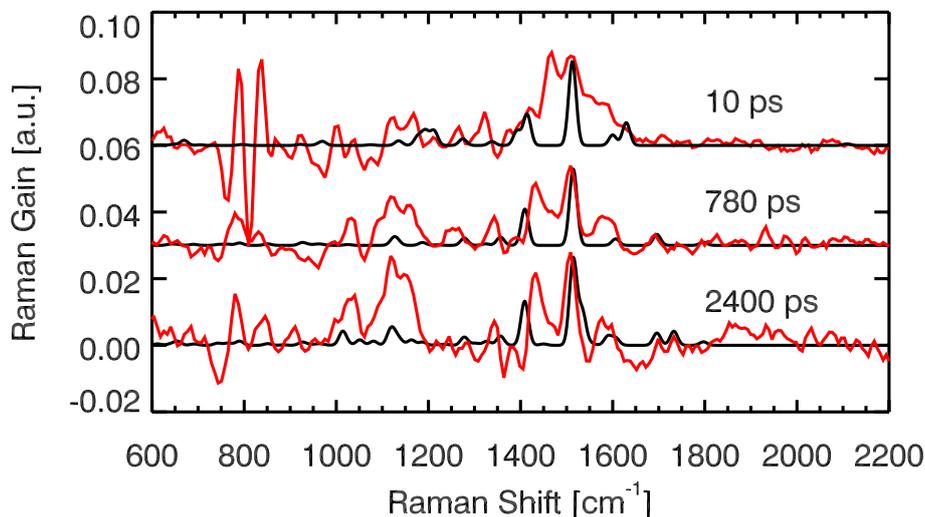
**Abbildung 3.20:** HPLC Messung von NBA vor und nach Belichtung (2000 s) mit UV-Licht. Das Entstehen des Signals bei 1,22 Minuten Laufzeit über die HPLC-Säule ist ein eindeutiger Nachweis des Entstehens der Nitrosobenzoesäure. Die Messung wurde dankenderweise von Herrn Dr. Dominik Wöll durchgeführt.

Die Klärung des Endproduktes der Photoreaktion von NBA in 2-Butanol löst auch die Frage der letzten Zwischenstufe der Photoreaktion. Da der Ester nicht zur Nitrosobenzoesäure reagieren kann, muß das Laktone als Folge des nukleophilen Angriffs auf das Keten gebildet werden, es findet also eine intramolekulare Reaktion statt.

#### 3.4.4 Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen

Ein Vergleich der Messdaten mit den quantenchemischen Rechnungen ist nicht direkt möglich, da die Messdaten Differenzspektren der Intermediate der Reaktion liefern und die DFT-Rechnungen absolute Spektren der berechneten Moleküle darstellen.

Die experimentellen Daten werden daher durch Korrektur des Grundzustandausbleichens (Addition des stationären NBA-Spektrums) ebenfalls in absolute Spektren umgerechnet. In Abbildung (3.21) sind diese so korrigierten Spektren bei charakteristischen Zeitpunkten mit den jeweils berechneten dargestellt.



**Abbildung 3.21:** Vergleich von experimentellen und theoretischen Spektren der NBA-Reaktion. In schwarz sind die berechneten Spektren und in rot die NBA-Ausbleichkorrigierten experimentellen Spektren dargestellt. Zu den Zeiten 10 ps, 780 ps, 2400 ps liegen hauptsächlich das Keten, das Lakton und ein Gemisch (hier angenommen im 1:1 Verhältnis) aus Lakton und der Nitrosobenzoessäure vor, da im letzteren Fall bei 2,4 ns noch ein erheblicher Anteil des Laktons (Zeitkonstante 3 ns) in der Probe vorhanden ist. Die spektrale Auflösung in den theoretischen Spektren wurde der experimentellen Auflösung durch Faltung mit einer entsprechenden Gaußfunktion angepasst. Im Bereich um  $800\text{ cm}^{-1}$  findet sich das Lösungsmittelartefakt durch die Differenzbildung.

Nach 10 ps ist das Keten das vorherrschende Molekül in der NBA Photoreaktion. Die intensivste berechnete Resonanz, das Cis-Butadien Motiv von Keten bei  $1520\text{ cm}^{-1}$  deckt sich sehr gut mit dem experimentellem Spektrum; eine Resonanz bei  $1460\text{ cm}^{-1}$  ist aber in den DFT-Rechnungen nicht zu finden; es dürfte sich hier auch noch um ein Lösungsmittelartefakt durch die Resonanz bei  $1454\text{ cm}^{-1}$  des 2-Butanols handeln. Die C=C=O Resonanz des Ketens bei  $2100\text{ cm}^{-1}$  ist in der theoretischen Berechnung fast nicht zu erkennen und nicht im Experiment zu messen. Die C-N Resonanz bei  $1630\text{ cm}^{-1}$  ist in den experimentellen Daten nur andeutungsweise innerhalb der breiten Resonanz von  $1350\text{ cm}^{-1}$  und  $1650\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Die C-H-Biegeschwingungen bei  $1200\text{ cm}^{-1}$  und  $1400\text{ cm}^{-1}$  sind aber deutlich sichtbar.

Nach 780 ps ist kein Keten mehr vorhanden, stattdessen hat sich das Lakton gebildet, welches ebenfalls wie in Abschnitt 3.4.3 gezeigt die stärkste Bande bei ca.  $1510\text{ cm}^{-1}$  hat. Die experimentelle Übereinstimmung ist sehr gut, auch schwächere Banden bei  $1120\text{ cm}^{-1}$  (C-H-Biege),  $1410\text{ cm}^{-1}$  (C-H-Biege),  $1690\text{ cm}^{-1}$  (C-N-Streck)

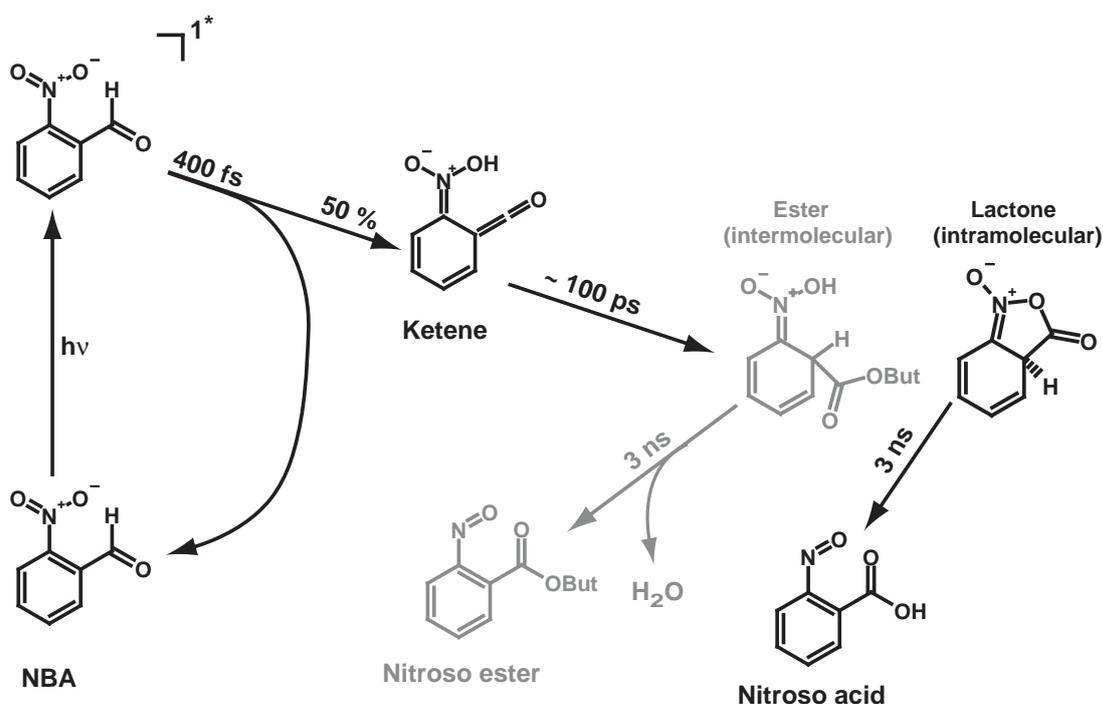
deuten sich in der Messung an.

Nach 2,4 ns liegt ein Gemisch aus dem Lakton und dem Endprodukt der Nitrosobenzoesäure (hier angenommen im 1:1 Verhältnis) vor. In dem so berechneten Spektrum ist immer noch die Schwingung bei  $1520\text{ cm}^{-1}$  die intensivste Bande. Weiter sind die Resonanzen bei  $1120\text{ cm}^{-1}$ ,  $1400\text{ cm}^{-1}$ ,  $1700\text{ cm}^{-1}$  in beiden Fällen vorhanden.

### 3.4.5 Reaktionsablauf der Photoreaktion von NBA in 2-Butanol

Mit den durchgeführten Messungen kann nun ein Reaktionsmodell für die Photoreaktion von NBA aufgestellt werden. Abbildung 3.22 zeigt den bisher bekannten Reaktionsablauf der Photoreaktion von NBA in 2-Butanol, der rein auf den experimentellen Befunden basiert.

Nach Absorption des Photolyse Laserimpulses wird der angeregte Singulett Zu-



**Abbildung 3.22:** Reaktionsablauf der Photoreaktion von NBA in 2-Butanol. Nach Anregung in den  $S_1$ -Zustand relaxiert dieser in 400 fs, wobei 50% der Moleküle wieder in den Grundzustand gelangen. Durch den initialen Wasserstofftransfer in 400 fs entsteht aus den restlichen 50% als erstes Intermediat das Keten, das mit einer Zeitkonstante von 100 ps in die zwei möglichen Intermediate das Lakton und ein Ester übergeht. Die daraus entstehenden Endprodukte der Photoreaktion sind dann die Nitrosobenzoesäure und der Nitrosoester. Durch eine HPLC- und Titrationsmessung kann der Weg über den Ester (grau) ausgeschlossen werden, somit liegt der intramolekulare Reaktionsweg vor.

stand von NBA bevölkert. Die Lebensdauer dieses Zustandes wurde mittels Vis- und IR-Spektroskopie zu 400 fs bestimmt. Innerhalb dieser Zeit findet der primäre Wasserstofftransfer von der Aldehyd zur Nitrogruppe des NBAs statt. Der Wasserstofftransfer bildet das Keten, das im IR-Spektrum nach 0,4 ps anhand der C=C=O Schwingung sichtbar wird. Die anfängliche Schwingungsfrequenz liegt bei  $2040\text{ cm}^{-1}$  und verschiebt sich innerhalb von 10 ps zu einem Gleichgewichtswert von  $2100\text{ cm}^{-1}$ , wie er im Matrixisolationsexperiment von Kuberski *et al.* [42] bestimmt wurde. Diese starke spektrale Verschiebung kann einem Schwingungskühlen des Ketens zugerechnet werden. Das Keten wird mit einer großen Überschußenergie, also hoch schwingungsangeregt gebildet und relaxiert in 10 ps. Die Zeitkonstante des Kühlens deckt sich mit den Werten für polyatomare Moleküle in Lösung (siehe z.B.[54]). Es läßt sich daher schließen, daß das Keten im Grundzustand gebildet wird. Eine häufig formulierte biradikalische Zwischenstufe (z.B.[37, 46, 47]) vor der Bildung des Ketens (Abb.1.7) könnte nur im Bereich der Zeitauflösung der Experimente, also in den ersten 400 fs auftreten.

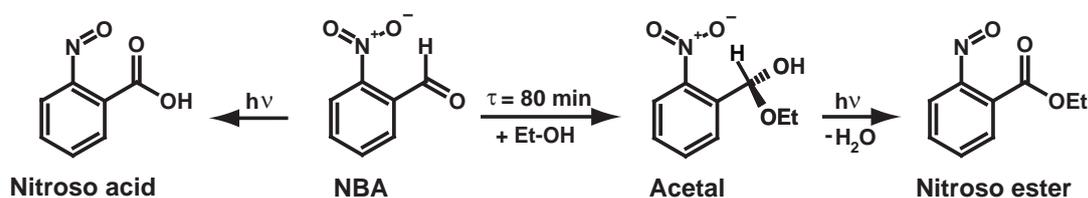
Die Quantenausbeute der NBA-Reaktion zum Endprodukt liegt unabhängig vom Lösungsmittel bei etwa 50% [10, 29, 30]. Da die Ketenlebensdauer dagegen stark von dem jeweiligen Lösungsmittel abhängt, kann das gebildete Keten nicht mehr zum Ausgangsstoff NBA zurückreagieren. Die Quantenausbeute müßte in diesem Fall ebenfalls stark vom Lösungsmittel abhängen. Der Reaktionskanal zurück zum Grundzustand des NBAs muß daher schon vor der Ketenbildung, also aus dem elektronisch angeregten Zustand erfolgen. Der Rest der angeregten Moleküle bildet das Keten und dann die weiteren Folgeprodukte.

Die charakteristische Ketenbande nimmt in Ethanol mit einer Zeitkonstanten von ca. 60 ps ab. Diese Zeit entspricht innerhalb der Fehlergrenzen einer in den sichtbaren Messungen gefundenen Zeitkonstanten. Das sich daran anschließende Produkt enthält keine Keten-Funktion mehr. Der Abbau des Ketens erfolgt durch eine nukleophile Addition. Die Infrarot-Daten weisen auf eine Addition an die C=C-Bindung der Ketenfunktion, da eine Carbonyl-Bande ( $1730\text{ cm}^{-1}$ ) mit dem Abbau der Keten-schwingung simultan entsteht.

Zeitaufgelöste Raman-Messungen zeigen, daß ein Cis-Butadien Motiv ( $1510\text{ cm}^{-1}$ ) über die Lebensdauer des Ketens hinaus erhalten bleibt. Somit kann als Folgeprodukt der 1,2 Addition nur ein Lakton oder ein Ester mit der dargestellten Struktur entstehen, da beide ebenfalls den Cis-Butadien Ring enthalten. Das Lakton oder der Ester reagieren dann in etwa 3 ns zu den Endprodukten Nitrosobenzoesäure oder Nitrosoester. Der intermolekulare Reaktionsweg über den Ester kann im Fall von 2-Butanol als Lösungsmittel durch die HPLC und Titrationsmessungen, ausgeschlossen werden. Die Reaktion erfolgt hier über das Lakton zur Nitrosobenzoesäure.

In der Literatur wird berichtet, daß sich NBA in Ethanol nach Photoanregung in den *Ester* umwandelt [4]. Dies beweist aber nicht, daß die direkte photochemische Reaktion von NBA zum Ester führen muß. Es existieren nämlich noch andere Reaktionswege, die den Ester bilden: In Ethanol bildet sich wie oben erwähnt ohne Licht ein Halbacetal (thermische Reaktion). Dieses Halbacetal wird dann photochemisch

in den Ester [120] umgewandelt (Abb. 3.23).



**Abbildung 3.23:** Photoreaktion von NBA. In Lösungsmitteln wie THF und 2-Butanol (bei langsamer Halbacetalbildung), wird bei der Photoreaktion hauptsächlich die Nitrosobenzoessäure gebildet (Reaktionsweg vom NBA nach links). Im Fall von Ethanol verläuft die Halbacetalbildung schnell und mit einer hohen Ausbeute (vgl. Abschnitt 3.2). Dieses Halbacetal kann durch Photoanregung zum Nitrosoester reagieren (Reaktionsweg nach rechts).

### 3.5 Zusammenfassende Bemerkung und Ausblick

Die Intermediate der Photoreaktion von *o*-Nitrobenzaldehyd konnten mit zeitaufgelöster Raman- und Infrarot Schwingungsspektroskopie sowie transientser Absorptionsspektroskopie nachgewiesen werden.

Es konnte erstmals direkt der initiale Wasserstofftransfer bei der Photoreaktion der aromatischen Nitroverbindung *o*-Nitrobenzaldehyd mit einer Zeitkonstanten von 400 fs identifiziert werden. Dieser Wasserstofftransfer führt zu einem ersten Intermediat in der Photoreaktion. Mit der fs-IR-Spektroskopie konnte als erstes Intermediat ein Keten anhand der charakteristischen C=C=O Schwingung mit einer stark vom Lösungsmittel abhängigen Lebensdauer identifiziert werden. In 2-Butanol und Ethanol beträgt diese Lebensdauer etwa 100 ps. In THF sind es 2,4 ns und in einem 1:1 Ethanol Wasser Gemisch 13 ps. Diese starke Lösungsmittelabhängigkeit deutet auf eine Reaktion des Ketens mit dem Lösungsmittel (Additionsreaktion) hin. Eine solche Reaktion sollte im Fall der Alkohole zu einem Ester führen. Dieses konnte experimentell ausgeschlossen werden. Das Keten reagiert intramolekular zu einem Lakton, dessen Bildung von protischen Lösungsmitteln katalysiert wird. Das Lakton wandelt sich innerhalb von 3 ns (Wert für Ethanol) in das Nitrosoprodukt um.

Mit dem hier vorgestellten Experimenten konnte der Reaktionsablauf der wichtigen Reaktion einer aromatischen Nitroverbindung aufgestellt werden. Die quantenchemischen Rechnungen unterstützen die Bildung der beschriebenen Intermediate anhand ausgeprägter Schwingungsbanden, die sowohl in den experimentellen Messungen als auch in den Rechnungen zu finden sind. Die Kombination der fs-transienten Absorptionsspektroskopie mit den beiden schwingungssensitiven Techniken der zeitaufgelösten IR- und Raman-Spektroskopie sind ein hervorragendes Werkzeug, chemische Reaktionen auf kurzen Zeitskalen zu verfolgen. Insbesondere die Ent-

wicklung der FSRS eröffnet neue Felder der Raman-Spektroskopie die konventionelle Techniken bisher nicht erreichten.

Einige Fragen zum Reaktionsablauf sind aber noch offengeblieben. So liegt der gemessene Wasserstofftransfer in dem Zeitbereich der Auflösung der Experimente. Es sind daher Experimente mit höherer Zeitauflösung nötig, um die genaue Kinetik dieses Transfers zu bestimmen und, um eine noch mögliche biradikale Zwischenstufe finden zu können. In diesem Zusammenhang wäre es von großem Interesse, ob der Ersatz des aldehydischen Wasserstoffatoms in NBA durch ein Deuteriumatom kinetische Effekte zur Folge hat.

Die bei dem Wasserstofftransfer gebildete OH-Streckschwingung an der Nitrogruppe wäre gut mit IR-Spektroskopie nachzuweisen. Diese OH-Streckschwingung würde auch weitere Informationen über den intramolekularen Reaktionsweg bei der Addition an das Keten liefern. Die OH-Resonanz sollte im Zuge der Addition abnehmen, während sie im intermolekularen Fall darüberhinaus weiterbestehen muß. Der initiale Wasserstofftransfer sollte im Schwingungsbereich der C-H Streckschwingung um  $3000\text{ cm}^{-1}$  beobachtbar sein. Dieser Bereich ist aber vor allem durch die starken Schwingungen der Lösungsmittel dominiert. Mit deuterierten Lösungsmitteln wäre dieser Bereich für Raman- und IR-Experimente aber gut zugänglich.

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Photoreaktion von <i>o</i> -Nitrobenzaldehyd . . . . .	1
1.2	Reaktion aromatischer Nitroverbindungen . . . . .	2
1.3	Geschützte DNA-Nukleinsäure . . . . .	4
1.4	Herstellung von DNA-Chips . . . . .	4
1.5	Wasserstofftransfer bei der Photoreaktion von <i>o</i> -Nitrotoluol . . . . .	5
1.6	Ketenbildung . . . . .	6
1.7	Biradikale Zwischenstufe . . . . .	7
1.8	Anreg-Abtast Experiment . . . . .	8
1.9	NBA Absorptionsänderung durch Belichtung mit UV-Licht im IR- und Vis-Spektralbereich . . . . .	9
1.10	Prinzip der IR- und Raman-Spektroskopie . . . . .	10
1.11	Resonanz Raman Prinzip . . . . .	11
2.1	Technisches Prinzip der Stimulierten Raman-Streuung . . . . .	14
2.2	Prinzip der Femtosekunden Stimulierten Raman-Streuung . . . . .	14
2.3	Technisches Prinzip der FSRS . . . . .	15
2.4	Prinzip der FSRS im Energieniveauschema . . . . .	16
2.5	Aufbau des FSRS-Experimentes . . . . .	21
2.6	Erzeugung der schmalbandigen Summenfrequenz . . . . .	23
2.7	FSRS-Detektion mit 1-kHz Multikanal Diodenarray . . . . .	24
2.8	Weisslichtspektrum und Rauschen . . . . .	27
2.9	Weisslichtspektrum mit und ohne Raman-Anregeimpuls in Ethanol . . . . .	28
2.10	Stimuliertes Ramanspektrum von Ethanol . . . . .	29
2.11	Vergleich von spontaner mit stimulierter Raman-Streuung . . . . .	30
2.12	Vergleich von nicht- und nah-resonanter stimulierter Raman-Streuung mit der Summenfrequenz- und der Bandpass-Technik . . . . .	31
2.13	Weisslichtdispersion im FSRS-Experiment . . . . .	33
2.14	Weisslichtdispersion im fs-Absorptionsexperiment . . . . .	33
2.15	Raman-Verstärkung in Ethanol in Abhängigkeit von der Intensität der Raman-Anregung . . . . .	34
2.16	Linearität der Raman-Verstärkung in Ethanol . . . . .	35
2.17	Zeitschnitte der transienten Absorption von NBA in Tetrahydrofuran . . . . .	36
3.1	Struktur von <i>o</i> -Nitrobenzaldehyd . . . . .	37
3.2	Theoretische und experimentelle Schwingungsspektren von NBA . . . . .	38

3.3	Halb- und Vollacetalbildung . . . . .	39
3.4	NMR Spektren von NBA . . . . .	40
3.5	Halbacetalbildung in verschiedenen Lösungsmitteln . . . . .	41
3.6	Zeitverlauf der Halbacetalbildung in Ethanol, Isopropanol und 2-Butanol	41
3.7	NBA Absorption nach Photoanregung in Ethanol und 2-Butanol . . .	42
3.8	Transientes Spektrum von NBA in Ethanol . . . . .	43
3.9	Zeitverläufe der NBA Transienten in verschiedenen Lösungsmitteln .	44
3.10	Transiente Absorption von <i>o</i> -Nitrotoluol in Tetrahydrofuran . . . . .	45
3.11	Zeitaufgelöstes Infrarotspektrum von NBA in Ethanol im Bereich der Ketenschwingung . . . . .	46
3.12	Zeitverlauf der Infrarotabsorption von NBA in Ethanol im Bereich der Ketenschwingung . . . . .	47
3.13	Nukleophile Addition an die C=O oder C=C Bindung des Ketens . . .	48
3.14	Zeitaufgelöstes Infrarotspektrum von NBA in Ethanol im Bereich der Carbonylschwingung . . . . .	48
3.15	Zeitschnitte von NBA in Ethanol im Bereich der Carbonylschwingung	49
3.16	1,2 oder 1,5 Addition an das Keten . . . . .	49
3.17	Zeitaufgelöstes Raman-Spektrum von NBA in 2-Butanol . . . . .	50
3.18	Ausbleichkorrigierte Raman-Spektren nach 10 ps und 780 ps . . . . .	51
3.19	Reaktion des Ketens . . . . .	52
3.20	HPLC Messung von NBA vor und nach Belichtung mit UV-Licht . . .	53
3.21	Vergleich von experimentellen und theoretischen Spektren . . . . .	54
3.22	Reaktionsablauf der Photoreaktion von NBA in 2-Butanol. . . . .	55
3.23	Photoreaktion von NBA in inerten Lösungsmitteln und Ethanol . . .	57

## Literaturverzeichnis

- [1] D. Wöhrle, M. W. Tausch, W. D. Stohrer. Definition, historischer Abriß und Bedeutung der Photochemie. *Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente*, WILEY-VCH Verlag 1998. 1
- [2] M. Bodenstein. Zur Kinetik des Chlorknallgases. *Z. Phys. Chem.*, 85:329, 1913. 1
- [3] H. Gernsheim. The 150th Anniversary of Photography. *History of Photography*, 1:1977. 1
- [4] G. Ciamician, P. Silber. Chemische Lichtwirkungen. *Chem. Ber.* 35:2040–2046, 1901. 1, 5, 56
- [5] J. A. Menapace, J. E. Marlin, D. R. Bruss, R. V. Dascher. Photochemical and Thermochemical Decomposition of 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one and Perdeuterio-3-nitro-1,2,4-triazol-5-one in Neat and Mixed Systems. *J. Phys. Chem.*, 95:5509–5517, 1991. 2
- [6] T. Itoh. Excited states and emission properties of 2-naphthaldehyde. *Spectrochimica Acta Part A*, 52:343–347, 1996. 2
- [7] A. K. Singh, P. K. Khade. Synthesis and Photochemical Properties of Nitro-Naphthyl Chromophore and the Corresponding Immunoglobulin Bioconjugate. *Bioconjugate Chem.*, 13:1286–1291, 2002. 2
- [8] A. Blanc, C. G. Bochet. Isotope Effects in Photochemistry. 1. *o*-Nitrobenzyl Alcohol Derivates. *J. Am. Chem. Soc.*, 126:7174–7175, 2004. 2
- [9] G. Wettermark. Light-Induced Isomerization of *o*-Nitrotoluene in Water Solution. *J. Phys. Chem.*, 66:2560–2562, 1962. 2, 5
- [10] R.W. Yip, D. K. Sharma. The Reactive State in the Photorearrangement of *o*-Nitrobenzaldehyde. *Res. Chem. Int.*, 11:109–116, 1989. 2, 6, 44, 45, 56
- [11] J. A. McCray, D. R. Trentham. Properties and uses of Photoreactive Caged Compounds. *Annu. Rev. Biophys. Biophys. Chem.*, 18:239–270, 1989. 2
- [12] A. P. Pelliccioli, J. Wirz. Photoremovable protecting groups: reaction mechanisms and applications. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 1:441–458, 2002. 2

- [13] C. Ma, W. M. Kwok, W. S. Chan, P. Zuo, J. T. W. Kan, P. H. Toy, D. W. Phillips. Ultrafast Time-Resolved Study of Photophysical Processes Involved in the Photodeprotection of *p*-Hydroxyphenacyl Caged Phototrigger Compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 125:1463–1472, 2005. 2, 10
- [14] J. H. Kaplan, B. Forbush, J.F. Hoffman. Rapid Photolytic Release of Adenosine 5'-Triphosphate from a Protected Analogue: Utilization by the Na:K Pump of Human Red Blood Cell Ghosts. *Am. Chem. Soc.*, 17:1929–1935, 1978. 2
- [15] M. Ghosh, X. Song, G. Mouneimne, M. Sidani, D. S. Lawrence, J. S. Condeelis. Cofilin Promotes Actin Polymerization and Defines the Direction of Cell Motility. *Science*, 304:743–746, 2004. 3
- [16] A. Diaspro, F. Federici, C. Viappiani, S. Krol, M. Pisciotta, G. Chirico, F. Cannone, A. Gliozzi. Two-Photon Photolysis of 2-Nitrobenzaldehyde Monitored by Fluorescent-Labeled Nanocapsules. *J. Phys. Chem. B*, 107:11008–11012, 2003. 3
- [17] A. C. Pease, D. Solas, E. J. Sullivan, M. T. Cronin, C. P. Holmes, S. P. A. Fodor. Light-generated oligonucleotide arrays for rapid DNA sequence analysis. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 91:5022–5026, 1994. 3
- [18] X. Gao, E. Gulari, X. Zhou. In Situ Synthesis of Oligonucleotide Microarrays. *Biopolymers*, 73:579–596, 2004. 3, 4
- [19] F. Stahl. DNA-Chiptechnologie. *Chem. Unserer Zeit*, 39:188–194, 2005. 3
- [20] S. Walbert, W. Pfeleiderer, U. E. Steiner. Photolabile Protecting Groups for Nucleosides: Mechanistic Studies of the 2-(2-Nitrophenyl)ethyl Group. *Helvet. Chim. Acta*, 84:1601–1611, 2001. 3
- [21] M. Gabig-Ciminska, A. Holmgren, H. Andresen, K. Bundvig Barken, M. Wümpelmann, J. Albers, R. Hintsche, A. Breitenstein, P. Neubauer, M. Los, A. Czyz, G. Wegrzyn, G. Silfversparre, B. Jürgen, T. Schweder, S.-O. Enfors. Electric chips for rapid detection and quantification of nucleic acids. *Biosensors and Bioelectronics*, 19:537–546, 2004. 3
- [22] M. Gabig-Ciminska, M. Los, A. Holmgren, J. Albers, A. Czyz, R. Hintsche, G. Wegrzyn, S. O. Enfors. Detection of bacteriophage infection and prophage induction in bacterial cultures by means of electric DNA chips. *Analyt. Biochem.*, 324:84–91, 2004. 3
- [23] M. Mascini, I. Palchetti, G. Marrazza. DNA electrochemical biosensors. *Fres. J. Anal. Chem.*, 369:15–22, 2001. 3

- [24] J. Smirnova, D. Wöll, W. Pfeiderer, U. E. Steiner. Synthesis of caged nucleosides with photoremovable protecting groups linked to intramolecular antennae. *Helvetica Chimica Acta*, 88:891–904, 2005. 5
- [25] D. Wöll, J. Smirnova, W. Pfeiderer, U. E. Steiner. Hocheffiziente photolabile Schutzgruppen mit intramolekularem Energietransfer. *Angew. Chem.*, 118:3042–3046, 2006. 5
- [26] I. Aujard, C. Benbrahim, M. Gouget, O. Ruel, J.-B. Baudin, P. Neveu, L. Jullien. *o*-Nitrobenzyl Photolabile Protecting Groups with Red-Shifted Absorption: Synthesis and Uncaging Cross-Sections for One- and Two-Photon Excitation. *Chem. Eur. J.*, 12:6865–6879, 2006. 5
- [27] H.D. Roth. Twentieth century developments in photochemistry. Brief historical sketches. *Pure Appl. Chem.*, 73:395–403, 2001. 5
- [28] E. Bamberger, F. Elger. The photochemistry of *o*-nitrified benzaldehyde. *Liebigs Ann. Chem.*, 371:319–365, 1909. 5
- [29] F. Weigert, L. Brodmann. On the Confirmation of the Einstein Law of the Photochemical Equivalence in a Very Simple Photochemical Reaction. *Transaction of the Faraday Society*, 21:453–458, 1925. 5, 56
- [30] P. A. Leighton, F. A. Luzy. The Photoisomerization of the *o*-Nitrobenzaldehydes. *J. Chem. Phys.*, 2:756–759, 1934. 5, 56
- [31] A. A. Pashayan, A. L. Prokhoda, V. A. Krongauz. Photorearrangement of ortho-Nitrobenzaldehyde and its Derivatives. *Khim. Vys. Energ.*, 10:135–140, 1976. 5
- [32] H. Görner. Photoisomerization of *p*-nitrobenzaldehyde to *p*-nitrobenzoic acid in aqueous solution. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 112:155–158, 1998. 5
- [33] G. Wettermark. Photochromism of *o*-Nitrotoluenes. *Nature*, 194:677, 1962. 5
- [34] R.W. Yip, D. K. Sharma, R. Giasson, D. Gravel. Picosecond Excited-State Absorption of Alkyl Nitrobenzenes in Solution. *J. Phys. Chem.*, 88:5770–5772, 1984. 6, 44
- [35] R.W. Yip, D. K. Sharma, R. Giasson, D. Gravel. Photochemistry of the *o*-Nitrobenzyl System in Solution: Evidence for Singlet State Intramolecular Hydrogen Abstraction. *J. Phys. Chem.*, 89:5328–5330, 1985. 6, 44
- [36] R.W. Yip, Y. X. Wen, D. Gravel, R. Giasson, D. K. Sharma. Photochemistry of the *o*-Nitrobenzyl System in Solution: Identification of the Biradical Intermediate in the Intramolecular Rearrangement. *J. Phys. Chem.*, 95:6078–6081, 1991. 6

- [37] M. V. George, J. S. Scalano. Photochemistry of *o*-Nitrobenzaldehyde and Related Studies. *J. Phys. Chem.*, 84:492–495, 1980. 6, 7, 44, 46, 56
- [38] A.S. Dvornikov, C.M. Taylor, Y.C. Liang, P.M. Rentzepis. Photorearrangement mechanism of 1-nitro-naphthaldehyde and application to three-dimensional optical storage devices. *J. Photochem. Photobiol. A*, 112:39–46, 1998. 6, 44
- [39] M. Schwörer, J. Wirz. Photochemical Reaction Mechanisms of 2-Nitrobenzyl Compounds in Solution. *Helvet. Chim. Acta*, 84:1441–1458, 2001. 6
- [40] B. Hellrung, Y. Kamdzhilov, M. Schwörer, J. Wirz. Photorelease of Alcohols from 2-Nitrobenzyl Ethers Proceeds via Hemiacetals and May Be Further Retarded by Buffers Intercepting the Primary aci-Nitro Intermediates. *J. Am. Chem. Soc.*, 127:8934–8935, 2005. 6
- [41] P. de Mayo, S. T. Reid. Photochemical Rearrangements and Related Transformations. *Quart. Rev.*, 15:393–417, 1961. 6
- [42] S. Kuberski, J. Gebicki. Evidence for a ketene intermediate in the photochemical transformation of matrix-isolated *o*-nitrobenzaldehyde. *J. Molec. Struct.*, 275:105–110, 1992. 6, 45, 46, 56
- [43] J. L. Duncan, A. M. Ferguson, J. Harper, K. H. Tonge. A Combined Empirical-*ab Initio* Determination of the General Harmonic Force Field of Ketene. *J. Molec. Spec.*, 125:196–213, 1987. 6
- [44] A. J. Tench, P. Coppens. Free Radicals formed from *o*-Substituted Nitro Compounds. *J. Chem. Phys.*, 67:1378–1380, 1963. 7
- [45] D. Chen, J. Zhou, Q. Tian. Mechanisms and structures of free radicals in the photoreaction processes of *o*-substituted nitrobenzaldehydes. *J. Photochem. Photobiol. A*, 98:21–26, 1996. 7
- [46] G. Bonetti, A. Vecli, C. Viappiani. Reaction volume of water formation detected by time-resolved photoacoustics: photoinduced proton transfer between *o*-nitrobenzaldehyde and hydroxyls in water. *Chem. Phys. Lett.*, 269:268–273, 1997. 7, 56
- [47] J. Choi, N. Hirota, M. Terazima. A *ph*-Jump Reaction Studied by the Transient Grating Method: Photodissociation of *o*-Nitrobenzaldehyde. *J. Phys. Chem. A*, 105:12–18, 2001. 7, 56
- [48] R. Huber, H. Satzger, W. Zinth, J. Wachtveitl. Noncollinear optical parametric amplifiers with output parameters improved by the application of a white light continuum generated in CaF<sub>2</sub>. *Opt. Commun.*, 194:443–448, 2001. 7, 21

- [49] M. Ziolk, R. Naskrecki, J. Karolczak. Some temporal and spectral properties of femtosecond supercontinuum important in pump-probe spectroscopy. *Opt. Commun.*, 241:221–229, 2004. 7, 21
- [50] S. A. Kovalenko, R. Schanz, V. M. Farztdinov, H. Hennig, N. P. Ernsting. Femtosecond Relaxation of Photoexcited Para-Nitroaniline: Solvation, Charge Transfer, Internal Conversion and Cooling *Chem. Phys. Lett.*, 323:312–322, 2000. 8
- [51] W. Schreier. *unpublished*, 2005. 9, 38
- [52] U. Emmerichs, S. Woutersen, H. J. Bakker. Generation of intense femtosecond optical pulses near 3  $\mu\text{m}$  with a kilohertz repetition rate. *J. Opt. Soc. Am. B*, 14:1480–1483, 1997. 10
- [53] P. Hamm, R. A. Kaindl, J. Stenger. Noise suppression in femtosecond mid-infrared light sources. *Opt. Lett.*, 25:1798–1800, 2000. 10
- [54] T. Schrader, A. Sieg, F. Koller, W. Schreier, Q. An, W. Zinth, P. Gilch. Vibrational Relaxation following Ultrafast Internal Conversion: Comparing IR and Raman Probing. *Chem. Phys. Lett.*, 392:358–364, 2004. 10, 36, 56
- [55] E. T. J. Nibbering, H. Fidder, E. Pines. Ultrafast Chemistry: Using Time-Resolved Vibrational Spectroscopy for Interrogation of Structural Dynamics. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 56:337–367, 2005. 10
- [56] H. Schrötter, H. Glöckner. *Raman Spectroscopy of Gases and Liquids*, 1979. 10
- [57] H. Görner, M. Maier, W. Kaiser. Raman Gain in Liquid-Core Fibers. *J. Raman Spec.*, 2:363–371, 1974. 10
- [58] A. Laubereau, W. Kaiser. Vibrational dynamics of liquids and solids investigated by picosecond light pulses. *Rev. Mod. Phys.*, 50:607–665, 1978. 10, 16
- [59] Q. An, P. Gilch. Cooling of hot para-nitroaniline probed by non-resonant Raman scattering. *Chem. Phys. Lett.*, 363:397–403, 2002. 10
- [60] B. Schrader. *Infrared and Raman Spectroscopy, Methods and Applications. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim*. 1995. 10, 16
- [61] S. M. Beck, L. E. Brus. The resonance Raman spectra of aqueous phenoxy and phenoxy- $\text{d}_5$  radicals. *J. Chem. Phys.*, 76:4700–4704, 1982. 10
- [62] J. E. Kim, R. A. Mathies. Anti-Stokes Study of Vibrational Cooling Dynamics in the Primary Photochemistry of Rhodopsin. *J. Phys. Chem. A*, 106:8508–8515, 2002. 10

- [63] P. Kukura, S. Yoon, R. A. Mathies. A new approach for obtaining vibrational Raman spectra and for studying chemical reaction dynamics. *Analyt. Chem.*, 78:5953–5959, 2006. 10, 13, 19
- [64] P. Matousek, M. Towrie, C. Ma, M. Kwok, D. Phillips, W. T. Toner, A. W. Parker. Fluorescence suppression in resonance Raman spectroscopy using a high-performance picosecond Kerr gate. *J. Raman Spec.*, 32:983–988, 2001. 10
- [65] D. W. McCamant, J. E. Kim, R. A. Mathies. Vibrational Relaxation in  $\beta$ -Carotene Probed by Picosecond Stokes and Antistokes Resonance Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A*, 106:6030–6038, 2002. 11
- [66] S. C. Hayes, M. P. Philpott, S. G. Mayer, P. J. Reid. A Time-Resolved Resonance Raman Study of Chlorine Dioxide Photochemistry in Water and Acetonitrile. *J. Phys. Chem. A*, 103:5534–5546, 1999. 11
- [67] L. Ujj, B. L. Volodin, A. Popp, J. K. Delaney, G. H. Atkinson. Picosecond resonance coherent anti-Stokes Raman spectroscopy of bacteriorhodopsin: spectra and quantitative third-order susceptibility analysis of the light-adapted BR-570. *Chem. Phys.*, 182:291–311, 1994. 11
- [68] A. Zumbusch, G. Holtom, X. Xie. Three-Dimensional Vibrational Imaging by Coherent Anti-Stokes Raman Scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 82:4142–4144, 1999. 11
- [69] J. X. Cheng, L. D. Book, X. S. Xie. Polarization coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy. *Opt. Lett.*, 26:1341–1343, 2001. 11
- [70] T. Hellerer, A. M. K. Enejder, A. Zumbusch. Spectral focusing: High spectral resolution spectroscopy with broadbandwidth laser pulses. *Appl. Phys. Lett.*, 85:25–27, 2004. 11
- [71] J. X. Cheng, X. S. Xie. Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Microscopy: Instrumentation, Theory, and Applications. *J. Phys. Chem. B.*, 108:827–840, 2004. 11, 20
- [72] T. W. Kee, M. T. Cicerone. Simple approach to one-laser, broadband coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy. *Opt. Lett.*, 29:2701–2703, 2004. 11, 20
- [73] H. Kano, H. Hamaguchi. Ultrabroadband ( $\geq 2500 \text{ cm}^{-1}$ ) multiplex coherent anti-Stokes Raman scattering microspectroscopy using a supercontinuum generated from a photonic crystal fiber. *Appl. Phys. Lett.*, 86:121113-1–121113-3, 2005. 11

- [74] M. Yoshizawa, M. Kurosawa. Femtosecond time-resolved Raman spectroscopy using stimulated Raman scattering. *Phys. Rev. A*, 61:013808-1–013808-6, 2000. 11, 13
- [75] D. W. McCamant, P. Kukura, R. A. Mathies. Femtosecond Broadband Stimulated Raman: A New Approach for High-Performance Vibrational Spectroscopy. *Appl. Spec.*, 57:1317–1323, 2003. 13
- [76] D. W. McCamant, P. Kukura, S. Yoon, R. A. Mathies. Femtosecond broadband stimulated Raman spectroscopy: Apparatus and methods. *Rev. Sci. Instr.*, 75:4971–4980, 2004. 13
- [77] S. M. Jin, Y. J. Lee, J. Yu, S. K. Kim. Development of Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy: Stimulated Raman Gain via Elimination of Cross Phase Modulation. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 25:1829–1832, 2004. 13, 14
- [78] S. Shim, R. A. Mathies. Generation of narrow-bandwidth picosecond visible pulses from broadband femtosecond pulses for femtosecond stimulated Raman. *Appl. Phys. Lett.*, 89:121124-1–121124-3, 2006. 13
- [79] M. Yoshizawa, H. Aoki, H. Hashimoto. Vibrational relaxation of the  $2A_g^-$  excited state in all-trans- $\beta$ -carotene obtained by femtosecond time-resolved Raman spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 63:180301-1–180301-4, 2001. 13
- [80] M. Yoshizawa, H. Aoki, H. Hashimoto. Femtosecond Time-Resolved Raman Signals on Ultrafast Dynamics in All-trans- $\beta$ -Carotene. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 75:949–955, 2002. 13, 20
- [81] M. Yoshizawa, H. Aoki, M. Ue, H. Hashimoto. Ultrafast relaxation kinetics of excited states in a series of mini- and macro- $\beta$ -carotenes. *Phys. Rev. B*, 67:174302-1–174302-8, 2003. 13
- [82] D. W. McCamant, P. Kukura, R. A. Mathies. Femtosecond Time-Resolved Stimulated Raman Spectroscopy: Application to the Ultrafast Internal Conversion in  $\beta$ -Carotene. *J. Phys. Chem. A*, 107:8208–8214, 2003. 13
- [83] P. Kukura, D. W. McCamant, R. A. Mathies. Femtosecond Time-Resolved Stimulated Raman Spectroscopy of the  $S_2$  ( $1B_u^+$ ) Excited State of  $\beta$ -Carotene. *J. Phys. Chem. A*, 108:5921–5925, 2004. 13
- [84] H. Hashimoto, K. Yanagi, M. Yoshizawa, D. Polli, G. Cerullo, G. Lanzani, S. De Silvestri, A. T. Gardiner, R. J. Cogdell. The very early events following photoexcitation of carotenoids. *Archives Biochem. Biophys.*, 430:61–69, 2004. 13

- [85] M. Yoshizawa, M. Kubo, M. Kurosawa. Ultrafast photoisomerization in DCM dye observed by new femtosecond Raman spectroscopy. *J. Luminescence*, 87-89:739–741, 2000. 13
- [86] P. Kukura, D. W. McCamant, P. H. Davis, R. A. Mathies. Vibrational structure of the  $S_2$  ( $1B_u$ ) excited state of diphenyloctatetraene observed by femtosecond stimulated Raman spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 382:81–86, 2003. 13
- [87] P. Kukura, D. W. McCamant, S. Yoon, D. B. Wandschneider, R. A. Mathies. Structural Observation of the Primary Isomerization in Vision with Femtosecond-Stimulated Raman. *Science*, 310:1006–1009, 2005. 13
- [88] D. W. McCamant, P. Kukura, R. A. Mathies. Femtosecond Stimulated Raman Study of Excited-State Evolution in Bacteriorhodopsin. *J. Phys. Chem. B*, 109:10449–10457, 2005. 13, 20
- [89] S. Yoon, P. Kukura, C. M. Stuart, R. A. Mathies. Direct observation of the ultrafast intersystem crossing in tris(2,2'-bipyridine) ruthenium(II) using femtosecond stimulated Raman spectroscopy. *Mol. Phys.*, 104:1275–1282, 2006. 13
- [90] A. Owyong. Coherent Raman Gain Spectroscopy Using CW Laser Sources. *IEEE J. Quant. Electr.*, 14:192–203, 1978. 14
- [91] Y.R. Shen. The Principles of Nonlinear Optics. *Wiley, New York*, 1984. 16
- [92] M. D. Levenson, S. S. Kano. Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy. *Academic, San Diego*, 1988. 16
- [93] D. A. Long. The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules. *Wiley, Chichester*, 2002. 16
- [94] Y.R. Shen, N. Bloembergen. Theory of Stimulated Brillouin and Raman Scattering. *Phys. Rev.*, 137:A1787–1805, 1965. 16
- [95] N. Bloembergen, Y. S. Shen. Coupling between Vibrations and Light Waves in Raman Laser Media. *Phys. Rev. Lett.*, 12:504–507, 1964. 16
- [96] R. L. Carman, F. Shimizu, C. S. Wang, N. Bloembergen. Theory of Stokes Pulse Shapes in Transient Stimulated Raman Scattering. *Phys. Rev. A*, A2:60–72, 1970. 16
- [97] S. Y. Lee, D. Zhang, D. W. McCamant, P. Kukura, R. A. Mathies. Theory of femtosecond stimulated Raman spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 121:3632–3642, 2004. 17, 18

- 
- [98] S. Yoon, D. W. McCamant, P. Kukura, R. A. Mathies. Dependence of line shapes in femtosecond broadband stimulated Raman spectroscopy on pump-probe time delay. *J. Chem. Phys.*, 122:024505-1–024505-9, 2005. 17, 18, 20
- [99] G. Placzek. Rayleigh-Streuung und Raman-Effekt. *Handbuch der Radiologie, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig*, 6:205-374, 1934. 17
- [100] B. Schrader, W. Meier. *Raman/ IR Atlas organischer Verbindungen, Verlag Chemie*, E6-04, 1978. 19, 28, 37, 48
- [101] S. Laimgruber, H. Schachenmayr, B. Schmidt, W. Zinth, P. Gilch. A femtosecond stimulated raman spectrograph for the near ultraviolet. *Appl. Phys. B*, 85:557-564, 2006. 20, 22, 24, 25, 26, 27, 29
- [102] S. Saikan, N. Hashimoto, T. Kushida, K. Namba. Variation of inverse Raman spectrum near resonance. *J. Chem. Phys.*, 82:5409–5414, 1985. 20
- [103] M. Takayanagi, H. Hamaguchi, M. Tasumi. Probe-frequency dependence of the resonant inverse Raman band shape. *J. Chem. Phys.*, 89:3945–3950, 1988. 20
- [104] F. Raoult, A. C. L. Boscheron, D. Husson, C. Sauteret. Efficient generation of narrow-bandwidth picosecond pulses by frequency doubling of femtosecond chirped pulses. *Opt. Lett.*, 23:1117–1119, 1998. 22
- [105] E. B. Treacy. Optical Pulse Compression With Diffraction Gratings. *J. Quantum Electr.*, 5:454–458, 1969. 22
- [106] J. V. Rudd, G. Korn, S. Kane, J. Squier, G. Mourou. Chirped-pulse amplification of 55-fs pulses at a 1-kHz repetition rate in a Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> regenerative amplifier. *Opt. Lett.*, 18:2044–2046, 1993. 22
- [107] G. Cheriaux, P. Rousseau, F. Salin, J. P. Chambaret. Aberration-free stretcher design for ultrashort-pulse amplification. *Opt. Lett.*, 21:414–416, 1996. 22
- [108] Z. Zhang, T. Yagi, T. Arisawa. Ray-tracing model for stretcher dispersion calculation. *Appl. Opt.*, 36:3393–3399, 1997. 22
- [109] B. Schmidt, S. Laimgruber, W. Zinth, P. Gilch. A broadband Kerr shutter for femtosecond fluorescence spectroscopy. *Appl. Phys. B*, 76:809–814, 2003. 25
- [110] M. J. Tauber, R. A. Mathies, X. Y. Chen, S. E. Bradforth. Flowing liquid sample jet for resonance Raman and ultrafast optical spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, 74:4958–4960, 2003. 26
- [111] W. Koch, M.C. Holthausen. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Second Edition, Wiley-VCH*, Weinheim, New York, 2000. 37

- [112] P. Coppens, G. M. J. Schmidt. X-ray Diffraction Analysis of *o*-Nitrobenzaldehyde and Some Substituted *o*-Nitrobenzaldehydes. *Acta Cryst.*, 17:222–228, 1964. 37
- [113] P. Coppens. A Neutron Diffraction Study of 2-Nitrobenzaldehyde and the C–H—O Interaction. *Acta Cryst.*, 17:573–578, 1964. 37
- [114] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M. W. Gill B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople. *Gaussian 98*, Revision, A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 37, 38
- [115] J. N. Pitts, J. K. S. Wan, E. A. Schuck. Photochemical Studies in an Alkali Halide Matrix. I. An *o*-Nitrobenzaldehyde Actinometer and its Application to the Kinetic Study of the Photoreduction of Benzophenone by Benzhydrol in a Pressed Potassium Bormide Disk. *J. Am. Chem. Soc.*, 86:3606–3610, 1964. 38, 42
- [116] H. J. P. de Lijser, N. A. Rangel. Photochemical Acetalization of Carbonyl Compounds in Protic Media Using an in Situ Generated Photocatalyst. *J. Org. Chem.*, 69:8315–8322, 2004. 39
- [117] K. B. Wiberg, K. M. Morgan, H. Maltz. Thermochemistry of Carbonyl Reactions. 6. A Study of Hydration Equilibria. *J. Am. Chem. Soc.*, 116:11067–11077, 1994. 39
- [118] T. J. Przystas, T. H. Fife. The Mechanism of Hemiacetal Decomposition. Substituent Effects in Breakdown of Substituted Benzaldehyde Ethyl Hemiacetals. *J. Am. Chem. Soc.*, 103:4884–4890, 1981. 39
- [119] H. Mauser, H. Heitzer. Zur Photochemie des *o*-Nitrobenzaldehyds in Methanol. *Z. Naturforschung*, 21:109–114, 1966. 39, 42, 53
- [120] A. A. Pashayan, A. L. Prokhoda, S. A. Sarkisyan. Photochemical Properties of *o*-Nitrobenzaldehyde in Alcoholic Media. *Khim. Vys. Energ.*, 11:41–46, 1977. 39, 42, 57

- [121] D. Jannakoudakis, G. Stalidis, G. Kokkinidis. Polarographische Ergebnisse zur Kinetik der Acetalisierung von aromatischen Nitroaldehyden in Methanol. *Chim. Chron.*, 1:55–67, 1972. 39
- [122] K. M. Engell, R. A. McClelland, P. E. Sorensen. The decomposition of methyl hemiacetals of benzaldehyde in aqueous solution: a study of the effect of aromatic substitution. *Can. J. Chem.*, 77:978–989, 1999. 39
- [123] S. Laimgruber, W. J. Schreier, T. Schrader, F. Koller, W. Zinth, P. Gilch. The Photochemistry of *o*-Nitrobenzaldehyde as Seen by Femtosecond Vibrational Spectroscopy. *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 44:7901–7904, 2005. 41
- [124] R. G. E. Morales, G. P. Jara, S. Cabrera. Solar ultraviolet radiation measurements by *o*-nitrobenzaldehyde actionmetry. *Luminol. Oceanogr.*, 38:703–705, 1993. 42
- [125] H. Schupp, W. K. Wong, W. Schnabel. Mechanistic Studies of the Photorearrangement of *o*-nitrobenzyl esters. *J. Photochem.*, 36:85–97, 1987. 44
- [126] M. Takezaki, N. Hirota, M. Terazima. Nonradiative Relaxation Processes and Electronically Excited States of Nitrobenzene Studied by Picosecond Time-Resolved Transient Grating Method. *J. Phys. Chem. A*, 101:3443–3448, 1997. 44
- [127] R. Shelkov, M. Nahmany, A. Melman. Acylation through Ketene Intermediates. *J. Org. Chem.*, 67:8975–8982, 2002. 46
- [128] T. T. Tidwell. Ketene Chemistry after 100 Years: Ready for a New Century. *Eur. J. Org. Chem.*, 563–576, 2006. 46, 47
- [129] J. S. Kwiatkowski, J. Leszcynski. Molecular structure and vibrational IR-spectrum of ketene. Comparison of conventional ab initio post-Hartree-Fock and density functional theory calculations. *J. Mol. Struct.*, 342:43–49, 1995. 46
- [130] B. D. Wagner, B. R. Arnold, G. S. Brown, J. Luszyk. Spectroscopy and Absolute Reactivity of Ketenes in Acetonitrile Studied by Laser Flash Photolysis with Time-Resolved Infrared Detection. *J. Am. Chem. Soc.*, 120:1827–1834, 1998. 46, 47
- [131] S. Breda, L. Lapinski, I. Reva, R. Fausto. 4,6-Dimethyl- $\alpha$ -pyrone: a matrix isolation study of the photochemical generation of conjugated ketene, Dewar valence isomer and 1,3-dimethyl-cyclobutadiene. *J. Photochem. Photobiol. A*, 162:139–151, 2004. 46

- [132] Y. Chiang, A. V. Fedorov, A. J. Kresge, I. Onyido, T. T. Tidwell. Hydration of Phenketene Revisited: A Counter-Intuitive Result. *J. Am. Chem. Soc.*, 126:9382–9386, 2004. 49
- [133] B. Schrader, W. Meier. Raman/IR Atlas of Organic Compounds. *Verlag Chemie, Weinheim*, 1975. 50, 51
- [134] R. T. Packard, R. L. McCreery. Raman monitoring of reactive electrogenerated species - kinetics of halide addition to ortho-quinones. *J. Phys. Chem.*, 92:6345–6351, 1988. 50, 51

# Danksagung

Besonders danken möchte ich:

Prof. Dr. Wolfgang Zinth für die Ermöglichung dieser Arbeit, die Unterstützung bei allen Schwierigkeiten und die vielen guten Ratschläge.

Prof. Dr. Ulrich E. Steiner für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Meinem Betreuer PD. Dr. Peter Gilch für die unermüdliche Unterstützung bei allen Problemen, egal wann sie vorgetragen wurden. Für die Korrekturen meiner Dissertation und unserer Veröffentlichungen. Die guten Ideen beim Aufbau des FSRS-Experimentes, bei der Probenwahl und der Hilfe in der Interpretation der unzähligen Messungen.

Dr. Bernhard Schmidt, der maßgeblich an dem Aufbau des neuen Raman-Detektionssystems beteiligt war. Sowie für die Hilfe bei allen möglichen Rechnerproblemen, Unterstützung bei der Laser- und Laborinstandhaltung. Für die Idee des Jet-Bypasses und für eine langjährige schöne Zusammenarbeit.

Stefan Berner für die gute Zusammenarbeit am FSRS-Experiment und die weitere Fortsetzung dieser neuen Technik, Hilmar Schachenmayr für die Hilfe bei der Fortentwicklung des Aufbaus, Evelyn Plötz, die den Snail-Jet zur vollen Reife brachte, Dr. Qingrui Nilsson für die vielen Ratschläge im Labor und für manche Ihrer ehemaligen Bauteile des alten Raman-Aufbaus.

Björn Heinz, Thomas Schmierer für die gute Zusammenarbeit im Labor, egal was für Überraschungen unser Laser parat hatte. Sowie für die Beantwortung aller möglichen chemischen und anderer Fragestellungen und die moderne Labormusik.

Wolfgang Schreier für die überaus guten Messungen im Infrarotbereich, ohne die die genaue Untersuchung der NBA-Photoreaktion nicht machbar gewesen wäre. Bei der Lösung von klimatischen Problemen im Labor und die guten technischen Tips.

Constanze Sobotta für die schnelle Hilfe bei allen Rechnerproblemen, die jahrelange Versorgung mit Süßigkeiten, besonders mit Schokolade und den hilfreichen Ratschlägen zur Dissertation; Dr. Birgit von Holt für die amüsantesten Geschichten als Büronachbarin und ebenfalls für die vielen Leckereien.

Tobias Schrader, Florian Koller, Dr. Arne Sieg, Nadja Regner, Markus Huber, Karin Haiser, Michael Brandl für die Unterstützung bei allen technischen und sonstigen Schwierigkeiten, die bisher auftraten und das on demand Lager an optischen Bauteilen.

## Danksagung

---

Dr. Christopher Root, Thorben Cordes, Markus Lipp, Dr. Robert Huber, Dr. Helmut Satzger für die Hilfe bei allen Fragen zum Auswerteprogramm Z20, Laserproblemen und zur transienten Absorptionstechnik.

Dr. Markus Braun, Stephan Malkmus, Simone Draxler, Thomas Brust, Regina Dürr, Florian Lederer, Andrea Rauh, Dr. Andre Peine, Dr. Erik Baigar für die Hilfe in allen Fragen und dem unermesslichen Reichtum an Laborartikeln.

Den ehemaligen Büronachbarn Prof. Dr. Josef Wachtveitl, Rossanna Reho, Dr. Benno Fonrobert, Dr. Ingo Lutz, Dr. Sebastian Spörlein und Isabell Gruber.

Dr. Domink Wöll für die prompten HPLC-Messungen, die interessanten Proben und Prof. Dr. Steiner für die Zusammenarbeit am Thioxanthon Projekt.

Prof. Dr. Riedle für die Tipps zur schmalbandigen Impulserzeugung im UV, die vielen weiteren Ratschläge und Hilfestellungen bei Problemen.

Priv. Doz. Stefan Lochbrunner, Patrizia Krok, Cord Elsner, Uli Schmidhammer, Christian Schriever, Markus Breuer, Dr. Kai Stock, Dr. Peter Baum, Dr. Tanja Bizjak, Martin Zißler und allen anderen Mitarbeitern der Riedle-Gruppe für die Hilfsbereitschaft bei allen Laser-Wehwechen und optischen Bauteilemängeln.

Prof. Dr. Tavan und den Mitarbeitern bei der Unterstützung zur theoretischen Sichtweise der experimentellen Ergebnisse.

Rudi Schwarz, Alfons Stork und Christian Hausmann, die in der Hauswerkstatt stets alles zu meiner vollsten Zufriedenheit absolut präzise und schnell gebaut haben.

Dr. Karl-Heinz Mantel für die schnelle Hilfe bei allen Problemen, Fragen und natürlich Rechnerproblemen, auch dann, wenn er keine Zeit hatte.

Jörg Krebs für die Hilfe bei chemischen Fragen, Synthesen und PC-Problemen, sowie Harald Hoppe für alle möglichen und unmöglichen optischen Schleifarbeiten.

Alexandra Michaelis, Marianne Widmann-Diermeier, Barbara Podolski, Nicole Klemradt für die Hilfe bei allen bürokratischen Fragen und Hürden.

Den Korrekturlesern: Stefan Berner, Björn Heinz und Constanze Sobotta

Der modernen Medizin, ohne die ich nicht in der Lage gewesen wäre, mein Physikstudium und die Promotion abzuschließen.

Natürlich meinen Eltern, meinem Bruder, seiner Frau und seinen Kindern, die mich immer unterstützten und immer für mich da waren.

# Lebenslauf

Name	Stefan Laimgruber
1969	Geboren in Berchtesgaden
1976 - 1980	Grundschule Bischofswiesen / Marktschellenberg
1980 - 1990	Gymnasium Berchtesgaden
1990 - 1991	Grundwehrdienst im Gebirgsjägerbatalion 232 Berchtesgaden / Strub
1991 - 2001	Studium der Physik an der Ludwig-Maximilians-Universität München mit mehreren Unterbrechungen
2002	Diplom der Physik, Titel der Diplomarbeit: Aufbau und Charakterisierung eines dispersionsarmen Kerr-Schalters für die Femtosekundenfluoreszenzspektroskopie
2003 - 2007	wissenschaftlicher Mitarbeiter der Ludwig-Maximilians-Universität München