
Schwingungswellenpakete und Elektronentransfer an Oxazin1 - Lösungsmiteleinflüsse

André Peine



München 2004

Schwingungswellenpakete und Elektronentransfer an Oxazin1 - Lösungsmiteleinflüsse

André Peine

Dissertation
an der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
André Peine
aus Zeulenroda

München, den 22.12.2004

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Zinth
Zweitgutachter: Prof. Dr. Regina deVivie-Riedle
Tag der mündlichen Prüfung: 12.04.2005

Kurzfassung

Das Verständnis komplexer chemischer und biologischer Reaktionen setzt das Verständnis der Elementarreaktionen voraus, aus denen sie zusammengesetzt sind. Eine herausragende Rolle spielt hier der Elektronentransfer (ET) als fundamentaler Prozess. Von besonderem Interesse sind wiederum schnellste ET-Reaktionen, weil sich hier das ET-System in einem thermischen Nicht-Gleichgewicht befindet und damit die Reaktion an Schwingungszustände des Systems gekoppelt ist.

In dem hier betrachteten Donor/Akzeptor System N,N-Dimethylanilin (DMA)/Oxazin1 findet eine der schnellsten bekannten ET-Reaktionen statt. In bisherigen Arbeiten wurden sowohl die Zeitkonstanten des ET für den Hin- und den Rücktransfer bestimmt, wie auch erste Modelle für die Kopplung zwischen Schwingungsmoden und dem ultraschnellen ET entwickelt. Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Abhängigkeit des ET und der Wellenpaketsdynamik von Lösungsmiteleinflüssen.

Im ersten Teil der Arbeit wird die vollkommen neuartige Gestaltung des hoch zeitaufösenden Anrege-Abfrage Experiments für spektral aufgelöste Messungen der transienten Absorptionsänderung vorgestellt. Durch die Bestimmung funktioneller Einheiten innerhalb des Experiments und die weitestgehende Entkopplung dieser im folgenden auch Module genannten Einheiten konnte die Variabilität, Stabilität und Bedienbarkeit des experimentellen Aufbaus signifikant verbessert werden.

Die Anrege- und Abfrage-Impulse können jetzt unabhängig voneinander mit frei wählbarer Zentralwellenlänge zwischen 475 nm und 700 nm und Impulsenergien bis zu 4 μJ erzeugt werden. Die spektrale Breite der Impulse kann zwischen 9 nm und 200 nm variiert werden. Zudem besteht die Möglichkeit, mit Weißlicht abzufragen, welches erst unmittelbar vor der Probe erzeugt wird. Durch die Implementierung je eines Impuls-Formers auf Basis von Flüssigkristall-Displays pro Zweig können sowohl alle Ordnungen der Phasendispersion korrigiert als auch nahezu jeder gewünschte Phasen- und Intensitätsverlauf der Impulse eingestellt werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wird der Einfluss des Lösungsmittels auf die Elementarreaktion ET und die molekulare Schwingungsbewegung von Oxazin1 untersucht.

Die Fluoreszenz von Oxazin1 in Methanol wird durch Erhöhung des DMA-Anteils am Lösungsmittelgemisch aufgrund des ultraschnellen ET gelöscht. In reinem DMA ist jedoch das erneute Auftauchen einer jetzt anti-Stokes verschobenen Emission zu beobachten. Diese anomale Fluoreszenz konnte als „heiße“ Emission aus vibronisch hoch angeregten Niveaus von Oxazin1 identifiziert werden.

In hoch zeitaufgelösten Messungen der transienten Absorption von Oxazin1 in Methanol wurde durch Fourier-Analyse der dem Messsignal überlagerten Modulationen das Schwingungsspektrum bestimmt. Der Vergleich mit dem Schwingungsspektrum von Oxazin1 in 1CN und dem Raman-Spektrum von Oxazin1 zeigt, dass in Methanol einige der Banden verschoben oder zusätzlich vorhanden sind. Berechnete Raman-Intensitäten der Schwingungsmoden korrespondieren mit den Messergebnissen und zeigen, dass sich zwischen Methanol und Oxazin1 Wasserstoffbrücken bilden. Die das Schwingungsspektrum dominierenden Banden bei 560 cm^{-1} und 610 cm^{-1} , von denen eine Kopplung an den ET in den bisherigen Modellvorstellungen des Reaktionsverlaufs vermutet wird, bleiben durch die Wasserstoffbrücken jedoch unbeeinflusst.

Die experimentell bestimmten Zeitkonstanten des ET betragen 20 fs und 80 fs, unabhängig davon, ob Methanol im Lösungsmittel vorhanden ist oder nicht. Da aber geringe Mengen Methanol sowohl die Emission aus vibronisch angeregten Zuständen wie auch einen Teil der molekularen Schwingungsbewegungen von Oxazin1 beeinflussen, nicht aber den ET, wird geschlossen, dass der ET an Schwingungsmoden koppelt, die durch Methanol unbeeinflusst sind. Dieses Ergebnis korrespondiert mit der bisherigen Modellvorstellung der Kopplung des ET an die 560 cm^{-1} - und die 610 cm^{-1} -Mode, die als N-O- und O-Biegeschwingung im zentralen Ring des Chromophors identifiziert werden konnten.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	5
2.1. Erzeugung ultrakurzer Laser-Impulse	5
2.2. Ultraschneller Elektronentransfer	10
2.3. Die experimentelle Untersuchung des ET	13
2.3.1. Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Molekülen	13
2.3.2. Anrege-Abfrag Spektroskopie	16
2.3.3. Wellenpaketsbewegungen	17
2.4. Vorarbeiten an Oxazin1	21
3. Messaufbau	23
3.1. Motivation für die Neugestaltung des experimentellen Aufbaus	24
3.2. Modularer Aufbau	25
3.3. Modul: Oszillator	28
3.4. Modul: Regenerativer Verstärker	30
3.5. Modul: NOPA	32
3.6. Modul: Prismenkompressor	37
3.7. Modul: Impuls-Former	40
3.8. Modul: Messaufbau	43
3.9. Modul: Autokorrelator	48
4. Messergebnisse und Diskussion	51
4.1. Dauerstrich-Messungen	51
4.1.1. Einleitung	51
4.1.2. Probenpräparation	51

Inhaltsverzeichnis

4.1.3. Ergebnisse	52
4.1.4. Diskussion	57
4.2. Das Schwingungsspektrum von Oxazin1 im Lösungsmittel Methanol	63
4.2.1. Probenpräparation und Messbedingungen	63
4.2.2. Ergebnisse	64
4.2.3. Diskussion	66
4.3. Bestimmung der Zeitkonstanten für den ET im System Oxazin1 - DMA	78
4.3.1. Einleitung	78
4.3.2. Probenpräparation und Messbedingungen	78
4.3.3. Ergebnisse	79
4.3.4. Diskussion	80
5. Zusammenfassung und Ausblick	85
A. Anhang	89
Abbildungsverzeichnis	97
Tabellenverzeichnis	101
Literaturverzeichnis	103

1. Einleitung

Der Erfolg der Physik beruht darauf, dass sich die zahllosen, scheinbar vollkommen verschiedenen, bei der Beobachtung der Natur auftretenden Phänomene, durch eine begrenzte Anzahl physikalischer Effekte erklären lassen. So erscheinen chemische und biologische Prozesse in kondensierter Phase in einer Vielzahl von Formen, die sich aber als Summe sogenannter *Elementarreaktionen* darstellen lassen. Mit dem Verständnis der Elementarreaktion erfasst man somit die Gesamtheit der Erscheinungsformen der untersuchten Prozesse.

Innerhalb der Elementarreaktionen der Chemie ist der Elektronentransfer (ET) einer der einfachsten und häufigsten Prozesse. Die Häufigkeit des ET erklärt sich daher, dass er der zentrale Prozess in der organischen und anorganischen Redox- und der Elektro-Chemie ist. Ebenso spielt der ET eine zentrale Rolle in biologischen Stoffwechselprozessen, z.B. in der Primärreaktion der Photosynthese [Kuz98]. Zudem ist er häufig der Grund für das Löschen der Fluoreszenz von optisch angeregten Molekülen, wie auch in dem in dieser Arbeit untersuchten System aus dem Laserfarbstoff Oxazin1 als Elektronen-Akzeptor und dem Lösungsmittel N,N,-Dimethylanilin (DMA) als Elektronen-Donor.

Die energetische Betrachtung des ET in chemischen oder biologischen Reaktionen zeigt, dass sich zwischen Edukt- und Produktzustand in den meisten Fällen eine Energiebarriere befindet, d.h. für den Start der Reaktion ist eine Aktivierungsenergie notwendig. Deshalb ist für das Verständnis des ET auch das Verstehen von Energieaufnahme, -verteilung und -abgabe notwendig und damit auch die Kopplung des ET-Systems an die Umgebung.

Für den ET in Lösung erwies sich für geringe Raten und damit große Zeitkonstanten die *transition-state theory* von R.A. Marcus¹[Mar56] als erfolgreiche Beschreibung. In diesem Fall befindet sich das Gesamtsystem aus Donor, Akzeptor und Lösungsmittel jederzeit im thermischen Gleichgewicht und kann daher als statisches dielektrisches Medium betrachtet werden. Erfolgt der ET hingegen so schnell, dass das Gesamtsystem nicht mehr thermisch relaxieren kann, sagen die theoretischen Modelle[Wol96] eine Kopplung ausgezeichneter Schwingungsmoden an den ET voraus. In dem in dieser Arbeit untersuchten System Oxazin1 / DMA läuft der ET mit Zeitkonstanten kleiner 100 fs [See97b] [Eng98] ab und liegt somit im gleichen Zeitbereich wie die Periodendauern der molekularen Schwingungsbewegungen des Systems nach optischer Anregung, so dass sich hier die Kopplung von Schwingungsmoden an den ET beobachten lassen sollte.

Das Standard-Verfahren zur Untersuchung solch schneller Elementarreaktion sind optische Anrege-Abfrag Experimente. Bei dieser Methode wird das zu untersuchende System durch einen Laser-Impuls in einen Nicht-Gleichgewichtszustand präpariert. Mit einem zweiten Laser-Impuls wird die induzierte Änderung der optischen Eigenschaften bestimmt, vorwie-

¹Nobelpreis für Chemie 1992

1. Einleitung

gend die transiente Absorptionsänderung der Probe.

Die molekularen Schwingungsbewegungen im transienten Absorptionsspektrum lassen sich dann beobachten, wenn die Laser-Impulse der optischen Anregung so kurz und spektral breit sind, dass mindestens zwei vibronische Niveaus einer Schwingungsmode kohärent angeregt werden können. Die kohärente Überlagerung von vibronisch angeregten Niveaus einer Schwingungsmode äußert sich in der Modulation des transienten Signals. Neben der Reaktionskinetik lässt sich also mit transienter Anrege-Abfrage Spektroskopie auch die Molekulardynamik untersuchen.

Die Voraussetzung für diese Art von Experimenten waren technische Entwicklungen auf dem Gebiet der Erzeugung ultrakurzer Laser-Impulse. Die Fortschritte der letzten Jahrzehnte zeigen sich im Bereich der Erzeugung von Laser-Impulsen, z.B. modengekoppelte Ti:Sa Oszillatoren [Bra93] [Geo92], der Anpassung der erzeugten Laser-Impulse in Frequenz und spektraler Breite durch parametrische Prozesse, z.B. nichtkollineare optische Verstärker [Rie00], und der Methoden zur Kompression der Phasendispersion der Impulse, wie Prismen- [For84] und Gitterkompressoren [Tre69] sowie Impuls-Formern [Wei00].

Diese technischen Entwicklungen erfolgten aber nicht nur für die Untersuchung des Zusammenhangs zwischen ET und molekularen Schwingungsbewegungen. Vielmehr begründeten die Experimente mit Zeitauflösungen besser als 100 fs neue Forschungsgebiete, die vorher so nicht existierten. Von entscheidender Bedeutung erscheinen hier die Jahre 1987/88, so dass J. Manz [Man96] sogar von einer „Revolution“ spricht. A.H. Zewail² beobachtete mit Anrege-Abfrag Experimenten Zwischenzustände bei der Dissoziation von ICN [Dan87] und NaI [Ros88] entlang des Reaktionsweges vom Edukt zum Produkt. Diese Arbeiten werden im Allgemeinen als die Geburtsstunde der Femto-Chemie betrachtet.

Zur gleichen Zeit präsentierten die Gruppen Zinth, Kaiser, Oesterhelt [Zin88a] [Dob88] [Zin88b] und Mathies, Pollard, Shank [Mat88] Arbeiten über die Beobachtung der cis-trans Isomerisierung des Bakteriorhodopsin nach optischer Anregung, was analog als die Geburtsstunde der Femto-Biologie betrachtet werden kann.

Auch wurde bereits 1987 von Wise et al. [Wis87] nach optischer Anregung von organischen Farbstoffmolekülen eine Modulation des transienten Messsignals beobachtet, die auf die kohärente Anregung von vibronischen Niveaus der jeweiligen Schwingungsmoden zurückzuführen ist.

Jedoch ist der technische Aufwand bei der Erzeugung ultrakurzer Laser-Impulse sowie auch bei der Durchführung von Anrege-Abfrag Experimenten extrem hoch. Und obwohl mittlerweile Laser-Impulse kürzer als 5 fs [Cer98] [Shi99] [Kob02] erzeugt wurden, sind selbst Messungen mit sub-20 fs Impulsen aufgrund der experimentellen Schwierigkeiten eher selten.

Ein Ziel dieser Arbeit war nun, ein Anrege-Abfrag Experiment zur Messung der transienten Absorptionsänderung so zu gestalten, dass **standardmäßige** Messungen mit sub-10 fs Impulsen möglich sind. Zudem sollen die Laser-Impulse in ihren Eigenschaften, wie Zentralwellenlänge, spektrale Breite und Intensität, einfach, schnell und reproduzierbar an die Erfordernisse des Experiments angepasst werden können.

Erreicht wurde dies durch ein neuartiges Gesamtdesign, beschrieben in Kapitel 3, bei dem die

²Nobelpreis für Chemie 1999

Reduzierung von Freiheitsgraden der Anlage sowie ein modularer Aufbau des Experiments im Vordergrund standen. Zudem wurden die Aufbauten zur Kompression der Phasendis-
persion der Laser-Impulse komplett neu gestaltet.

Der experimentelle Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Frage, inwieweit ET und moleku-
lare Eigenschwingungen von Oxazin1 vom Lösungsmittel abhängig sind und ob daraus neue
Erkenntnisse über die Kopplung ausgezeichneter Schwingungsmoden an den ET gewonnen
werden können.

Im ersten Abschnitt wird das Löschen der Fluoreszenz von optisch angeregtem Oxazin1 im
nicht-reaktiven Lösungsmittel Methanol durch Erhöhung des Anteils von reaktivem DMA im
Lösungsmittelgemisch untersucht. Besonderes Interesse gilt dabei der von E. Baigar[Bai01b]
in integralen Vormessungen beobachteten erneuten Zunahme der Fluoreszenz beim Übergang
zu reinem DMA.

Im nächsten Abschnitt wird das Schwingungsspektrum von Oxazin1 in Methanol genauer
betrachtet und mit dem Schwingungsspektrum von Oxazin1 im ebenfalls nicht-reaktiven 1-
Chloronaphthalin verglichen. Die Fragestellung ist hier, ob und welche Schwingungsmoden
durch die vermutete Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Oxazin1 und Methanol
beeinflusst werden.

Im letzten Abschnitt wird untersucht, ob geringe Mengen Methanol im Lösungsmittel einen
Einfluss auf den Elektronentransfer zwischen DMA und Oxazin1 haben. Das Ergebnis wird
im Zusammenhang mit den im zweiten Abschnitt betrachteten Schwingungsspektren disku-
tiert.

1. Einleitung

2. Grundlagen

2.1. Erzeugung ultrakurzer Laser-Impulse

Grundsätzlich ist die Zeitauflösung eines Anrege-Abfrag-Experiments durch die Länge der verwendeten Laser-Impulse begrenzt. Im folgenden Abschnitt werden die im Kontext der Erzeugung ultrakurzer Laser-Impulse grundlegenden Begriffe kurz erläutert und es wird auf wichtige Zusammenhänge hingewiesen. Die experimentelle Realisierung folgt im anschließenden im Kapitel „Messaufbau“.

Nicht-lineare Optik Lässt sich der Zusammenhang zwischen dem elektrischen Feld \vec{E} und der Polarisation \vec{P} durch einen linearen Tensor, die Suszeptibilität $\underline{\chi}$, beschreiben, spricht man von linearer Optik.

$$\vec{P} = \underline{\chi} \cdot \vec{E} \quad (2.1)$$

Durch das \vec{E} -Feld einer elektromagnetischen Welle wird beim Eintritt in ein Medium eine Polarisationswelle \vec{P} gleicher Frequenz induziert. Die Brechzahl n und der Absorptionsgrad α sind in diesem Fall Materialkonstanten und nur von der Wellenlänge des einfallenden Lichts abhängig [Dem96]. Daraus folgen unmittelbar 2 grundlegende Prinzipien der klassischen Optik; das **Superpositionsprinzip** und die **Erhaltung der Frequenz**.

Für größere Feldstärken von \vec{E} ist das induzierte Dipolmoment \vec{P} (mikroskopisch entspricht \vec{P} der Auslenkung der Elektronen) nicht mehr linear proportional der Feldstärke. Die Bewegung der angeregten Elektronen lässt sich also nicht mehr durch einen parabolischen Potentialverlauf beschreiben. Die Polarisation \vec{P} ist jetzt eine Funktion der Feldstärke und enthält nicht nur den linearen Term in \vec{E} , sondern auch höhere Ordnungen:

$$\vec{P} = \underline{\chi}^{(1)} \vec{E} + (\underline{\chi}^{(2)} \vec{E}) \vec{E} + ((\underline{\chi}^{(3)} \vec{E}) \vec{E}) \vec{E} + \dots \quad (2.2)$$

Im allgemeinen Fall enthalten die Tensoren χ auch komplexe Terme¹. Beeinflussen zudem noch magnetische Felder die Polarisation, müssen die entsprechenden Glieder in \vec{H} und die Mischterme $\vec{E}\vec{H}$ berücksichtigt werden [Web93].

¹entsprechend: $\vec{E} = \frac{1}{2}(\mathcal{E} + \mathcal{E}^*)$ und $\vec{P} = \frac{1}{2}(\mathcal{P} + \mathcal{P}^*)$

2. Grundlagen

Frequenzverdopplung	$\underline{\chi}^{(2)}$	reell	$\mathcal{P}^{(2)}(2\omega) = \varepsilon_0 \underline{\chi}^{(2)} \mathcal{E}(\omega) \mathcal{E}(\omega)$
Pockels-Effekt	$\underline{\chi}^{(2)}$	reell	$\mathcal{P}^{(2)}(\omega) = \varepsilon_0 \underline{\chi}^{(2)} \mathcal{E}(\omega) \vec{E}(0)$
Parametrische Verstärkung	$\underline{\chi}^{(2)}$	reell	$\mathcal{P}^{(2)}(\omega_1 \pm \omega_2) = \begin{cases} \varepsilon_0 \underline{\chi}^{(2)} \mathcal{E}_1(\omega_1) \mathcal{E}_2(\omega_2) \\ \varepsilon_0 \underline{\chi}^{(2)} \mathcal{E}_1(\omega_1) \mathcal{E}_2^*(\omega_2) \end{cases}$
Faraday-Effekt	$\underline{\chi}^{(2)}$	imaginär	$\mathcal{P}^{(2)}(\omega) = \varepsilon_0 \underline{\chi}^{(2)} \mathcal{E}(\omega) \vec{H}(0)$
Selbstfokussierung	$\underline{\chi}^{(3)}$	reell	$\mathcal{P}^{(3)}(\omega) = \varepsilon_0 \underline{\chi}^{(3)} \mathcal{E}(\omega) \mathcal{E}(\omega) \mathcal{E}^*(\omega)$
Selbstphasenmodulation	$\underline{\chi}^{(3)}$	reell	$\mathcal{P}^{(3)}(\omega) = \varepsilon_0 \underline{\chi}^{(3)} \mathcal{E}(\omega) \mathcal{E}(\omega) \mathcal{E}^*(\omega)$

Tabelle 2.1.: Die für die Erzeugung ultrakurzer Laser-Impulse wichtigen nicht-linearen optischen Effekte

Zeit- vs. Frequenzraum Das Superpositionsprinzip erlaubt die alternative Darstellung von Lichtimpulsen im Frequenz- und Zeitraum. Mit Hilfe der Fouriertransformation

$$f(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} a(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (2.3)$$

bzw. der Fourierrücktransformation

$$a(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt \quad (2.4)$$

wird dabei der Übergang beschrieben.

Für Lichtimpulse ergibt sich ein Zusammenhang zwischen ihrer Breite im Frequenz- und im Zeitraum (Unschärfebeziehung). Für gaußförmige Lichtimpulse der Dauer t_p (FWHM²) bestimmt sich die spektrale Breite zu

$$\Delta\nu \cdot t_p = 0.44 \quad (2.5)$$

Im Anhang A.1 ist der entsprechende Zusammenhang zwischen spektraler Breite in Nanometern und Impulsdauer für verschiedene Wellenlängen visualisiert.

Dieser Zusammenhang verdeutlicht, dass für die Erzeugung ultrakurzer Laser-Impulse das Frequenzspektrum Anforderungen genügen muss, die sich aus den Anforderungen an den

²Full Width Half Maximum

zeitlichen Intensitätsverlauf ergeben. Strukturen im Frequenzspektrum, fehlende Frequenzkomponenten oder ein asymmetrischer Intensitätsverlauf führen zwangsläufig zu Veränderungen im Zeitverlauf, Vor- bzw. Nachläufern und/oder einem asymmetrischem Intensitätsverlauf in der Zeit.

Phasendispersion, Chirp und zeitliche Kompression der Laser-Impulse Dispersion wird durch die Abhängigkeit der Brechzahl von der Frequenz der elektromagnetischen Welle verursacht. Das elektrische Feld eines Laser-Impulses in einem dispersiven Medium entlang der Ausbreitungsrichtung z lässt sich durch

$$E(t, z) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{E}(\omega) e^{-i(\omega t - \phi(\omega, z))} d\omega \quad (2.6)$$

beschreiben. Die Feldamplitude $\tilde{E}(\omega)$ des Spektrums beschreibt dabei die Frequenzanteile des Laser-Impulses.

Die Dispersion äußert sich in der Frequenzabhängigkeit der Phase $\phi(\omega, z) = \beta(\omega)z$, die um die Zentralfrequenz ω_0 des Laser-Impulses entwickelt wird.

$$\phi(\omega, z) = \left\{ \beta_0 + \beta_1(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2} \beta_2(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{6} \beta_3(\omega - \omega_0)^3 + \dots \right\} z \quad (2.7)$$

Die Auswirkung der Phasendispersion auf den Zeitverlauf der Laser-Impulse wird deutlich, wenn man die Gruppenlaufzeiten der Frequenzkomponenten betrachtet.

$$t_g(\omega) = \frac{d\phi(\omega)}{d\omega} = \left\{ \beta_1 + \beta_2(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2} \beta_3(\omega - \omega_0)^2 + \dots \right\} z \quad (2.8)$$

Der 1. Term, $\beta_1 z$, bewirkt nur eine räumliche Verschiebung des Impulses. Alle weiteren Terme verursachen unterschiedliche Laufzeiten der verschiedenen Frequenzkomponenten. Dies kann zu einem Auseinanderlaufen des Impulses führen. Das versetzte Ankommen der Frequenzkomponenten wird als spektraler Chirp³ bezeichnet. Der Chirp 1. Ordnung ist also äquivalent zum quadratischen Term der Phasendispersion, der Chirp 2. Ordnung zum kubischen Term der Phasendispersion usw.. Alle vom Laser-Impuls durchlaufenen optischen Komponenten verursachen Chirp. Die Werte von β_2 liegen bei einer Wellenlänge von 600 nm für Quarzglas bei $\beta_2 = 60 \frac{fs^2}{mm}$, für Luft bei $\beta_2 = 0,75 \frac{fs^2}{m}$. Für genügend kurze und demnach spektral sehr breite Impulse muss also selbst der Luftweg berücksichtigt werden. Die höheren Terme von β_n sind wesentlich kleiner, verursachen aber wiederum bei spektral sehr breiten Impulsen eine signifikante zeitliche Verlängerung sowie Impulsverzerrungen. [Die96].

Die durch die normal dispersiven Medien ($\beta_n > 0$) hervorgerufene Verlängerung der Laser-Impulse kann korrigiert werden, indem in den Strahlengang Aufbauten eingefügt werden, die anomale Dispersion ($\beta_n < 0$) aufweisen. Prismenkompressoren ($\beta_2 < 0, \beta_3 < 0$) und Gitterkompressoren ($\beta_2 < 0, \beta_3 > 0$) ermöglichen die Kompression des linearen Chirp, bzw. in Kombination aufgrund der unterschiedlichen Vorzeichen von β_3 auch die Korrektur

³engl.: Zwitschern

2. Grundlagen

des quadratischen Chirp. Für eine große Anzahl von Experimenten ist die Impulskompresion bis zum kubischen Term der Phasendispersion ausreichend. Die Erzeugung ultrakurzer Laser-Impulse erfordert hingegen Aufbauten, in denen auch die höheren Terme der anomalen Dispersion so eingestellt werden können, dass der Laser-Impuls am Ort der Probe frei von Phasendispersion ist.

Gepulste Laser Aus der Maxwell'schen Relation für die Brechzahl

$$n = \sqrt{\varepsilon} = \sqrt{1 + \chi} \quad (2.9)$$

und Gleichung 2.2 erkennt man, dass ab hinreichend großen elektrischen Feldstärken der Brechungsindex nicht mehr ausschließlich von der Frequenz der einfallenden elektromagnetischen Welle abhängig ist. Zum bekannten linearen Term des Brechungsindex addiert sich ein intensitäts- und somit auch orts- und zeitabhängiger Term, hervorgerufen durch die Orientierung der permanenten Dipole des Mediums. Die Oszillationen des \vec{E} -Feldes machen sich dabei aber nicht bemerkbar, d.h. die Brechzahl spricht auf den Mittelwert an.

Eine höhere Intensität hat einen größeren Brechungsindex zur Folge, d.h. die Brechzahl ist über den Querschnitt des Strahls nicht mehr konstant. Der Bereich des einfallenden Impulses mit hoher Intensität (Strahlmitte) wird im Verhältnis zu den Bereichen geringerer Intensität (Randlagen) verzögert. Der Impuls erfährt also eine fokussierende Wirkung zum Bereich der höchsten Intensität hin, vergleichbar einer im Strahlengang zentrierten konvexen Linse. Dieser Effekt wird *Selbstfokussierung* oder auch *Transversaler Kerr-Effekt* genannt. Der ortsabhängige Brechungsindex, hervorgerufen durch die räumliche Intensitätsverteilung, führt also zur Änderung der örtlichen Amplitudenverteilung des \vec{E} -Feldes. Die Erhöhung der Intensität des in das Medium einfallenden Strahls hat somit die Verringerung des Durchmessers des ausfallenden Strahls zur Folge.

Ebenso hat die zeitliche Intensitätsverteilung einen Einfluss auf die zeitabhängige Amplitudenverteilung des Laser-Impulses. Die zeitliche Änderung des Brechungsindex an einer bestimmten Stelle des Mediums ist äquivalent zu einer Phasenverschiebung der einzelnen Teile eines Impulszuges, die nacheinander diese Stelle passieren. Die Phasenverschiebung der ansteigenden zur abfallenden Flanke der Intensität des Impulses bewirkt das Auftauchen neuer Frequenzkomponenten im Impuls. Die neuen Farbkomponenten haben zudem eine feste Phasenbeziehung. Diesen Effekt nennt man *Selbstphasenmodulation* oder auch *longitudinaler Kerr-Effekt*.

Um einen ultrakurzen, im Frequenzraum breiten Impuls verstärken zu können, ist ein Lasermedium mit entsprechend großer Verstärkungsbandbreite erforderlich. Diese Anforderungen erfüllt der mit Titan dotierte Saphir-Kristall⁴. Schränkt man den Strahlengang an geeigneter Stelle noch durch einen Spalt ein, dessen Öffnung gerade den geringen Durchmesser eines Impulses hoher Intensität durchlässt, ermöglichen Selbstfokussierung und Selbstphasenmodulation den gepulsten Betrieb des Lasers [Geo92] [Bra93] [Spi94] [Bac98].

⁴im folgenden als Ti:Sa bezeichnet

Nicht-kollineare optische parametrische Verstärkung

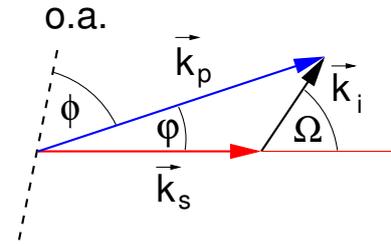


Abb. 2.1.: Lage der k-Vektoren von Idler-, Signal- und Pump-Impuls sowie die eingeschlossenen Winkel bei nicht-kollinearer Strahlführung

Die ultrakurzen Lichtimpulse aus dem Laser/Verstärkersystem stehen nur bei 800 nm zur Verfügung. Für die Spektroskopie in anderen Spektralbereichen muss die Zentralwellenlänge entsprechend verschoben werden. Dies kann man mit Hilfe des optisch parametrischen Prozesses erreichen. Hier werden Pump-Photonen in zwei Photonen geringerer Energie aufgespalten, die als Signal- und Idler-Photon bezeichnet werden. Die Effizienz dieser Umwandlung kann erheblich gesteigert werden, wenn in den Kristall zusätzlich zu dem Pump-Impuls ein schwaches E-Feld eingestrahlt wird, das Photonen der gleichen Frequenz wie die gewünschten Signal-Photonen enthält. Dieser sogenannte Seed-Impuls kann mehrere Größenordnungen verstärkt werden kann.

Bei der parametrischen Verstärkung gelten Energieerhaltung:

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda_p} - \frac{hc}{\lambda_s} - \frac{hc}{\lambda_i} = 0 \quad (2.10)$$

und Impulserhaltung

$$\Delta k_0 = k_p - k_s - k_i = 0 \quad (2.11)$$

Bei kollinearer Anordnung, also parallelen k-Vektoren, bewirkt die Dispersion der Gruppengeschwindigkeiten, dass die verschiedenen, wechselwirkenden Lichtimpulse (Pump, Signal und Idler) den parametrischen Kristall mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten durchlaufen. Dies führt zu einer zeitlichen Verbreiterung der Impulse, da die vorausseilenden Teile des Idlers im Zusammenwirken mit dem Pumplicht vor dem Signal-Impuls neue Signalphotonen erzeugen und so den Signal-Impuls verlängern. Dieser unerwünschte Effekt kann deutlich reduziert werden, wenn zu der in Abbildung 2.1 gezeigten, nicht-kollinearen Strahlführung übergegangen wird. Die Projektion der Gruppengeschwindigkeit des Idlers auf die Richtung des Signals entspricht dabei der Gruppengeschwindigkeit des Signals.

$$v_{g,s} = v_{g,i} \cdot \cos \Omega \quad (2.12)$$

Der Vorteil dieser Strahlführung wird deutlich, wenn man die Taylorentwicklung der Phasen Anpassungsbedingung um die Wellenlänge λ_1 betrachtet:

$$\Delta k = \Delta k_0 + \frac{\partial k}{\partial \lambda|_{\lambda=\lambda_1}} (\lambda - \lambda_1) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 k}{\partial \lambda^2|_{\lambda=\lambda_1}} (\lambda - \lambda_1)^2 + \dots \quad (2.13)$$

Im Gegensatz zur kollinearen Anordnung, bei der nur $\Delta k_0 = 0$ eingestellt werden kann, gilt bei der nicht-kollinearen Anordnung gemäß Gln.2.12:

$$\Delta k_0 = \frac{\partial k}{\partial \lambda|_{\lambda=\lambda_1}} = 0 \quad (2.14)$$

Der Effekt der zeitlichen Verbreiterung der Impulse bei parametrischer Verstärkung ist demnach wesentlich geringer. Durch die nicht-kollineare Anordnung lassen sich also im Frequenzraum breite Impulse erzeugen, denen im Prozess der parametrischen Verstärkung kein zusätzlicher Chirp aufgeprägt wird. Die Auswahl der Frequenz der erzeugten Signal-Photonen sowie die Einstellung der Phasenanpassungsbedingung erfolgen über die freien Parameter ϕ und ψ [DT95] [Dan96] [Wil97] [Pie98] [Wil98] [Shi99] [Pie00] [Rie00] [Pie01].

2.2. Ultraschneller Elektronentransfer

Der in dieser Arbeit untersuchte ultraschnelle Elektronentransfer (ET) im System Oxazin1 / DMA stellt aufgrund von Zeitkonstanten kleiner 100 fs einen Spezialfall innerhalb der großen Gruppe der ET-Reaktionen dar. Um diese Besonderheit einordnen zu können, ist ein prinzipielles Verständnis der theoretischen Grundlagen und Modelle zur Beschreibung des ET erforderlich. Der folgende Abschnitt soll diesen Überblick vermitteln, so dass darauf aufbauend in Kapitel 4 die Ergebnisse und Diskussionen dieser Arbeit präsentiert werden können.

Gemeinsam ist allen ET-Reaktionen die Verschiebung eines Elektrons vom sogenannten Elektronen-Donor zum -Akzeptor.



In einer ersten Unterteilung der ET-Reaktionen kann zwischen dem

- *intra-molekularen* ET, bei dem die Verschiebung des Elektrons zwischen zwei verschiedenen Teilen ein und desselben Moleküls erfolgt

und dem

- *inter-molekularen* ET, bei dem Donor und Akzeptor selbständige molekulare oder ionische Einheiten sind

unterschieden werden.

Eine sehr erfolgreiche theoretische Beschreibung des inter-molekularen ET für ein Akzeptor-Donor System in Lösung erfolgte auf Basis der transition-state theory (TST) oder auch Marcus-Theorie 1956 durch R.A. Marcus⁵ [Mar56]. Eine grundlegende Modellvorstellung innerhalb der Marcus-Theorie ist die Kopplung der elektronischen Niveaus von Donor und Akzeptor. Das System Elektronen-Donor / -Akzeptor wird somit als Supermolekül betrachtet. Des Weiteren beruht die Theorie auf dem Ansatz, alle Freiheitsgrade der Kernbewegung des Supermoleküls in einer Reaktionskoordinate zusammenzufassen. Die Gibbs'sche Freie Enthalpie

⁵Nobelpreis für Chemie 1992

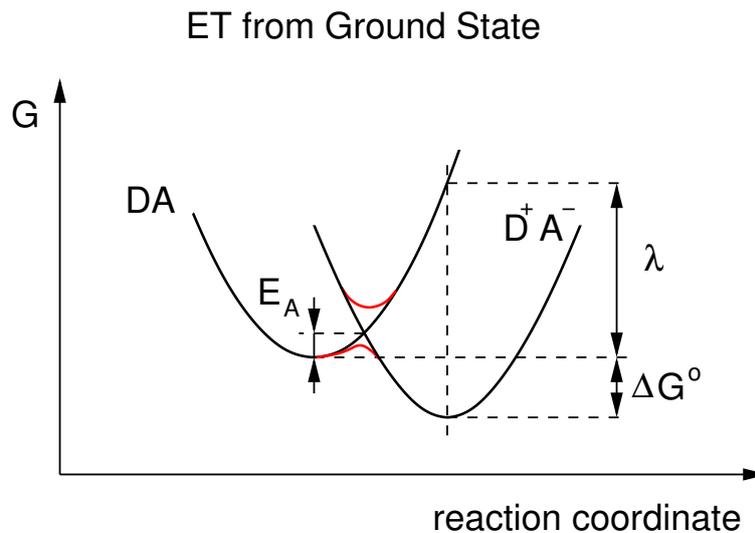


Abb. 2.2.: Marcus-Modell des ET: Das Supermolekül Donor/Akzeptor wird durch einen quadratischen Potentialverlauf der Gibbs'schen Freien Energie über der verallgemeinerten Reaktionskoordinate dargestellt. Der ET erfolgt aus dem elektronischen Grundzustand DA in den ladungstrennten Zustand D^+A^- . Durch die freie Energie der Reaktion ΔG^0 und Reaktionsenergie λ lässt sich die relative Lage der Potentiale beschreiben.

Nicht-adiabatischer ET: schwache elektronische Kopplung \Rightarrow Potentiale „kreuzen“

Adiabatischer ET: starke elektronische Kopplung \Rightarrow Aufspaltung der Potentiale im Schnittbereich (rote Linien), so dass der ET entlang **einer** Potentialfläche beschrieben werden kann

der Edukte (vor dem ET) und Produkte (nach dem ET) wird durch eine in der Reaktionskoordinate quadratischen Funktion beschrieben (Abb. 2.2). Der Transfer des Elektrons erfolgt am Schnittpunkt der Potentiale gemäß dem Franck-Condon-Prinzip. Anschließend wird überschüssige Energie dissipiert und das Supermolekül relaxiert in die Gleichgewichtslage des ladungstrennten Zustandes.

Die relative Lage der Potentiale von Edukt- und Produktzustand lässt sich durch die freie Energie der Reaktion ΔG^0 , der Energiedifferenz beider Potentiale im Minimum, und durch die Reorganisationsenergie λ charakterisieren, die die Energie der Edukte an der Stelle des Minimums des Produktpotentials angibt.

Entscheidend für die Rate des ET, k_{ET} , ist die Stärke der elektronischen Kopplung von Edukt- und Produktzustand. Ist diese Kopplung schwach, sind die Potentialkurven an deren Schnittpunkt nicht, bzw. so schwach verformt, so dass man von 2 getrennten Potentialen ausgehen kann, die sich kreuzen. Die Rate k_{ET} ist klein. Der ET wird in diesem Fall als *nicht-adiabatisch* bezeichnet.

Mit zunehmender elektronischer Kopplung der Potentiale spalten diese an ihrem Schnittpunkt immer stärker auf. Ab hinreichend starker Kopplung kann der Verlauf des ET durch die Bewegung in entlang **einer** Potentialkurve beschrieben werden, die vom Edukt- in den Produktzustand übergeht (rote Linien in Abb.2.2). In diesem Fall ist k_{ET} groß. Der ET wird dann als *adiabatisch* bezeichnet [Yos95].

Da sich beim ET gewöhnlich auch das Dipolmoment der Reaktanden ändert, ist eine Neu-

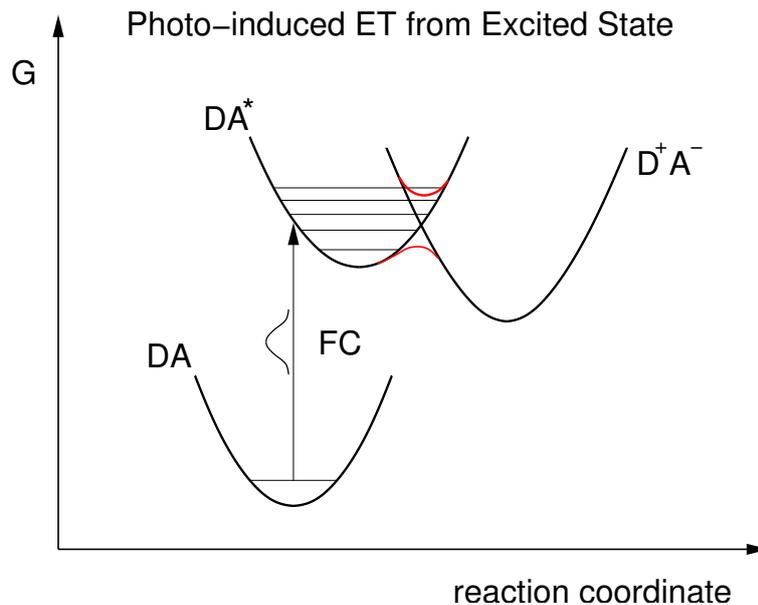


Abb. 2.3.: Beim photo-induzierten ET erfolgt der Übergang des Elektrons aus dem elektronischen Anregungszustand DA^* . Beim Franck-Condon Übergang (FC) werden aufgrund der spektralen Breite des optischen Impulses mehrere Schwingungszustände angeregt. Es liegt keine thermische Verteilung vor. (Die roten Linien stellen wiederum den Potentialverlauf des adiabatischen ET dar)

ordnung der dielektrischen Polarisation des umgebenden Lösungsmittels erforderlich. Die Zeit für die Reorganisation wird durch die *Lösungsmittel-Relaxationszeit* τ_s beschrieben. Das Verhältnis von ET-Rate und inverser Lösungsmittel-Relaxationszeit bestimmt das theoretische Modell zur Beschreibung des ET.

Ist $k_{ET} \ll \tau_s^{-1}$, so erfolgt die Neuordnung des Dipolmoments des umgebenden Lösungsmittels wesentlich schneller als die ET-Reaktion. Das Gesamtsystem Donor-Akzeptor-Lösungsmittel befindet sich somit jederzeit im Gleichgewicht und das Lösungsmittel kann als statisches dielektrisches Medium betrachtet werden. Dieses Verhältnis zwischen k_{ET} und τ_s^{-1} setzt voraus, dass die elektronische Kopplung zwischen Edukt- und Produktpotential schwach und somit der ET nicht-adiabatisch ist. Die Marcus-Theorie beschränkte sich Anfangs ausschließlich auf diesen Bereich.

Im Rahmen der Marcus-Theorie lässt sich die Aktivierungsenergie für die ET-Reaktion, E_A , und die Rate des ET, k_{ET} , aus ΔG^0 und λ berechnen [Mar93].

$$E_A = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G^0}{\lambda} \right)^2 \quad (2.16)$$

$$k_{ET} \propto \langle V \rangle^2 \exp \left(-\frac{E_A}{k_B T} \right) \quad (2.17)$$

Durch Erweiterungen der ursprünglichen Modellvorstellungen von Marcus [Sum86] [Nad87] [Mar92] [Son93] [Kam00] [Den01] [Iwa01] konnte die Theorie auch auf sehr schnelle ET-Reaktionen angewendet werden, bei denen aufgrund der größeren Rate des ET die Neuor-

ganisation der Lösungsumgebung an Einfluss gewinnt und nicht mehr vernachlässigt werden kann.

Beim photoinduzierten ET findet der Transfer des Elektrons aus einem elektronisch angeregten Zustand des Supermoleküls statt (Abb.2.3). Der Franck-Condon Übergang aus dem elektronischen Grund- in den Anregungszustand wird durch einen optischen Impuls initiiert. Dabei werden aufgrund der spektralen Breite des Impulses eine Vielzahl schwingungsaktiver Moden angeregt. Erfolgt der ET wesentlich schneller als die Schwingungsrelaxation (adiabatischer ET), kann nicht mehr von einer thermischen Verteilung der Schwingungen zum Zeitpunkt des ET ausgegangen werden. Die Beschreibung des ET durch ein thermodynamisches Modell wie in Gln. 2.17 ist dann nicht mehr gerechtfertigt. Statt durch ein Ratenmodell mit exponentiellem Verlauf wird der ET durch ein Modell beschrieben, in dem der ET an ausgezeichnete Schwingungsmoden des elektronisch und vibronisch angeregten Supermoleküls koppelt [Wol96] .

2.3. Die experimentelle Untersuchung des ET

Nachdem im vorigen Kapitel die Modelle zur Beschreibung der Elementarreaktion Elektronentransfer vorgestellt wurden, sollen hier nun die Grundlagen der experimentellen Beobachtung der Transferreaktion durch spektroskopische Methoden erläutert werden. Im ersten Abschnitt werden elementare Begriffe der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischen Feldern und Materie anhand der Dauerstrich-Spektroskopie erklärt. Inhalt des zweiten Abschnitts ist die unmittelbare Beobachtung des Zeitverhaltens eines photoaktiven Systems durch Anrege-Abfrag Spektroskopie. Die Schwingungen eines Moleküls und die mögliche Kopplung einzelner Moden an den Elektronentransfer lassen sich durch die zeitliche Entwicklung von Wellenpaketsbewegungen beobachten. Die Grundlagen der Erzeugung und der Messung von Wellenpaketen werden im letzten Abschnitt vorgestellt.

2.3.1. Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Molekülen

Mit spektroskopischen Methoden lassen sich Übergänge zwischen elektronischen Zuständen eines Systems beobachten. Geht das System durch Aufnahme von Lichtquanten in Zustände höherer Energie über, spricht man von Absorption. Findet nach der Absorption ein Übergang aus einem hochenergetischen Zustand unter Abgabe von Lichtquanten in einen energieärmeren statt, liegt Fluoreszenz vor. In Molekülen sind die Übergänge zwischen den elektronischen Zuständen mit vibronischen Zustandsänderungen verknüpft. Daher sind die Spektren von Molekülen in der Gasphase außerordentlich reich an Linien. In kondensierter Phase erscheinen die Spektren aufgrund der Linienverbreiterung häufig als breite Banden, so dass sich die einzelnen Linien und somit die Übergänge nur schwer bzw. nicht voneinander unterscheiden lassen.

Die Intensität der elektronisch-vibronischen Übergänge wird durch Übergangs-Matrixelemente und elektronische Auswahlregeln bestimmt. Aufgrund des Massenunterschiedes zwischen

2. Grundlagen

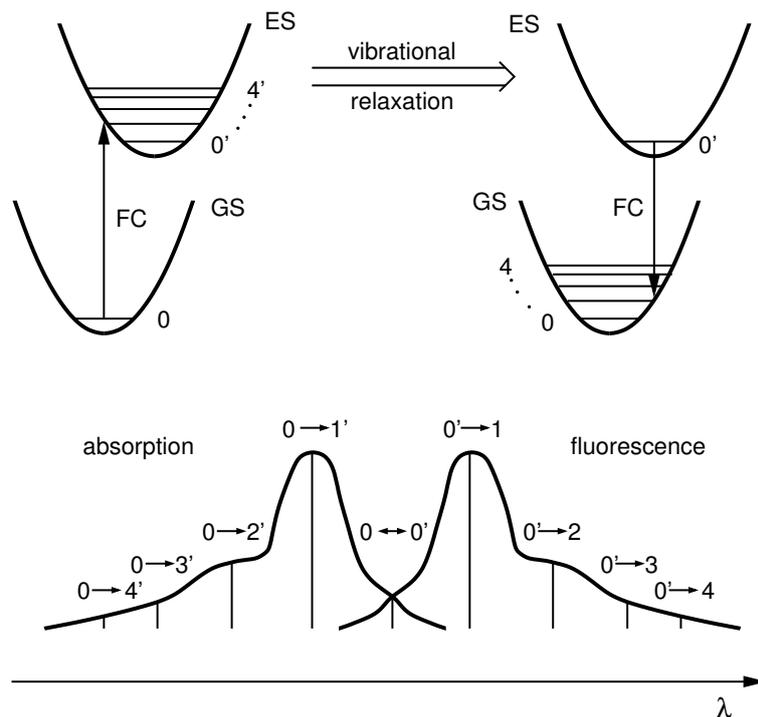


Abb. 2.4.: Absorption und Fluoreszenz von Molekülen in kondensierter Phase in der Potentialdarstellung (oben) und die dazugehörigen Spektren (unten)

Absorption: Aus dem vibronisch relaxierten elektronischen Grundzustand erfolgt ein Franck-Condon Übergang zu vibronisch und elektronisch angeregten Zuständen. Die Intensität der Übergänge bestimmt das Absorptionsspektrum.

Fluoreszenz: Aufgrund der meistens um ca. 3 Größenordnungen schnelleren Schwingungsrelaxation im Vergleich zur Abklingzeit der Fluoreszenz erfolgt der strahlende Übergang in die vibronisch angeregten Zustände des elektronischen Grundzustandes überwiegend aus dem schwingungsrelaxierten elektronischen Anregungszustand. Das Fluoreszenzspektrum zeigt somit die vibronische Struktur des Grundzustandes.

In dieser Darstellung nicht berücksichtigt ist die Lösungsmittelrelaxation, die Anpassung der unmittelbaren Umgebung des Moleküls an das geänderte Dipolmoment des angeregten Zustands. Die Lösungsmittelrelaxation hat im Allgemeinen eine geänderte Lage und Form der Potentiale zur Folge, beobachtbar an Abweichungen von der Spiegelsymmetrie zwischen Absorptions- und Fluoreszenzspektrum sowie einer Verschiebung des $0 \leftrightarrow 0'$ -Übergangs.

Elektronen und Kernen können die Elektronen- und Kernbewegungen durch einen Separationsansatz beschrieben werden, die *Born-Oppenheimer-Näherung*. Der elektronische Anteil am Übergangs-Matrixelement ist also in dieser Näherung von der Schwingungsquantenzahl unabhängig. Für den vibronischen Anteil am Übergangs-Matrixelement gibt es Regeln, die durch das sehr anschauliche *Franck-Condon-Prinzip* formuliert werden. Nach diesem Prinzip erfolgt der Übergang aufgrund der schnellen Elektronenbewegung im Vergleich zur Kernbewegung ohne Änderung der Kernrelativgeschwindigkeit beim Kernabstand größter Aufenthaltswahrscheinlichkeit. In der Potentialdarstellung, in der jeder elektronische Zustand durch einen spezifischen Kurvenverlauf repräsentiert wird, findet der Übergang also stets senkrecht statt. Außer im tiefsten Schwingungsniveau, in dem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Bereich des Potentialminimums am größten ist, halten sich die Kerne hauptsächlich in der

Nähe der Umkehrpunkte auf, d.h. nahe den Schnittpunkten zwischen Schwingungsniveau und Potentialkurve.

Bei Zimmertemperatur befinden sich nahezu alle Moleküle im vibronisch relaxierten elektronischen Grundzustand, von dem aus nach Absorption eines Lichtquants der Energie $h\nu$ bei Einfall einer elektromagnetischen Welle der Franck-Condon Übergang zu vibronisch und elektronisch angeregten Zuständen erfolgt. Das Absorptionsspektrum enthält also Informationen über die vibronische Struktur des elektronischen Anregungszustandes. Die Thermalisierung, die Abgabe von Schwingungsenergie durch Stöße und der damit verbundene strahlungslose Übergang in das niedrigste vibronische Niveau des elektronisch angeregten Zustandes, geschieht in kondensierter Phase innerhalb von Pikosekunden. Die Fluoreszenz, der strahlende Übergang aus dem elektronischen Anregungszustandes in die vibronisch angeregten Zustände des elektronischen Grundzustandes, erfolgt ebenfalls wieder nach dem Franck-Condon-Prinzip. Im Fluoreszenzspektrum beobachtet man also die vibronische Struktur des elektronischen Grundzustandes. Für erlaubte Übergänge sind Abklingzeiten der Fluoreszenz im Bereich von Nanosekunden typisch. Da die Schwingungsrelaxation typischerweise um 3 Größenordnungen schneller als die Abklingzeit der Fluoreszenz ist, fluoreszieren Moleküle in kondensierter Phase im Wesentlichen aus dem vibronisch relaxierten elektronischen Anregungszustand \Rightarrow *Kasha-Regel*.

Die Gleichgewichtsabstände der elektronischen Zustände sind meistens in den angeregten Zuständen gegenüber denen im Grundzustand verändert. In der Regel sind sie vergrößert, da die Bindung bei elektronischer Anregung meistens schwächer wird. In jedem Fall sind die Minima der Potentiale zueinander verschoben. Die Fluoreszenz aus dem relaxierten S_1 -Zustand ist daher langwelliger als die Absorption \Rightarrow *Stokes-Verschiebung*. Erfolgte die Absorption nur aus dem vibronisch relaxierten elektronischen Grundzustand und die Fluoreszenz nur aus dem vibronisch relaxierten elektronischen Anregungszustand, hätten beide Spektren nur die Linie des 0-0 Übergangs gemeinsam. Relativ dazu erstrecken sich die Übergänge der Absorption zu höheren Wellenzahlen (höheren Quantenenergien) und spiegelbildlich dazu die Übergänge der Fluoreszenz zu niedrigeren Wellenzahlen (geringere Quantenenergien). Da jedoch durch thermische Schwingungsanregung höhere Zustände bereits besetzt sind, findet Absorption und Emission auch jenseits des 0-0 Übergangs statt. Intensive Fluoreszenzemission in diesem Bereich ist ein Hinweis auf im Vergleich zur Fluoreszenzabklingzeit langsame Schwingungsrelaxation.

Soll der Verlauf der Spektren von Absorption und Fluoreszenz miteinander verglichen werden, muss die *Übergangswahrscheinlichkeit* berücksichtigt werden. Bei Absorption (und stimulierter Emission) ist die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen elektronischem Grund- und Anregungszustand proportional zur Frequenz ν des eingestrahlteten elektromagnetischen Feldes. Hingegen ist bei spontaner Emission die Übergangswahrscheinlichkeit proportional zu ν^3 . Korrigiert man die Spektren der Absorption und Fluoreszenz entsprechend, lassen sich Potentiale und vibronische Struktur von Grund- und Anregungszustand sowie die Franck-Condon Faktoren für die jeweiligen Übergänge miteinander vergleichen [[Hec89](#)] [[Sch00b](#)].

2.3.2. Anrege-Abfrag Spektroskopie

Durch den Anrege-Impuls wird ein Teil der Probe angeregt und befindet sich in einem Nichtgleichgewichts-Zustand. Dieses Sub-Ensemble relaxiert entweder zu dem ursprünglichen Zustand der Probe oder zu einem neuen Gleichgewichtszustand, z.B. dem ladungstrennten Zustand nach dem ET. Die optischen Eigenschaften dieses Sub-Ensembles unterscheiden sich im Allgemeinen von denen der nicht-angeregten Probe. Mit dem Abfrage-Impuls, dessen zeitlicher Abstand zum Anrege-Impuls variiert werden kann, wird nun diese Änderung der optischen Eigenschaften als Verhältnis der Verzögerungszeit bestimmt. Im Gegensatz zu den bereits vorgestellten Dauerstrich-Messungen lässt sich hier also unmittelbar das Zeitverhalten des Systems nach der Anregung beobachten. Um ausschließlich das Zeitverhalten des Sub-Ensembles der angeregten Moleküle beobachten zu können, wird das Messsignal durch Quotientenbildung aus der Intensität der durch die angeregte Probe transmittierten Impulse und der Intensität der transmittierten Impulse ohne vorherige Anregung gebildet.

$$M(\Delta t, \lambda) \equiv \frac{\Delta T(\Delta t, \lambda)}{T(\lambda)} = \frac{\mathcal{A}(\Delta t, \lambda)}{c(\lambda)\mathcal{R}(\lambda)} - 1 \quad (2.18)$$

Hier sind $\mathcal{A}(\Delta t, \lambda)$ und $\mathcal{R}(\lambda)$ die Intensitäten von Abfrage- und Referenz-Impuls nach der Probe. Der Parameter λ deutet an, dass die Signale spektral aufgelöst gemessen werden. Der Skalierungsfaktor $c(\lambda)$ gibt das Verhältnis von Abfrage- und Referenz-Impuls vor der Probe an.

Die spektrale Signatur des Referenz-Impulses nach der Probe zeigt das Absorptionsspektrum aus dem elektronisch und vibronischen Grundzustand der Probe. Das Messsignal gibt Abweichungen von diesem spektralen Verlauf als Funktion der Zeit an. Zu dieser durch den Anrege-Impuls erzeugten transienten Transmissionsänderung tragen folgende physikalische Effekte bei [[Dom97](#)] [[See97a](#)] :

- **Grundzustandsausbleichen:** Vor dem Anrege-Impuls befinden sich nahezu alle Moleküle im vibronisch relaxierten elektronischen Grundzustand und tragen somit zur Absorption bei. Der Anrege-Impuls bewirkt für einen Teil der Moleküle einen Franck-Condon Übergang in ein elektronisch höheres Niveau. Die Population des Grundzustandes ist jetzt reduziert, so dass sich die Absorption aus dem Grundzustand verringert. Das Grundzustandsausbleichen liefert somit einen positiven Beitrag zum Messsignal.
- **stimulierte Emission:** Durch den Abfrage-Impuls kann ein strahlender Übergang der sich im elektronischen Anregungszustand befindlichen Moleküle in den elektronischen Grundzustand hervorgerufen werden. Der Beitrag zum Messsignal ist positiv. Zu beachten ist, dass die stimulierte Emission auch aus vibronisch angeregten Zuständen erfolgen kann und somit das Spektrum von dem der spontanen Emission (Fluoreszenz) abweicht.
- **Absorption aus dem elektronischen Anregungszustand:** Durch Aufnahme eines Photons aus dem Abfrage-Impuls kann auch ein Franck-Condon Übergang aus dem ersten

elektronischen Zustand in energetisch höhere Niveaus erfolgen. Das Spektrum unterscheidet sich im Allgemeinen von der Grundzustandsabsorption und liefert einen negativen Beitrag zum Messsignal.

- **Absorption aus schwingungsangeregten Niveaus des Grundzustandes:** Durch einen Resonanz-Raman Prozess können vibronisch angeregte Niveaus des elektronischen Grundzustandes besetzt werden. Die Absorption aus diesen Zuständen ist gegenüber dem Absorptionsspektrum aus dem schwingungsrelaxierten Niveau rotverschoben. Der Beitrag zum Messsignal ist negativ.

Neben diesen Effekten, die sowohl in reaktiven wie auch in nicht-reaktiven Systemen auftreten können, sind folgende Signalbeiträge nur nach dem Elektronentransfer in einem Donor-Akzeptor-System beobachtbar:

- **Absorption der ET-Produkte:** Nach dem Transfer des Elektrons vom Donor D zum Akzeptor A lässt sich die Absorption der Produkte D^+ und A^- als negativer Beitrag zum Messsignal beobachten.
- Durch den Transfer des Elektrons vom elektronischen Anregungs- zum ladungstrennten Zustand verringert sich die Besetzung des Anregungszustandes. Die Signalbeiträge aus \rightarrow stimulierter Emission und \rightarrow Absorption aus dem elektrischen Anregungszustand werden entsprechend kleiner.
- Ist der ladungstrennte Zustand nicht stabil, so dass das System zum ursprünglichen Zustand relaxiert, können auch Wechselwirkungen der Zwischenzustände mit dem Abfrage-Impuls zum Signal beitragen. Im Fall des Systems Ox1/DMA ist das die \rightarrow Absorption aus vibronisch angeregten Zuständen des elektronischen Grundzustandes.

2.3.3. Wellenpaketsbewegungen

Im vorigen Abschnitt wurde die experimentelle Beobachtung von Übergängen zwischen elektronischen Zuständen eines Moleküls und den damit verbundenen Besetzungsänderungen erläutert. Sind im Anrege-Abfrag-Experiment zudem die Laser-Impulse hinreichend kurz, können auch die angeregten Eigenschwingungen des Moleküls zeitaufgelöst gemessen werden. Voraussetzung dafür ist die simultane und kohärente Anregung von mindestens 2 Niveaus einer Schwingungsmode. Kohärent bedeutet hier, dass bei der optischen Anregung durch den Anrege-Impuls die Wellenfunktionen der vibronischen Niveaus eine definierte Phasenbeziehung haben. Die Überlagerung der Wellenfunktionen kann als ein Wellenpaket beschrieben werden, das im Potential des jeweiligen Zustandes oszilliert. Die Möglichkeit der unmittelbaren Messung der Schwingungen des Moleküls beruht nun darauf, dass die Wechselwirkung mit dem Abfrage-Impuls von der Position des Wellenpakets im Potential abhängt.

Die Vorbedingung der kohärenten Anregung der Schwingungsniveaus einer Mode ist dann erfüllt, wenn der Laser-Impuls zum einen zeitlich kürzer als die halbe Periodendauer der Molekülschwingung ist und zum anderen eine spektrale Breite aufweist, die mindestens dem

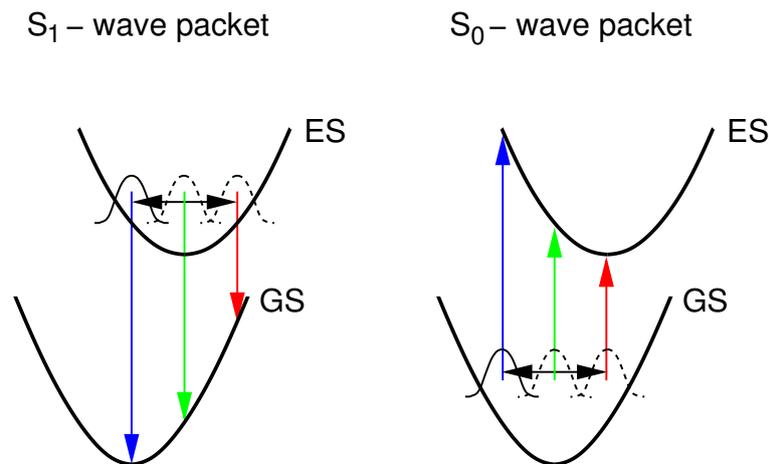


Abb. 2.5.: Die S_1 - und S_0 -Wellenpakete oszillieren in den Potentialen des elektronischen Anregungs- (ES) bzw. Grundzustands (GS). Der energetische Abstand bei einem durch den Abfrage-Impuls induzierten Franck-Condon Übergang bei stimulierter Emission (linke Seite) bzw. Absorption aus schwingungsangeregten Niveaus des Grundzustands (rechte Seite) ändert sich periodisch mit der Bewegung der Wellenpakete. Die Spektren weisen daher am linken Umkehrpunkt der Wellenpakete eine Blauverschiebung auf, während sie am rechten Umkehrpunkt rotverschoben sind.

energetischen Abstand von 2 vibronischen Niveaus entspricht. Wie in Kapitel 2.1 bereits erläutert, verfügt ein ultrakurzer Laser-Impuls notwendigerweise über eine gewisse spektrale Breite, die sich aus der Unschärfebeziehung (2.5) ergibt. Für Femtosekunden-Lichtimpulse ist diese spektrale Breite ausreichend, um mehrere vibronische Niveaus anzuregen. Die Limitierung, bis zu welcher Frequenz Wellenpakete erzeugt werden können, ergibt sich also aus der Zeitdauer der optischen Anrege-Impulse.

Da die in den jeweiligen Potentialen oszillierenden Wellenpakete in Abhängigkeit von ihrer Position das transiente Transmissionssignal beeinflussen, lassen sie sich mit dem Abfrage-Impuls detektieren. Dazu muss neben dem Anrege- auch der Abfrage-Impuls zeitlich kürzer als die halbe Periodendauer der jeweiligen Molekülschwingung sein [Tan97] [Ruh90].

Wellenpakete können in verschiedenen elektronischen Zuständen des Systems erzeugt werden. Die dabei jeweils zugrunde liegenden physikalischen Effekte unterscheiden sich ebenfalls.

- Erzeugung von S_1 -Wellenpaketen durch Absorption

Wie in Abschnitt 2.3.1 erläutert, sind die Gleichgewichtsabstände der angeregten Zustände in der Regel gegenüber dem Abstand des Grundzustandes vergrößert. Aufgrund der Verschiebung der Minima der Potentiale zueinander findet bei der Absorption von Photonen aus dem ultrakurzen Anrege-Impuls ein Franck-Condon Übergang aus dem schwingungsrelaxierten elektronischen Grundzustand in vibronisch angeregte Zustände des elektronischen Anregungszustandes statt. Sind die oben dargelegten Bedingungen der kohärenten Anregung mehrerer Niveaus der jeweiligen Schwingung gegeben, werden S_1 -Wellenpakete erzeugt [Has95a] [Has95b] [Gar02].

Die Wellenpakete im elektronischen Anregungszustand beeinflussen unter anderem die

stimulierte Emission.⁶ Die Position der Wellenpakete im S_1 -Potential bestimmt den energetischen Abstand zum elektronischen Grundzustand bei einem strahlenden Franck-Condon Übergang. Wie in Abbildung 2.5 zu sehen, ist am linken Umkehrpunkt des Wellenpaketes das Spektrum der stimulierten Emission blauverschoben, wohingegen es am rechten Umkehrpunkt eine Rotverschiebung aufweist.

- Erzeugung von S_0 -Wellenpaketen durch Raman-Streuung
Durch einen Prozess, der **impulsive stimulated Raman scattering** [Kov99] genannt wird, können auch mehrere vibronische Niveaus von Schwingungsmoden des elektronischen Grundzustandes kohärent angeregt und somit S_0 -Wellenpakete erzeugt werden. Auch hier lässt sich eine resonante Überhöhung des gewünschten Effekts, der Erzeugung von S_0 -Wellenpaketen, beobachten, wenn durch den Anrege-Impuls nicht nur virtuelle, sondern existierende Zustände erreicht werden. Daher wählt man üblicherweise die Photonenenergie des Anrege-Impulses entsprechend dem Frequenzbereich der Absorption des Moleküls und spricht dann von **resonant impulsive stimulated Raman scattering** [Bar95].
Die im Abschnitt 2.3.2 erläuterte Absorption aus schwingungsangeregten Zuständen des S_0 wird durch Grundzustandswellenpakete beeinflusst. Das Spektrum ist am linken Umkehrpunkt des Wellenpakets blauverschoben, wohingegen es am rechten Umkehrpunkt eine Rotverschiebung aufweist.

Der Ein-Photonen-Prozess der Generierung von Wellenpaketen im elektronischen Grund- oder Anregungszustand wird anschaulicher, wenn die Erzeugung der Wellenpakete im Bild einer zweifachen Wechselwirkung mit dem E-Feld des Anrege-Impulses betrachtet wird. Die erste Wechselwirkung verursacht eine Polarisation im Molekül. Die zweite Wechselwirkung mit dem E-Feld erzeugt in Abhängigkeit von Frequenz und Phasenbeziehung entweder Besetzung im elektronischen Anregungszustand und somit dort ein Wellenpaket, oder verursacht ein sogenanntes “displaced hole“ im elektronischen Grundzustand und damit ein S_0 -Wellenpaket [Cer96] [Pol90].

- Wellenpakete im ladungstrennten Zustand
In einem reaktiven System spricht man im Fall von sich durchschneidenden Potentialhyperflächen des elektronischen Anregungs- und des ladungstrennten Zustandes von **konischer Durchschneidung**⁷ [Wur00] [Her63] [Lor80]. Liegt diese konische Durchschneidung im Bereich der Potentialfläche des Anregungszustandes, die bei kohärenter Anregung der vibronischen Niveaus energetisch erreicht werden kann, so ist es möglich, dass ein S_1 -Wellenpaket entlang einer Trajektorie (sogenannter “pathway approach“ [Smi95] [Fuß98] [Dom97]) von der S_1 -Potentialfläche auf das Potential des ladungstrennten Zustandes übergeht. Quantenmechanische Simulationen der Reaktionsdynamik am Ort der konischen Durchschneidung zeigen, dass ein sehr schnell-

⁶Die Absorption aus dem ersten elektronischen Anregungszustand in höhere elektronische Zustände soll hier vernachlässigt werden.

⁷Englisch: **conical intersection, CI**

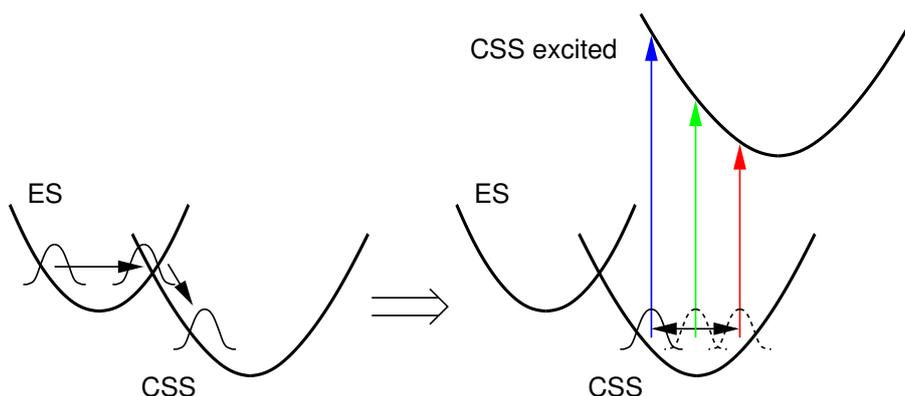


Abb. 2.6.: Im Fall konischer Durchschneidung der Potentiale von Edukt- und Produktzustand können Wellenpakete aus dem S_1 in den ladungstrennten Zustand (Charge Separated State, CSS) übergehen. Die dann im Potential des ladungstrennten Zustandes oszillierenden Wellenpakete beeinflussen das Absorptionsspektrum des ET-Produkts. Wiederum ist das Spektrum am linken Umkehrpunkt blauverschoben, während es am rechten Umkehrpunkt eine Rotverschiebung aufweist.

ler Wechsel der Potentialflächen auf der Zeitskala einer halben Periode einer Molekülschwingung möglich ist [Sto89] [Sch90] [Man90] [Sto92] [Dom97]. Das aus dem elektronischen Anregungszustand übergegangene Wellenpaket oszilliert nun im Potential des ladungstrennten Zustandes.

Die Position dieses Wellenpaketes beeinflusst jetzt das Spektrum der Absorption der ET-Produkte, wie in Abbildung 2.6 dargestellt. Wiederum hat das Wellenpaket am linken Umkehrpunkt eine Blauverschiebung des Spektrums zur Folge, während es am rechten Umkehrpunkt rotverschoben ist.

Die Spektren der Absorption aus schwingungsangeregten Niveaus des Grundzustandes, der stimulierten Emission sowie der Absorption der ET-Produkte können also periodische Frequenzverschiebungen mit der Schwingungsdauer des jeweiligen Wellenpaketes aufweisen. In spektral aufgelösten Messungen sind die transienten Signale daher moduliert. Durch Fourieranalyse der Modulationen können die Frequenzen der angeregten Eigenschwingungen des Systems bestimmt werden.

Die Dauer der experimentellen Beobachtbarkeit der Wellenpakete ist von der Besetzung der jeweiligen Zustände und der vorhandenen Kohärenz der vibronisch angeregten Niveaus abhängig. Entscheidend sind somit die Populationsdynamik, die sogenannte T_1 -Zeit, und das Dephasing, die T_2 -Zeit.

2.4. Vorarbeiten an Oxazin1

Der Farbstoff Oxazin1 (3-Diethylamino-7-diethyliminophenoxazonium Perchlorat) fand vor der verbreiteten Nutzung von Festkörper-Lasern häufig Anwendung in Farbstoff-Lasern für den Frequenzbereich von 690 nm bis 780 nm. Die in diesem Zusammenhang wichtigen physikalischen Eigenschaften, auch in Bezug auf unterschiedliche Lösungsmittel, sind da-

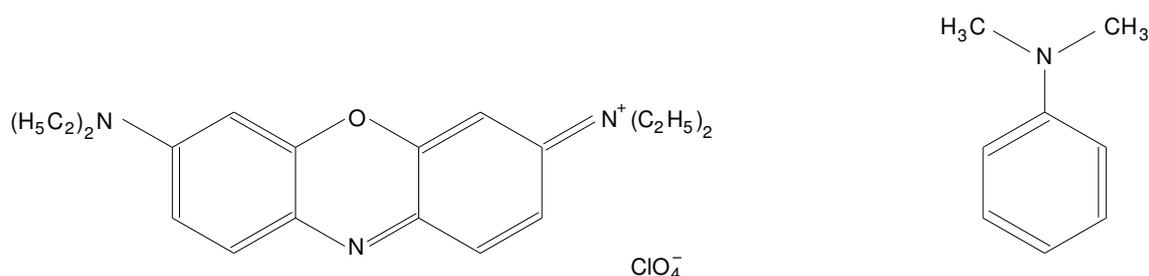


Abb. 2.7.: Strukturformeln von: Oxazin1 - Perchlorat (linke Seite) und N,N-Dimethylanilin, DMA (rechte Seite)

her gut dokumentiert [Bra97]. Oxazin1 als Elektronen-Akzeptor weist zusammen mit dem Elektronen-Donor N,N-Dimethylanilin (DMA) eine der höchsten bekannten Reaktionsraten von Elektronentransfer-Systemen auf [Yar93]. Da der ET aus dem ersten elektronischen Anregungszustand von Oxazin1 erfolgt, ist die Fluoreszenz sehr effektiv gelöscht. Im Gegensatz zu Anilin, einem ebenfalls sehr effektiven Fluoreszenzlöscher, bildet DMA aber keine Wasserstoffbrücken [Nag94]. Im gesamten sichtbaren Frequenzbereich weist DMA keine Absorption auf.

In ersten zeitaufgelösten Messungen der Fluoreszenzlöschung⁸ konnte die Zeitkonstante für den ET zwischen DMA und Oxazin1 als kleiner 280 fs bestimmt werden [Yar93].

In Anrege-Abfrag Experimenten mit einer Zeitauflösung besser als 20 fs wurde für den ET vom Lösungsmittel DMA zum Farbstoff Oxazin1 durch M. Seel [See97a] eine Zeitkonstante von 80 fs ermittelt. Weiterhin wurde festgestellt, dass beim Rücktransfer erst schwingungsangeregte Niveaus des elektronischen Grundzustandes mit einer Zeitkonstanten von 3,7 ps besetzt werden, die dann mit einer Zeitkonstanten von 7 ps thermalisieren. Zudem wurden dem Messsignal überlagerte Modulationen beobachtet, zurückzuführen auf Oszillationen von Wellenpaketen in den jeweiligen Potentialen.

Eine weitere Untersuchung des Zusammenhangs zwischen ET und intra-molekularen Freiheitsgraden erfolgte durch S. Engleitner [Eng98]. Durch verbesserte Zeitauflösung konnte gezeigt werden, dass der ultraschnelle ET ein stark nicht-exponentielles Zeitverhalten mit Konstanten von 20 fs und 80 fs aufweist. Messungen im Absorptionsbereich des ET-Produkts, dem Oxazin1-Radikal, demonstrieren, dass auch im ladungstrennten Zustand Modulationen des Signals aufgrund von Wellenpaketen beobachtbar sind. Die kohärent angeregten Niveaus der Schwingungsmoden verlieren demnach bei der Zustandsänderung ihre Kohärenz nicht.

Die Schwingungsmoden, die hauptsächlich für die Modulation der Transienten verantwortlich sind, haben die Frequenzen 567 cm^{-1} und 608 cm^{-1} . Das entspricht einer Periodendauer von 59 fs bzw. 55 fs. Da die halbe Periodendauer dieser kohärent angeregten Molekülschwingungen gut mit der Zeitkonstanten des schnellen Zerfalls von 20 fs übereinstimmt, wurde geschlossen, dass der ET an die Bewegung des Wellenpaketes im angeregten Zustand gekoppelt ist. Es wurde vermutet, dass der Übergang mit hoher Effizienz am Umkehrpunkt des Wellenpaketes im angeregten Zustand erfolgt. Die Besetzung dieses Zustandes zerfällt daher zuerst schnell (erstes Erreichen des Umkehrpunktes) und dann langsamer [Wol98].

⁸sogenannte *time-resolved fluorescence up-conversion* Technik

2. Grundlagen

Eine Fourier-Analyse der Modulationen des transienten Messsignals liefert das Frequenzspektrum der kohärent angeregten Schwingungsmoden des Systems. Durch den Vergleich des Frequenzspektrums von Oxazin1 in DMA mit dem Frequenzspektrum von Oxazin1 im nicht-reaktiven Lösungsmittel 1-Chloronaphthalin und dem Raman-Spektrum von Oxazin1 konnte zum einen die hervorragende Übereinstimmung der gefundenen Schwingungsfrequenzen mit den Raman-Linien gezeigt werden. Zum anderen wurde zwischen Wellenpaketen im Grund- und im Anregungszustand unterschieden, da im reaktiven System der elektronische Anregungszustand durch den ultraschnellen ET depopuliert wird [Gil01].

Der Elektronen-Akzeptor Oxazin1 ist von vielen Donor-Molekülen DMA umgeben, da diese zugleich das Lösungsmittel darstellen. Wie Simulationen der Molekulardynamik am System Oxazin1 / DMA zeigen, ist das Farbstoffmolekül in der ersten Solvathülle von etwa 20 Lösungsmittel-Molekülen umgeben [Sch00a]. Daher ist nicht auszuschließen, dass die ermittelte Rate des ET durch die Überlagerung mehrerer langsamer Raten zustandekommt. Aus diesem Grund untersuchte E. Baigar [Bai04] den intra-molekularen ET von Ferrocene-Nilblau, ein zur Gruppe der Oxazin-Farbstoffe gehörendes Molekül. Die Besonderheit hier ist das 1:1 Verhältnis von Donor und Akzeptor, die kovalent aneinander gebunden sind. Es konnte gezeigt werden, dass bei dem Vorliegen nur einer Rate, also dem Ausschluss der Überlagerung mehrerer langsamer Raten, der ET auch mit einer Zeitkonstante von unter 100 fs abläuft [Bai02b].

3. Messaufbau

Der Elektronentransfer, aber auch die Bildung und Auflösung intermolekularer Bindungen, Solvationsprozesse und Konformationsänderungen von Molekülen sind Vorgänge, die auf Zeitskalen im Bereich von Pikosekunden bis zu wenigen Femtosekunden ablaufen können. Wird eine dieser Reaktionen zudem durch einen Laser-Impuls im UV, VIS oder NIR induziert, müssen größere Energiemengen in dem Molekül dissipiert werden. Die Reaktion wird daher durch die Anregung und Relaxation von molekularen Schwingungsmoden begleitet. Dieser für elementare Vorgänge wichtige Zeitbereich war bis in die 1970iger experimentell nicht direkt zugänglich. Lediglich durch eine Fouriertransformation der Ergebnisse von Experimenten im Frequenzraum konnten begrenzte Aussagen über die ablaufenden Prozesse gewonnen werden [Sei03].

Erst als es gelang, durch Güteschaltung oder Modenkoppeln hinreichend kurze Laser-Impulse zu erzeugen [For81], wurde es möglich, chemische oder biologische Reaktionen in Echtzeit zu verfolgen.

Als experimentelles Standardverfahren etablierte sich dabei die Anrege-Abfrag-Spektroskopie.¹ Bei diesem Verfahren wird mit einem intensiven, ultrakurzen Laser-Impuls die zu untersuchende Probe in einem Nicht-Gleichgewichtszustand präpariert. Mit einem zweiten, im Allgemeinen weniger intensiven Laser-Impuls wird die induzierte Änderung der optischen Eigenschaften der Probe bestimmt. Unter der Voraussetzung, dass die Probe bei erneuter Anregung stets das gleiche Verhalten zeigt, kann durch wiederholtes Messen mit verschiedenen Zeitdifferenzen zwischen Anrege- und Abfrage-Impuls der Übergang aus dem induzierten Nicht-Gleichgewichtszustand in einen Gleichgewichtszustand unmittelbar verfolgt werden. Bei hinreichend kurzen Laser-Impulsen werden zudem die an der Reaktion beteiligten Schwingungsmoden kohärent angeregt. Die resultierenden Wellenpaketsbewegungen lassen sich als dem transienten Signal überlagerte Oszillationen beobachten.

Die zeitliche Auflösung des Experimentes bestimmt sich aus der Dauer von Anrege- und Abfrage-Impuls. In der praktischen Durchführung der Experimente müssen die Laser-Impulse aber nicht nur möglichst kurz sein, sondern in Zentralwellenlänge und spektraler Breite an die Probe und die interessierende Fragestellung angepasst. Zudem sind solche kurzen Lichtimpulse zeitlich extrem begrenzt. Diese Begrenzung stellt hohe Anforderungen an den eigentlichen Messplatz (Art der Küvette, Probengeometrie, Strahlführung, spektrale Auflösung).

Im Folgenden wird nun der Neuaufbau eines Anrege-Abfrag-Experimentes vorgestellt, welches standardmäßig sub-10 fs Messungen mit einfach anzupassenden Parametern der Laser-Impulse im VIS ermöglicht. Obwohl in den letzten Jahren bereits noch kürzere Impulse erzeugt wurden [Cer98] [Shi99] [Kob02], sind aufgrund des beträchtlichen experimentellen

¹engl.: pump-probe-spectroscopy

Aufwandes spektral aufgelöste Anrege-Abfrag-Experimente im sub-10 fs Bereich selten und keinesfalls Standard.

3.1. Motivation für die Neugestaltung des experimentellen Aufbaus

Ein Messaufbau, wie der hier vorgestellte, besteht aus 120 bis 150 optischen Komponenten, wie Spiegeln, Kristallen, Linsen, Prismen, Gittern usw.. In der bisherigen experimentellen Realisierung wurde jedes Teil einzeln in die Anlage integriert. Die optischen Komponenten wurden üblicherweise in mit Mikrometerschrauben justierbaren optischen Haltern montiert. Die prinzipiell 6 verfügbaren Freiheitsgrade, 3 der Translation und 3 der Rotation, wurden so nur unzureichend eingeschränkt. Ein solcher Aufbau verfügte daher über ca. 300 bis 500 Freiheitsgrade.

Im günstigsten Fall bestimmte sich die Position einer optischen Komponente durch die Positionen aller in Richtung der Impulsausbreitung vorherigen Komponenten. Im Falle gefalteter Aufbauten und in Bereichen umlaufender Impulse, wie im Oszillator und im regenerativen Verstärker, hatten auch im Strahlengang nachfolgende Komponenten Einfluss auf die korrekte Positionierung. Das bedeutet, dass bisher bei einer Positionsänderung oder einem Austausch einer optischen Komponente mindestens alle nachfolgenden neu justiert werden mussten. Hinzu kommen Parameter wie Leistung der Pumplaser, Öffnung von Spalt- und Irisblenden, Filterwirkung von Graukeilen, Schaltzeiten der Pockelszelle, Integrationszeit des AC-Wandlers usw., die unter Umständen ebenfalls anzupassen waren.

Der Betrieb des Anrege-Abfrag-Experimentes erfordert nun aber gerade die Positionsänderung einiger optischer Komponenten. Zum einen müssen die Eigenschaften der Laser-Impulse variiert werden. Zum anderen muss auf äußere Einflüsse, wie z.B. Schwankungen der Pumplaser und Änderungen von Labortemperatur und Luftfeuchte reagiert werden. Die hohe Anzahl der Freiheitsgrade und die weitreichende Abhängigkeit der Positionsänderung einer optischen Komponente auf die korrekte Positionierung vieler anderer sind ein Grund für den bisher sehr hohen Justageaufwand beim Betrieb des Anrege-Abfrag-Experimentes.

Standardmäßige und reproduzierbare Messungen im sub-10 fs Bereich sind nur dann möglich, wenn der Justageaufwand deutlich reduziert werden kann. Dafür muss zum einen die Anzahl der Freiheitsgrade des experimentellen Aufbaus minimiert werden. Zum anderen müssen die gegenseitigen Abhängigkeiten der optischen Komponenten von ihren jeweiligen Positionen verringert werden. Diese Problemstellung wurde bei bisherigen experimentellen Aufbauten nicht bzw. nicht genügend berücksichtigt. Neben der Möglichkeit der Anpassung der Laser-Impulse an die experimentellen Erfordernisse und hinreichender Stabilität der Anlage ist die Reduktion des Justageaufwandes aber entscheidend für routinemäßige und reproduzierbare Messungen höchster Zeitauflösung.

Die Anforderungen an ein Anrege-Abfrag-Experiment werden in den folgenden 3 Punkten zusammengefasst:

1. Die Änderung experimenteller Parameter, die Veränderung bzw. der Austausch einer optischen Komponente oder die Bestimmung der Impulseigenschaften darf nicht zur Folge haben, dass ein Großteil des experimentellen Aufbaus neu justiert werden muss. Eine Änderung der Zentralwellenlänge eines Impulses sollte zum Beispiel nicht zur Folge haben, dass dem NOPA nachfolgende optische Elemente neu justiert werden müssen. Zudem sollte es möglich sein, technische Neu- bzw. Weiterentwicklungen im Bereich der Ultrakurzzeit-Spektroskopie zu implementieren, ohne den Gesamtaufbau komplett neu gestalten zu müssen.
2. Sowohl der Anrege- als auch der Abfrage-Impuls müssen in Zentralwellenlänge, Bandbreite und Intensität bzw. Intensitätsverlauf an die Erfordernisse des jeweiligen Experimentes angepasst werden können. Dabei geht es zum Einen um die prinzipielle Möglichkeit, aber speziell auch um den zeitlichen Rahmen, den der Experimentator für die Anpassung benötigt.
3. Der experimentelle Aufbau muss über eine große Stabilität verfügen. Damit ist zum Einen ein geringes Schuss zu Schuss Rauschen gemeint, zum Anderen aber auch eine große Langzeitstabilität (eine typische Einzelmessung [Scan] dauert zwischen 10 und 40 Minuten), sowohl die Eigenschaften der Impulse als auch die Position und Richtung des Strahles betreffend. Selbst geringe Leistungsschwankungen des Verstärkers haben zum Beispiel sehr große Auswirkungen auf den Betrieb der NOPAs (siehe Kapitel 3.5), da die Anpassung der Frequenz des Impulses auf nicht-linearen Prozessen beruht.

Aus der Umsetzung dieser Forderungen resultiert ein neuartiges Gesamtdesign. Die entscheidenden Punkte dabei sind die Reduktion der Freiheitsgrade des experimentellen Aufbaus und die deutliche Minimierung der gegenseitigen Abhängigkeiten der optischen Komponenten von ihren jeweiligen Positionen.

3.2. Modularer Aufbau

Schnelle und unkomplizierte Anpassung der experimentellen Parameter und gute Handhabbarkeit sind Forderungen des vorausgegangenen Kapitels. Diesen Anforderungen konnte entsprochen werden, indem der gesamte experimentelle Aufbau modular strukturiert wurde. Die Gliederung des Experiments in Untereinheiten, die hier Module genannt werden, und die Auswirkungen auf das Anrege-Abfrag-Experiment sind Gegenstand dieses Kapitels.

Eine Gruppe optischer Komponenten wurde dann als Modul betrachtet, wenn sie eine eigenständige Funktion im experimentellen Aufbau hat. Auf diese Art lässt sich das Experiment in 10 dieser funktionellen Einheiten unterteilen, wie in Abbildung 3.1 ersichtlich. Am Ende eines jeden Moduls hat der optische Impuls einen festgelegten Ort, eine festgelegte Richtung

3. Messaufbau

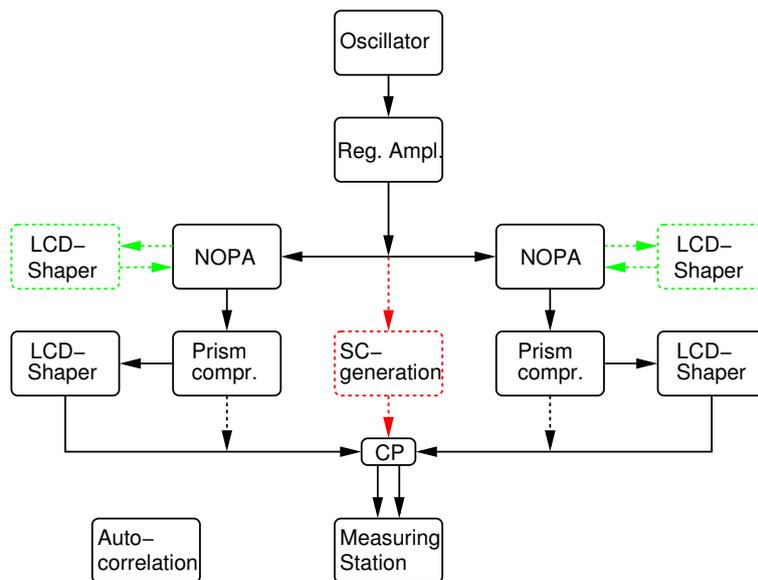


Abb. 3.1.: Modularer Messplatzaufbau des Anrege-Abfrag-Experiments:

Neu und charakteristisch für den Aufbau ist die Entkopplung der Module untereinander. Nach Erzeugung der Laser-Impulse im Modul Oszillator (Oscillator) und anschließender Verstärkung im Modul Regenerativer Verstärker (regenerative Amplifier) erfolgt die Aufteilung in Anrege- und Abfrag-Zweig. Die Module für Frequenzanpassung (NOPA), Kompression der Phasendispersion (Prism-Compressor und LCD-Shaper) sowie Amplitudenformung (LCD-Shaper) sind für beide Zweige identisch. Vor der Einkopplung in den eigentlichen Messplatz (Measuring Station) kann am Knotenpunkt (CP) entschieden werden, welcher Zweig zur Anregung und zur Abfrage genutzt wird. (Details: siehe Text)

und verifizierbare Eigenschaften, die für die Funktionsweise des darauffolgenden Moduls von Bedeutung sind ².

Diese Festlegung absoluter Eigenschaften der optischen Impulse am Ende eines jeden Moduls hat zwei grundlegende Auswirkungen auf den gesamten experimentellen Aufbau:

- Erstens treffen die im vorigen Kapitel angestellten Überlegungen über die Abhängigkeit der Position einer optischen Komponente von der Position vorausgehender Komponenten nur noch auf die optischen Komponenten innerhalb eines Moduls zu. Zum Beispiel hat so die bereits im vorigen Kapitel angeführte Änderung der Zentralwellenlänge eines Impulses maximal die Anpassung einiger optischer Komponenten im Modul NOPA zur Folge. In allen anderen Modulen müssen keine Korrekturen vorgenommen werden. Diese weitestgehende Entkopplung der funktionellen Einheiten reduziert den Justageaufwand erheblich.
- Zweitens hat die Festlegung von Ort und Richtung des Laser-Impulses am Ende eines jeden Moduls und damit auch am Beginn des darauffolgenden Auswirkung auf die Positionierung der optischen Komponenten innerhalb des Moduls. Bisher erfolgte die korrekte Positionierung in allen Freiheitsgraden der optischen Komponente stets relativ

²gilt für alle Module außer Messplatz und Autokorrelator

in Bezug auf die Platzierung der vorherigen. Durch die jetzt eingeführten absoluten Strahlwegen kann bei der Montage der optischen Komponenten auf einige der Freiheitsgrade verzichtet werden, da eine Variabilität in diesen Freiheitsgraden nicht mehr erforderlich ist. Am deutlichsten wurde diese Reduktion im Modul Prismenkompressor (Kapitel 3.6), in dem mehrere optische Komponenten in einen Halter integriert werden konnten, so dass die Anzahl der Freiheitsgrade aller optischen Komponenten innerhalb dieses Moduls nur noch $1/3$ der ursprünglichen Anzahl beträgt. Die geringere Anzahl der Freiheitsgrade im gesamten experimentellen Aufbau reduziert den Justageaufwand ebenfalls deutlich.

Zudem wurde die Diagnostik so modifiziert, dass absolute Werte, also physikalische Größen mit physikalischen Einheiten, keine „arbitrary units“, gemessen werden. Es wird, wenn praktikabel, das selbe Messgerät für alle Module benutzt. Das geschieht durch die Verwendung mobiler Messköpfe oder die Einkopplung des Impulses in eine Glasfaser zur Weiterleitung zum Messgerät. Außerdem kann von allen relevanten Punkten im Experiment der Impuls mithilfe von optischen Komponenten auf Repositionierplatten in den Autokorrelator eingekoppelt werden. Die optischen Komponenten im eigentlichen Messaufbau müssen daher nie dejustiert werden, um die Impulseigenschaften zu bestimmen. Aufgrund dieser Maßnahmen werden Eigenschaften der Impulse an verschiedenen Orten des Experimentes miteinander vergleichbar. Dadurch sind Messungen leichter zu reproduzieren und Fehler im Experiment einfacher zu finden.

Im Detail gliedert sich der modulare experimentelle Gesamtaufbau wie folgt: Nach dem Oszillator, in dem die Laser-Impulse erzeugt werden, und dem regenerativen Verstärker, in dem die erzeugten Laser-Impulse auf die notwendige Leistung verstärkt werden, erfolgt die Aufteilung in einen Anrege- und einen Abfrage-Zweig. Die beiden auch im Labor spiegelsymmetrisch aufgebauten Zweige sind für die unabhängige Variation des Anrege- und des Abfrage-Impulses notwendig. Die durchgezogenen Linien zeigen den Standardaufbau. In den Modulen NOPA werden die Impulse jeweils in Zentralwellenlänge und spektraler Breite an die Erfordernisse des Experiments angepasst. Die erste Stufe der Impulskompression, vorwiegend des Chirps 1. Ordnung, findet in den Modulen Prismenkompressor statt. In den Modulen Impuls-Former können die Beiträge des Chirps höherer Ordnung unabhängig voneinander kompensiert und beliebige Amplitudenverläufe der Intensität der Impulse eingestellt werden. Bis hierhin ist der Aufbau für den Anrege- und Abfrage-Zweig gleich. Die optische Weglänge ist also in beiden Zweigen identisch. Deshalb kann im Knotenpunkt CP durch den Austausch einer Repositionierplatte entschieden werden, welcher der beiden Zweige als Anrege- bzw. Abfrage-Impuls in das Modul Messplatz eingekoppelt wird. Im letzten Modul, dem eigentlichen Messplatz, durchläuft der Anrege-Impuls noch die für zeitaufgelöste Messungen notwendige variable Verzögerungsstrecke.

Für Messungen, die höhere Intensitäten der Laser-Impulse erfordern, können die Module LCD-Shaper einfach übergangen werden. Als Ausgleich für die geringere Wegstrecke der Impulse wurde jeweils eine Ersatzstrecke vorgesehen, so dass die Anrege- und Abfrage-Impulse auch weiterhin am Ort der Probe zeitlich koinzidieren.

Aufgrund des modularen Designs können zudem technische Neu- und Weiterentwicklungen

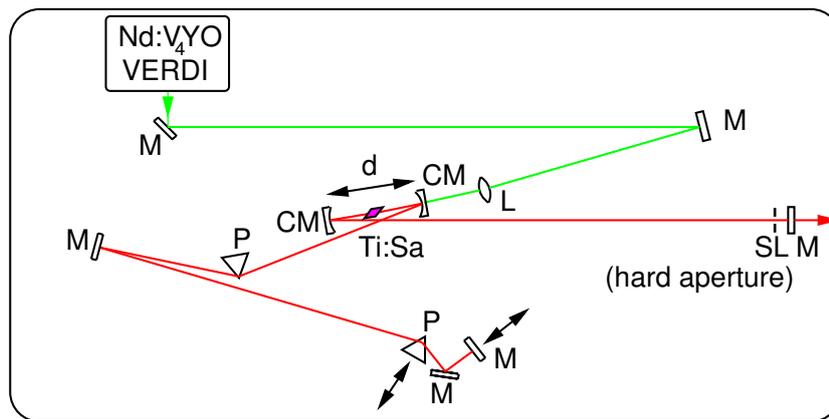


Abb. 3.2.: Modul: Oszillator

Das Lasermedium dieses *Hard-Apperture Kerr-Lens Mode-Locking Oscillators* ist ein Ti:Sa Kristall, durch einen Nd:V₄YO Verdi gepumpt.

M: Spiegel, CM: Faltungsspiegel, P: Prisma, SL: Spalt, L: Bikonvexlinse

im Bereich der Ultrakurzzeit-Spektroskopie problemlos in den bestehenden Aufbau integriert werden, indem das betreffende Modul durch die Neuerung ersetzt wird. Eine Neugestaltung des Gesamtaufbaus ist somit nicht notwendig.

Die folgende Variationsmöglichkeiten im experimentellen Aufbau wurden hingegen bereits berücksichtigt:

Für bestimmte Experimente kann es sinnvoll sein, mit einem Supercontinuum abzufragen. Aufgrund der Gruppengeschwindigkeitsdispersion³ und dem damit verbundenen zeitlichen Auseinanderlaufen des Impulses, muss die Weißlichterzeugung so nah wie möglich am Messplatz sein (rote Linien in Abb. 3.1).

Einige Arbeiten [Shi99] [Zei01] beschäftigen sich mit der Erzeugung ultrakurzer Impulse direkt aus NOPAs, indem das Seedlicht vor der Summen- bzw. Differenzmischung mit Hilfe des LCD-Shapers entsprechend geformt wird (grüne Linien in Abb. 3.1). Die Kompression der Impulse nach dem NOPA entfällt. Die Module LCD-Shaper sind daher auf Platten montiert und könnten somit ohne größeren Aufwand versetzt werden.

Die Funktionsweise und der Aufbau der einzelnen Module werden in den nächsten Kapiteln vorgestellt.

3.3. Modul: Oszillator

Die Quelle der ultrakurzen Laser-Impulse wird aufgrund ihres Funktionsprinzips als *hard aperture Kerr-lens mode locking oscillator* bezeichnet [Geo92] [Bra93]. Der Aufbau erfolgte in Vorgängerarbeiten [III96] [Bai04]. Dort findet sich auch die detaillierte Beschreibung der einzelnen Komponenten des Oszillators, des Pumplasers, der für den Betrieb notwendi-

³Engl.: Group Velocity Dispersion, GVD

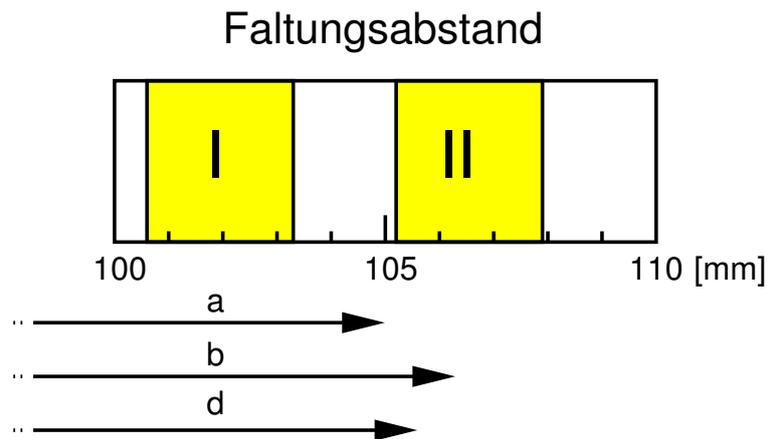


Abb. 3.3.: Stabilitätszonen im Dauerstrich-Modus als Funktion des Abstands der beiden Faltungsspiegel in mm.

Im modengekoppelten Betrieb stehen die Pfeillängen für:

- a) hohe Impulsenergie aber schlechtes Modenprofil
- b) gutes Modenprofil aber sehr geringe Intensität der Laser-Impulse
- d) der für die nachfolgende Verstärkung optimale Kompromiss aus Impulsenergie und Modenqualität

gen Detektions- und Kontrollsysteme sowie ein kurzer Abriss der Geschichte der Erzeugung kurzer Impulse.

Im Gegensatz zu vielen Arbeiten der vergangenen Jahre, die sich auf kürzere Impulse direkt aus dem Oszillator konzentrieren [Bac94], werden hier die erzeugten Laser-Impulse im Anschluss verstärkt, in der Wellenlänge angepasst und zeitlich komprimiert. Optimaler Betrieb des Oszillators bedeutet im Kontext des hier vorgestellten Gesamtaufbaus also gut verstärkbare Laser-Impulse, d.h. gutes Modenprofil und angepasste spektrale Breite [Spi94].

Als der entscheidende Parameter für die Qualität der Lasermode hat sich dabei der Abstand der beiden Faltungsspiegel (CM in Abbildung 3.2) erwiesen. Aus diesem Grund soll hier kurz auf dem Zusammenhang zwischen Modenprofil und Faltungsabstand eingegangen werden. Bei geöffneter Blende (SL), also ohne *hard aperture*, gibt es 2 voneinander getrennte Bereiche des Faltungsabstand, die einen stabilen Betrieb des Lasers im Dauerstrich-Modus gewähren [Boe97]. In Abbildung 3.3 sind diese Bereiche gelb unterlegt. Grund für diese zwei separaten Zonen sind die asymmetrischen Armlängen des x-förmig gefalteten Aufbaus [Sie86]. Berücksichtigt man in den Rechnungen zudem die im Lasermedium bei hohen Intensitäten sich ausbildende Kerr-Linse, so zeigt sich, dass für den modengekoppelten Betrieb des Lasers die größten Impulsenergien für einen Faltungsabstand etwas kleiner als die Stabilitätszone II erreicht werden können [Pic93]⁴. In Abbildung 3.3 entspricht dieser Faltungsabstand dem mit „a“ gekennzeichneten Pfeil. Allerdings wird hier kein definiertes räumliches Modenprofil erzeugt.

Andererseits zeigen die Rechnungen, dass für einen Faltungsabstand, der der Mitte der Stabilitätszone II entspricht, eine nahezu perfekte TEM_{00} Mode erzielt werden kann (Pfeil „b“ in

⁴Durch Berücksichtigung der Kerrlinse verändern sich auch die Positionen der beiden Stabilitätszonen geringfügig

3. Messaufbau

Abb.3.3). Die Energien der so erzeugten Impulse sind aber deutlich geringer.

In der Praxis muss nun ein Kompromiss zwischen Modenqualität und Intensität der erzeugten Laser-Impulse gefunden werden, der auf den Betrieb des nachfolgenden regenerativen Verstärkers optimiert ist. Für den hier vorgestellten experimentellen Aufbau erwies sich ein Faltungsabstand als optimal, der zwar noch innerhalb der Stabilitätszone II liegt, sich aber nahe der inneren Grenze befindet (Abb.3.3 Pfeil „d“)

Zusammenfassend finden sich in folgender Tabelle die Daten des Oszillators:

Pumpleistung Verdi:	4,2	W
Pumpwellenlänge Verdi:	527	nm
Durchschn. Leistung:	300	mW
Impulsenergie:	3	nJ
Wiederholrate:	100	MHz
Zentralwellenlänge:	802	nm
Spektrale Halbwertsbreite:	47	nm
Länge der Impulse:	26	fs

Tabelle 3.1.: Die Parameter des Moduls Oszillator

3.4. Modul: Regenerativer Verstärker

Die Energie der Impulse aus dem Oszillator ist mit ca. 3 nJ für Weißlichterzeugung und parametrische Prozesse zu gering. In dem in Abbildung 3.4 gezeigten Modul Regenerativer Verstärker werden sie deshalb um ca. 5 Größenordnungen verstärkt, so dass bei einer Wiederholrate von 1 kHz und abzüglich der Verluste durch Expander und Kompressor Impulsenergien von 350 μ J für die parametrische Konversion zur Verfügung stehen.

Da bei einer direkten Verstärkung der Impulse aus dem Oszillator die erzeugten Spitzenintensitäten Schäden an optischen Komponenten verursachen würden, wird deshalb den Impulsen vor der Verstärkung durch einen Gitter-Expander ein reversibler spektraler Chirp aufgeprägt, der im Anschluss an den Verstärkungsprozess ebenfalls durch einen Gitter-Kompressor wieder kompensiert wird.

Als Verstärkermedium wird wie im Modul Oszillator ein mit Titan dotierter Saphirkristall verwendet. Für höhere Stabilität und längere Wartungsintervalle sind Teile des Resonators evakuiert (kein Staub, keine Feuchtigkeit). Die Kühlung des Kristalls durch ein Peltier-Element auf -25° C hat eine geringere thermische Linse und eine höhere Verstärkungseffizienz zur Folge. Die Ein- und Auskopplung der Seed- bzw. der verstärkten Impulse erfolgt durch Drehung der Polarisation mit Hilfe einer Pockelszelle, deren Schaltzeiten weniger als 7 ns betragen. Durch einen Faradayrotator werden die beiden entgegengesetzt propagierenden Impulse getrennt [Bai04].

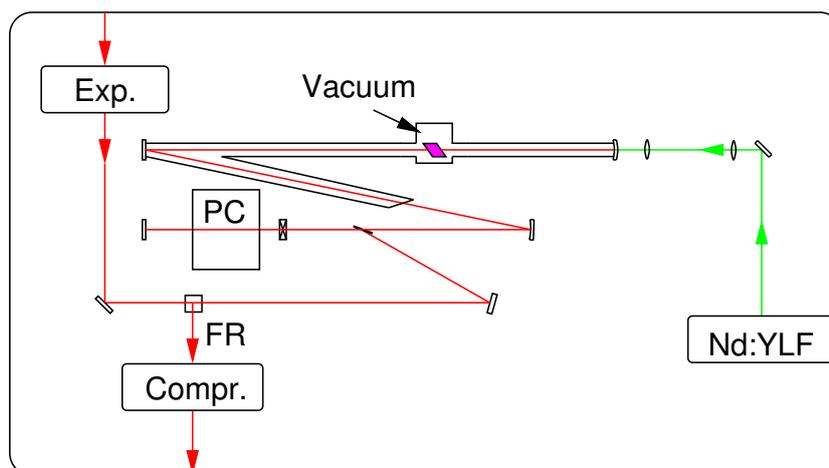


Abb. 3.4.: Modul: Regenerativer Verstärker

Das Laser-Medium ist wieder ein Ti:Sa Kristall, hier durch einen Nd:YLF-Laser (Spectra Physics, Merlin) gepumpt. Vor der Verstärkung wird den Impulsen durch den Gitter-Expander (Exp.) ein reversibler spektraler Chirp aufgeprägt, der nach der Verstärkung durch den Gitter-Kompressor (Compr.) korrigiert wird. Die Einkopplung der Seed-Impulse und die Auskopplung der verstärkten Laser-Impulse erfolgt durch den Faraday-Rotator (FR), nachdem in der Pockelszelle (PC) die Polarisation um 90° gedreht wurde.

Der regenerative Verstärker ist nicht auf maximale Leistung ausgelegt, da anschließend die verstärkten Impulse parametrisch konvertiert und zeitlich komprimiert werden. Entscheidend sind geringes Schuss zu Schuss Rauschen, gute Modenqualität sowie konstante Leistung und Strahlqualität über mehrere Stunden.

Durch folgende Punkte konnten diese Anforderungen erreicht werden:

- Kurze optische Wege im Verstärker
- Temperierung einzelner Elemente des Verstärkerbaus (Peltierelement, Pockelszelle, Unterseite des Pumplasers)
- Anpassung der Pumpleistung und der Anzahl der Umläufe des Impulse im Resonator, so dass die Verstärkung sättigt
- Verzicht auf selbsttätig regelnde Spiegel
- Integration aller signifikanten Wärmequellen im Labor in einem separat kühlbaren Kabinett abseits des optischen Tisches

3. Messaufbau

In der folgenden Tabelle sind die Parameter des Regenerativen Verstärkers zusammengefasst:

Pumpenergie Merlin:	9	mJ
Pumpwellenlänge:	527	nm
Dauer der Pumpimpulse	300	ns
Wiederholrate:	1007	kHz
Impulsenergie:	350	μ J
Zentralwellenlänge:	794	nm
Länge der Impulse:	< 80	fs

Tabelle 3.2.: Die Parameter des Regenerativen Verstärkers

3.5. Modul: NOPA

Zeitaufgelöste spektroskopische Untersuchungen setzen Laser-Impulse ausreichender Intensität mit Frequenzen im Absorptionsbereich der zu untersuchenden Probe bzw. des durch optische Anregung erzeugten Produkts voraus. Je größer der Bereich ist, in dem die Zentralwellenlänge der Impulse variiert werden kann, desto unterschiedlicher können die Proben sein. Ebenso muss die spektrale Breite an die Erfordernisse des Experimentes anpassbar sein. Ultrakurze Laser-Impulse erfordern z.B. spektral sehr breite Impulse, deren frequenzabhängiger Intensitätsverlauf zudem noch unstrukturiert sein muss, um Seitenbanden im Zeitverlauf der Impulse zu vermeiden⁵. Wie der gesamte experimentelle Aufbau, so soll auch das Modul NOPA einfache zu handhaben und Einstellungen müssen gut reproduzierbar sein.

Zur Erfüllung der Forderungen wurde das Modul NOPA⁶ neu aufgebaut. Die theoretischen Grundlagen der Frequenzanpassung durch optisch parametrische Verstärkung sowie die Vorteile der nicht-kollinearen Strahlführung von Seed- und Pumpimpuls wurden bereits in Kapitel 2.1 dargelegt. Zu Beginn der Ausführungen wird das neu gestaltete Modul NOPA beschrieben. Da in dem Prozess der parametrischen Verstärkung die Eigenschaften des Weißlichts weitestgehend erhalten bleiben [Chr88] [Rie00], ist die Qualität des Weißlichts also von entscheidender Bedeutung für die Qualität der im NOPA erzeugten Laser-Impulse. Deshalb wird im mittleren Teil dieses Kapitels kurz auf die Weißlichterzeugung eingegangen. Zum Schluss soll durch eine Auswahl von Spektren der parametrisch verstärkten Laser-Impulse die große Variabilität des beschriebenen Aufbaus demonstriert werden.

Aufbau Im Modul NOPA, dargestellt in Abbildung 3.5, findet die Teilung des Laser-Impulses in einen Anrege- und einen Abfragezweig statt. Da beide Zweige spiegelsymmetrisch zueinander sind, werden der Strahlengang und die optischen Komponenten für nur einen der Zweige beschrieben. Von dem im vorigen Modul verstärkten Laser-Impuls werden durch

⁵Der Zusammenhang zwischen Intensitätsverlauf im Frequenz- und Zeitraum wurde bereits in Kapitel 2.1 erläutert

⁶NOPA: Non-collinear Optical Parametric Amplifier

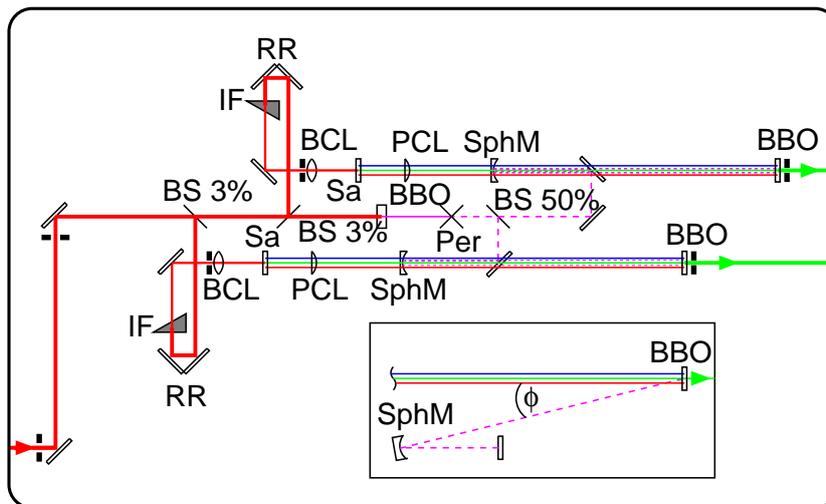


Abb. 3.5.: Modul: NOPA

Die beiden Zweige für den Anrege- und Abfrage-Impuls sind spiegelsymmetrisch zueinander. Die Strahlagen sind in beiden Zweigen durch die Blende vor der Bikonvexlinse (BCL) und der Blende nach dem BBO-Kristall (BBO) absolut festgelegt.

Inlay: Seitenansicht eines Ausschnitts des Aufbaus zur Verdeutlichung der kollinearen Strahlführung von Pump und Seed.

ϕ : Kollinearitätswinkel, BS: Strahlteiler, IF: Graukeil, RR: Retro-Reflektor, BCL: Bikonvexlinse, Sa: Saphir, PCL: Plankonvexlinse, SphM: Sphärischer Spiegel, BBO: BBO-Kristall, Per: Periskop zur Änderung der Strahlhöhe über dem optischen Tisch

eine planparallele QS-Platte (BS 3%), deren Rückseite für 800 nm antireflexbeschichtet ist, 3 % der Intensität für die Weißlichterzeugung im Saphir (Sa) in einem Winkel unter 90° reflektiert. Durch Verschieben des Retro-Reflektor (RR) kann der Teil vom Spektrum des Weißlichts (= Frequenz der Seed-Photonen) variiert werden, der später im BBO⁷-Kristall mit dem frequenzverdoppelten Laser-Impuls (= Pump-Photonen) überlagert wird.

Die erste Blende vor der Bikonvexlinse (BCL), ein Achromat, und die zweite Blende am Ausgang des Moduls legen Punkt und Richtung des Weißlichts und damit auch des parametrisch verstärkten Impulses nach dem BBO-Kristall absolut fest. Alle optischen Komponenten wurden in Bezug zu dieser ausgezeichneten Achse implementiert und nur in den Freiheitsgraden flexibel belassen, die für die Frequenzänderung bzw. Einstellung der Phasenanpassungsbedingung notwendig sind. Dadurch ließ sich die Anzahl der Freiheitsgrade signifikant reduzieren und die Justage wurde erheblich vereinfacht.

Die Bikonvexlinse (BCL) fokussiert den mit dem Graukeil (IF) in der Intensität angepassten Laser-Impuls in die Saphirscheibe (Sa), die zur Variation der Position des Fokus im Saphir longitudinal verschiebbar ist. Die zur Fokussierung des Weißlichts in den BBO notwendige QS-Plankonvexlinse (PCL) wurde zur Verringerung der GVD auf minimale Glasstärke abgeschliffen. Dadurch wird die Bandbreite des Weißlichts vergrößert, die mit dem Pump-Impuls im BBO zeitlich überlappt. Es lassen sich so spektral wesentlich breitere NOPA-Impulse erzeugen.

Der nicht zur Weißlichterzeugung ausgekoppelte Teil des Impulses wird in einem BBO-

⁷ β -Barium-Borat

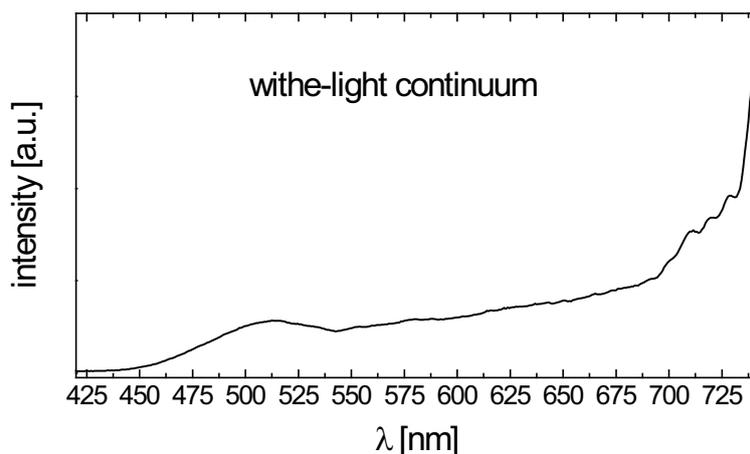


Abb. 3.6.: Intensitätsspektrum des im Saphir erzeugten Weißlichts

Kristall frequenzverdoppelt. Nach einem Periskop erfolgt die Aufteilung des frequenzverdoppelten Lichts auf die beiden Zweige durch einen 50% Strahlteiler (BS 50%). Auf den justierbaren Umlenkspiegel folgt im Strahlengang ein sphärischer Spiegel (SphM), der zur Variation des Winkels ϕ zwischen Seed und Pump sowohl um die Querachse gedreht als auch in Strahlrichtung verschoben werden kann (siehe Inlay der Abbildung 3.5). Zusammen mit dem ebenfalls um die Querachse drehbaren BBO-Kristall ist so die Einstellung der Phasenanpassungsbedingung für parametrische Konversion möglich. Der Fokus des frequenzverdoppelten Impulses befindet sich zur Vermeidung von Selbstfokussierung und anderen höheren nicht-linearen Effekten ca. 5 cm vor dem BBO-Kristall, der des Weißlichts ca. 5 cm danach. Durch Variation des für die parametrische Konversion genutzten Kristallvolumens lassen sich Konversionseffizienz und Rauschen für die jeweilige Anwendung optimieren [Cer97] [Cer98] [Zha00].

Weißlichterzeugung Die Erzeugung der Laser-Impulse erfolgt durch die Verstärkung eines Ausschnitts aus dem Spektrum des Weißlichts um mehrere Größenordnungen. Da die zeitliche Kompression der Impulse eine feste Phasenbeziehung aller spektralen Komponenten sowie einen im Frequenzraum möglichst glatten und unstrukturierten Intensitätsverlauf voraussetzt, muss auch das Weißlicht diese Anforderungen erfüllen.

Eine geschlossene Theorie der Weißlichterzeugung existiert zur Zeit noch nicht. Neben Selbstphasenmodulation und Selbstfokussierung spielen noch andere nicht-lineare Effekte eine Rolle [For83a] [For83b] [Yan84], deren Zusammenwirken die Qualität des Weißlichts bestimmt. Eine große spektrale Breite des Weißlichts setzt zudem eine gewisse Materialstärke des Kristalls voraus. In vielen Arbeiten [Ree95] [Rie00] wurden deshalb als Medium Saphirscheiben von 3 mm Dicke verwendet. Andererseits nimmt die zeitliche Kohärenz des Weißlichts mit abnehmender Länge des Kristalls zu [Dud02]. Zudem wird bei dünneren Saphirscheiben das Auseinanderlaufen des Impulses aufgrund von GVD reduziert. In dem hier beschriebenen Aufbau erwies sich eine 2 mm dicke Saphirscheibe als optimaler Kompromiss zwischen spektraler Breite und Kohärenzeigenschaften des Weißlichts.

Neben den Phasenbeziehungen der spektralen Komponenten des Weißlichts spielt auch der Intensitätsverlauf eine entscheidende Rolle, da die Eigenschaften des Weißlichts bei der Verstärkung erhalten bleiben. Durch die kreisförmige Einschränkung der nicht perfekten TEM₀₀-Mode des Laser-Impulses aus dem regenerativen Verstärker lassen sich Strukturen im Spektrum des Weißlichts deutlich reduzieren. Die bereits beschriebene Irisblende vor der Bikonvexlinse dient daher auch als Modenblende. Abbildung 3.6 zeigt, dass ab etwa 470 nm die Intensität des Weißlichts für den anschließenden Verstärkungsprozess ausreichend ist. Von dort bis in den Bereich des Anstiegs bei ca. 720 nm lassen sich durch parametrische Verstärkung der Seed-Photonen glatte und unstrukturierte Licht-Impulse mit variabler Zentralwellenlänge erzeugen.

Spektren der NOPA-Impulse Die große Variabilität des Moduls NOPA bezüglich Anpassung der Impulse in Zentralwellenlänge und spektraler Breite soll anhand von vier Spektren demonstriert werden. Die Auswahl der Zentralwellenlänge der Laser-Impulse erfolgt dadurch, dass der entsprechende Teil des Weißlichtspektrums mit dem frequenzverdoppelten Impuls im BBO-Kristall zeitlich überlagert wird. Mit Hilfe des Phasenanpassungswinkels kann die spektrale Breite der erzeugten Impulse beeinflusst werden.

In Abbildung 3.7 ist jeweils neben den Spektren noch der im Energieraum (Intensität über cm^{-1}) gaußförmige Intensitätsverlauf gezeichnet, der im Modul Impuls-Former (Kapitel 3.7) durch Amplitudenmodulation erzeugt werden kann. Bei diesem Intensitätsverlauf ist bei optimaler Kompression der Phasendispersion der zeitliche Intensitätsverlauf ebenfalls gaußförmig und damit frei von Seitenbanden⁸. Im Folgenden ist deshalb zur Charakterisierung der NOPA-Impulse das Fourierlimit angegeben; die Zeitdauer gaußförmiger Impulse ohne Phasendispersion.

Entspricht der Phasenanpassungswinkel der eingestellten Zentralwellenlänge, haben die erzeugten Impulse eine spektrale Breite von 30 - 40 nm und Impulsenergien von 3 - 4 μJ . Der in Abbildung 3.7.a gezeigte Impuls hat bei einer Zentralwellenlänge von 568 nm eine spektrale Breite von 35 nm. Die Gauß-Anpassung reduziert die Halbwertsbreite auf 28 nm. Das Fourierlimit beträgt dann 15 fs.

Wird dem Weißlicht durch Quarzglas zusätzlicher Chirp aufgeprägt, verringert sich der Frequenzbereich, der mit dem frequenzverdoppelten Impuls zeitlich im BBO-Kristall überlagert. Die so erzeugten Impulse sind spektral schmäler. Die Impulsenergien betragen ebenfalls 3 - 4 μJ , so dass der Gain, die Verstärkung pro Frequenzintervall, deutlich größer ist. Abbildung 3.7.b zeigt das Spektrum eines Impulses, der in Experimenten Anwendung fand, bei denen das irreversible Bleichen von Bacteriorhodopsin-Filmen in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Intensität der Laser-Impulse untersucht wurde. Die Halbwertsbreite beträgt 11 nm bzw. 9 nm für die Gauß-Anpassung. Naturgemäß sind diese schmalbandigen Impulse im Zeitraum länger, so dass das Fourierlimit hier 50 fs beträgt (Abb.7.b).

Entspricht der Phasenanpassungswinkel nicht exakt dem ausgewählten Frequenzbereich des Weißlichts, so lassen sich spektral sehr breite Impulse erzeugen. Der Impuls in Abbildung

⁸Wie in Kapitel 2.1 erläutert, ist für Impulse ohne Phasendispersion der Intensitätsverlauf über der Frequenz die Fouriertransformierte zum zeitlichen Intensitätsverlauf.

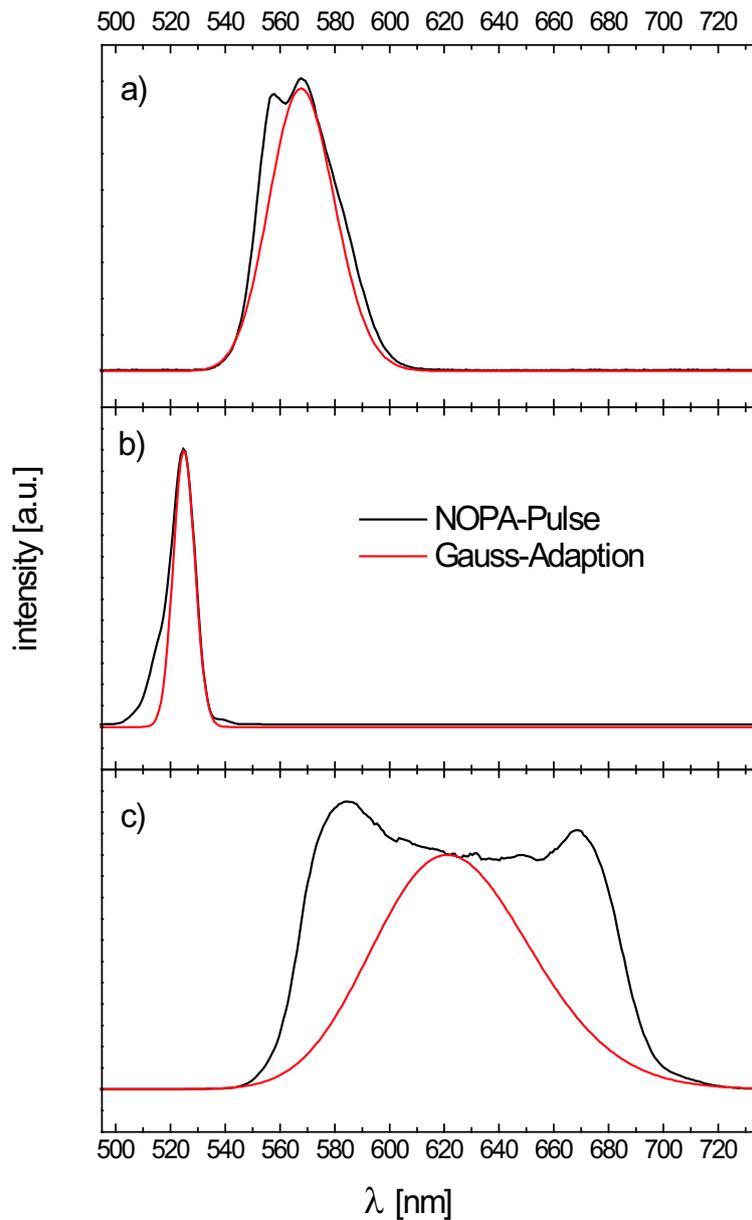


Abb. 3.7.: Intensitätsspektren der parametrisch verstärkten Laser-Impulse. Zusätzlich ist der im Energieraum (Intensität über cm^{-1}) gaußförmige Intensitätsverlauf (rote Linie) gezeigt.

- a) Die exakte Abstimmung des Phasen Anpassungswinkel auf die eingestellte Zentralwellenlänge ergibt moderat breite Impulse hoher Intensität
- b) Zusätzlicher, dem Weißlicht aufgeprägter Chirp, bewirkt sehr schmalbandige Impulse mit hohem Gain
- c) Entspricht der Phasen Anpassungswinkel nicht exakt der eingestellten Zentralwellenlänge, lassen sich spektral sehr breite Impulse erzeugen

3.7.c hat eine Halbwertsbreite von 120 nm. Dieser Intensitätsverlauf im Frequenzraum führt selbst bei optimaler Kompression der Phasendisperion zu Seitenbanden im Zeitraum. Durch Anpassung des Amplitudenverlaufs im Modul Impuls-Former lässt sich ein gaußförmiger und somit im Zeitraum seitenbandfreier Impuls einer Breite von 60 nm erzeugen, dessen Fourier-

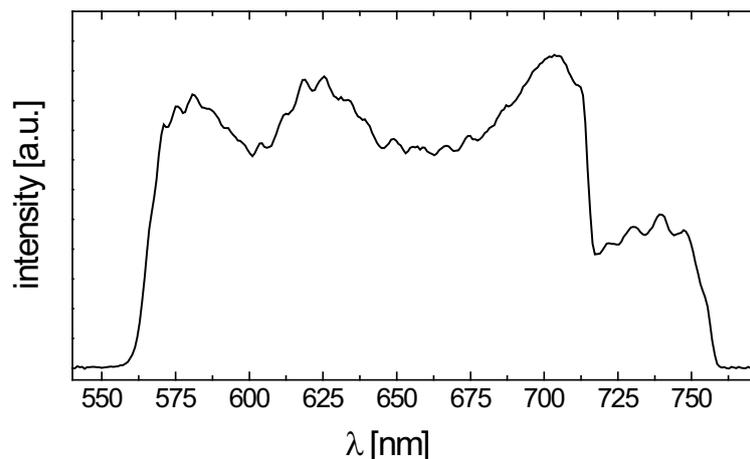


Abb. 3.8.: Parametrisch verstärkter Impuls maximaler spektraler Breite

limit bei 8 fs liegt.

Durch weitere Dejustage des Phasen Anpassungswinkels lassen sich Impulse mit Halbwertsbreiten bis zu 200 nm erzeugen, wie in Abbildung 3.8 ersichtlich. Aufgrund der Struktur ist dieser Impuls zwar nicht gut zeitlich komprimierbar, kann aber als Weißlicht-Abfrage-Impuls genutzt werden. Selbst bei nicht optimaler Impulskompression können Kinetiken mit 200 nm spektraler Breite (das entspricht je nach Zentralwellenlänge etwa 5700 cm^{-1}) in transien ter Absorptionsänderung gemessen werden. Der Vorteil liegt in der um Größenordnungen höheren Intensität im Vergleich zur Abfrage mit Weißlicht.

Das neu realisierte Modul NOPA liefert also bei einfacher Handhabung abstimmbare Impulse mit Zentralwellenlängen zwischen etwa 475 nm und 700 nm, spektralen Breiten zwischen 9 nm und 200 nm und Energien bis $4 \mu\text{J}$. Die spektralen Halbwertsbreiten sind für die Erzeugung von sub-10 fs Impulsen ausreichend, so dass auf die Erzeugung von Superkontinua in Glasfasern [Bai04] verzichtet werden kann. Neben einem wesentlich vereinfachten Aufbau durch den Verzicht auf Glasfasern sind zudem die Impulsenergien um ca. 2 Größenordnungen höher.

3.6. Modul: Prismenkompressor

Im Frequenzbereich der im Modul NOPA erzeugten Laser-Impulse sind die im experimentellen Aufbau verwendeten Materialien (BBO, Quarzglas, Saphir,..) sowie die Luft normal dispersiv, d.h. die Brechzahl nimmt mit der Wellenlänge ab. Die größere Gruppengeschwindigkeit der spektral langwelligeren Komponenten des Laser-Impulses im Vergleich zu den kurzwelligen Anteilen bewirkt ein zeitliches Auseinanderlaufen der Impulse. Daher müssen in Aufbauten zur Korrektur der Phasendispersion die langwelligeren Anteile der Laser-Impulse relativ zu den kurzwelligen verzögert werden, so dass am Ort der Probe alle spektralen Komponenten die gleiche Phase aufweisen. Mit den in der Kurzzeit-Spektroskopie häufig verwendeten Gitter- und Prismenkompressoren [Tre69] [For84] lässt sich nur der quadratische Term

3. Messaufbau

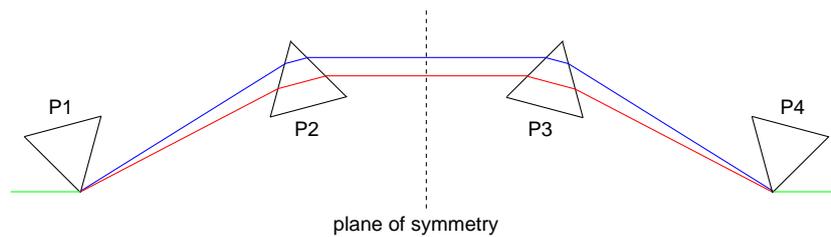


Abb. 3.9.: Schematische Darstellung eines Prismenkompressors: Der durch normal dispersive Medien verursachte lineare Chirp eines Laser-Impulses kann korrigiert werden, da die langwelligeren Komponenten mehr Glas durchlaufen müssen.

der Phasendispersion⁹ kompensieren, bzw. in Kombination auch der kubische Term [For87] [Kan94a] [Kan94b], während die höheren Ordnungen nicht direkt und vor allem nicht unabhängig voneinander zugänglich sind. Da aber ultrakurze (sub-10 fs) Impulse notwendigerweise spektral sehr breit sind, bewirken hier auch die höheren Ordnungen der Phasendispersion ein zeitliches Auseinanderlaufen der Impulse und müssen daher ebenso kompensiert werden. Die Kompensation der Phasendispersion erfolgt daher in zwei Stufen. Der dominierende Chirp 1. Ordnung wird in dem hier vorgestellten Modul Prismenkompressor korrigiert. Die verbliebenen höheren Ordnungen werden im darauf folgenden Modul Impuls-Former ausgeglichen.

Die Kompressionswirkung eines Prismenkompressors (Abb.3.9) beruht darauf, dass, nach spektraler Aufspaltung des Impulses im ersten Prisma, die langwelligeren Komponenten mehr Glas als die kurzwelligen Anteile in Prisma 2 und 3 durchlaufen müssen, und damit einen größeren optischen Weg zurücklegen, bevor sie in Prisma 4 wieder zu einem Impuls vereinigt werden. Üblicherweise wird diese 4 Prismen Sequenz in der Symmetrieebene gefaltet, so dass beide Prismen jeweils 2 mal in entgegengesetzter Richtung durchlaufen werden [For84].

Neu an dem hier vorgestellten Aufbau ist die Beschränkung auf die ausschließlich notwendigen Freiheitsgrade, was eine sehr einfache und schnelle Handhabung erlaubt. Wie in Abbildung 3.10 zu sehen ist, wurden Prisma 1 (P1), Prisma 2 (P2) sowie der Faltungsspiegel (CM) und der davor stehende Spalt zu einer Einheit integriert. Diese Einheit lässt sich sowohl in x-Richtung verschieben als auch parallel zur Ebene des optischen Tisches drehen, wobei die Rotationsachse die Spitze des Prismas P1 ist. Der gewünschte symmetrische Durchgang durch beide Prismen kann allein mit diesen 2 Freiheitsgraden für alle Wellenlängen eingestellt werden. Der symmetrische Durchgang, und damit Ein- und Ausfall des Laser-Impulses unter bzw. nahe Brewsterwinkel (die Prismen sind für 620 nm ausgelegt) ergeben für parallel zu Zeichenebene polarisiertes Licht minimale Verluste. Die Trennung des ein- vom auslaufenden Impuls erfolgt durch einen kleinen Höhenversatz am Spiegel M2.

Die Anpassung des Prismenkompressors an den zu korrigierenden Chirp kann auf 2 Arten erfolgen.

- Der Abstand zwischen den beiden Prismen kann durch Verschieben des Retro-Reflektors (RR) in x-Richtung variiert werden. Ein größerer Abstand zwischen den Prismen bewirkt eine größere räumliche Aufspaltung der Farbkomponenten des Impulses. Das

⁹zur Taylorentwicklung der Phasendispersion und dem Zusammenhang zwischen Chirp und Phasendispersion siehe Kapitel 2.1

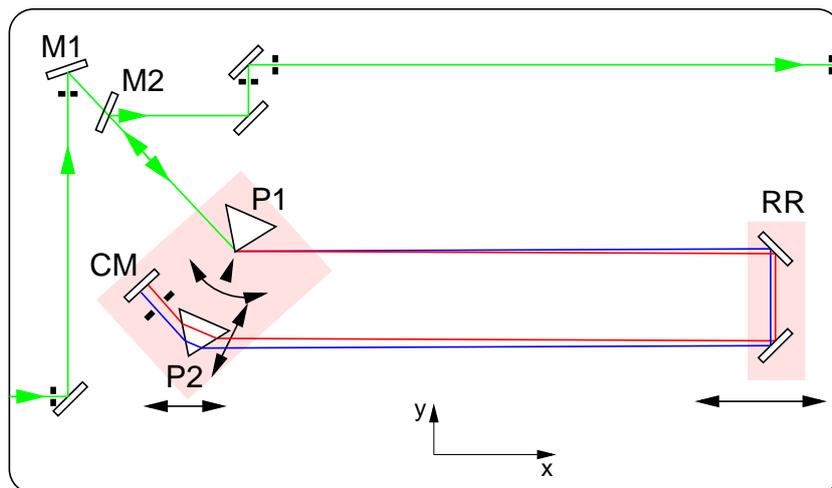


Abb. 3.10.: Modul Prismenkompressor: Prisma P1, Prisma P2 und der Faltungsspiegel CM wurden zur einfacheren Anpassung des Prismenkompressors an die Zentralwellenlänge des Laser-Impulses zu einer Einheit integriert. Durch Verschieben von Prisma P2 oder des Retro-Reflektors RR wird der Aufbau an den zu komprimierenden Chirp des Laser-Impulses angepasst.

hat zur Folge, dass die langwelligen Anteile relativ betrachtet mehr Glas durchlaufen müssen als die kurzwelligen. Im Ergebnis erfährt der Impuls negativen Chirp.

- Prisma P2 kann senkrecht zur Basis der Prismen verschoben werden. Ein größerer Abstand der beiden Prismen führt zu einer für alle Frequenzkomponenten des Impulses vergrößerten Wegstrecke an normal dispersivem Quarzglas in Prisma P2. Als Folge erfährt der Impuls positiven Chirp.

Beiden Änderungen ist gemein, dass sie die Strahlage des Laserimpulses nicht verändern ¹⁰.

In der Praxis erfolgt die Korrektur der Phasendispersion 2. Ordnung, soweit möglich, ausschließlich durch Verschieben von Prisma P2, da bei einer Änderung der Weglänge zwischen den beiden Prismen die zeitliche Koinzidenz von Anrege- und Abfrage-Impuls am Probenort neu angepasst werden müsste.

Der Neuaufbau des Moduls Prismenkompressor erlaubt also eine sehr schnelle, einfache und reproduzierbare Kompression des dominanten quadratischen Terms der Phasendispersion. Die Anpassung des Prismenkompressors an einen anderen Impuls mit neuer Zentralwellenlänge und spektraler Breite sowie die Kompression des linearen Chirp dieses Impulses benötigt nur etwa 10 bis 15 Minuten [Bai02a].

3. Messaufbau

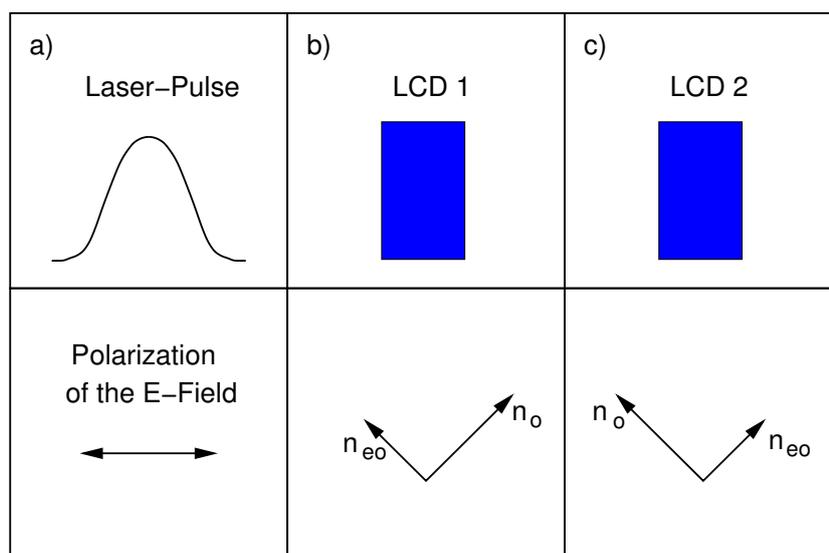


Abb. 3.11.: Schematische Zeichnung zur Erläuterung des Funktionsprinzips der Phasen- und Amplitudenmodulation von Laser-Impulsen durch 2 gekreuzte LCD:

- a) das E-Feld des Laser-Impulses ist linear und parallel zur Ebene des optischen Tisches polarisiert
- b) LCD 1 ist so orientiert, dass die Achsen des ordentlichen (n_o) und des außerordentlichen (n_{eo}) Brechungsindex 45° bzw. -45° zur ursprünglichen Polarisationsrichtung des E-Feldes gedreht sind
- c) LCD 2 ist so orientiert, dass die Richtungen des ordentlichen und des außerordentlichen Brechungsindex relativ zu LCD 1 vertauscht sind

3.7. Modul: Impuls-Former

Nachdem im Modul Prismenkompressor der quadratische Term der Phasendispersion eliminiert wurde, müssen zur Erzeugung von sub-10 fs Impulsen nun noch die höheren Ordnungen beseitigt werden. Der bislang verwendete Hybridbau aus Gitter- und Prismenkompressor [Mar91] ermöglichte nur die Kompression der Phasendispersion dritter Ordnung. Höhere Ordnungen waren nicht zugänglich. Zudem ist die Handhabung einer solchen Kombination aus Gitter- und Prismenkompressor aufwendig und zeitintensiv.

Der Hybridbau wurde daher durch das komplett neu aufgebaute Modul Impulsformer ersetzt, welches die Kompression aller Ordnungen der Phasendispersion ermöglicht. Zudem besteht jetzt die Möglichkeit, auch das Spektrum der Laser-Impulse zu manipulieren. Zu Beginn der Ausführungen wird das Funktionsprinzip der Phasen- und Amplitudenmodulation durch die 2 LCDs¹¹ in der Fourierebene erläutert. Nach der Beschreibung aller optischer Komponenten des Moduls Impuls-Former wird anschließend an je einem Beispiel die Korrektur der Phasendispersion bzw. die Anpassung des Spektrums an einen gewünschten Intensitätsverlauf demonstriert.

¹⁰Bei größeren Verschiebungen des Retro-Reflektors kann es erforderlich sein, den Höhenversatz mit Hilfe des Faltungsspiegels CM leicht zu korrigieren.

¹¹Liquid Crystal Display

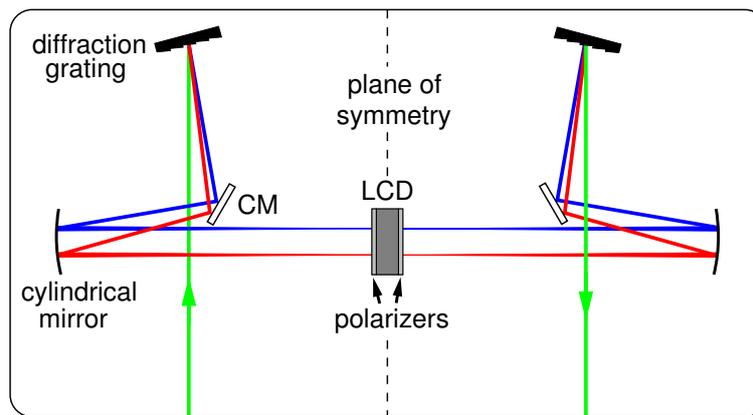


Abb. 3.12.: Modul Impuls-Former: Nach dem Gitter (Aufspaltung des Laserimpulses in seine Frequenzkomponenten) und einem Faltungsspiegel (CM), werden die spektralen Komponenten in der Tischebene auf die LCDs fokussiert. Der Aufbau ist spiegelsymmetrisch zur der Ebene zwischen den beiden LCDs.

Funktionsprinzip: Durch ein Gitter werden die spektralen Komponenten der Laser-Impulse räumlich so aufgespalten, dass auf jedes der 128 Pixel des LCD quasi nur eine Frequenzkomponente trifft. Jedes der 128 Pixel eines LCD stellt einen doppelbrechenden Kristall dar, dessen außerordentlicher Brechungsindex durch das Anlegen einer Spannung variiert werden kann. Anhand der schematischen Zeichnung in Abbildung 3.11 soll die Manipulation der Phase und Amplitude der Farbkomponenten der Laser-Impulse erläutert werden. Das E-Feld des linear polarisierten Laser-Impulses (a) verläuft parallel zur Ebene des optischen Tisches. Das erste LCD (b) ist nun so ausgerichtet, dass die Achse des ordentlichen Brechungsindex unter 45° zur Polarisationsrichtung liegt. Somit steht die Achse des außerordentlichen Brechungsindex unter -45° zur Polarisationsrichtung. Das E-Feld des bisher linear polarisierten Laser-Impulses wird nun in 2 aufeinander senkrecht stehende Komponenten (entlang der ausgezeichneten Achsen) entsprechender Amplitude aufgespalten, die mit verschiedenen Geschwindigkeiten durch das anisotrope Medium propagieren. Die beiden senkrecht aufeinander stehenden Anteile erfahren daher eine Phasendifferenz. Nach dem LCD ist das E-Feld deshalb elliptisch polarisiert, d.h. die Spitze des resultierenden Feldvektors umläuft eine Ellipse um die Ausbreitungsrichtung. Das zweite LCD (c) ist nun relativ zum ersten LCD um 90° gedreht, d.h. die Achsen des ordentlichen und des außerordentlichen Brechungsindex sind vertauscht. Der Anteil des E-Feldes, der bisher mit der Geschwindigkeit des ordentlichen Brechungsindex propagiert ist, bewegt sich nun mit der Geschwindigkeit des außerordentlichen Brechungsindex und umgekehrt. Liegt an beiden LCDs die gleiche Spannung an, so wird die im ersten LCD erzeugte Phasendifferenz zwischen den senkrecht aufeinander stehenden Anteilen des E-Feldes im zweiten LCD gerade wieder kompensiert. Der Laser-Impuls ist daher wieder linear und parallel zur Ebene des optischen Tisches polarisiert. Je größer nun die Differenz zwischen dem ordentlichen und dem außerordentlichen Brechungsindex ist, desto größer ist der optische Weg, den der Laser-Impuls innerhalb der beiden LCDs zurücklegen muss. Für die jeweils 128 Pixel der beiden LCDs lässt sich die angelegte Spannung, und damit auch der außerordentliche Brechungsindex, separat einstellen. Durch die verschiedenen optischen Wege der 128 spektralen Komponenten des Laser-Impulses kann somit praktisch

3. Messaufbau

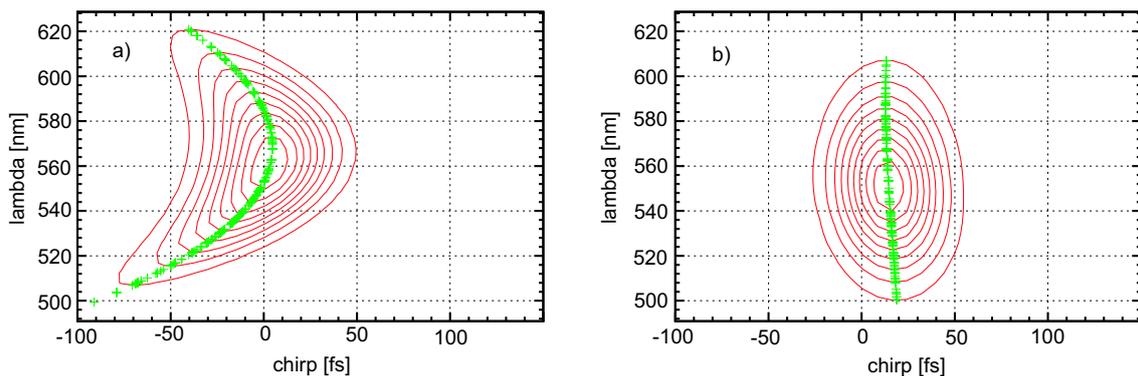


Abb. 3.13.: Die Kreuzkorrelations-FROG-Aufnahmen zeigen die Phasendispersion der einzelnen Frequenzkomponenten des Laser-Impulses am Ort der Probe
grüne Kreuze: Lage (Zeitpunkt) des Maximums einer Frequenzkomponente, rote Linien: Höhenlinien der Intensität

a) zu sehen sind die höheren Ordnungen der Phasendispersion eines Laserimpulses um die Zentralwellenlänge 560 nm, da der lineare Chirp bereits durch den Prismenkompressor elimiert wurde
b) nach der Korrektur im Modul Impuls-Former sind die Frequenzkomponenten des Laser-Impulses am Ort der Probe praktisch frei von Phasendispersion

jeder gewünschte Phasenverlauf erzielt werden.

Wählt man hingegen unterschiedliche Spannungen und damit auch verschiedene außerordentliche Brechungsindizes für LCD 1 und LCD 2, so ist das resultierende E-Feld nach beiden LCDs elliptisch polarisiert. Die Phasendifferenz zwischen den beiden senkrecht aufeinander stehende Teilwellen ergibt sich aus dem Unterschied der beiden außerordentlichen Brechungsindizes. Durch einen Polarisator nach den beiden LCDs kann wieder linear und parallel zur Ebene des optischen Tisches polarisiertes Licht erzeugt werden. Allerdings ist jetzt die Amplitude des linear polarisierten E-Feldes geringer. Da wiederum die Spannungsunterschiede zwischen den 128 Pixelpaaren der beiden LCDs frei gewählt werden können, lässt sich auf diese Art das Spektrum von Laser-Impulsen manipulieren [Wei92] [Yel97] [Bau97] [Bri99] [Wei00] [Lea00].

Aufbau Den Aufbau des Moduls Impuls-Former zeigt Abbildung 3.12. Die spektrale Aufspaltung des Laser-Impulses erfolgt durch ein gebraztes Gitter in Littrow- bzw. Littrow-naher Anordnung. Nach dem Faltungsspiegel (CM) befindet sich ein Zylinderspiegel, der die spektralen Komponenten des optischen Impulses in der Tischebene auf die 128 Pixel der LCDs fokussiert. Die Fokussierung in nur eine Raumrichtung durch die Zylinderoptik reduziert die Intensität pro Fläche und vermeidet mögliche Zerstörungen an Polarisatoren und LCDs. Der Aufbau ist zu der eingezeichneten Ebene spiegelsymmetrisch. Eine weitere Besonderheit ist die sogenannte 4-f-Anordnung; der Abstand

- zwischen dem ersten Gitter und dem Zylinderspiegel
- zwischen dem Zylinderspiegel und der Symmetrie-Ebene zwischen den beiden LCDs
- zwischen dieser Ebene und dem zweiten Zylinderspiegel sowie

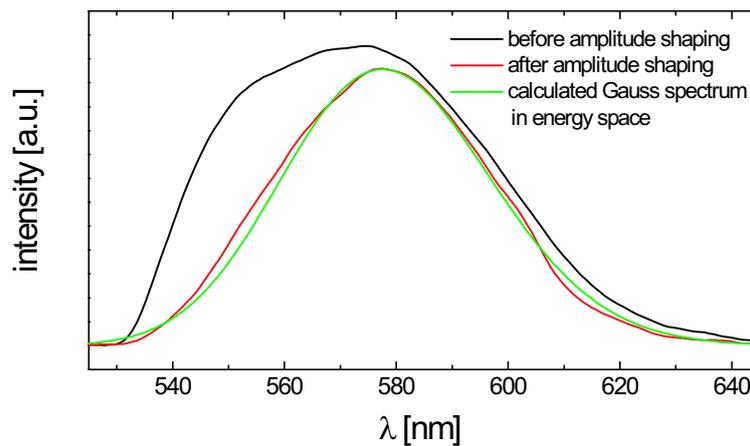


Abb. 3.14.: Anpassung des Spektrums eines Laser-Impulses (schwarze Kurve) an den gewünschten Intensitätsverlauf, ein im Energieraum gaußförmiges Spektrum (grüne Kurve), durch Amplitudenmodulation (rote Kurve)

- zwischen diesem Zylinderspiegel und dem zweiten Gitter

entspricht jeweils dem Fokalabstand f der Zylinderspiegel. Das bewirkt zum einen, dass die durch Aufspaltung am Gitter räumlich getrennten spektralen Komponenten der Laser-Impulse parallel durch die LCDs laufen. Zum anderen befinden sich die LCDs in der Fokalebene der Zylinderspiegel, so dass auf jedes der 128 Pixel quasi nur eine Frequenzkomponente trifft. [Kon02].

Phasen- und Amplitudenmodulation In Abbildung 3.13.a wird der mit Hilfe eines Kreuzkorrelations-FROG (siehe nächstes Kapitel) ermittelten Phasenverlauf eines Laser-Impulses gezeigt, dessen linearer Chirp im Modul Prismenkompressor bereits eliminiert wurde. Zur Zentralwellenlänge des Impulses bei ca. 560 nm eilen sowohl die lang- wie auch die kurzwelligen spektralen Komponenten voraus. Um die Phasendispersion zu kompensieren, müssen die vorauseilenden Anteile im Modul Impuls-Former einen entsprechend größeren optischen Weg zurücklegen. Abbildung 3.13.b zeigt den praktisch phasendispersionsfreien Laser-Impuls nach der Phasenmanipulation durch den Impuls-Former.

Die Anpassung des Spektrums eines Laser-Impulses an einen gewünschten Intensitätsverlauf zeigt Abbildung 3.14. Ein im Energieraum (Intensität über cm^{-1}) nahezu gaußförmiger Intensitätsverlauf um die Zentralwellenlänge 578 nm wird durch Amplitudenmodulation des Laser-Impulses erzeugt.

3.8. Modul: Messaufbau

In den vorausgegangenen Kapiteln wurde gezeigt, wie sich sub-10 fs Laser-Impulse erzeugen lassen, die in Zentralwellenlänge und spektraler Breite an die zu untersuchende Probe, bzw. die interessierende Fragestellung angepasst wurden. Um in spektral aufgelösten Messungen

3. Messaufbau

der transienten Absorption auch tatsächlich die Zeitauflösung erreichen zu können, die die ultrakurzen Laser-Impulse ermöglichen, muss auch der eigentliche Messplatz entsprechend aufgebaut sein.

Aufbau und Funktionsweise des Moduls Messplatz, das in einigen entscheidenden Punkten im Vergleich zum bisherigen Aufbau verändert wurde, werden daher zu Beginn der Ausführungen vorgestellt. Als nächstes wird auf die Strahlführung von Anrege-, Abfrage- und Referenz-Impuls eingegangen, da die Geometrie der Strahlführung einen signifikanten Einfluss auf die Genauigkeit der gemessenen Absorptionsänderung hat. Da die Laser-Impulse am Ort der Probe möglichst kurz sein sollen, wird auch am Ort der Probe die Phasendispersion der Impulse gemessen. Deshalb wird zu Schluss dieses Kapitels die Modifikation des Moduls Messplatz zu einem Kreuzkorrelations-FROG¹² besprochen.

Aufbau des Messplatzes Die Messgröße, die durch den Anrege-Impuls verursachte Änderung der Absorption der Probe, wird bei jedem einzelnen Messvorgang¹³ durch Quotientenbildung aus der Intensität des transmittierten Signals durch die angeregte und durch die nicht-angeregte Probe bestimmt. Durch diese Vorgehensweise ist das Messsignal unabhängig von Schuss-zu-Schuss Rauschen oder Intensitätsschwankungen der Laser-Impulse. Für die Quotientenbildung muss der Abfrage-Impuls in zwei identische Teil-Impulse aufgespalten werden. Wie in Abbildung 3.15 zu sehen ist, erfolgt die Aufspaltung in einen Referenz- und den eigentlichen Abfrage-Impuls durch einen 50% Strahlteiler (50% BS). Der Referenz-Impuls, der Teil des Laser-Impulses, der durch den Strahlteiler propagiert, erreicht die Probe vor dem Anrege-Impuls. Der reflektierte Teil hingegen muss einen zusätzlichen Weg zurücklegen und erreicht die Probe nach dem Anrege-Impuls. Die für die Messung des Zeitverhaltens der Absorptionsänderung notwendige Variation der Zeit zwischen Anrege- und Abfrage-Impuls wird dadurch erreicht, dass der Anrege-Impuls (grün gezeichnet) über eine einfach gefaltete Verzögerungsstrecke läuft, die Verzögerungszeiten bis zu 1,8 ns mit einer Genauigkeit besser 1,7 fs ermöglicht. Die maximale Verzögerungszeit ist durch den Abstand von Referenz- und Abfrage-Impuls begrenzt, da bei größeren Zeiten der Referenz-Impuls nicht mehr vor dem Anrege-Impuls die Probe erreichen würde. Der Zeitabstand zwischen Anrege- und Abfrage-Impuls kann in linearen oder logarithmischen Schritten via Computer vorgegeben werden. Sowohl die schnellsten Wellenpaketsdynamiken als auch die um viele Größenordnungen langsameren Kinetiken können so gemessen werden.

Alle 3 Impulse werden vom Spiegel (CM) auf den oberhalb der üblichen Strahlebene befindlichen Fokussierspiegel (SphM) reflektiert, propagieren dann durch die Probe und können anschließend aufgrund ihrer unterschiedlichen Richtungen einfach getrennt werden. Die Küvetten befinden sich in einer Halterung, die die exakte und reproduzierbare Positionierung unterschiedlicher Küvetten, bzw. des Kristalls für den Kreuzkorrelations-FROG ermöglicht. Die gelb unterlegten optischen Komponenten sind auf einer Repositionierplatte montiert und somit durch andere Aufbauten schnell, präzise und reproduzierbar zu ersetzen. Der gezeigte Aufbau mit Repositionierplatte 1 ist der Standard-Messaufbau für die spektral aufgelöste Messung der transienten Absorption der Probe.

¹²Frequency Resolved Optical Gating

¹³üblicherweise als „Schuss“ bezeichnet

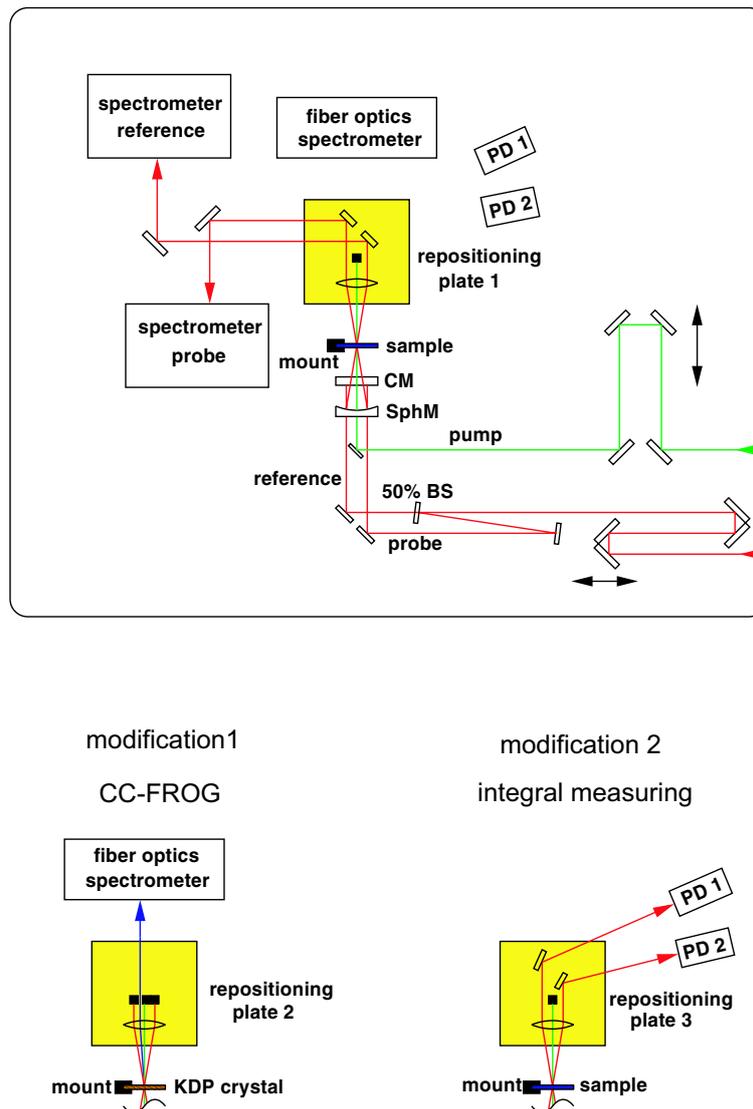


Abb. 3.15.: Modul Messplatz: Der Anrege-Impuls (pump, grün gezeichnet) wird durch einen einfach gefalteten Aufbau verzögert. Der andere Impuls (rot) wird durch einen 50% Strahlteiler (50% BS) in Referenz und Abfrage aufgespalten. Nach dem Faltungsspiegel (CM) und dem Fokussierspiegel (SphM) erfolgt der symmetrische Durchgang durch die Probe (sample).

Standardaufbau: spektral aufgelöste Messung der transienten Absorption durch Quotientenbildung aus Abfrage- und Referenz-Signal.

Modifikation 1: Kreuzkorrelations-FROG: Ersetzen der Probe durch einen KDP-Kristall und Detektion der Summenfrequenz in einem Faser-Spektrometer. Die Zeitverzögerung erfolgt hier durch einen Retro-Reflektor auf einem Piezo im Abfragezweig.

Modifikation 2: Integrale Messung: Sehr schwache Signale können integral durch die 2 Photodioden aufgenommen werden.

Die für die spektral aufgelösten Messungen verwendeten identischen Spektrometer verfügen

über je eine Photodiodenzeile mit 42¹⁴ Kanälen. Je nach spektraler Breite des Abfrage- bzw. Referenz-Impulses werden in den Spektrometern Gitter mit 600 Linien/mm, 1200 Linien/mm oder 1800 Linien/mm verwendet, die eine spektrale Auflösung von 2 nm, 4 nm bzw. 6 nm pro Kanal ermöglichen. Zum Einlesen der Messwerte findet ein 96-Kanal AD-Wandler (Le-Croy) Verwendung. Die am Ausgang des Vorverstärkers anliegenden Stromimpulse, die proportional zu den Energien der Lichtimpulse sind, werden durch den AD-Wandler integriert. Die Integration erfolgt gegatet, d.h. synchronisiert mit den Laser-Impulsen und nur während eines ca. 300 ns langen Zeitfensters. Der störende Einfluss von Streu- und Raumlicht wird so unterdrückt[Wil95] [See97c]. Die Aufnahme der Messwerte erfolgt in Einzelschuss-Detektion bei einer Wiederholrate der Laser-Impulse von 1007 Hz. Üblicherweise werden für jeden Zeitabstand zwischen Anrege- und Abfrage-Impuls mehrere 100 Einzelmessungen aufgenommen. Die Daten können anschließend statistisch aufbereitet werden. Die verbliebenen 12 Kanäle des AD-Wandlers werden durch Kontrolldioden, die Photomultiplier für die Auto- und Kreuzkorrelation sowie die Photodioden für die integralen Messungen belegt. Die Datenaufnahme erfolgt identisch.

Die als Modifikation 1 bezeichnete Veränderung des Messaufbaus durch die Repositionierplatte 2 ermöglicht die Aufnahme eines Kreuzkorrelations-FROG. Die Probenküvette wird dabei durch einen auf einem Küvettenfenster aufgeklebten KDP-Kristall ersetzt und das Summenfrequenzsignal von Anrege- und Abfrage-Impuls durch eine Glasfaser in ein Spektrometer eingekoppelt.

Die Modifikation 2 des Messplatzes durch die Repositionierplatte 3 ermöglicht die integrale Messung der transienten Absorption bei sehr kleinen Signalen mit Hilfe von zwei Photodioden.

Geometrie der Strahlführung von Anrege-, Referenz- und Abfrage-Impuls Bei spektral aufgelösten Messungen höchster Zeitauflösung, die eine sehr geringe Schichtdicke der Probe erfordern, ließen sich Modulationen des Messsignals beobachten, wenn die Probe während der Messungen umgepumpt wurde. Der diesen Störungen zugrunde liegende Effekt wird nun erläutert und eine Geometrie der Strahlführung vorgestellt, die die Störung des Messsignals signifikant reduziert.

Der Sprung des Brechungsindex an den Grenzflächen der Probenküvette erzeugt Nachläufer der Laser-Impulse, deren Intensität vom Unterschied der Brechungsindizes abhängt, aber im allgemeinen weniger als 1% der Intensität des Abfrage- bzw. des Referenz-Impulses beträgt. Impuls und Nachläufer haben zudem unmittelbar nach der Probe keinen zeitlichen Überlapp. Nach der spektralen Aufspaltung an den Gittern der Spektrometer interferieren jedoch die zeitlich wesentlich längeren Farbkomponenten von Impuls und Nachläufer. Wird die Probe durch die Küvette gepumpt, ändert sich die Schichtdicke der Küvette im μm -Bereich und damit auch der Abstand zwischen Impuls und Nachläufer. Die Folge ist eine Modulation des detektierten Signals. In mathematischen Simulationen und experimentell wurde die Größe dieser Modulation bestimmt. In Abhängigkeit von Lösungsmittel, Schichtdicke und Auflösung der Spektrometer kann die Modulation des Messsignals mehr als 1% betra-

¹⁴6*7

gen. In fs-Anrege-Abfrag-Experimenten liegt die durch den Anrege-Impuls induzierte Absorptionsänderung hingegen häufig nur in der Größenordnung von 0,1%. Der beschriebene Interferenzeffekt kann die Messergebnisse daher erheblich verfälschen und ist deshalb nicht vernachlässigbar [Bai01b] [Bai04].

Die Modulation des Messsignals wird signifikant reduziert, wenn Referenz- und Abfrage-Impuls symmetrisch durch das **selbe** Probenvolumen propagieren. Der zeitliche Abstand zwischen den beiden Impulsen beträgt wenige Nanosekunden, in denen die Schichtdicke trotz Umpumpens der Probe in guter Näherung als konstant betrachtet werden kann. Der gleiche Einfallswinkel in die Probe mit unterschiedlichem Vorzeichen von Abfrage- und Referenz-Impuls stellt bei gleicher Polarisierung der Impulse identische Reflexionskoeffizienten sicher. Die Modulationen des Referenz- und des Abfrage-Signals sind somit gleich und heben sich bei der Quotientenbildung nahezu vollständig auf.

Die verschiedenen Richtungen von Referenz- Anrege- und Abfrage-Impuls erlauben die einfache Trennung der Strahlen nach der Wechselwirkung mit der Probe. Die schlechtere Zeitauflösung aufgrund des nicht-kollinearen Durchgangs durch die Probe im Vergleich zum kollinearen Durchgang beträgt bei den hier vorliegenden kleinen Winkeln weniger als 10% [See97a]. Zudem wird die Kreuzkorrelationsbreite unter der gleichen Geometrie durch eine Kreuzkorrelations-FROG Aufnahme bestimmt, so dass die gemessene Zeitauflösung der tatsächlichen im Experiment entspricht.

Kreuzkorrelations-FROG Mit dem Kreuzkorrelations-FROG (KK-FROG) wird das Summenfrequenzsignal zweier verschiedener Impulse gemessen. Ist die Phasendispersion des Gate-Impulses bekannt, kann die Phase des E-Feldes des anderen Impulses bestimmt werden [Tre93] [DeL94a] [DeL94b] [DeL96] [Bal99].

Wie in Abbildung 3.15 / Modifikation 1 gezeigt ist, findet die Messung des KK-FROG direkt am Ort der Probe statt. Die Probenküvette wird dafür durch einen Kaliumhydrogenphosphat (KDP) -Kristall ($30\ \mu\text{m}$, Schnittwinkel 57°) ersetzt, der auf ein der Probenküvette identisches Küvettenfenster gekittet ist. Für jede Frequenz wird der Intensitätsverlauf des Summenfrequenzsignals als Funktion des zeitliche Überlapps der beiden Impulse gemessen. Die Variation des zeitlichen Überlapps erfolgt über einen auf einem Piezokristall montierten Retro-Reflektor im Strahlengang des Abfrage-Impulses. Die spektrale Auflösung erfolgt in einem Spektrometer, in welches das Summenfrequenzsignal über eine Glasfaser eingekoppelt wurde.

Zur Bestimmung der Phasendispersion des Abfrage-Impulses wird der Anrege-Impuls als Gate benutzt. Umgekehrt wird der Abfrage-Impuls zum Gate-Impuls, wenn der Anrege-Impuls gemessen werden soll. Der dominante lineare Chirp wurde bei beiden Impulsen über die Bestimmung der Impulslänge durch hintergrundfreie Autokorrelation kompensiert. Der Gate-Impuls wird zusätzlich spektral durch den Spalt vor dem Faltungsspiegel des jeweiligen Prismenkompressors symmetrisch auf ca. $1/3$ der Breite des zu untersuchenden Impulses eingeschränkt, um höhere Ordnungen der Phasendispersion des Gate-Impulses auszuschließen. Die jetzt durch die hintergrundfreie Autokorrelation gemessene Zeitdauer des Gate-Impulses ist durch die spektrale Einschränkung zwar größer, aber näher am Fourierlimit. Die Lage des

Maximums der Intensität der Summenfrequenz bezogen auf Zeitverzögerung zwischen beiden Impulsen wird für jede Frequenz des zu untersuchenden Impulses aufgezeichnet. Über die bekannte Zentralwellenlänge des Gate-Impulses kann der Phasenverlauf des E-Feldes des anderen Impulses mit Hilfe einer Modellfunktion berechnet werden [Bai04]. Anhand der so ermittelten Phasenbeziehungen der spektralen Komponenten des untersuchten Laser-Impulses werden die Spannungen berechnet, die an die jeweiligen Pixel der LCDs im Modul Impuls-Former angelegt werden müssen, um die Phasendispersion zu kompensieren [Kon02].

3.9. Modul: Autokorrelator

Wie die Erzeugung und die Frequenzanpassung der ultrakurzen Laser-Impulse beruht auch deren Charakterisierung auf nichtlinearen Prozessen, da selbst modernste Elektronik für eine direkte Zeitauflösung um Größenordnungen zu langsam ist. Neben dem bereits vorgestellten Kreuzkorrelations-FROG im Messaufbau wird der hier vorgestellte Autokorrelator zur Impuls-Charakterisierung genutzt [Feu96].

Das in Abbildung 3.16 gezeigte Modul Autokorrelator wurde neu aufgebaut, wiederum unter dem Gesichtspunkt der einfachen und schnellen Handhabung. Zusammen mit dem Prinzip der festgelegten Strahlagen im Messaufbau ist es jetzt möglich, von allen relevanten Punkten im Experiment ohne jegliche Justage, nur durch das Einfügen einer Repositionierplatte, eine Autokorrelation aufzunehmen. Der Aufbau ermöglicht hintergrundfreie und interferometrische Detektion des frequenzverdoppelten Signals, sowie, nach Einkopplung des Signals in ein Spektrometer durch eine Glasfaser, auch die Aufnahme eines Autokorrelations-FROG.

Der einlaufende Laser-Impuls wird durch einen Strahlteiler in zwei identische Teil-Impulse mit halber Intensität zerlegt, die nach relativer zeitlicher Verzögerung τ in dem nicht-linearen Kristall BBO¹⁵ überlagert werden. Die Einstellung der Verzögerungszeit τ erfolgt durch Längenvariation eines Arms des Michelson-Interferometers durch den auf einem Piezokristall montierten Retro-Reflektor RR 1. Das im BBO-Kristall erzeugte frequenzverdoppelte Signal wird als Funktion des Zeitunterschieds zwischen den beiden Impulsen detektiert. Die Intensität ist als $\chi^{(2)}$ -Prozess symmetrisch zu $\tau = 0$. Somit ist, im Gegensatz zum Kreuzkorrelation-FROG, keine direkte Bestimmung der Phasendispersion des Impulses möglich [Sal80] [Bur94].

Der Aufbau wurde so realisiert, dass der optische Weg vom Punkt der Auskopplung aus dem Experiment bis zum BBO-Kristall dem optischen Weg zur Probe entspricht. Der Durchgang durch die gekeilten QS-Strahlteiler ist im Strahlverlauf zur Probe berücksichtigt. Zusätzliches dispersives Material im Autokorrelator wird durch die Verwendung reflektiver Optik umgangen. Die Fokussierung des Impulses in den BBO durch einen Parabolspiegel vermeidet sphärische Aberration. Zudem muss bei diesem Aufbau bei Änderung der Zentralwellenlänge des Impulses nur der Winkel des BBO-Kristalls angepasst werden. Durch Verwendung eines dünnen, 30 μ m dicken Kristalls ist der Einfluß des „Phase-mismatching“ gering [Wei83] [Loc00], so dass auch spektral breite Impulse autokorreliert werden können. Es können somit

¹⁵ β -Barium-Borat

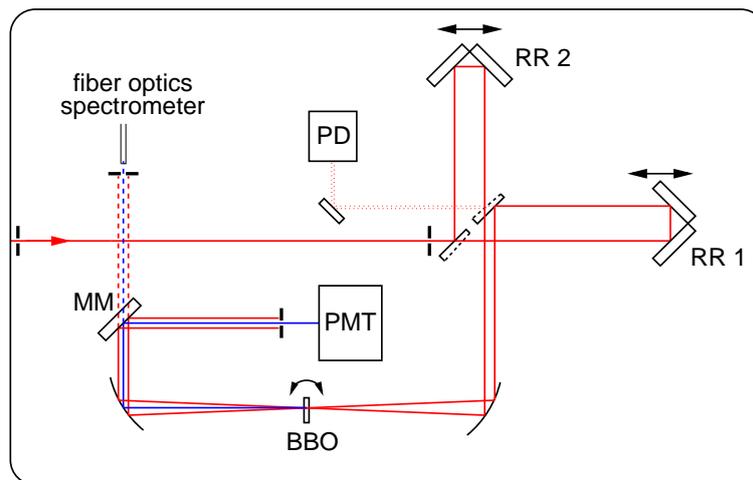


Abb. 3.16.: Modul Autokorrelator: Die durchgezogenen Linien zeigen den üblicherweise verwandten Aufbau für die hintergrundfreie Autokorrelation. Die relative Verzögerung der beiden Teil-Impulse zueinander erfolgt durch den auf einem Piezo montierten Retro-Reflektor RR 1. Das Summenfrequenzsignal wird durch den Photomultiplier (PMT) aufgenommen.

Modifikation 1: Klappt man den Spiegel MM weg, kann durch Einkoppeln des Signals in ein Spektrometer ein Autokorrelations-FROG aufgenommen werden.

Modifikation 2: Wird der Retro-Reflektor RR 2 so verschoben, dass beide Teil-Impulse übereinander liegen, kann eine interferometrische Autokorrelation aufgenommen werden.

ohne Aufwand und innerhalb von Sekunden Laser-Impulse beliebiger Zentralwellenlänge und spektraler Breite durch Autokorrelation charakterisiert werden.

interferometrische Autokorrelation Verschiebt man den Retro-Reflektor RR 2 in der in Abbildung 3.16 gezeigten Richtung derart, dass die beiden Teilimpulse auch ab dem Parabolspiegel parallele k -Vektoren besitzen, kann eine interferometrische Autokorrelation aufgenommen werden. Ist zudem das Interferogramm, aufgenommen durch die Photodiode PD, bekannt, kann die Phase des E-Feldes berechnet werden [Nag89] [Bai04]. Dieses Verfahren ist aber sehr anfällig gegen Rauschen und Abweichungen von dem angenommenen Impulsverlauf, so dass es in der Praxis kaum Anwendung findet. Die Aufnahme solcher Autokorrelations-Interferogramme ist zudem sehr zeitaufwendig.

hintergrundfreie Autokorrelation Verschiebt man den Retro-Reflektor RR 2 so, dass die Teil-Impulse einen Seitversatz aufweisen und somit ab dem Parabolspiegel nichtparallele k -Vektoren besitzen, kann eine hintergrundfreie Autokorrelation aufgenommen werden. Dieser Aufbau ist in Abbildung 3.16 dargestellt (durchgezogene Linien). Die frequenzverdoppelten Photonen werden hier mit einem Photomultiplier (PMT) detektiert. Unter der Annahme einer bestimmten Impulsform (meist Gauß oder sech^2) kann die Impulslänge aus der Breite (FWHM) der Autokorrelationskurve bestimmt werden. Die Aufnahme einer solchen Autokorrelationskurve dauert nur wenige Sekunden und wird ohne Zeitverzögerung am Bildschirm des Messrechners dargestellt. Unmittelbare Aussagen über den Phasenverlauf können durch eine hintergrundfreie Autokorrelation aber nicht getroffen werden. Einen Anhaltspunkt

3. Messaufbau

für die Phasendispersion ergibt lediglich die Differenz zwischen gemessener Impulslänge und dem Fourierlimit des Impulses bei gegebener spektraler Breite. Trotz dieser Einschränkungen ist die hintergrundfreie Autokorrelation der am meisten verwandte Betriebsmodus des Moduls Autokorrelator. Die Vorteile sind die ausgesprochen unkomplizierte Handhabung und die Bestimmung der Impulslänge innerhalb von Sekunden. Zum Beispiel können die Auswirkungen der im Kapitel 3.6 für das Modul Prismenkompressor beschriebenen Variation des Abstandes zwischen den beiden Prismen oder der Glasmenge im Strahlengang auf die Impulslänge unmittelbar beobachtet werden. Die Kompression des dominierenden quadratischen Terms der Phasendispersion ist auf diese Weise innerhalb von wenigen Minuten möglich.

Autokorrelations-FROG Wird das frequenzverdoppelte Signal der hintergrundfreien Autokorrelation nicht integral aufgenommen, sondern nach dem Wegklappen des Spiegels MM über eine Glasfaser in einem Spektrometer frequenz aufgelöst detektiert, kann ein Autokorrelations-FROG aufgenommen werden.

4. Messergebnisse und Diskussion

4.1. Dauerstrich-Messungen

4.1.1. Einleitung

In diesem Kapitel wird das Absorptions- und Emissionsverhalten des Laserfarbstoffs Oxazin1 in Methanol und DMA sowie in Mischungen der beiden Lösungsmittel untersucht.

Wird Oxazin1 in Methanol gelöst, so erfolgt die strahlende Relaxation aus dem angeregten in den elektronischen Grundzustand durch Fluoreszenz mit einer Quanteneffizienz von 11% [Sen81]. Wird Oxazin1 hingegen im Elektronendonator DMA gelöst, so findet ein Elektronentransfer (ET) aus dem elektronisch angeregten in den ladungstrennten Zustand mit einer der schnellsten bekannten Zeitkonstanten von 20 fs und 80 fs statt [See97b] [Gil01]. Der elektronische Anregungszustand wird hier strahlungslos durch die ET-Reaktion entvölkert und damit das Fluoreszenzsignal gelöscht. Die Fluoreszenz von Oxazin1 hängt somit vom Mischungsverhältnis des nicht-reaktiven Lösungsmittels Methanol mit dem reaktiven Lösungsmittel DMA ab. Der Grad der Fluoreszenzlöschung mit steigendem DMA-Anteil erlaubt Rückschlüsse auf den ET-Prozess.

Bei integralen Vormessungen beobachtete Baigar [Bai01a] wieder eine Zunahme der Fluoreszenz bei hohen DMA-Konzentrationen bzw. in reinem DMA. Als Ursache wurde eine Aggregation von Oxazin1 vermutet. Zur weiteren Untersuchung dieser aufgrund des ultraschnellen ET im System Oxazin1/DMA nicht zu erwarteten Zunahme der Fluoreszenz bei hohen DMA-Konzentrationen bzw. in reinem DMA werden Emission und Absorption von Oxazin1 als Funktion des DMA/Methanol-Mischungsverhältnisses spektral aufgelöst gemessen. Zur Überprüfung der Aggregat-Hypothese wird zudem die Abhängigkeit der Absorptions- und Emissionsspektren von der Oxazin1-Konzentration bestimmt.

4.1.2. Probenpräparation

Oxazin1-Perchlorat (Lambda-Physik) und Methanol (Merck) wurden verwendet, wie vom Hersteller geliefert. DMA, N,N-Dimethylanilin, (Merck) ist äußerst reaktiv und oxidiert sofort mit Luftsauerstoff, was sich in einer gelblichen Verfärbung des ansonsten transparent erscheinenden Lösungsmittels äußert. Vor Beginn der Messungen wurde deshalb das DMA destilliert und die weitere Handhabung der Proben erfolgte unter Stickstoffatmosphäre.

In DMA und Methanol wurde jeweils eine Lösung von Oxazin1 der Konzentration $4,5 \cdot 10^{-4}$ M

4. Messergebnisse und Diskussion

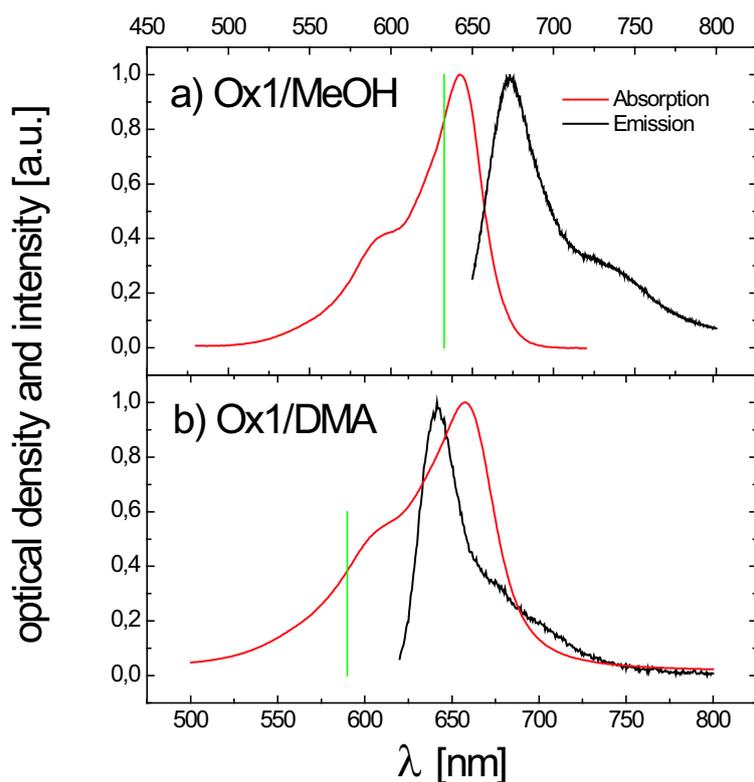


Abb. 4.1.: Normierte Absorptions- (rot) und Emissionsspektren (schwarz) von Oxazin1 in
a) Methanol: Absorptionsmaximum bei 642 nm und Emissionsmaximum bei 673 nm (Anregung bei 632,8 nm, grüne Linie)
b) DMA: Absorptionsmaximum bei 658 nm und Emissionsmaximum bei 642 nm (Anregung bei 590 nm, grüne Linie)

hergestellt. Bei dieser Konzentration ist die Fluoreszenz von Oxazin1 in DMA gut beobachtbar, ohne dass ein Ausfallen der Probe festgestellt werden konnte. Die beiden Lösungen dienen während der gesamten Messungen als Stammlösungen (SL). Durch Mischen der beiden Stammlösungen kann das Verhältnis der Lösungsmittel DMA und Methanol variiert werden, ohne die Oxazin1-Konzentration zu ändern. Die im zweiten Teil der Messungen erforderliche Variation der Oxazin1-Konzentration erfolgt durch Verdünnen der Stammlösungen mit den jeweiligen Lösungsmitteln.

Für alle Messungen wurden identische Glasküvetten verwendet.

4.1.3. Ergebnisse

Im ersten Teil des Kapitels Ergebnisse wird das Absorptions- und Emissionsverhalten von Oxazin1 in den Lösungsmitteln Methanol und DMA bzw. deren Mischungen bei jeweils konstanter Farbstoff-Konzentration dargestellt. Zu Beginn werden in Abbildung 4.1 die im Maximum auf 1 normierten Absorptions- und Emissionsspektren von Oxazin1 in Methanol und in DMA miteinander verglichen.

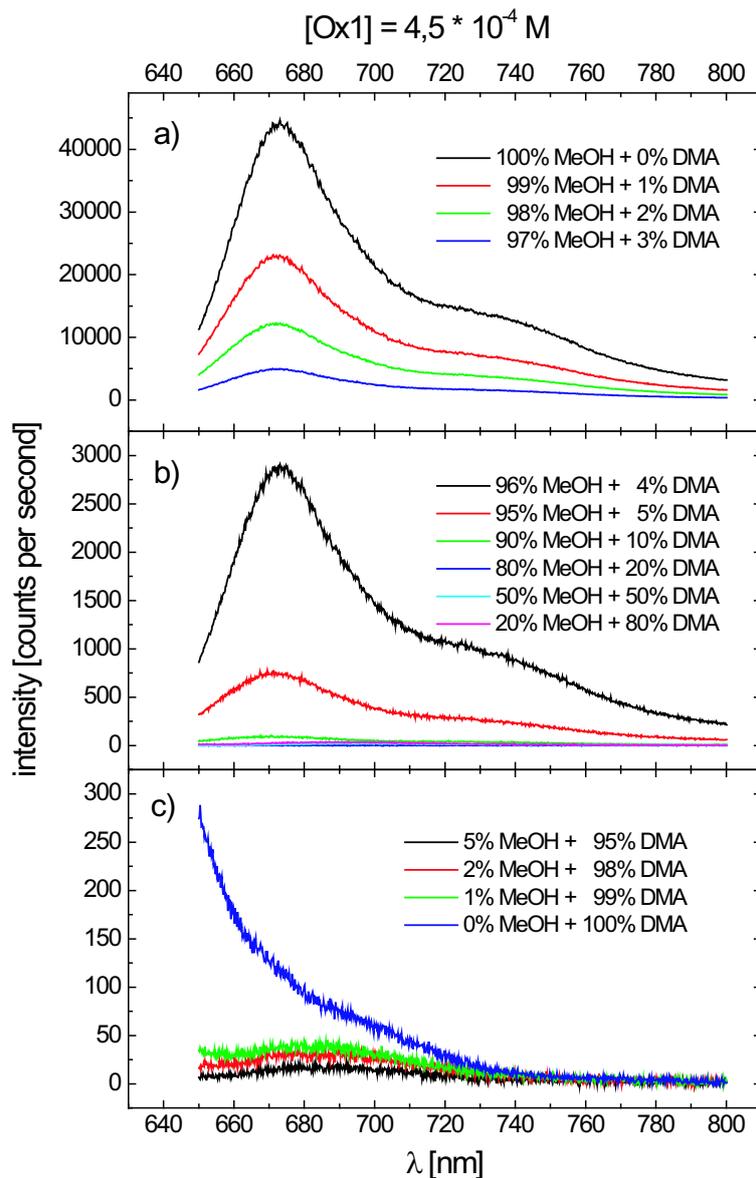


Abb. 4.2.: Emission von Oxazin1 nach Anregung bei 632,8 nm für verschiedene Mischungsverhältnisse der Stammlösungen (Oxazin1-Konzentration = $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$)

Die Oxazin1-Konzentration betrug in beiden Lösungen jeweils $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Die Anregung der Probe bei den Fluoreszenzmessungen erfolgte bei Oxazin1/Methanol bei 632,8 nm, im Fall Oxazin1/DMA bei 590 nm. Das Maximum der Absorption von Oxazin1 in Methanol liegt bei 642 nm und eine ausgeprägte Schulter im Absorptionsverlauf ist bei etwa 590 nm zu beobachten. Das Maximum der Fluoreszenz liegt bei 673 nm. Die Stokes-Verschiebung beträgt also 31 nm (717 cm^{-1}). Die Schulter im Emissionsspektrum bei etwa 720 nm ist weniger stark ausgeprägt.

Bei der Oxazin1/DMA-Lösung liegt das Maximum der Absorption bei 658 nm und die ebenfalls ausgeprägte Schulter bei etwa 605 nm. Das Absorptionsspektrum ist gegenüber dem von

4. Messergebnisse und Diskussion

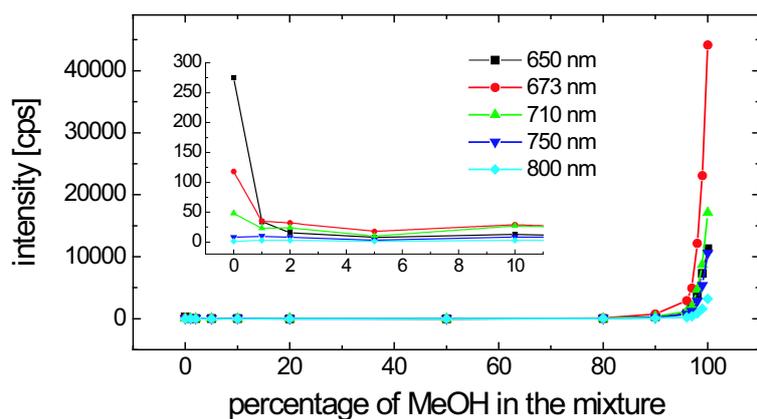


Abb. 4.3.: Intensität der Emission von Oxazin1 als Funktion des Methanolgehalts des Lösungsmittels bei 650 nm, 673 nm, 710 nm, 750 nm und 800 nm (Oxazin1-Konzentration = $4,5 \cdot 10^{-4}$ M)
Innerer Graph: Der Bereich bis 10% Methanol in vergrößerter Darstellung

Oxazin1 in Methanol zudem verbreitert. Das Maximum der Emission liegt bei 642 nm und ist somit um 16 nm (379 cm^{-1}) gegenüber dem Maximum der Absorption blauverschoben. Die Schulter bei etwa 700 nm ist nur schwach ausgeprägt.

Die relativ zur Absorption blauverschobene Fluoreszenz ist sehr überraschend, so dass im nächsten Schritt die Unterschiede im Emissionsverhalten genauer untersucht wurde. Dazu wurde die Fluoreszenz für verschiedene Mischungsverhältnisse der Stammlösungen Oxazin1/Methanol und Oxazin1/DMA gemessen. Die Oxazin1-Konzentration betrug also immer $4,5 \cdot 10^{-4}$ M. Die Anregung erfolgte bei 632,8 nm. Wie Abbildung 4.2 zu sehen ist, wird die Fluoreszenz von Oxazin1 in Methanol bei Erhöhung des DMA-Anteils in der Lösung gelöscht. Die spektrale Signatur der Emission ändert sich dabei aber zunächst nicht. Die Änderung der spektralen Signatur tritt erst im Bereich eines hohen DMA-Anteils in der Lösung bzw. in reinem DMA auf, wie in Abb. 4.2 c ersichtlich. Die bei 98% und 99% DMA-Anteil zu beobachtende Zunahme der Emission im Bereich von 650 nm bis 740 nm liegt nahe am Rand der Nachweisgrenze der Messapparatur. Eine signifikante Zunahme der Fluoreszenz ist jedoch bei 100% DMA-Stammlösung eindeutig zu beobachten. Der spektrale Verlauf unterscheidet sich hier erstmals deutlich von der Fluoreszenz von Oxazin1 in Methanol und ähnelt dem aus Abbildung 4.1.b für den Wellenlängenbereich ab 650 nm. Man beachte die unterschiedlichen Anregungswellenlängen von 590 nm (Abb.4.1) und 632,8 nm (Abb.4.2).

In Abbildung 4.3 sind die Intensitäten der Fluoreszenz bei ausgewählten Wellenlängen über dem Mischungsverhältnis aufgetragen. Der quantitative Verlauf der Fluoreszenzänderung ist so einfacher ablesbar.

Bezogen auf das Maximum der Emission ist die Fluoreszenz bei einem Anteil der DMA-Stammlösung von 1% bereits zur Hälfte gelöscht. Ein Anteil von 3% DMA-Stammlösung reduziert die Fluoreszenz auf ein Zehntel und bei einem Stammlösungsverhältnis von 1/10 DMA zu 9/10 Methanol wurde die Fluoreszenz zu 99,8% gelöscht. Bei einer weiteren Erhöhung des DMA-Anteils war praktisch keine Fluoreszenz mehr beobachtbar. Das Maximum der blauverschobenen Fluoreszenz von Oxazin1 in reinem DMA ist um ca. 2 Größenordnungen kleiner als das der Stokes-verschobenen Fluoreszenz von Oxazin1 in reinem Methanol.

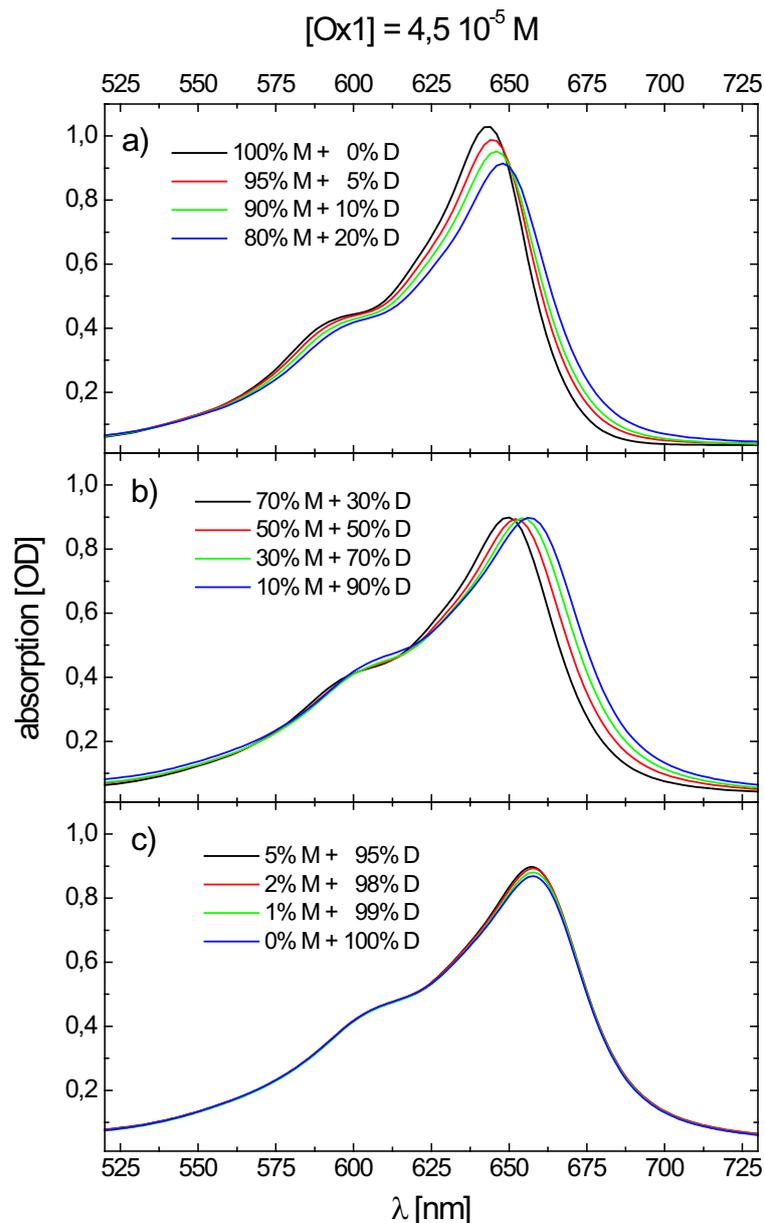


Abb. 4.4.: Absorption von Oxazin1 für verschiedene Mischungsverhältnisse der um den Faktor 10 verdünnten Stammlösungen (Oxazin1-Konzentration = $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$)

Die Fluoreszenz von Oxazin1 in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis der Lösungsmittel Methanol und DMA lässt sich also in drei Bereiche unterteilen. Im ersten Bereich wird die Fluoreszenz von Oxazin1 in reinem Methanol durch Erhöhung des DMA-Anteils gelöscht. In dem folgenden Übergangsbereich ab einem DMA-Anteil von 10% ist praktisch keine Emission mehr nachweisbar. Schließlich ist eine blauverschobene Fluoreszenz bei verschwindenden Methanolanteilen bzw. in reiner DMA-Stammlösung zu beobachten.

Aufgrund dieser Anomalie im Emissionsverhalten wurde auch die Absorption von Oxazin1 als Funktion des Mischungsverhältnisses der Lösungsmittel genauer untersucht. Die Stamm-

4. Messergebnisse und Diskussion

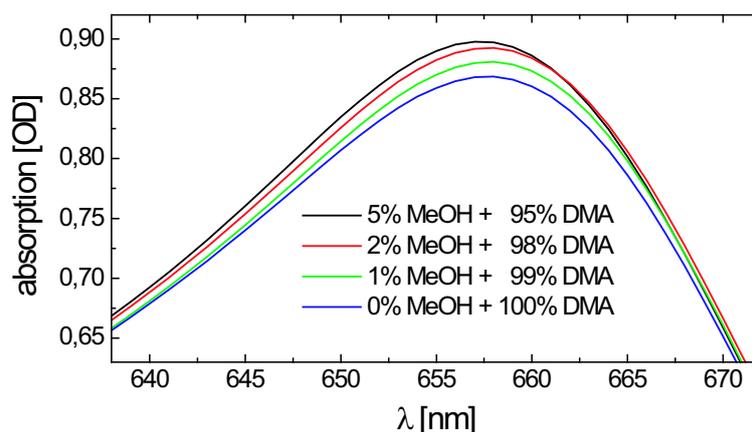


Abb. 4.5.: Absorption von Oxazin1 im Bereich des Maximum für hohe DMA-Anteile im Lösungsmittel bzw. reines DMA (vergrößerter Ausschnitt aus Abb.4.4.c)

lösungen wurden dazu mit den jeweiligen Lösungsmitteln um den Faktor 10 verdünnt, so dass die Konzentration jetzt $4,5 \cdot 10^{-5}$ M beträgt. Bei einer Schichtdicke von 2 mm liegt die Absorption der Probe im optimalen Messbereich des Spektrometers. Die so verdünnten Stammlösungen wurden wiederum miteinander gemischt, um die gewünschten Lösungsmittelverhältnisse zu erzielen. Abbildung 4.4 zeigt die Änderung der Absorption, beginnend mit reinem Methanol und anschließender sukzessiver Erhöhung des DMA-Anteils.

Im beobachteten Absorptionsverhalten lassen sich wiederum 3 Bereiche unterscheiden. Von 100% Methanol / 0% DMA bis 80% Methanol / 20% DMA nimmt die Höhe des Absorptionsmaximums von 1,03 OD auf 0,91 OD ab, bei gleichzeitiger Verschiebung des Maximums von 642,8 nm auf 648,1 nm.

Das Spektrum wird zudem etwas verbreitert (Abb. 4.4.a). Im anschließenden Bereich von 70% Methanol / 30% DMA bis 10% Methanol / 90% DMA schiebt das Maximum der Absorption von 649,1 nm auf 657,3 nm. Hingegen hat das Absorptionsmaximum für alle Mischungsverhältnisse einen Wert von 0,90 OD (Abb. 4.4.b). Im letzten Bereich von 5% Methanol / 95% DMA bis zu reinem DMA ist nur noch im Bereich des Absorptionsmaximums eine Veränderung zu beobachten. Im Maximum sinkt die Absorption von 0,90 OD auf 0,87 OD. Die Position des Maximums verschiebt sich von 657,4 nm auf 657,8 nm (Abb. 4.4.c).

Der sich ändernde Bereich der Absorption aus Abb. 4.4.c ist in Abbildung 4.5 vergrößert dargestellt. In diesem Ausschnitt des Absorptionsverhaltens im Bereich des Maximums ist deutlich zu erkennen, dass kein isobestischer Punkt existiert.

Ein weiterer Satz von Messungen soll klären, ob die beobachtete Unstetigkeit im Absorptions- und Emissionsverhalten von Oxazin1 beim Übergang zu 100%iger DMA-Stammlösung auf Aggregation zurückzuführen ist. Die Bildung von Aggregaten sollte von der Konzentration des Oxazin1 abhängig sein und das Auftauchen von aggregierten Oxazin1-Molekülen sollte die Signatur von Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum ändern. Deshalb wurde für verschiedene Konzentrationen von Oxazin1 in DMA die Absorption und Fluoreszenz gemessen. Die Stammlösung Oxazin1/DMA wurde dazu schrittweise mit reinem DMA verdünnt. Die optische Anregung bei den Fluoreszenzmessungen erfolgte bei 590 nm. Die normierten und

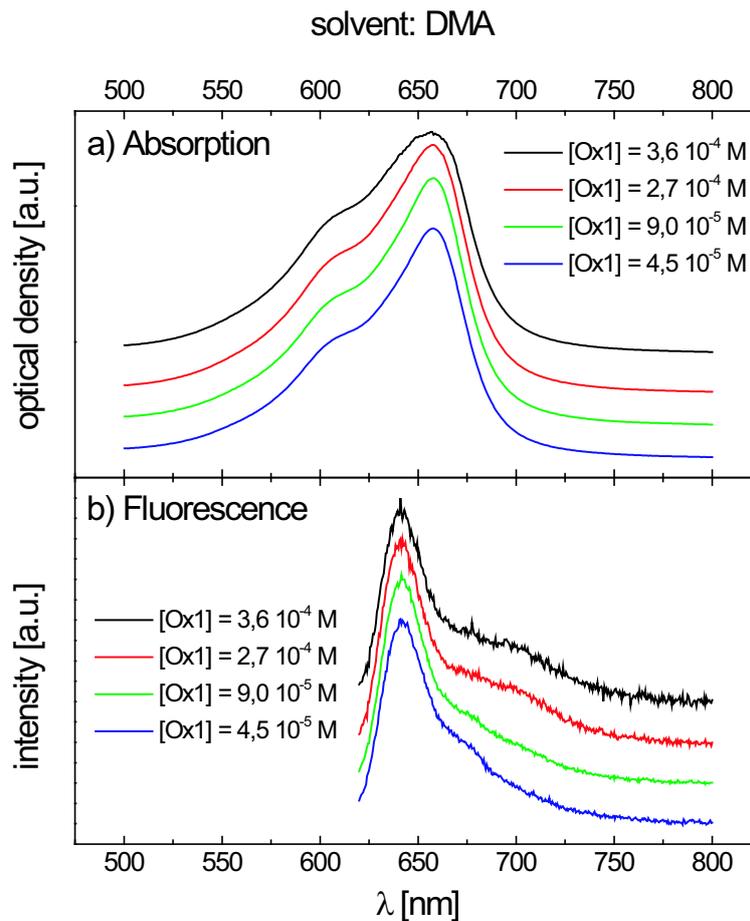


Abb. 4.6.: Absorptions- (a) und Emissionsspektren (b) für verschiedene Oxazin1-Konzentrationen im Lösungsmittel DMA

vertikal verschobenen Absorptions- und das Fluoreszenzspektren sind in Abbildung 4.1.6 für die Konzentrationen $3,6 \cdot 10^{-4}$ M, $2,7 \cdot 10^{-4}$ M, $9,0 \cdot 10^{-5}$ M und $4,5 \cdot 10^{-5}$ M von Oxazin1 in DMA miteinander verglichen. Der Verlauf der Absorption für die Oxazin1-Konzentration von $3,6 \cdot 10^{-4}$ M weist im Bereich des Maximums eine geringe Deformation auf, die auf fehlende Dynamik des Spektrometers zurückzuführen ist. Ansonsten sind die spektrale Signaturen der Absorptions- bzw. Fluoreszenzspektren gleich, unabhängig von der Oxazin1-Konzentration. Eine Aggregation ist also nicht zu beobachten.

4.1.4. Diskussion

Zu Beginn des Kapitels wird das Absorptions- und Fluoreszenzverhalten von Oxazin1 in Methanol besprochen. Anschließend wird das Löschen der Fluoreszenz durch Erhöhung des DMA-Anteils am Lösungsmittel und die blauverschobene Emission in reinem DMA diskutiert.

Vergleicht man die modifizierten Spektren Absorption/ ν und Fluoreszenz/ ν^3 über der Fre-

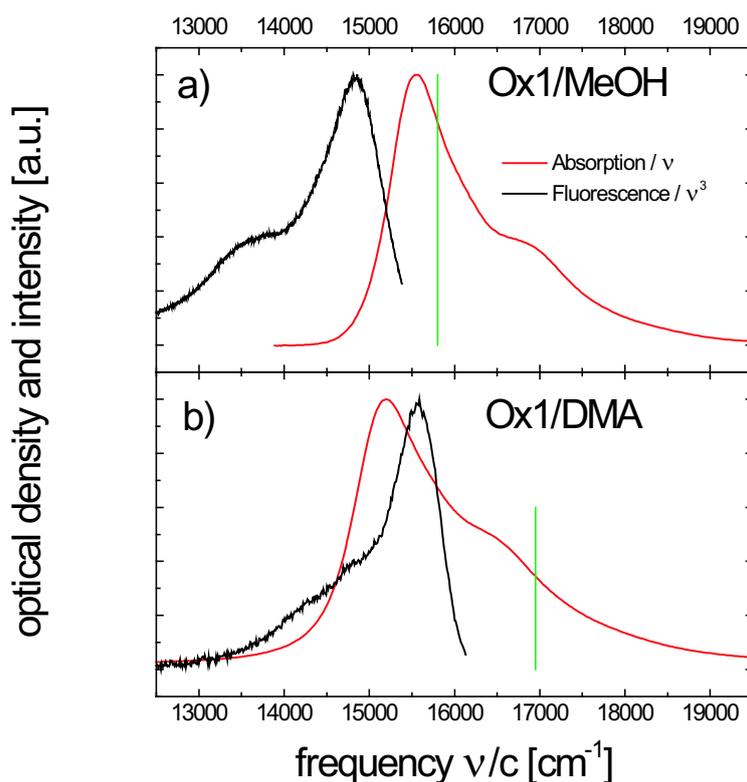


Abb. 4.7.: Modifizierte Absorptions- (rot) und Emissionsspektren (schwarz) sowie Anregung (grün) von Oxazin1 in Methanol (a) und DMA (b) als Funktion der Frequenz in cm^{-1}

quenz in cm^{-1} aufgetragen miteinander¹ (Abb. 4.7), so findet man eine nahezu perfekte Spiegelsymmetrie im spektralen Verlauf von Absorption und Fluoreszenz von Oxazin1 in Methanol. Das lässt auf einen vergleichbaren Potentialverlauf von Grund- und Anregungszustand und sehr ähnliche Franck-Condon Faktoren für die sich entsprechenden Übergänge zwischen den Zuständen schließen. Die beobachtete Fluoreszenz entspricht somit strahlenden Übergängen aus dem vibronisch relaxierten elektronischen Anregungszustand in vibronisch angeregte Zustände des elektronischen Grundzustandes in Übereinstimmung mit der Kasha-Regel. Der 0-0 Übergang befindet sich am Schnittpunkt von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum und hat offensichtlich eine geringe Übergangswahrscheinlichkeit. Messungen an ultrakalten Molekülen, z.B. Tetrazen, zeigten, dass im Allgemeinen beim optischen Übergang nur wenige Moden ihre Besetzungszahl ändern [Ami81]. Bei Molekülen, die wie Oxazin1 aromatische Ringe enthalten, zählen dazu üblicherweise eine Reihe von Gerüstschwingungen mit Frequenzen um 1300 cm^{-1} , sowie einige niedrige Schwingungsmoden im Bereich von etwa $400 - 700 \text{ cm}^{-1}$ [Sch84]. Das Maximum der Absorption bzw. der Fluoreszenz ist vom 0-0 Übergang jeweils ca. 360 cm^{-1} entfernt. Diese Frequenz entspricht den niederenergetischen Gerüstschwingungen. Hingegen ist die ausgeprägte Schulter im spektralen Verlauf etwa 1500 cm^{-1} vom 0-0 Übergang entfernt und diese Energiedifferenz entspricht den hochenergetischen Gerüstschwingungen des Moleküls. Der weitere Verlauf der Absorption bzw. Fluoreszenz deutet auf Überlagerungen der nieder- mit den hochenergetischen Gerüstschwin-

¹siehe dazu Kapitel 2.3.1

gungen hin. Eine Progression der hochenergetischen Streckschwingung ist, wenn überhaupt vorhanden, nur sehr gering ausgeprägt.

Die Änderungen im Absorptions- und Emissionsverhalten bei geänderten Lösungsmittelanteilen: Die Erhöhung des DMA-Anteils am Lösungsmittelgemisch bewirkt im Absorptionsverlauf eine geringe Verbreiterung und Rotverschiebung des Spektrums. Dieser Effekt lässt sich durch die verschiedenen Dipolmomente der Lösungsmittel, Methanol hat eine Permittivitätszahl von 33,5 und DMA von 4,4, und dem damit verbundenen Einfluss auf die Potentiale von Grund- und Anregungszustand erklären. Die Fluoreszenz hingegen wird bei Erhöhung der DMA-Anteils gelöscht. Im Donor-Akzeptor System DMA-Oxazin1 findet ein Elektronentransfer (ET) aus dem elektronischen Anregungszustand in den ladungsgetrenten Zustand statt. Das Auftauchen der Absorption des reduzierten Oxazin1 konnte in zeitaufgelösten Anrege-Abfrag-Experimenten nachgewiesen werden und die Zeitkonstanten für den ET wurden zu 20 fs und 80 fs bestimmt [See97a] [See97b]. Der elektronische Anregungszustand wird also um ca. 5 Größenordnungen schneller durch den ET entvölkert als durch die strahlende Relaxation in den Grundzustand. Der ultraschnelle ET erklärt somit das Löschen der Fluoreszenz. Da für den ET die Wellenfunktionen von Oxazin1 und DMA überlappen müssen, erfolgt der ET nur für DMA-Moleküle aus der ersten Solvatationshülle. Das Löschen der Fluoreszenz ist also von der Diffusion der DMA-Moleküle in die erste Solvatationshülle abhängig. Bei einem Volumenanteil von 1% DMA, das entspricht einem numerischen Verhältnis von 309 Methanol zu 1 DMA, erreicht ein DMA eine für den ET günstige Position innerhalb der Fluoreszenzlebensdauer nur für die Hälfte der angeregten Oxazin1-Moleküle. Bei einem Volumenanteil von 20% DMA, das entspricht 12 Methanol zu 1 DMA, ist bereits keine Fluoreszenz mehr zu beobachten. Da ein im Verhältnis zur Fluoreszenz in reinem Methanol um den Faktor 1000 schwächeres Signal gerade noch von der Messapparatur detektiert werden kann, lässt sich folgendes abschätzen: Wird von einer Fluoreszenzlebensdauer von 1 ns ausgegangen, so ergibt sich aus der nicht mehr beobachtbaren Fluoreszenz bei einem 20%-Anteil von DMA, dass im Mittel jedes angeregte Oxazin1-Molekül nach 1 ps durch den ET in den ladungsgetrenten Zustand überführt wurde. Die weitere Erhöhung des DMA-Anteils am Lösungsmittelgemisch wird vermutlich die Zeit weiter reduzieren, die ein DMA-Molekül aufgrund von Diffusion durchschnittlich zum Erreichen einer für den ET mit Oxazin1 günstigen Position benötigt. Der experimentelle Nachweis ist durch die hier vorgestellten, nicht-zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen aber nicht möglich.

Beim Übergang zu reinem DMA ließ sich überraschenderweise das erneute Auftauchen eines Fluoreszenzsignals beobachtet, dessen Maximum nun höherenergetischer lag als das Maximum der Absorption von Oxazin1 in DMA ist (Abb. 4.7.b). Diese Blauverschiebung entspricht nicht dem erwarteten Emissionsverhalten für Moleküle in kondensierter Phase nach optischer Anregung und soll daher genauer untersucht werden.

Erklärungsmöglichkeit 1: Aggregation von Oxazin1 Da bei Messungen an Oxazin1 in Wasser bereits Aggregation beobachtet wurde [Sch84] [Ste02] und sich außerdem Oxazin1 in DMA relativ langsam löst, wurde als Ursache für die blauverschobene Fluoreszenz in DMA zunächst Aggregatbildung von Oxazin1 als Ursache vermutet. Mit den Annahmen, dass aus

4. Messergebnisse und Diskussion

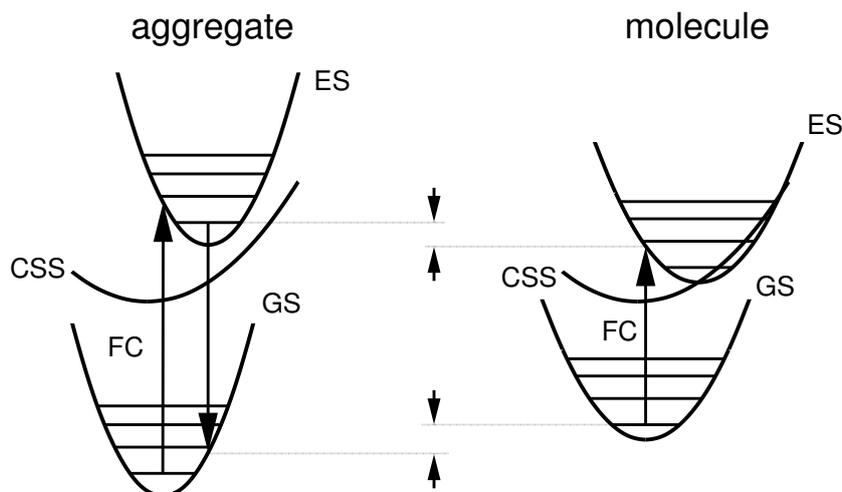


Abb. 4.8.: Modell für den energetischen Abstand der Potentiale von Grund- und Anregungszustand für aggregiertes und molekular gelöstes Oxazin1, welches die beobachtete blauverschobene Fluoreszenz erklären könnte

FC: Franck-Condon Übergang, GS: elektronischer Grundzustand, ES: erster elektronischer Anregungszustand, CSS: ladungsgeladener Zustand nach ET

dem elektronisch angeregten Zustand des Oxazin1-Aggregats kein ET stattfindet und einem größeren Abstand in der Freien Energie zwischen Grund- und Anregungszustand, ließe sich die blauverschobene Emission erklären. Geht man ferner davon aus, dass die Aggregation nur bei Abwesenheit von Methanol stattfindet, ließe sich so zudem das anomale Emissionsverhalten begründen. Die Lage der Potentiale des aggregierten und des molekular in DMA gelösten Oxazin1 aufgrund der gemachten Annahmen zeigt Abbildung 4.8. Beim molekular gelösten Oxazin1 wird wegen des ultraschnellen ET die Fluoreszenz vollständig gelöscht. Da sich beim aggregierten Oxazin1 die Potentialkurven des Anregungs- und des ladungsgeladenen Zustandes nicht überschneiden, fände hier kein ET statt. Nach thermischer Relaxation in den Schwingungsgrundzustand erfolgt der Franck-Condon Übergang in den elektronischen Grundzustand. Aufgrund des größeren Abstandes zwischen elektronischem Grund- und Anregungszustand bei aggregiertem gegenüber molekular gelöstem Oxazin1 ist das Maximum der Fluoreszenz bei aggregiertem Oxazin1 höherenergetischer als das Maximum der Absorption bei molekular gelöstem Oxazin1.

Da die Intensität der beobachteten Fluoreszenz in DMA um 2 Größenordnungen schwächer als in Methanol ist, könnte der Anteil der aggregierten Farbstoff-Moleküle zu etwa 1 Prozent abgeschätzt werden. Bei diesem geringen Prozentsatz könnte das geänderte Absorptionsverhalten des Aggregats durch die Absorption des nicht-aggregierten Oxazin1 überdeckt sein und wäre somit in Abbildung 4.7 nicht direkt beobachtbar. In Absorption würde also das molekular gelöste Oxazin1 beobachtet werden, in Emission das aggregierte. Zur Untersuchung der Aggregathypothese wurde die Konzentration von Oxazin1 im Lösungsmittel DMA variiert und präzise Absorptions- und Emissionsmessungen durchgeführt. Da Aggregatbildung konzentrationsabhängig ist, sollten die Konzentrationsvariationen zu Änderungen in den Absorptions- und Fluoreszenzspektren führen. Wie in Abb. 4.6 gezeigt, konnte keinerlei Konzentrationsabhängigkeit beobachtet werden, so dass Aggregation von Oxazin1 als

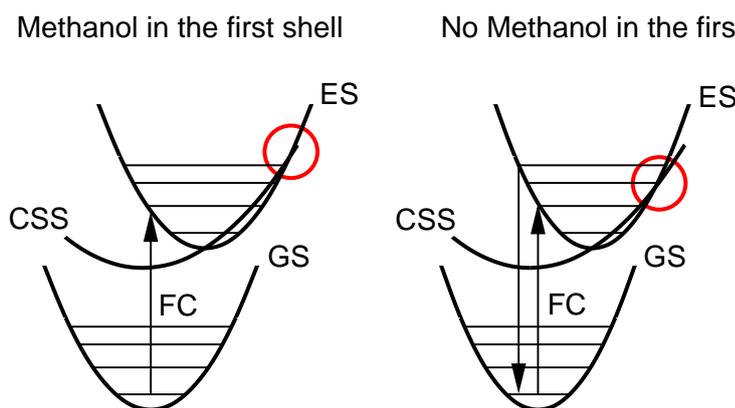


Abb. 4.9.: Modellvorstellung der Potentialverläufe von Grund-, Anregungs- und ladungsgetreuntem Zustand in Abhängigkeit von der Anwesenheit von Methanol in der ersten Schale der Solvathülle. Durch die Anwesenheit von Methanol verändert sich der relative Abstand zwischen den Potentialen von Anregungs- und Produktzustand und damit auch der „Schnittpunkt“ der Potentiale (rote Kreise).

Ursache für die blauverschobene Emission ausgeschlossen werden kann.

Erklärungsversuch 2: Oxazin1-DMA-Komplexe Aus den Abklingzeiten der Fluoreszenz bei den ebenfalls zur Gruppe der Oxazine gehörenden Farbstoffen Oxazin170 und Cresyl Violet im Bereich von 100% Methanol / 0% DMA bis 60% Methanol / 40% DMA für Oxazin170 bzw. 80% Methanol / 20% DMA für Cresyl Violet sowie aus den in den jeweils dazugehörigen Absorptionsspektren auftauchenden isobestischen Punkten wurde das Auftauchen eines schwach gebundenen 1:1 Grundzustandskomplexes zwischen Farbstoff und DMA vermutet [Sch94]. In unseren Messungen gibt es hingegen keinerlei Hinweise auf Komplexbildung. Zudem erklärt ein 1:1 Grundzustandskomplex zwischen Oxazin1 und DMA, der sich schon bei geringen DMA-Konzentrationen ausbildet, nicht, weshalb in völliger Abwesenheit von Methanol eine blauverschobene Fluoreszenz auftaucht.

Erklärungsversuch 3: „Heiße“ Fluoreszenz in molekular gelöstem Oxazin1 Da also weder Hinweise auf das Auftauchen von Oxazin1-Aggregaten gefunden wurden noch Komplexbildung von Oxazin1 und DMA als Erklärung in Frage kommt, muss die beobachtete Fluoreszenz von Oxazin1 in DMA also auf einem strahlenden Übergang aus dem elektronischen Anregungs- in den Grundzustand von molekular gelöstem Oxazin1 beruhen.

Da das Maximum der Emission um 379 cm^{-1} höherenergetischer als das Maximum der Absorption ist, muss dieser Übergang aus einem vibronisch angeregten („heißen“) Niveau erfolgen, im Widerspruch zur Kasha-Regel. Eine solche Fluoreszenz aus vibronisch angeregten Zuständen wurde beispielsweise auch bei Porphyrinen beobachtet [Mat00]. Diese „heiße“ Emission soll anhand von Abbildung 4.9 diskutiert werden.

Der ET aus dem elektronischen Anregungszustand geht von verschiedenen Schwingungszuständen aus. Diese Kopplung zwischen ET und Schwingungszuständen wurde in umfangreichen Untersuchungen getestet und auch durch quantenmechanische Simulationen nachgewiesen [Sch00a]. Direkt einzusehen ist die Notwendigkeit eines ET auch aus vibronisch

4. Messergebnisse und Diskussion

angeregten Zuständen schon aus den ultraschnellen Zeitkonstanten für den ET von 20 fs und 80 fs. Damit ist der ET ca. 1 Größenordnung schneller als die strahlungslose Relaxation der vibronisch angeregten Zustände in den Schwingungsgrundzustand. Die am ET beteiligten Schwingungsniveaus des elektronischen Anregungszustandes können bereits nach 0,5 ps als vollständig entvölkert betrachtet werden. Von den drei möglichen Relaxationswegen aus vibronisch angeregten Zuständen, nämlich strahlende und nicht-strahlende Relaxation sowie ET, hat der ET aufgrund der hohen Rate die größte Wahrscheinlichkeit.

Nun muss aber berücksichtigt werden, dass in den Experimenten zur Bestimmung der Zeitkonstanten für den ET im System Oxazin1/DMA stets geringe Mengen Methanol vorhanden waren. Zur Erhöhung der Löslichkeit wurde bei der Probenpräparation das Oxazin1 zuerst in Methanol angelöst, dann dem DMA zugegeben und anschließend wurde im Vakuum die Menge des Methanol reduziert [See97b] [Eng98]. Deshalb wurde vermutlich bisher auch keine blauverschobene Fluoreszenz beobachtet. In völliger Abwesenheit von Methanol ändert sich nun offensichtlich die Wahrscheinlichkeit für den ET zumindest für einige vibronisch angeregte Niveaus. Für diese Niveaus muss die Wahrscheinlichkeit für den ET verringert werden, so dass strahlende Prozesse in den elektronischen Grundzustand beobachtbar werden. Da die Intensität der anti-Stokes verschobenen Fluoreszenz um ca. 2 Größenordnungen schwächer als die Fluoreszenz von Oxazin1 in Methanol ist, lässt sich schließen, dass **(i)** die Wahrscheinlichkeit für den strahlenden Übergang aus diesem vibronisch noch angeregten Niveau in den elektronischen Grundzustand relativ groß ist, und dass **(ii)** der ET aus diesen Zuständen stark verlangsamt ist.

(i): Die Franck-Condon Faktoren für angeregte Schwingungszustände zu den Schwingungszuständen des Grundzustandes können gegenüber den FC-Faktoren aus dem schwingungsrelaxierten elektronischen Anregungszustand stark geändert sein. Daher ist das Spektrum der Fluoreszenz aus dem „heißen“ Zustand weder spiegelsymmetrisch zur Absorption noch vergleichbar zur Fluoreszenz von Oxazin1 in Methanol.

Der Unterschied zwischen den Absorptionsspektren von Oxazin1 beim Übergang von geringen Methanol-Konzentrationen zu reinem DMA ist so gering, dass sich die relativen Abstände zwischen elektronischem Grund- und Anregungszustand, die Schwingungsstruktur des Anregungszustandes sowie die Franck-Condon Faktoren für die Übergänge in Absorption nur unwesentlich verändert haben können. Es ist unwahrscheinlich, dass diese geringe Änderung des elektronischen Anregungszustandes die Rate für den ET aus vibronisch angeregten Niveaus derart stark verringert und so „heiße“ Emission effektiv wird.

(ii): Vermutlich wird daher die Verringerung der ET-Rate entweder durch einen geänderten Potentialverlauf des ladungstrennten Zustandes oder die Beeinflussung der am ET beteiligten Schwingungszustände hervorgerufen. Es ist bekannt, dass durch die Änderung der elektronischen Eigenschaften der Umgebung von Donor und Akzeptor freie Energie oder Reorganisationsenthalpie vermindert werden können. Damit geht auch eine Änderung der ET-Raten einher. Die für den ET relevanten Potentiale, ihr Verlauf und ihr Kreuzungsbereich können sich ändern. Dies kann zu erheblichen Veränderungen der ET-Wahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Schwingungsbesetzung führen. Sobald die extrem schnellen ET-Reaktionen nicht mehr vollständig im nicht-adiabatischen Grenzfall verlaufen, kann dies auftreten.

4.2. Das Schwingungsspektrum von Oxazin1 im Lösungsmittel Methanol

In diesem Kapitel wird aus den durch kohärente Anregung erzeugten Wellenpaketsbewegungen das Schwingungsspektren des in Methanol gelösten Oxazin1 bestimmt und mit dem Schwingungsspektrum von Oxazin1 im ebenfalls nicht-reaktiven Lösungsmittel 1-Chlornaphthalin (1CN) verglichen.

In einer Lösung von Oxazin1 in Methanol tritt kein ultraschneller Elektronentransfer auf. Die Rückbesetzung des Grundzustandes erfolgt hier durch Fluoreszenz und strahlungslose Prozesse mit Zeitkonstanten in der Größenordnung von Nanosekunden. Mit hinreichend kurzen optischen Impulsen² lassen sich in diesem System somit Wellenpakete in Grund- und Anregungszustand erzeugen und auf der Zeitskala von einigen Pikosekunden beobachten. Die Fouriertransformation des Zeitverlaufs der Absorption sollte hier Schwingungsbanden im Grundzustand **und** angeregten Zustand liefern. Durch einen Vergleich eines solchen Schwingungsspektrums mit dem eines reaktiven Systems, in dem die Zeitkonstanten für die Entleerung des Anregungszustandes sehr viel kleiner sind und somit kein langlebiges Wellenpaket im angeregten Zustand auftritt, kann zwischen den Frequenzbanden der Schwingungsmoden von Grund- und Anregungszustand unterschieden werden. Dieser Vergleich war für die Lösungen von Oxazin1 im Elektronen-Donor DMA und dem nicht-reaktiven 1CN vorgenommen worden [Gil01]. Die in beiden Lösungsmitteln beobachtbaren Frequenzbanden wurden in dieser Arbeit auf Schwingungsmoden im Grundzustand zurückgeführt, während die zusätzlich in 1CN auftauchenden Schwingungsmoden dem Anregungszustand zugeordnet wurden.

Als eine mögliche Ursache für die im vorausgegangenen Kapitel vorgestellte anti-Stokes verschobene Emission von Oxazin1 in reinem DMA wurde die Beeinflussung der am Elektronentransfer beteiligten Schwingungsmoden durch Methanol vermutet. Durch den Vergleich des Schwingungsspektrums von Oxazin1 in Methanol mit dem von Oxazin1 in 1CN sollte sich klären lassen, ob die Anwesenheit von Methanol im Lösungsmittel die Frequenzbanden der Schwingungsmoden von Oxazin1 beeinflussen kann.

4.2.1. Probenpräparation und Messbedingungen

Oxazin1-Perchlorat (Lambda-Physik) und Methanol (Merck) wurden verwendet, wie vom Hersteller geliefert. Die Messungen erfolgten in einer Quarzküvette mit einer Schichtdicke von 20 μm . Die Lösung wurde so eingestellt, dass die Probe bei der Schichtdicke von 20 μm eine Absorption von 1 OD aufwies. Der Anrege-Impuls hatte eine Zentralwellenlänge von 600 nm und eine spektrale Breite (FWHM) von 50 nm. Die Anregung erfolgte somit nahezu über den gesamten Bereich der Absorption mit dem Maximum im Bereich der Schulter des Absorptionsverlaufs, so dass auch die hochenergetischen Moden der Gerüstschwingungen angeregt wurden. Der Abfrage-Impuls hatte eine spektrale Breite von 80 nm und die Zentralwellenlänge lag bei 630 nm. Damit wurde sowohl der Bereich der Absorption als auch der der

²siehe dazu Kap. 2.3.3

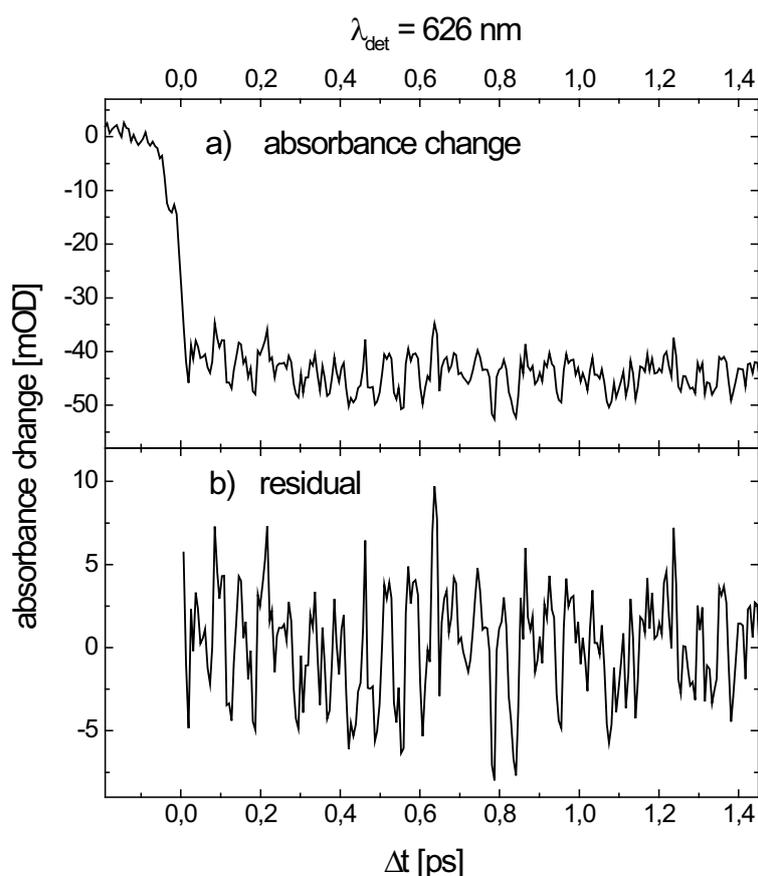


Abb. 4.10.: Die durch den Anrege-Impuls hervorgerufene Änderung der Absorption (a) ist von Oszillationen überlagert. Das Residuum (b) zeigt den zeitlichen Verlauf des Messsignals nach Abzug aller nicht-oszillatorischen Anteile ab einer Verzögerungszeit von 10 fs.

Fluoreszenz von Oxazin1 in Methanol überdeckt, so dass Wellenpakete im Grund- und Anregungszustand gemessen werden konnten. (siehe Abbildung 4.1) Die Kreuzkorrelationsbreite von 18 fs wurde am Ort der Probe mit Hilfe des FROG-Aufbaus bestimmt. In 6 fs Schritten wurde der Zeitverlauf der induzierten Absorptionsänderung im Bereich von -0,2 ps bis 1,5 ps gemessen.

4.2.2. Ergebnisse

Dem Messsignal, der durch den Anrege-Impuls induzierten transienten Absorptionsänderung von Oxazin1 in Methanol, sind Oszillationen überlagert. Durch Fourieranalyse des oszillatorischen Anteils vom Messsignal lassen sich die Schwingungsfrequenzen (ν) bestimmen.

Im spektralen Bereich von 626 nm bis 670 nm ließ sich eine von Oszillationen überlagerte Verringerung der Absorption beobachten. (Die einzelnen Messkurven aus diesem Bereich finden sich im Anhang A.1) Die die Oszillationen verursachenden Schwingungen werden durch

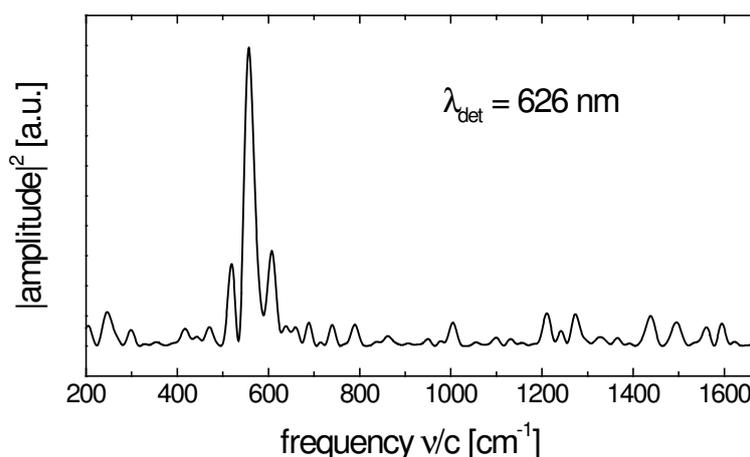


Abb. 4.11.: Das Betragsquadrat des durch FFT-Analyse des Residuums erhaltenen Real- und Imaginärteils ergibt das FFT-Amplitudenspektrum (Detektionswellenlänge = 626 nm)

eine FFT³-Analyse des Messsignals bestimmt. Diese Prozedur wird exemplarisch am Kanal der Abfragewellenlänge 626 nm in Abbildung 4.10 gezeigt. Da die nicht-oszillatorischen Anteile im zeitlichen Verlauf der Absorptionsänderung bei Fouriertransformation unerwünschte Signalbeiträge liefern würden, müssen sie vor der Fourieranalyse abgezogen werden. Für die FFT-Analyse wird der Zeitbereich ab einer Verzögerungszeit von 10 fs betrachtet. Dadurch können Auswirkungen von Nullpunktsartefakten auf das Fourierpektrum ausgeschlossen werden. Das so gefundene Residuum zeigt also nur noch die oszillatorischen Änderungen der Absorption von Oxazin1 in Methanol als Funktion der Verzögerungszeit. Vor der eigentlichen Fouriertransformation des Residuums verlangt der FFT-Algorithmus, dass die Größe des Datensatzes einer Zweierpotenz entspricht. Dieses wird durch Ergänzen des Datensatzes um Nullen⁴ erreicht. Eine größere Anzahl mit Nullen bewirkt zudem ein Glätten des resultierenden Spektrums, ohne Artefakte oder Verfälschungen der berechneten Frequenzen zu verursachen [Pre88]. Deshalb wurden die Datensätze der Residuen stets bis zur Größe von 2^{13} mit Nullen aufgefüllt. Nach der Fouriertransformation wird aus Real- und Imaginärteil das Betragsquadrat gebildet und über der Frequenz in Wellenzahlen aufgetragen. Diese Darstellung wird im weiteren als FFT- Amplitudenspektrum bezeichnet. Wie in Abbildung 4.11 ersichtlich, lassen sich für den Kanal der Abfragewellenlänge 626 nm Schwingungen im Bereich von 200 cm^{-1} bis ca. 1700 cm^{-1} finden.

Analog wird bei den Daten der 7 anderen Kanäle vorgegangen. Die erhaltenen Amplitudenquadrat-Spektren aller 8 Kanäle werden anschließend addiert, um so das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern. Der so erhaltene Datensatz ist zur besseren Ablesbarkeit ab 975 cm^{-1} mit dem Faktor 3 multipliziert. (Abbildung 4.12)

Das FFT-Amplitudenspektrum wird von der Bande bei 559 cm^{-1} dominiert. Diese Schwingung ist für die starken, dem Messsignal überlagerten Oszillationen verantwortlich. Weiterhin sind Signale mit Frequenzen bei 245 cm^{-1} , 299 cm^{-1} , 417 cm^{-1} , 472 cm^{-1} , 520 cm^{-1} , 609 cm^{-1} , 688 cm^{-1} , 789 cm^{-1} , 1004 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} , 1130 cm^{-1} , 1211 cm^{-1} , 1242 cm^{-1} ,

³Fast Fourier Transformation

⁴zero-filling oder zero-padding genannt

4. Messergebnisse und Diskussion

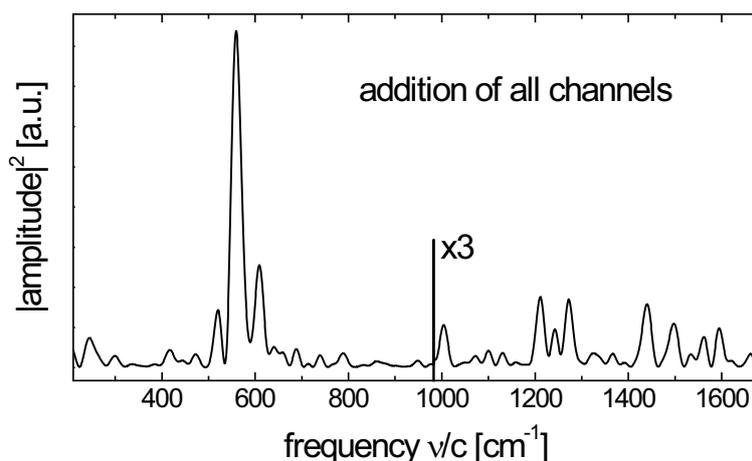


Abb. 4.12.: Addition der FFT-Amplitudenspektren aller 8 Kanäle. Ab 975 cm^{-1} ist das Signal mit dem Faktor 3 skaliert.

1272 cm^{-1} , 1325 cm^{-1} , 1366 cm^{-1} , 1440 cm^{-1} , 1497 cm^{-1} , 1534 cm^{-1} , 1595 cm^{-1} und 1662 cm^{-1} zu beobachten.

4.2.3. Diskussion

In diesem Abschnitt wird das über die Wellenpaketsbewegungen bestimmte FFT-Amplitudenspektrum von Oxazin1 in Methanol zusammen mit dem FFT-Amplitudenspektrum des Systems Oxazin1/1CN diskutiert. Der Vergleich der Spektren der beiden nicht-reaktiven Systeme sollte Erkenntnisse über die vermuteten Bindungen bzw. die Komplexbildung zwischen Oxazin1 und Methanol liefern.

In Abbildung 4.13 werden die FFT-Amplitudenspektren von Oxazin1 in 1CN und Methanol über den gesamten auflösbaren Frequenzbereich von 200 cm^{-1} bis etwa 1700 cm^{-1} miteinander verglichen. Die im FFT-Amplitudenspektrum von Oxazin1 in 1CN gefundenen Schwingungen mit den Frequenzen 259 cm^{-1} , 560 cm^{-1} , 610 cm^{-1} , 1317 cm^{-1} , 1431 cm^{-1} , 1534 cm^{-1} und 1656 cm^{-1} finden sich ebenfalls im FFT-Amplitudenspektrum des reaktiven Systems Oxazin1/DMA sowie im Resonanz-Raman-Spektrum von Oxazin1 und wurden daher Schwingungsmoden des elektronischen Grundzustandes zugeordnet [Gil01]. Die im nicht-reaktiven System Oxazin1/1CN zusätzlichen auftretenden Linien mit den Frequenzen 1123 cm^{-1} , 1246 cm^{-1} , 1265 cm^{-1} , 1402 cm^{-1} und 1598 cm^{-1} wurden als Schwingungsmoden des Farbstoffs im elektronischen Anregungszustandes interpretiert.

Der Vergleich der beiden FFT-Amplitudenspektren zeigt, dass die das Spektrum dominierenden Schwingungen bei 559 cm^{-1} und 609 cm^{-1} in Frequenz und relativer Amplitude hervorragend übereinstimmen. Die gestrichelten vertikalen Linien beziehen sich dabei auf die Frequenzbanden des Spektrums von Oxazin1 in 1CN. Hingegen lassen sich deutliche Abweichungen im Vergleich der anderen Banden feststellen. Den in 1CN gefundenen Frequenzbanden bei 260 cm^{-1} , 1246 cm^{-1} , 1265 cm^{-1} , 1317 cm^{-1} , 1431 cm^{-1} , 1534 cm^{-1} , 1598 cm^{-1} und 1656 cm^{-1} könnte man in Methanol die Banden mit den Frequenzen 245 cm^{-1} ,

4.2. Das Schwingungsspektrum von Oxazin1 im Lösungsmittel Methanol

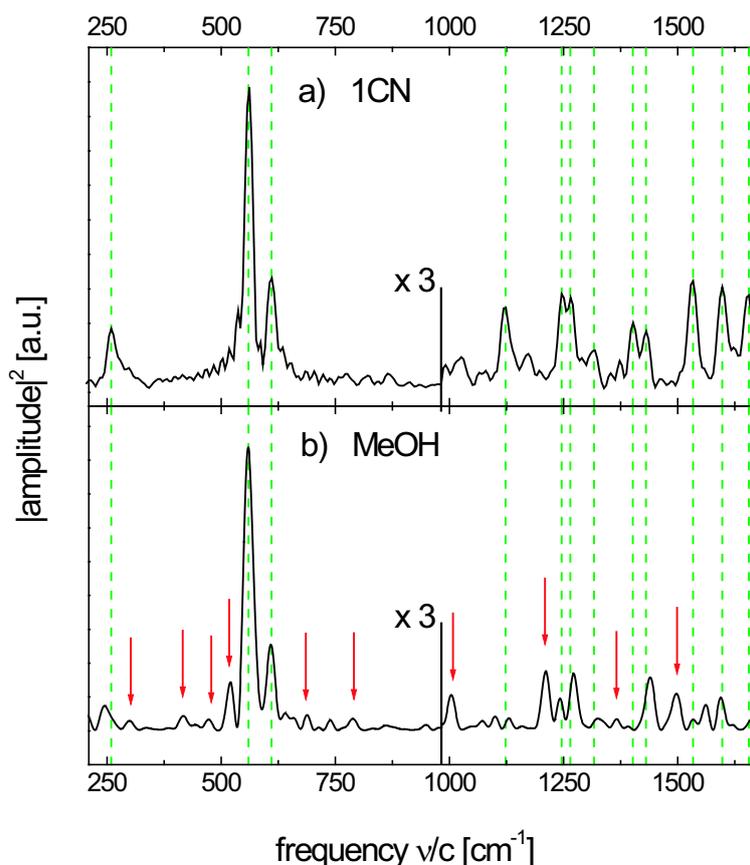


Abb. 4.13.: Vergleich der FFT-Amplitudenspektren von Oxazin1 in 1CN und Methanol über den gesamten Frequenzbereich. Die gestrichelten vertikalen Linien beziehen sich auf das Spektrum von Oxazin1 in 1CN. Die roten Pfeile weisen auf zusätzliche Frequenzbanden in Methanol hin.

1242 cm^{-1} , 1272 cm^{-1} , 1325 cm^{-1} , 1440 cm^{-1} , 1534 cm^{-1} , 1595 cm^{-1} bzw. 1662 cm^{-1} zuordnen. Allerdings finden sich bei dieser Zuordnung neben geringen Verschiebungen der Frequenz doch teilweise erhebliche Abweichungen in den Werten der relativen Amplituden der Schwingungen. Hinzu kommt, dass für die in Methanol deutlich erkennbaren Schwingungen bei 299 cm^{-1} , 417 cm^{-1} , 472 cm^{-1} , 520 cm^{-1} , 688 cm^{-1} , 789 cm^{-1} , 1004 cm^{-1} , 1211 cm^{-1} , 1366 cm^{-1} und 1497 cm^{-1} im Spektrum von Oxazin1 in 1CN keine entsprechenden Frequenzbanden anzutreffen sind (rote Pfeile in Abbildung 4.13.b).

Berücksichtigt man bei dem Vergleich der beiden FFT-Amplitudenspektren zudem die für 1CN bereits vorgestellte Zuordnung der Frequenzbanden zu Schwingungsmoden des elektronischen Grund- und Anregungszustandes, so zeigt sich, dass sich für Moden aus beiden elektronischen Zuständen Übereinstimmungen mit Frequenzbanden des Systems Oxazin1/Methanol finden lassen. Beispiele sind die Schwingungen bei 560 cm^{-1} und 610 cm^{-1} als Moden des Grundzustandes sowie die Schwingungen bei 1246 cm^{-1} und 1598 cm^{-1} als Moden des Anregungszustandes, die den Frequenzbanden in Methanol bei 559 cm^{-1} , 609 cm^{-1} , 1242 cm^{-1} bzw. 1595 cm^{-1} entsprechen. Es lassen sich aber genauso in beiden elektronischen Zuständen Moden finden, die im Spektrum von Methanol keine Entsprechung haben, wie die Schwingung bei 1317 cm^{-1} als Grundzustandsmode und 1402 cm^{-1} als Mode des

4. Messergebnisse und Diskussion

Anregungszustandes. Es lässt sich also feststellen, dass zwischen der Übereinstimmung bzw. Nicht-Übereinstimmung von Banden im Vergleich der FFT-Amplitudenspektren von Oxazin1 in 1CN und Methanol einerseits und der bereits vorgestellten Zuordnung der Schwingungen in 1CN zu Moden des elektronischen Grund- und Anregungszustandes andererseits, keine systematischer Zusammenhang besteht.

Oxazin1 in 1CN wurde als Vergleichssystem zu Oxazin1 in Methanol gewählt, da hier alle wesentlichen Frequenzbanden im FFT-Amplitudenspektrum, bis auf die Ausnahme der 5 dem Anregungszustand zugeordneten Schwingungsmoden, hervorragend mit dem FFT-Amplitudenspektrum von Oxazin1 in DMA sowie dem Resonanz-Raman-Spektrum von Oxazin1 übereinstimmen. Die gezeigten Unterschiede im Vergleich der FFT-Amplitudenspektren erlauben daher den Schluss, dass Methanol, im Gegensatz zu 1CN und DMA, die Eigenschwingungen des Oxazin1 beeinflusst.

Eine Zuordnung der durch Resonanz-Raman- oder Anrege-Abfrag-Experimente bestimmten Frequenzbanden des Schwingungsspektrums von Oxazin1 zu den Schwingungsmoden des Moleküls ist nach Wissen des Autors noch nicht erfolgt. Mit einer solchen Zuordnung könnte man die Kopplung zwischen Oxazin1 und Methanol und deren Einfluss auf jeweils eine spezifische Mode untersuchen. Daraus wiederum ließen sich Folgerungen über die Position und Art der Bindung zwischen Oxazin1 und Methanol ableiten.

Aus den sehr ähnlichen Schwingungsspektren von Molekülen, deren zentrale Gerüststruktur vergleichbar ist, wie Anthrazen (3 Benzolringe), Phenazin (2 Benzolringe, die durch je 1 Stickstoffatom miteinander verbunden sind) oder Pheoxathiin (2 Benzolringe, die durch je 1 Sauerstoff- bzw. Schwefelatom miteinander verbunden sind) [SDB] kann man schließen, dass das beobachtete FFT-Amplitudenspektrum auf Schwingungsmoden des zentralen Gerüsts des Oxazin1-Moleküls (2 Benzolringen, die durch je ein Stickstoff- und Sauerstoffatom miteinander verbunden sind) zurückzuführen ist. Zusätzlich zu den Gerüstschwingungen finden sich im Bereich von 1000 cm^{-1} bis 1200 cm^{-1} die C-N-C und die C-O-C Streckerschwingungen. Weiterhin lässt sich aus dem Vergleich ableiten, dass der Einfluss der Diethylamin-Gruppen auf die Schwingungsmoden der Gerüstschwingungen des Oxazin1 gering ist. Eine vermutete Kopplung zwischen Oxazin1 und Methanol sollte daher mit großer Wahrscheinlichkeit im Bereich der zentralen Gerüststruktur des Farbstoffs erfolgen.

Im weiteren soll nun diskutiert werden, welche Art der Kopplung zwischen Oxazin1 und Methanol der vorgestellten Beeinflussung der Schwingungsmoden zugrunde liegen könnte.

Deutungsversuch 1: charakteristisches Muster im spektralen Verlauf im Bereich von 980 cm^{-1} bis 1680 cm^{-1} In Abbildung 4.14 ist der Vergleich der FFT-Amplitudenspektren für Oxazin1 in 1CN und Methanol für den Frequenzbereich von 980 cm^{-1} bis 1680 cm^{-1} dargestellt. Den in diesem Ausschnitt des Spektrums auftretenden 10 Frequenzbanden von Oxazin1 in 1CN lässt sich ein Muster zuordnen, nämlich eine Zweiergruppe (a, b), eine Dreiergruppe (c, d, e), wiederum eine Zweiergruppe (f, g) und nochmals eine Dreiergruppe (h, i, k). Dieses Muster lässt sich auch im Schwingungsspektrum von Oxazin1 in Methanol finden, wenn auch rotverschoben. Die Gruppen hier sind die Frequenzbanden 1 und 2 als Zweiergruppe, die Frequenzbanden 3,4 und 5 als erste Dreiergruppe, die

4.2. Das Schwingungsspektrum von Oxazin1 im Lösungsmittel Methanol

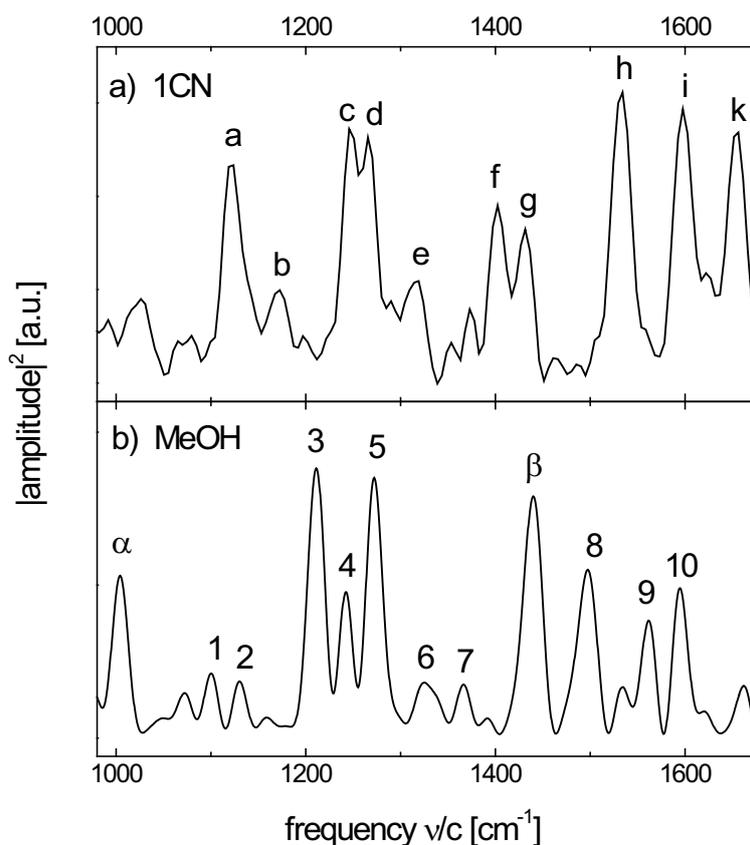


Abb. 4.14.: Charakteristisches Muster im Verlauf der FFT-Amplitudenspektren von Oxazin1 in 1CN und Methanol im Frequenzbereich von 985 cm^{-1} bis 1680 cm^{-1} führt zu folgender Zuordnung: (a,b)_{1CN} zu (1,2)_{MeOH}, (c,d,e)_{1CN} zu (3,4,5)_{MeOH}, (f,g)_{1CN} zu (6,7)_{MeOH} und (h,i,k)_{1CN} zu (8,9,10)_{MeOH}; α und β lassen sich hingegen nicht in das Muster einordnen.

Frequenzbanden 6 und 7 als nächste Zweiergruppe und die Frequenzbanden 8, 9 und 10 als letzte Dreiergruppe. Die Banden bei 1004 cm^{-1} und 1440 cm^{-1} , hier mit α und β gekennzeichnet, passen aber nicht in dieses Muster. Jedoch zeigen Raman-Messungen an Methanol, dass das Lösungsmittel in dem hier untersuchten Frequenzbereich 2 starke Schwingungsbanden bei 1037 cm^{-1} und 1453 cm^{-1} aufweist [<http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/>]. Die bisher nicht zuzuordnenden Frequenzbanden α (1004 cm^{-1}) und β (1440 cm^{-1}) des FFT-Amplitudenspektrums von Oxazin1 in Methanol liegen also nahe den Methanolbanden, wenn auch rotverschoben. Da Methanol im Bereich des Anrege-Impulses, also von etwa 575 nm bis 625 nm , keinerlei Absorptionsbanden aufweist, würde das Auftauchen der Frequenzbanden des Methanols bedeuten, dass nach optischer Anregung des Oxazin1 eine Energieübertragung vom Oxazin1 zum Methanol derart erfolgt, dass auch die Moden des Methanols kohärent schwingen. Die Interpretation der Banden α und β als Methanolschwingungen setzt also voraus, dass Oxazin1 und Methanol derart gekoppelt sind, dass eine kohärente Anregung der Methanolschwingungen möglich ist.

Hingegen hat das Lösungsmittel 1CN in dem hier diskutierten Frequenzbereich 14 Banden [SDB], von denen aber keine einzige im FFT-Amplitudenspektrum von Oxazin1 in 1CN zu beobachten ist. Eine kohärente Anregung der Schwingungsmoden des 1CN durch Energie-

4. Messergebnisse und Diskussion

Oxazin1 in 1CN		Oxazin1 in MeOH		Raman MeOH	Rotverschiebung
Nr.	$\frac{\nu}{c}$ [cm ⁻¹]	Nr.	$\frac{\nu}{c}$ [cm ⁻¹]	$\frac{\nu}{c}$ [cm ⁻¹]	$\frac{\nu_{1CN} - \nu_{MeOH}}{\nu_{1CN}} \left(\frac{\nu_{Raman} - \nu_{MeOH}}{\nu_{Raman}} \right)^*$
		α	1004	1037	0.032*
a	1123	1	1100		0.020
b	1172	2	1130		0.036
c	1246	3	1211		0.028
d	1265	4	1242		0.018
e	1317	5	1272		0.034
f	1402	6	1325		0.055
g	1431	7	1366		0.045
		β	1440	1453	0.009*
h	1532	8	1497		0.023
i	1598	9	1534		0.040
k	1656	10	1595		0.037

Tabelle 4.1.: Anhand des charakteristischen Musters in den FFT-Amplitudenspektren werden die Schwingungsfrequenzen von Oxazin1 in 1CN und Methanol einander zugeordnet. Die Frequenzbanden α und β im Spektrum von Oxazin1 in Methanol, die nicht in dieses Muster passen, lassen sich Schwingungen aus dem Raman-Spektrum von Methanol zuordnen. Bei dieser Zuordnung weisen alle Schwingungen aus dem FFT-Amplitudenspektrum von Oxazin1 in Methanol eine erhebliche Rotverschiebung auf.

Übertragung vom optisch angeregten Oxazin1 zum 1CN findet demnach nicht statt. Dieses Verhalten ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass aufgrund der chemischen Eigenschaften von Oxazin1 und 1CN keine Kopplung zu erwarten ist und in den bisherigen Messungen auch keine Hinweise darauf gefunden wurden.

Die Zuordnung der Frequenzbanden von Oxazin1 in Methanol zu Oxazin1 in 1CN anhand des Musters von Zweier- und Dreiergruppen sowie die relative Rotverschiebung der Frequenzen sind in Tabelle 4.1 dargestellt.

Der Vergleich zeigt, dass bei dieser Zuordnung alle Schwingungsmoden eine erhebliche Rotverschiebung aufweisen. Aufgrund der chemischen Struktur von Oxazin1 und Methanol können die Änderungen durch die erhöhte Polarität der Umgebung oder durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Lösungsmittel und Farbstoff erklärt werden. Durch beide Prozesse wird die Ladungsverteilung des π -Elektronensystems von Oxazin1 geändert. Dieses wiederum kann ebenso eine Frequenzverschiebung der Schwingungsmoden zur Folge haben. Allerdings sollten die Änderungen der Frequenzen wesentlich geringer sein und zudem beide Vorzeichen aufweisen. Die hier diskutierte Zuordnung der Schwingungsmoden von Oxazin1 in 1CN und Methanol aufgrund des charakteristischen Musters im Verlauf der Spektren muss

daher verworfen werden.

Deutungsversuch 2: Vergleich der gemessenen Schwingungsspektren mit berechneten Raman-Spektren Ausschließlich durch den Vergleich der FFT-Amplitudenspektren konnten keine neuen Erkenntnisse über Position und Art der vermuteten Bindung zwischen Oxazin1 und Methanol gewonnen werden. Deshalb werden im folgenden die von Gerald Mathias [Mat03] durchgeführten quantenmechanischen Berechnungen der Schwingungsstruktur eines dem Oxazin1 sehr ähnlichen Moleküls und die Auswirkung der Anbindung von Methanol durch Wasserstoffbrücken auf diese Schwingungsstruktur vorgestellt und mit den Messergebnissen verglichen. Das berechnete Molekül unterscheidet sich vom gemessenen nur dadurch, dass, anstatt der Diethylgruppen wie beim Oxazin1, an den Stickstoffen nun Dimethylgruppen gebunden sind⁵ (siehe Abbildung 4.15). Zur besseren Unterscheidung wird das den Rechnungen zugrunde liegende Molekül mit dem Index „m“ gekennzeichnet, also Oxazin1_m. Dieser Unterschied sollte aber auf das Modenspektrum nur geringen Einfluss haben, wie aus dem bereits diskutierten Vergleich der Schwingungsspektren verschiedener Moleküle mit einer aus 3 Benzolringen bestehenden Struktur des zentralen Gerüsts geschlossen werden kann. Gerechnet wurde mit dem Dichtefunktional Modul des Programms Gaussian 98 [Fri98]. Dabei wurde das gradienten-korrigierte Austauschfunktional von Becke [Bec88] und das Korrelationsfunktional von Perdew [Per86] zusammen mit einem 6-31G** Basissatz [Fra82] (Bezeichnung: BP86/6-31G**) verwendet.

Als wahrscheinliche Positionen für die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zwischen Methanol und dem Oxazin1 wurden anhand der bereits vorgestellten Überlegungen der Stickstoff bzw. der Sauerstoff im zentralen Ring des Chromophors vermutet. Die Rechnungen zeigen aber, dass sich von den beiden vermuteten Positionen nur zum Stickstoff eine Wasserstoffbrücke bildet (Position a in Abbildung 4.15). Hingegen führt die Anlagerung von Methanol am Sauerstoff zu keinem gebundenen Zustand (Position c in Abbildung 4.15). Ein weiteres Ergebnis der Rechnungen ist, dass die Ausbildung von zwei Wasserstoffbrücken vom Sauerstoff des Methanol zum Wasserstoff eines äußeren Rings und eines Wasserstoffs einer Methylgruppe ebenfalls zu einem gebundenen Zustand führt (Position b in Abbildung 4.15).

Für diese beiden bindenden Konfigurationen sowie für Oxazin1_m im Vakuum wurden die Frequenzen der Schwingungsmoden von Oxazin1_m und die dazugehörigen Raman-Intensitäten berechnet. Die Ergebnisse dieser Rechnung und den Vergleich der Raman-aktiven Linien aller 3 Konfigurationen finden sich im Anhang A.2. Die berechneten Spektren der Raman-aktiven Schwingungsmoden sollen nun mit den FFT-Amplitudenspektren von Oxazin1 in Methanol und 1CN verglichen werden. Hierbei ist zu beachten, dass die den beiden Spektren zugrunde liegenden physikalischen Effekte nicht identisch sind. Berechnet wurden die Frequenzen aller Schwingungsmoden und die dazugehörigen Raman-Intensitäten, die Werte der sich ändernden Polarisierbarkeit des Moleküls bei dieser Schwingung, für das Oxazin1_m im elektronischen Grundzustand.

Hingegen wurden die gemessenen Frequenzen des FFT-Amplitudenspektrums von Oxazin1

⁵chemische Bezeichnung dieses Moleküls: 3-Dimethylamino-7-dimethyliminophenoxazonium Perchlorat Oxazin 725

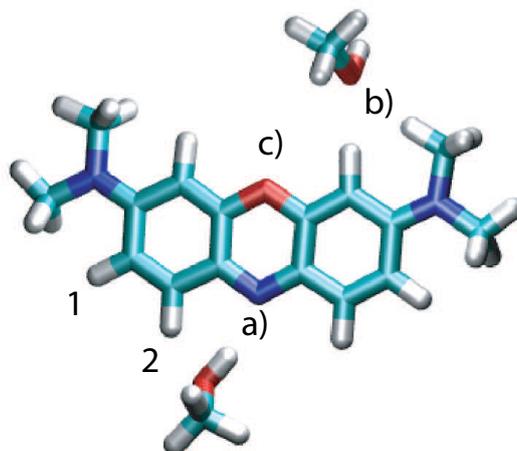


Abb. 4.15.: Mögliche Positionen der Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Oxazin_{1_m} und Methanol:

- a) zwischen dem Stickstoff im zentralen Ring des Chromophors und dem Wasserstoff der OH-Gruppe des Methanols
- b) 2 Wasserstoffbrücken vom Sauerstoff des Methanols zu einem Wasserstoff des äußeren Rings des Chromophors bzw. zu einem Wasserstoff der Methylgruppe
- c) die aufgrund der chemischen Struktur vermutete Bindung zwischem dem Sauerstoff des Chromophors und dem Methanol erwies sich als nicht stabil

aus den Oszillationen bestimmt, die in den transienten Absorptionsmessungen gefunden wurden. Verursacht werden diese Oszillationen durch die Anregung eines Schwingungswellenpakets im elektronischen Anregungszustand sowie dessen Projektion auf die Potentialhyperfläche des Grundzustands. Man beobachtet dabei nur Moden, deren Ruhelagen im Grund- und Anregungszustand unterschiedlich sind. Dies sind dieselben Moden, die auch in einem Resonanz-Raman-Prozess beobachtet werden. Wie in Kapitel 2.3.3 erläutert, lassen sich in spektral aufgelösten, transienten Absorptionsmessungen nur dann diese Oszillationen beobachten, wenn die zeitliche Entwicklung der Wellenpakete auf den Potentialflächen von Grund- bzw. Anregungszustand auch zu sich zeitlich ändernden Energiedifferenzen der Franck-Condon Übergänge in Absorption oder Fluoreszenz führt. Somit ist beim Vergleichen der Spektren zu berücksichtigen, dass zwar alle gemessenen Schwingungsmoden unter den berechneten Raman-aktiven Schwingungsmoden zu finden sein sollten. Jedoch sind nicht alle Raman-aktiven Schwingungsmoden im Resonanz-Raman-Spektrum oder im FFT-Amplitudenspektrum anzutreffen. Zudem können aus dem berechneten Werten der Raman-Intensitäten keine unmittelbare Aussagen über die Amplituden der gemessenen Oszillationen getroffen werden.

Trotzdem sollte sich durch den Vergleich der gemessenen mit den berechneten Schwingungsspektren klären lassen, ob die beobachteten Unterschiede in den FFT-Amplitudenspektren

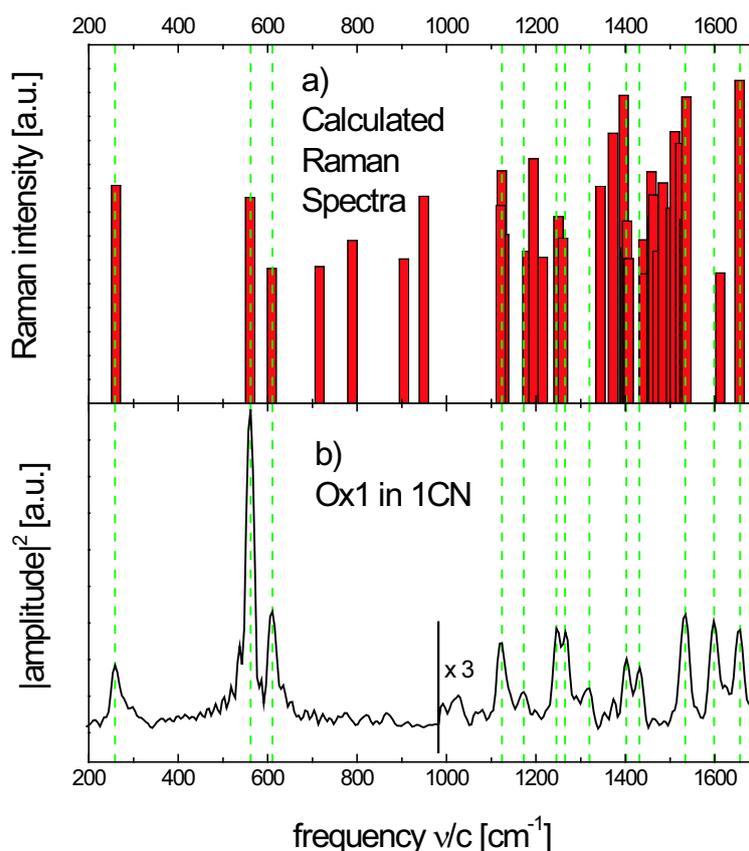


Abb. 4.16.: Vergleich der Raman-Intensitäten der berechneten Schwingungsmoden von Oxazin_m im Vakuum mit dem FFT-Amplitudenspektrum von Oxazin1 in 1CN (die grünen Linien beziehen sich auf die Schwingungsfrequenzen des FFT-Amplitudenspektrums)

von Oxazin1 in 1CN und Methanol mit der einfachen Modellvorstellung der Anlagerung eines Methanol-Moleküls an das Oxazin1 über eine Wasserstoffbrücke konsistent sind.

Da angenommen wird, dass das Lösungsmittel 1CN keinen Einfluss auf das Schwingungsspektrum von Oxazin1 hat, sollten sich die Frequenzbanden des FFT-Amplitudenspektrums in den Frequenzen der berechneten Raman-aktiven Schwingungsmoden von Oxazin_m im Vakuum wiederfinden lassen. In Abbildung 4.16 sind dazu die 36 Raman-aktiven Schwingungsmoden von Oxazin_m im Vakuum im untersuchten Frequenzbereich von 200 cm^{-1} bis 1700 cm^{-1} als Linien dargestellt. Zur besseren Darstellbarkeit wurden die berechneten Werte der Raman-Intensität logarithmiert. Der Vergleich mit dem bereits präsentierten FFT-Amplitudenspektrum von Oxazin1 in 1CN zeigt eine hervorragende Übereinstimmung für die niederfrequenten Gerüstschwingungen bei 259 cm^{-1} , 560 cm^{-1} und 610 cm^{-1} . Das transiente Messsignal wird durch die Schwingungsmoden mit den Frequenzen 560 cm^{-1} und 610 cm^{-1} dominiert, die durch diesen Vergleich als symmetrische N-O-Biegeschwingung bzw. O-Biegeschwingung identifiziert werden konnten (Abbildung 4.17). Hingegen finden sich die berechneten Raman-aktiven Schwingungsmoden im Bereich von 700 cm^{-1} bis etwa 950 cm^{-1} nicht im gemessenen FFT-Amplitudenspektrum wieder.

Im Frequenzbereich von 1100 cm^{-1} bis 1700 cm^{-1} ergibt die Rechnung 29 Raman-aktive

4. Messergebnisse und Diskussion

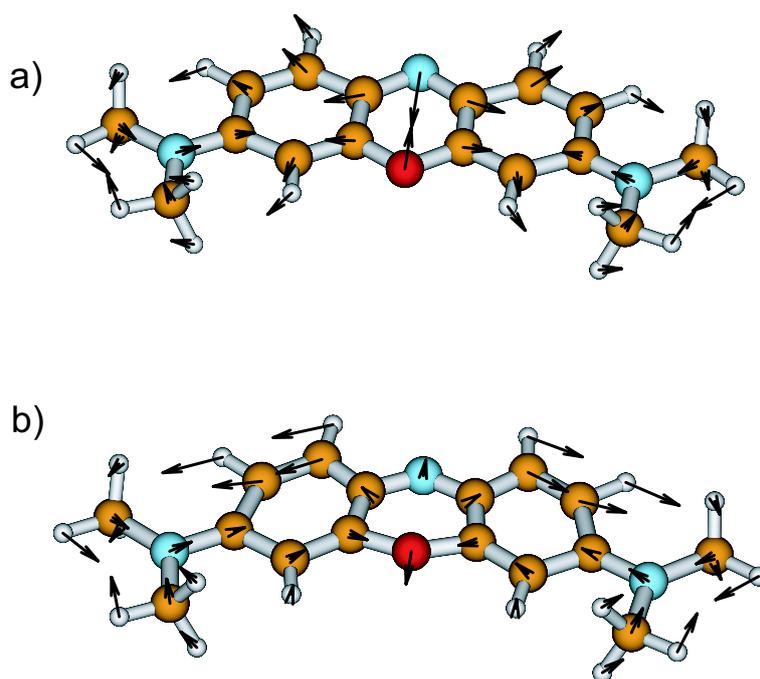


Abb. 4.17.: Die beiden, das FFT-Amplitudenspektrum dominierenden Schwingungsmoden mit den Frequenzen 560 cm^{-1} und 610 cm^{-1} konnten als

a) N-O-Biegeschwingung bzw.

b) O-Biegeschwingung identifiziert werden.

Die Pfeillängen repräsentieren die Auslenkung der Atome aus der Ruhelage

Schwingungsmoden, so dass eine zweifelsfreie Zuordnung zu den Frequenzbanden des FFT-Amplitudenspektrums nicht möglich ist. Einige Banden, wie die bei 1123 cm^{-1} , 1403 cm^{-1} und 1656 cm^{-1} , stimmen mit berechneten Raman-aktiven Moden exakt überein. Für andere Frequenzbanden ist die Übereinstimmung nicht so gut, doch lässt sich aufgrund der großen Anzahl von Raman-aktiven Schwingungsmoden stets eine Mode im Abstand weniger Wellenzahlen finden. Zudem sollten ja, wie bereits erwähnt, nur die Frequenzen der Schwingungsmoden im elektronischen Grundzustand mit den berechneten Moden übereinstimmen. Aufgrund der großen Anzahl von berechneten Moden wird auf den Versuch einer Zuordnung und der damit möglichen Bestimmung der Geometrie der Schwingungsmode verzichtet. In Abbildung 4.18 a und b sind die berechneten Raman-aktiven Schwingungsmoden für die beiden beschriebenen Konfigurationen zwischen Oxazin 1_m und Methanol als Linienspektrum dargestellt. Sowohl für die Bindung des Methanol über eine Wasserstoffbrücke an den zentralen Stickstoff (Abbildung 4.16, Position a) als auch für die Ausbildung zweier Wasserstoffbrücken vom Methanol zu 2 Wasserstoffen des Oxazin 1_m (Abbildung 4.16, Position b) liefern die Rechnungen jetzt 42 Raman-aktive Schwingungsmoden im Bereich von 200 cm^{-1} bis 1700 cm^{-1} . Der Vergleich der beiden berechneten Linienspektren (siehe auch Anhang A.2) zeigt, dass 38 der 42 Raman-aktiven Schwingungsmoden in beiden Spektren beobachtbar sind. In diesen lassen sich wiederum die 36 Raman-aktiven Schwingungsmoden von Oxazin 1_m im Vakuum finden. Einige der Schwingungsmoden haben in allen drei Konfigurationen die gleiche Frequenz, während bei anderen eine Frequenzverschiebung bis zu 10

4.2. Das Schwingungsspektrum von Oxazin1 im Lösungsmittel Methanol

Wellenzahlen zu beobachten ist. Bei diesen Frequenzänderungen lassen sich sowohl Blau- als auch Rotverschiebung finden. Die Schwingungsmoden, die nicht in allen drei Spektren zu finden sind, lassen sich zum einen darauf zurückführen, dass eine Raman-inaktive Mode durch die Anlagerung von Methanol Raman-aktiv wird. Die anderen zusätzlichen Raman-aktiven Schwingungsmoden werden hingegen erst durch die Ausbildung der Wasserstoffbrücke zum Methanol ermöglicht.

Diese kurze Ausführung zum Vergleich der drei berechneten Linienspektren der Schwingungsmoden zeigt, dass ein einfacher (linearer) Zusammenhang zwischen Methanolanlagerung und geändertem Linienspektrum nicht besteht.

Als nächstes werden nun die berechneten Raman-aktiven Schwingungsspektren für die beiden bindenden Konfigurationen zwischen Oxazin1_m und Methanol mit dem gemessenen FFT-Amplitudenspektrum von Oxazin1 in Methanol verglichen (Abbildung 4.18). Als erstes sollen wiederum die das Messsignal dominierenden Schwingungen mit den Frequenzen 559 cm⁻¹ und 609 cm⁻¹ betrachtet werden. Während sich die gemessenen Schwingungsfrequenzen von Oxazin1 bei Lösung in Methanol und 1CN praktisch nicht unterscheiden, ist die Frequenz der N-O-Biegeschwingung für das Modellsystem mit Methanol am Stickstoff um 5 cm⁻¹ blauverschoben und für das Modell der Wasserstoffbrücken zum Sauerstoff des Methanol um 3 cm⁻¹ rotverschoben. Die O-Biegeschwingung ist hingegen bei Stickstoffanbindung unverändert und bei Anbindung über zwei Wasserstoffbrücken um 2 cm⁻¹ blauverschoben. Im Frequenzbereich von 1100 cm⁻¹ bis 1700 cm⁻¹ ist die zweifelsfreie Zuordnung der gemessenen Schwingungsfrequenzen zu den 36 berechneten Moden wiederum nicht möglich.

Als nächstes soll nun die bei 1004 cm⁻¹ ausschließlich im FFT-Amplitudenspektrum von Oxazin1 in Methanol gefundene Bande näher untersucht werden, da sie bisher nicht zugeordnet werden konnte. Im Modell der Ausbildung der Wasserstoffbrücke zwischen dem Stickstoff im zentralen Ring des Chromophors und dem Wasserstoff der OH-Gruppe des Methanol zeigt die Rechnung bei 1004 cm⁻¹ eine Schwingungsmode, die aber nur relativ schwach Raman-aktiv und daher in Abbildung 4.16.a nicht zu sehen ist. Wie in Abbildung 4.19 dargestellt, ist die Mode dadurch gekennzeichnet, dass die Wasserstoffatome von dem äußeren Ring des Chromophors, der dem Sauerstoff des Methanol am nächsten ist, gegenphasig aus der Ebene des Moleküls schwingen. Diese Schwingung koppelt an Schwingungen des Methanol an. Aufgrund der Geometrie dieser Oxazin-Schwingung lässt sich eine starke Änderung des π -Elektronensystems erwarten, und damit auch eine gute Sichtbarkeit im FFT-Amplitudenspektrum. Da sich aber im Frequenzbereich um 1004 cm⁻¹ keine weitere Raman-aktive Mode finden lässt, ist die Wahrscheinlichkeit groß, dass die hier beschriebene Mode der im FFT-Amplitudenspektrum gefundenen entspricht. Mit dieser Zuordnung lassen sich nun alle im FFT-Amplitudenspektrum gefundenen Frequenzbanden den berechneten Schwingungsmoden des Modellsystems des Oxazin1_m mit einer Wasserstoffbrücke zwischen dem Stickstoff und dem Wasserstoff der OH-Gruppe des Methanol zuordnen.

Der hier diskutierte Vergleich der für verschiedene Positionen der Wasserstoffbrücke zwischen Oxazin1_m und Methanol berechneten Schwingungsmoden mit den Messergebnissen lässt somit folgende Annahmen plausibel erscheinen.

Im Gegensatz zu den anderen bisher untersuchten Lösungsmitteln bindet Methanol über Was-

4. Messergebnisse und Diskussion

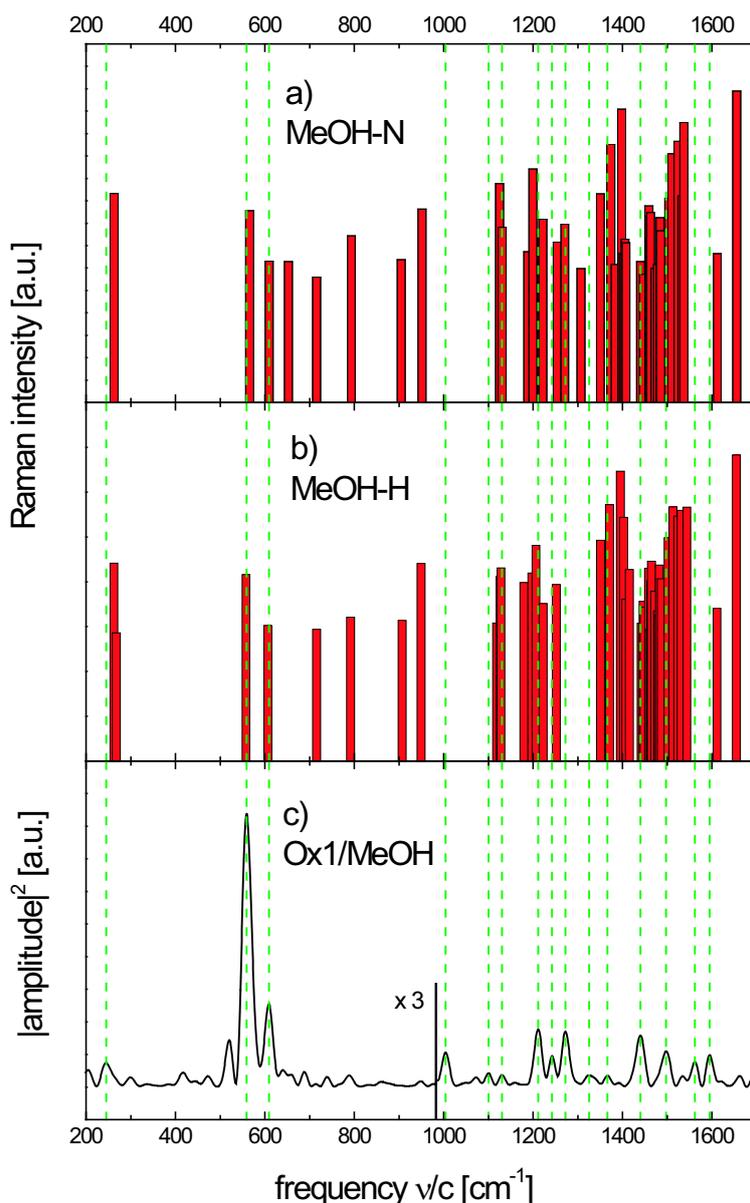


Abb. 4.18.: Vergleich der Raman-Intensitäten der berechneten Schwingungsmoden für
a) die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zwischen dem Stickstoff im zentralen Ring des Chromophors und dem Wasserstoff der OH-Gruppe des Methanol
b) die Ausbildung von 2 Wasserstoffbrücken zwischen dem Sauerstoff des Methanol und einem Wasserstoff vom äußeren Ring des Chromophors bzw. einem Wasserstoff der Dimethylgruppe
mit dem FFT-Amplitudenspektrum von Oxazin1 in Methanol
(Die gestrichelten grünen Linien beziehen sich auf die Schwingungsfrequenzen des FFT-Amplitudenspektrums)

serstoffbrücken an dem Laser-Farbstoff Oxazin1. Die Bindung erfolgt zwischen dem Stickstoff des zentralen Rings des Chromophors und dem Wasserstoff der OH-Gruppe des Methanol (Abb4.15.a). Die zusätzliche Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den zwei Wasserstoffen eines äußeren Benzolrings der zentralen Ringstruktur und dem Sauerstoff des

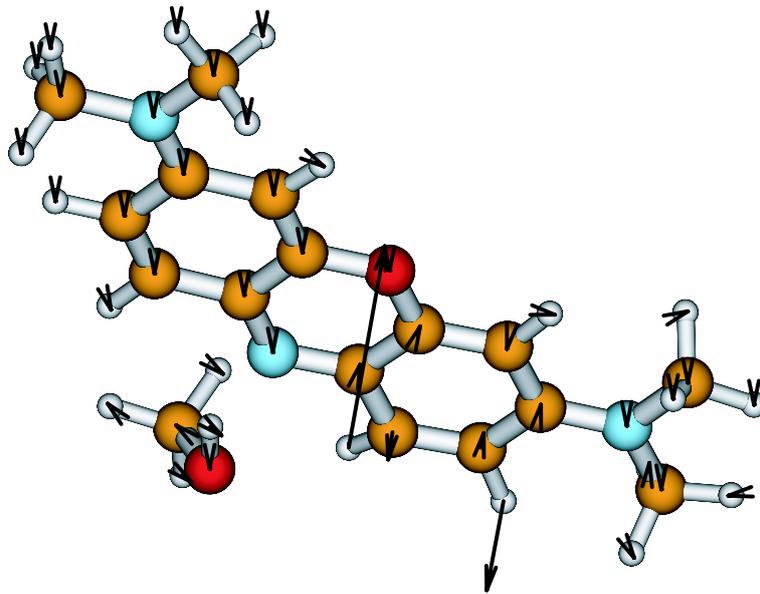


Abb. 4.19.: Die Schwingungsmode der Frequenz 1004 cm^{-1} bei Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zwischen dem zentralen Stickstoff des Chromophors und dem Methanol ist durch die starke, gegenphasige Schwingung aus der Ebene des Moleküls der beiden Wasserstoffatome vom dem äußeren Ring des Chromophors gekennzeichnet, der dem Sauerstoff des Methanol am nächsten ist.

Methanol (Abb.4.15.b) kann nicht ausgeschlossen werden. Eine Zuordnung der im FFT-Amplitudenspektrum beobachteten Frequenzbanden zu Schwingungen im elektronischen Grundzustand oder im elektronisch angeregten Zustand ist aufgrund des gegenüber Oxazin1 in 1CN geänderten Schwingungsspektrums nicht möglich.

4.3. Bestimmung der Zeitkonstanten für den ET im System Oxazin1 - DMA

4.3.1. Einleitung

Die Zeitkonstanten für den Elektronentransfer im Akzeptor-Donor-System Oxazin1/DMA, bei völliger Abwesenheit von Methanol, werden in diesem Kapitel bestimmt und die Ergebnisse mit den bisherigen Modellvorstellungen verglichen.

Nach dem durch den Anrege-Impuls induzierten Übergang in den elektronischen Anregungszustand des im DMA gelösten Oxazin1 findet ein Elektronentransfer vom Elektronen-Donor zum -Akzeptor statt. Mit dem Elektronentransfer verringert sich die Besetzung des Anregungszustandes, die eine geänderte Absorption der Probe bewirkt und sich somit messen lässt. Die Zeitkonstanten für diese Reaktion wurden zu 20 fs und 80 fs bestimmt [See97b] [Gil01]. Allerdings waren bei diesen Experimenten aufgrund der Probenpräparation geringe Mengen Methanol im Lösungsmittel vorhanden.

In Kapitel 4.1 wurde gezeigt, dass sich das Emissionsspektrum von Oxazin1 in reinem DMA im Vergleich zu dem von Oxazin1 in DMA mit geringen Mengen Methanol signifikant unterscheidet. Die „heiße“ Emission von Oxazin1 in reinem DMA erfolgt aus mindestens einem vibronisch angeregten Zustand, dessen Besetzung nicht durch den ultraschnellen Elektronentransfer entleert wird. Als Grund dafür wurde entweder ein geänderter Potentialverlauf des ladungsgetrenten Zustandes oder eine Beeinflussung der am Elektronentransfer beteiligten Schwingungszustände vermutet. In Kapitel 4.2 wurde gezeigt, dass sich das Schwingungsspektrum von Oxazin1 in Methanol in einigen Moden von dem des Systems Oxazin1/1CN unterscheidet. Als Ursache hierfür wurde die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Methanol und dem Oxazin1 vermutet. Da der Elektronentransfer an Schwingungsmoden koppelt [Sch00a], ist es von Interesse, ob die durch die Anwesenheit von Methanol geänderten Schwingungsmoden die Zeitkonstanten für den Elektronentransfer zwischen Oxazin1 und DMA beeinflussen. In der hier vorgestellten Messung werden die Zeitkonstanten für den Elektronentransfer im Donor-Akzeptor-System DMA/Oxazin1 bei völliger Abwesenheit von Methanol bestimmt und mit den Ergebnissen der Messung am gleichen System bei Anwesenheit von geringen Mengen Methanol verglichen.

4.3.2. Probenpräparation und Messbedingungen

Oxazin1-Perchlorat (Lambda-Physik) wurde verwendet, wie vom Hersteller geliefert. DMA, N,N-Dimethylanilin (Merck) wurde vor Beginn der Messungen destilliert und die weitere Handhabung erfolgte unter Stickstoffatmosphäre. Zur Beschleunigung des relativ langsamen Lösungsvorganges von Oxazin1 in DMA ohne Beteiligung von Methanol befand sich die Probe ca. 10 Minuten im Ultraschallbad. Um ungelöste Bestandteile abzutrennen, wurde die Lösung zentrifugiert. Die Messungen erfolgten in einer Quarzküvette mit einer Schichtdicke von 20 μm . Die Lösung wurde so eingestellt, dass die Probe auf die Pfadlänge von 20 μm eine Absorption von 1 OD aufwies. Allerdings stellte sich nach dem Einbau der Probe in den

Messaufbau heraus, dass die Küvette nicht vollständig dicht war. Im Verlauf von Stunden konnte fortwährend DMA abdampfen, so dass als Folge die Lösung während der Messungen eine höhere optische Dichte aufwies. Während einer Einzelmessung, die etwa 5 Minuten dauert, kann dennoch die optische Dichte der Probe als konstant betrachtet werden.

Der Anrege-Impuls hatte eine spektrale Breite (FWHM) von 63 nm um die Zentralwellenlänge bei 584 nm. Die Anregung erfolgte somit im Bereich der hochfrequenten Schulter des Absorptionsspektrums, so dass auch die hochenergtischen Moden der Gerüstschwingungen angeregt wurden (siehe Kapitel 4.1). Die spektrale Breite des Abfrage-Impulses betrug 98 nm und die Zentralwellenlänge lag bei 657 nm. Das bedeutet, dass durch den Abfrage-Impuls nahezu der gesamte Bereich der Absorption und der Fluoreszenz abgedeckt wurde (siehe Abbildung 4.1). Die Kreuzkorrelationsbreite von 17 fs wurde am Ort der Probe mit Hilfe des FROG-Aufbaus bestimmt. Die Änderung der Absorption wurde von einer negativen Verzögerungszeit von -100 fs bis zu einer positiven Verzögerungszeit von 500 fs linear in 6 fs Schritten gemessen.

4.3.3. Ergebnisse

Die induzierte Änderung der Absorption des reaktiven System Oxazin1/DMA wurde im spektralen Bereich von 685 nm bis 728 nm beobachtet. In diesem Bereich wird das Signal im wesentlichen durch stimulierte Emission verursacht. Auf der kurzwelligen Seite wird der spektrale Messbereich durch die starke Absorption der Probe aufgrund der hohen optischen Dichte begrenzt. Die langwellige Grenze entspricht der spektralen Breite des Anrege-Impulses. Der zeitliche Verlauf der induzierten Absorptionsänderung soll exemplarisch anhand des Messsignals bei 709 nm vorgestellt werden, welches in Abbildung 4.20 dargestellt ist. (Die Messkurven für den gesamten Wellenlängenbereich finden sich im Anhang A.2). Der Anrege-Impuls verursacht eine Absorptionsänderung der Probe um etwa 8 mOD. Im weiteren zeitlichen Verlauf ist ein sehr schneller Rückgang der induzierten Absorptionsänderung um ca. 5 mOD zu beobachten, der nach 100 fs - 150 fs nahezu komplett abgeschlossen ist. Von dort bis zur Messgrenze der Verzögerungszeit bei 500 fs verringert sich die negative Absorptionsänderung nur noch langsam mit einer Zeitkonstante im Bereich weniger Pikosekunden.

Um den Zeitverlauf der gemessenen Absorptionsänderung mit den Ergebnissen der Untersuchung des Systems Oxazin1/DMA mit Methanol im Lösungsmittel vergleichen zu können, soll an die Messergebnisse eine Funktion angepasst werden, aus deren Parametern sich die Zeitkonstanten ablesen lassen. Der schnelle Rückgang der induzierten Absorptionsänderung bis etwa 150 fs lässt sich mono-exponentiell nicht beschreiben. An die Messergebnisse wird daher eine tri-exponentielle Funktion angepasst, wobei der schnelle Rückgang der negativen Absorptionsänderung durch die Überlagerung von zwei Exponentialfunktionen angenähert wird, während der langsame Zerfall durch eine dritte Zeitkonstante beschrieben wird. Die so gewonnene Funktion ist in Abbildung 4.20 rot dargestellt. (Die Fitkurven für alle Wellenlängen finden sich ebenfalls im Anhang A.2) Der Vergleich der Messergebnisse mit den angepassten Funktionen ergibt, dass sich das Zeitverhalten der induzierten Absorptionsänderung bis 500 fs gut durch die drei Zeitkonstanten 20 fs, 80 fs und 3,8 ps beschreiben lässt.

4. Messergebnisse und Diskussion

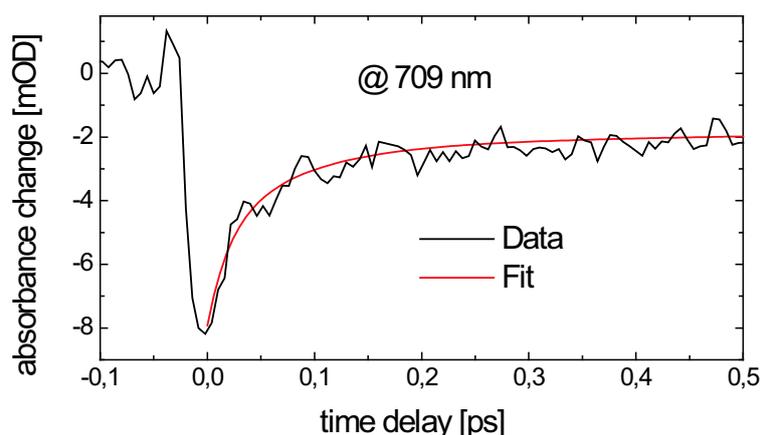


Abb. 4.20.: Transientes Messsignal der durch den Anrege-Impuls hervorgerufenen Änderung der Absorption (schwarze Kurve), beispielhaft für die Detektionswellenlänge 709 nm. Die Kinetik (rote Kurve) wird durch eine tri-exponentielle Funktion mit den Zeitkonstanten 20 fs, 80 fs und 3,8 ps beschrieben.

4.3.4. Diskussion

In dem vorgestellten Zeitbereich bis 500 fs zeigt die durch den Anrege-Impuls induzierte Änderung der Absorption im reaktiven System Oxazin1/DMA das gleiche Zeitverhalten, unabhängig davon, ob Methanol im Lösungsmittel vorhanden ist oder nicht. Die Zeitkonstanten für den ET sind in beiden Fällen 20 fs und 80 fs. In der folgenden Diskussion sollen die Beiträge zur Absorptionsänderung besprochen und Schlussfolgerungen aus der Unabhängigkeit der ET-Raten von der Anwesenheit von Methanol gezogen werden.

Die beobachtete Intensitätszunahme des transienten Signals kann stimulierte Emission und Grundzustandsausbleichen als Ursache haben. Positive Signalbeiträge aufgrund stimulierter Emission beruhen auf einem durch den Abfrage-Impuls induzierten Franck-Condon Übergang aus dem elektronischen Anregungs- in den Grundzustand. Die spektrale Signatur dieses Beitrags sollte daher bei Abwesenheit von Excited-State-Absorption [Eng98] dem Spektrum der Fluoreszenz entsprechen. Hingegen führt beim Grundzustandsausbleichen die geringere Population des Grundzustandes durch die optische Anregung zu einer Erhöhung der Transmission. Der spektrale Verlauf dieses positiven Signalbeitrags entspricht deshalb dem des Absorptionsspektrums. Durch den in Abbildung 4.21 gezeigten Vergleich der Amplitudenspektren der Fitfunktion mit dem Absorptions- bzw. Fluoreszenzspektrum kann die Zuordnung der beobachteten Dynamik zu physikalischen Vorgängen erfolgen. Im Gegensatz zur Absorption ist das Fluoreszenzspektrum aufgrund des ultraschnellen Elektronentransfers und der damit verbundenen Entleerung des Anregungszustandes der Dauerstrich-Spektroskopie nicht zugänglich. Das hier gezeigte Emissionsspektrum wurde daher berechnet. Das Maximum der Fluoreszenz wurde gleich dem Maximum der Fluoreszenz von Oxazin1 in 1CN bei 667 nm angenommen, da das Maximum der Absorption in beiden Lösungsmitteln den gleichen Wert hat und sich die Lösungsmittel zudem in ihren physikalischen Eigenschaften kaum unterscheiden. Nimmt man zudem einen ähnlichem Verlauf der Potentiale des elektronischen Grund- und Anregungszustandes an, kann von einer Spiegelsymmetrie der modifizierten Spektren bei einem Auftrag über der Frequenz in cm^{-1} ausgegangen werden. Die

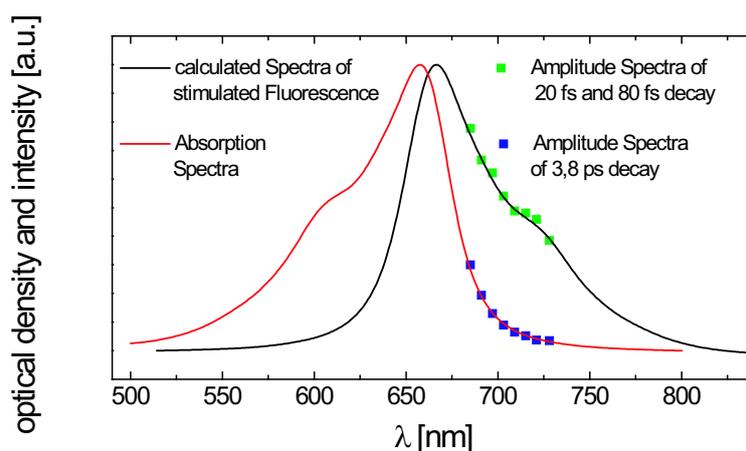


Abb. 4.21.: An das berechnete Fluoreszenzspektrum (schwarze Kurve) und das gemessene Absorptionsspektrum (rote Kurve) von Oxazin1 in DMA werden jeweils die Amplitudenspektren der Fitfunktion für die 3 Zeitkonstanten durch lineares Skalieren angepasst. Das Amplitudenspektrum für 20 fs und 80 fs (grüne Quadrate) stimmt dabei mit dem Fluoreszenzspektrum überein, während das Amplitudenspektrum der 3,8 ps (blaue Quadrate) dem Verlauf der Absorption entspricht.

Annahme ähnlicher Potentiale bei Oxazin1 in DMA scheint gerechtfertigt, da diese Übereinstimmung im nicht-reaktiven System Oxazin1/Methanol in Kapitel 4.1 gezeigt wurde. Bei der Spiegelung der modifizierten Spektren ist aber zu beachten, dass die Übergangswahrscheinlichkeit der stimulierten Emission proportional zur Frequenz ist, wohingegen bei spontaner Emission eine kubische Abhängigkeit von der Frequenz vorliegt.

Wie in Abbildung 4.21 zu sehen ist, stimmt der Verlauf der Amplitudenspektren für den durch die Zeitkonstanten von 20 fs und 80 fs beschriebenen Zerfall mit dem Kurvenverlauf des berechneten Spektrums der stimulierten Emission überein, während der langsame Zerfall von 3,8 ps dem Verlauf der gemessenen Absorption entspricht. Dieses Ergebnis korrespondiert exakt mit dem angenommenen Modell. Nachdem das Oxazin1 durch den Anrege-Impuls aus dem elektronischen Grund- in den Anregungszustand überführt wurde, erfolgt der ultraschnelle Elektronentransfer mit den ermittelten Zeitkonstanten von 20 fs und 80 fs. Der Elektronentransfer führt zu einer schnellen Abnahme der Population des Anregungszustandes zugunsten des ladungstrennten Zustandes und damit auch der stimulierten Emission. Der Elektronenrücktransfer, der Übergang des Elektrons von Akzeptor zum Donor und die damit verbundene Rückbesetzung des Grundzustandes aus dem ladungstrennten Zustand, lässt sich durch die Abnahme des Grundzustandsausbleichens beobachten. Die ermittelte Zeitkonstante für den Elektronenrücktransfer beträgt 3,8 ps. Die Unabhängigkeit der ET-Raten von der Anwesenheit von Methanol soll anhand der bisherigen Modellvorstellung für den Elektronentransfer im System Oxazin1/DMA diskutiert werden. Bei den vorausgegangenen Messungen mit Methanol im Lösungsmittel wurde an die Daten eine Modellfunktion aus Sinus- und Exponentialfunktionen angepasst [Eng98]. Die Populationsdynamik wurde durch 4 exponentielle Zerfälle dargestellt und mit zwei Sinusfunktionen überlagert, die den Modulationen des Signals durch die zwei dominierenden Schwingungsmoden bei 560 cm^{-1} und 610 cm^{-1} entsprechen. Aus der Beobachtung, dass das Schwingungswellenpaket aus dem Anregungs- in den Produktzustand ohne Dephasierung übergeht, und der guten Übereinstim-

4. Messergebnisse und Diskussion

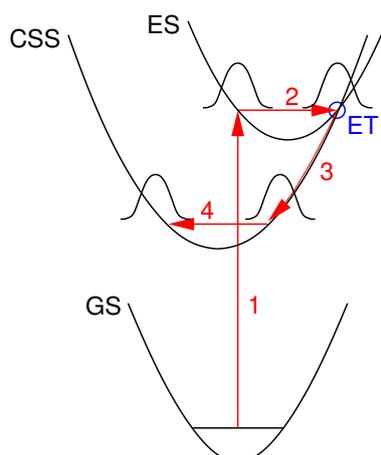


Abb. 4.22.: Modell der Kopplung zwischen ET und Wellenpaketsbewegung: Nach der Erzeugung im elektronisch angeregten Zustand (1) propagiert das Wellenpaket eine halbe Periode auf der Potentialhyperfläche des Anregungszustandes (2). Am Schnittpunkt der Potentiale von elektronisch angeregtem und ladungstrennten Zustand (blauer Kreis) findet der ET statt. Das Wellenpaket geht dabei ohne Dephasierung auf das Potential des ladungstrennten Zustandes über (3) und propagiert dort (4).

mung der halben Periodendauer der kohärenten Molekülschwingung mit der ersten Zeitkonstante des schnellen Zerfalls, wurde das in Abbildung 4.22 dargestellte Bild vom Ablauf der ET-Reaktion gewonnen. Durch kohärente Anregung der Oxazin1-Moleküle wird durch einen Franck-Condon Übergang aus dem Grundzustand ein Wellenpaket im Anregungszustand erzeugt. Das Wellenpaket propagiert im Potential des Anregungszustandes und erreicht nach der halben Periodendauer den Umkehrpunkt, der zugleich Schnittpunkt mit dem Potential des ladungstrennten Zustandes ist. An diesem Punkt erfolgt der Elektronentransfer, der mit dem Übergang des Wellenpaketes von der Potentialfläche des Anregungszustandes auf die des ladungstrennten Zustandes verbunden ist. Das Wellenpaket propagiert dann im Potential des ladungstrennten Zustandes. Der Elektronentransfer findet also nur an einem der Umkehrpunkte des Wellenpaketes statt, d.h. der Zerfall der Besetzung des angeregten Zustandes entspricht in diesem Modell einer Stufenfunktion. Aufgrund der begrenzten Zeitauflösung des Experimentes und der Überlagerung der Populationsdynamik mit den durch die Wellenpaketsbewegung hervorgerufenen Oszillationen, ist diese Stufenfunktion in der gemessenen Absorptionsänderung der Probe nicht zu sehen. Vielmehr ist eine Überlagerung von zwei Zeitkonstanten für den Zerfall der stimulierten Emission zu beobachten.

In diesem Modell ist also die Rate des Elektronentransfer an Schwingungsmoden des elektronisch angeregten Oxazin1 gekoppelt. Ändern sich die Schwingungsmoden, so sollte das die Zeitkonstanten des Elektronentransfer beeinflussen. Allerdings wurden in diesem Modell nur die Schwingungsmoden mit den Frequenzen 560 cm^{-1} und 610 cm^{-1} berücksichtigt, da sie aufgrund ihrer Stärke das Schwingungsspektrum dominieren. Aussagen darüber, ob andere, ebenfalls kohärent angeregte Schwingungsmoden am Elektronentransfer beteiligt sind, konnten so nicht getroffen werden.

Im vorausgegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass durch die Anwesenheit von Methanol einige der Schwingungsmoden des Oxazin1 beeinflusst werden. Zu den nicht beeinflussten

4.3. Bestimmung der Zeitkonstanten für den ET im System Oxazin1 - DMA

Moden gehören aber gerade die hier betrachteten Moden bei 560 cm^{-1} und 610 cm^{-1} . Durch die gezeigte Unabhängigkeit der Zeitkonstanten für den Elektronentransfer von der Anwesenheit von Methanol im Lösungsmittel lässt sich nur zeigen, dass der Elektronentransfer nicht an diejenigen Moden ankoppelt, die durch Methanol stark beeinflusst werden. Es lässt sich also nicht zweifelsfrei beweisen, dass ausschließlich die beiden das Spektrum dominierenden Moden an den Elektronentransfer gekoppelt sind. Ebenso könnten weitere, ebenfalls durch Methanol unveränderte Schwingungsmoden am Elektronentransfer beteiligt sein. Die gezeigte Unabhängigkeit der Zeitkonstanten kann jedoch immerhin als weiteres Indiz dafür betrachtet werden, dass das von Engleitner [Eng98] vorgeschlagene und hier kurz besprochene Modell den Elektronentransfer im System Oxazin1/ DMA gut beschreibt.

4. Messergebnisse und Diskussion

5. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluss des Lösungsmittels auf die Schwingungswellenpakete und die Elementarreaktion Elektronentransfer (ET) des Donor-Akzeptor Systems N,N-Dimethylanilin (DMA) / Oxazin1 zu untersuchen. Da die Zeitkonstanten des ET und die Periodendauern der molekularen Schwingungsbewegung des optisch angeregten Farbstoffs Oxazin1 in der gleichen Größenordnung liegen, findet der ET aus einem thermischen Nicht-Gleichgewicht statt. Das System Oxazin1 / DMA eignet sich deshalb besonders für die experimentelle Untersuchung der Kopplung zwischen molekularen Schwingungsbewegungen und dem ET. Voraussetzung für das Studium des ultraschnellen ET und der Wellenpaketsdynamiken ist ein Anrege-Abfrag Experiment, bei dem die transiente Absorptionsänderung spektral aufgelöst mit einer Zeitauflösung besser als 20 fs (Kreuzkorrelations-FROG) gemessen werden kann.

Im Kapitel Messaufbau wurde das neu gestaltete Anrege-Abfrag Experiment vorgestellt. Die Besonderheit besteht in dem modularen Gesamtdesign, durch welches der experimentelle Aufwand für die Erzeugung von sub-10 fs Impulsen bzw. die Anpassung der Parameter Zentralwellenlänge, Bandbreite, Intensität und Intensitätsverlauf der Impulse an die Erfordernisse des Experiments signifikant reduziert werden konnte. Diese Reduktion in der Komplexität des Aufbaus ermöglicht erst die **standardmäßige** Durchführung von Messungen mit einer sub-20 fs Zeitauflösung. Zusätzlich dazu wurden die Module für die spektrale Anpassung der Impulse und der Kompression der Phasendispersion neu aufgebaut. Das neu realisierte Modul NOPA liefert abstimmbare Impulse mit Zentralwellenlängen zwischen 475 nm und 700 nm, spektralen Breiten zwischen 9 nm und 200 nm und Impulsenergien bis zu 4 μ J. Die Module Prismenkompressor und Impuls-Former erlauben, bei einfacher und schneller Handhabung, die Kompression der Phasendispersion beliebiger Ordnung und das Erzeugung nahezu jedes gewünschten Intensitäts- und Phasenverlaufs der Impulse. Dieser neuartige Aufbau ermöglicht die Untersuchung unterschiedlichster Proben mit höchster Zeitauflösung und wurde seitdem extensiv genutzt, z.B. bei der Messung von Isomerisierungsreaktionen an Bakteriorhodopsin und „push-pull“ substituiertem Azo-Benzol sowie der Elektron-Loch Dynamik von Nanopartikeln.

Im experimentellen Teil der Arbeit wurden drei Aspekte der Beeinflussung von Schwingungsmoden und ET durch das Lösungsmittel untersucht:

- In Dauerstrich-Messungen wurden die Absorptions- und Emissionsspektren von Oxazin1 in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses zwischen dem reaktiven Lösungsmittel DMA und dem nicht-reaktiven Methanol untersucht. Die Fluoreszenz aus dem ersten elektronischen Anregungszustand von Oxazin1 in Methanol wird aufgrund des

5. Zusammenfassung und Ausblick

ultraschnellen ET zwischen dem Donor DMA und dem Akzeptor Oxazin1 durch Erhöhung des DMA-Anteils am Lösungsmittelgemisch sehr effektiv gelöscht. Beim Übergang zu reinem DMA ist jedoch eine Zunahme der Fluoreszenz bei weniger als 0,5 Vol.% zu beobachten, die aber eine andere spektrale Signatur aufweist und zudem zum Maximum der Absorption blauverschoben ist. Messungen mit der Variation der Oxazin1-Konzentration zeigen, dass eine anfangs vermutete Aggregation als Grund für dieses Verhalten ausgeschlossen werden kann. Vielmehr ist eine sogenannte „heiße“ Emission zu beobachten, der strahlende Übergang aus vibronisch angeregten Niveaus des elektronischen Anregungszustandes. Geringe Mengen Methanol im Lösungsmittel beeinflussen demnach die Relaxation aus vibronisch hoch angeregten Zuständen.

- Da sich das Emissionsverhalten von Oxazin1 bereits bei geringen Mengen Methanol im Lösungsmittelgemisch ändert, wurde im nächsten Schritt das Schwingungsspektrum von Oxazin1 in Methanol betrachtet. Bis zu etwa 1700 cm^{-1} konnte das Schwingungsspektrum bestimmt werden, indem die das transiente Messsignal überlagerten Modulationen einer Fourier-Analyse unterzogen wurden. Der Vergleich mit dem Schwingungsspektrum von Oxazin1 im ebenfalls nicht-reaktiven Lösungsmittel 1-Chlornaphthalin (1CN) zeigt, dass bei Oxazin1 in Methanol einige Banden zusätzlich erscheinen bzw. verschoben sind. Der Vergleich des Spektrums mit den durch quantenmechanische Berechnungen erhalten Raman-Intensitäten möglicher Schwingungsmoden ergibt, dass sich zwischen Oxazin1 und Methanol eine Wasserstoffbrückenbindung ausbilden kann. Die Bindung erfolgt zwischen dem Stickstoff des zentralen Rings des Chromophors und dem Wasserstoff der OH-Gruppe des Methanol. Die zusätzliche Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den zwei Wasserstoffen eines äußeren Benzolrings der zentralen Ringstruktur und des Sauerstoff des Methanol kann nicht ausgeschlossen werden.

Die das Spektrum dominierenden Schwingungsbanden mit den Frequenzen 560 cm^{-1} und 610 cm^{-1} , von denen bereits vermutet wurde, dass sie an den ET koppeln [Eng98], werden hingegen durch die Wasserstoffbrücke zwischen Methanol und Oxazin1 nicht beeinflusst. Sie konnten als N-O-, bzw. O-Biegeschwingung im zentralen Ring des Chromophors identifiziert werden.

- In bisher durchgeführten Experimenten zur Bestimmung der Zeitkonstanten des ET im System Oxazin1 / DMA waren stets geringe Mengen Methanol im Lösungsmittel vorhanden [See97b] [Eng98]. Deshalb wurden im letzten Teil der Experimente die Zeitkonstanten für den ET zwischen **reinem** DMA und Oxazin1 bestimmt. In beiden Fällen, also unabhängig davon ob Methanol im Lösungsmittel vorhanden war, betragen die Zeitkonstanten 20 fs und 80 fs.

Geringe Mengen Methanol im Lösungsmittel beeinflussen demnach den ET nicht, im Gegensatz zur Relaxation aus vibronisch hoch angeregten Zuständen und dem Schwingungsspektrum von Oxazin1. Da die dominanten Schwingungsmoden bei 560 cm^{-1} und 610 cm^{-1} durch Methanol ebenfalls unbeeinflusst bleiben, kann dieses Ergebnis als weiteres Indiz für das von S. Engleitner [Eng98] vorgeschlagene Modell des ET betrachtet werden, bei dem diese beide Moden an den ET koppeln.

Weiterführende experimentelle Untersuchungen der Kopplung zwischen der Elementarreaktion ET und molekularen Schwingungsbewegungen könnten auf drei Arten erfolgen:

In den bisherigen Modellvorstellungen der Kopplung der 560 cm^{-1} - und der 610 cm^{-1} -Mode an den ET wird davon ausgegangen, dass nur an einem der Umkehrpunkte des Wellenpakets im Potential des elektronisch angeregten Zustand der ET stattfinden kann [Wol98]. Wenn diese Vorstellungen zutreffen, sollte sich in Messungen der transienten Absorption mit deutlich höherer Zeitauflösung dann ein stufenförmiger Verlauf der Depopulation des elektronischen Anregungszustandes beobachten lassen.

Zusätzlich könnten weitere, in ihrer chemischen Struktur ähnliche Farbstoffe, bei denen ebenfalls in DMA ein ultraschneller ET stattfindet, analog zu den hier vorgestellten Messungen untersucht werden. Von besonderem Interesse wären Systeme, bei denen die an den ET koppelnden Moden durch Methanol beeinflusst werden.

Wenn es gelänge, die Energieverteilung zwischen den Schwingungsmoden bei optischer Anregung durch entsprechend gechirpte Impulse zu variieren, sollte der Einfluss dieser Impulse auf den ET untersucht werden. In einer vielversprechenden Vorarbeit zu diesem Thema [Dür04] wurde Laser-Impulsen ein definierter Chirp aufgeprägt. Es zeigte sich, dass bei gleichem Wert des Chirp aber verschiedenem Vorzeichen (die Impulse habe also die gleiche Zeitdauer), die Erzeugung von Grundzustandswellenpaketen beeinflusst werden konnte.

A. Anhang

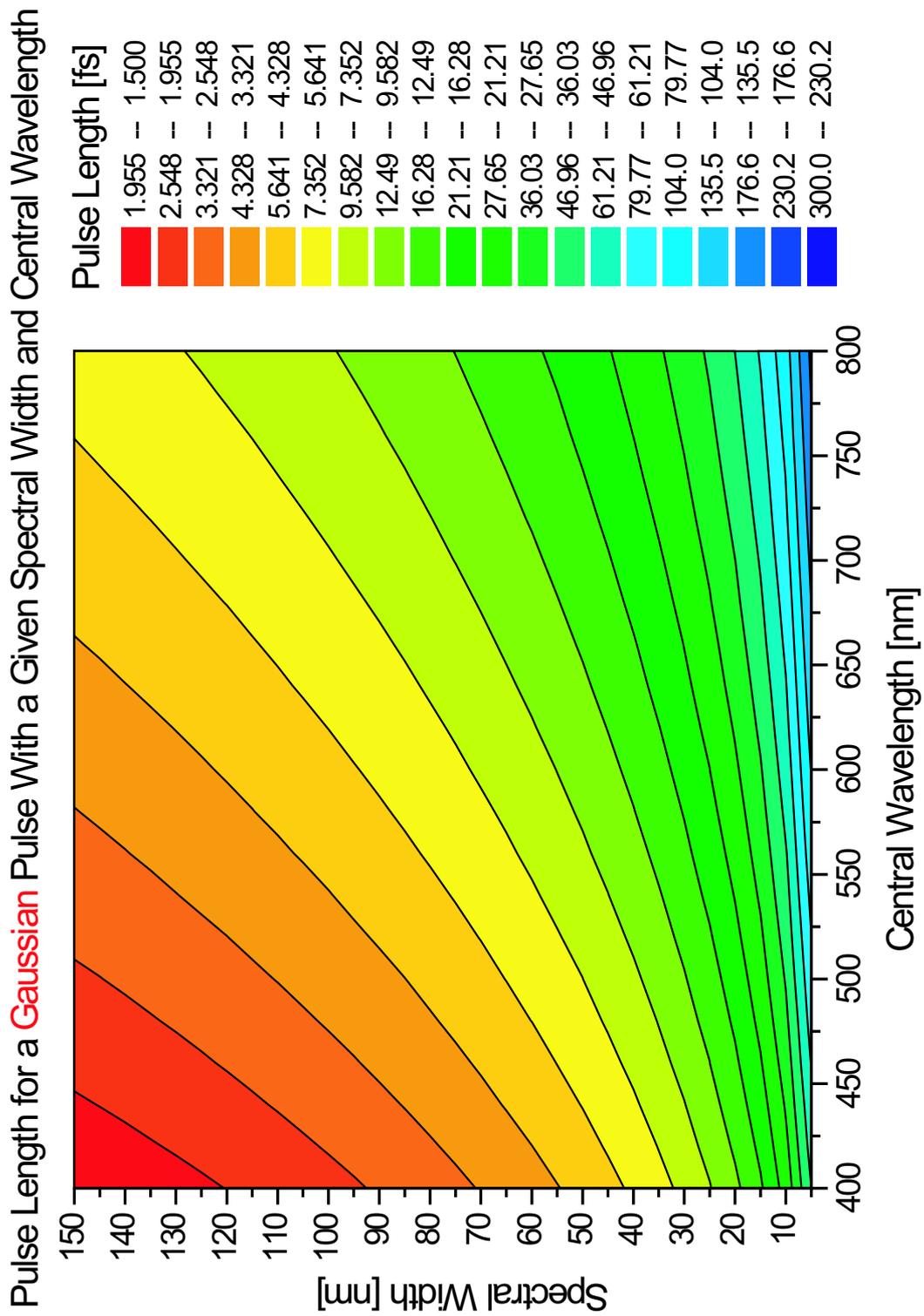


Abb. A.1.: Zusammenhang zwischen Dauer der Laser-Impulse und der dafür erforderlichen spektralen Breite als Funktion der Zentralwellenlänge der Impulse unter der Annahme eines gaußförmigen Intensitätsverlaufs

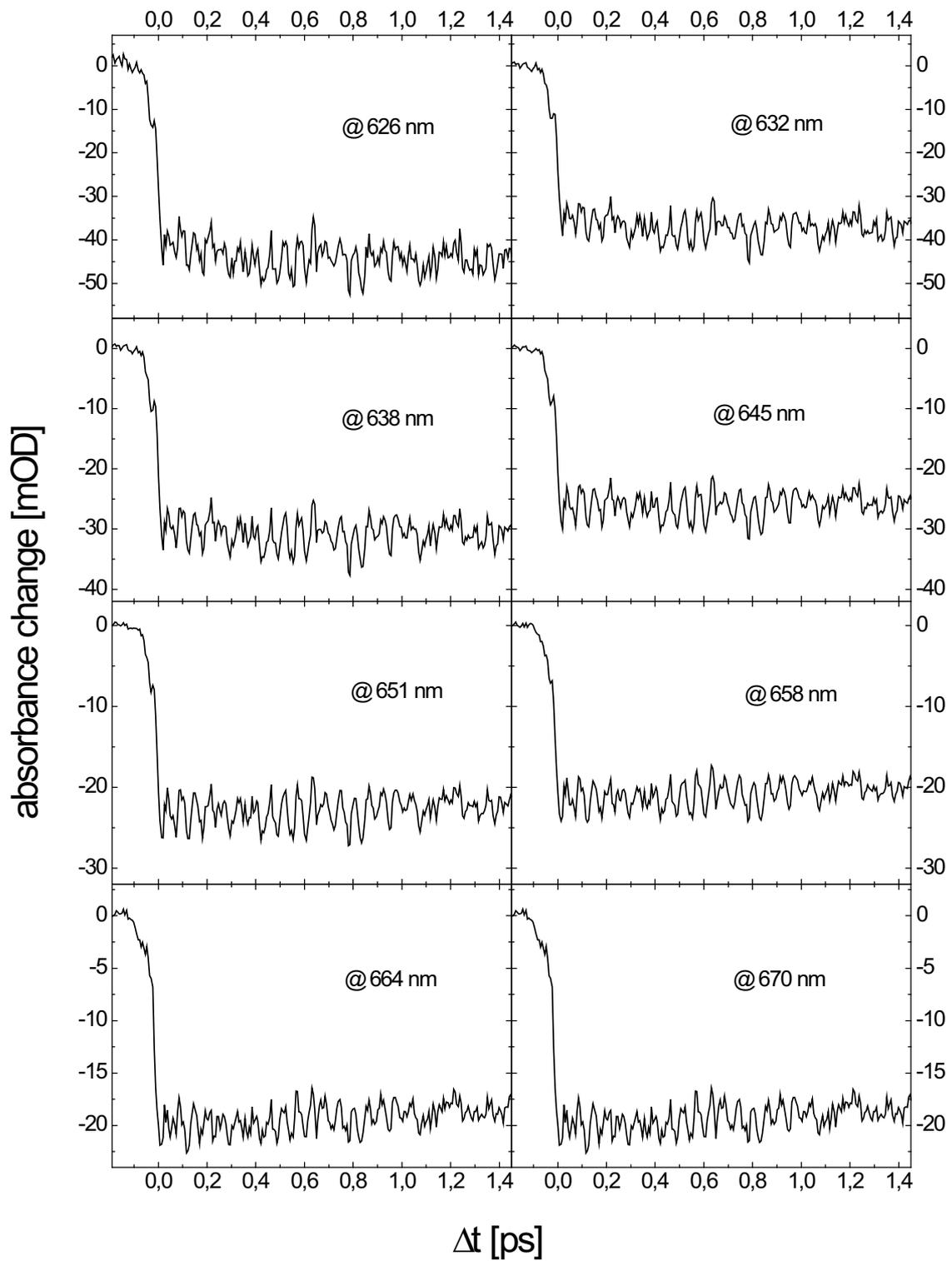


Abb. A.2.: Transiente Absorptionsänderung des nicht-reaktiven Systems Oxazin1/Methanol für den Abtastwellenlängenbereich von 626 nm bis 670 nm und den Verzögerungszeitbereich von -0,2 ps bis 1,5 ps

ν [cm ⁻¹]	Raman-intensity	ν [cm ⁻¹]	Raman-intensity	ν [cm ⁻¹]	Raman-intensity
37,5978	0,0446	611,7228	0,4216	1214,8960	21,2746
39,0656	0,0004	630,4983	0,0624	1120,8857	62,6377
54,8336	1,3342	688,2224	3,6172	1249,9997	49,8114
61,5799	0,0000	691,8309	1,0748	1260,0133	31,5269
106,0377	0,0004	715,5960	17,4327	1304,7150	1,0599
106,5066	5,7733	724,0860	3,0275	1343,8672	93,5273
109,5399	0,5578	789,2415	30,1301	1353,8909	1,6282
129,9780	1,2963	793,0636	1,8244	1371,7135	283,3367
137,8724	0,0115	793,0749	5,3456	1395,7919	628,5314
162,1893	0,1101	808,8541	0,1511	1399,7659	25,6859
183,7118	0,0004	809,0970	0,3051	1403,3261	45,3202
192,6321	5,7268	850,4239	2,6381	1406,7544	20,7086
256,1540	1,4148	873,4073	7,5187	1439,8963	30,5454
258,4169	1,4331	904,5242	20,5849	1440,1604	1,6295
260,5893	95,7471	939,4229	1,0516	1441,9519	1,0260
279,3834	10,7575	940,0592	0,4867	1441,9688	15,0113
300,5734	0,0861	948,6843	75,8733	1457,5285	127,2387
334,8522	0,0013	961,5417	2,3736	1457,5611	15,2814
357,6831	9,8722	1043,1951	7,2182	1459,9169	49,8177
405,1494	0,0176	1043,1969	10,1062	1462,3088	78,4316
425,2430	0,0029	1085,7541	1,6020	1471,2697	24,1505
446,8405	0,5600	1085,8226	5,2194	1483,5193	100,6058
457,3778	0,3548	1100,0050	0,2423	1486,1837	8,3089
465,8350	10,2933	1100,0230	0,0779	1501,4880	59,3145
488,6582	1,2549	1123,2594	129,8726	1510,3074	293,9776
504,8292	0,2345	1128,1553	34,3033	1522,0631	229,9424
529,6963	0,0121	1140,1777	12,3288	1531,8239	46,9845
560,4406	73,9505	1141,1190	0,6850	1535,9509	608,3981
574,6208	0,4100	1180,1606	24,1085	1611,5503	15,3089
608,9272	16,8561	1194,1130	166,4477	1654,9649	859,3704

Tabelle A.1.: Die Raman-Intensitäten der berechneten Schwingungsmoden von Oxaxzin1_m im Vakuum

ν [cm ⁻¹]	Raman-intensity	ν [cm ⁻¹]	Raman-intensity	ν [cm ⁻¹]	Raman-intensity
25,1428	7,0119	609,2769	23,3016	1218,5736	42,7846
39,1055	0,0589	612,7064	1,9001	1221,1849	59,4599
41,2075	1,1674	631,7515	1,2826	1253,2047	35,9047
45,7097	2,5362	652,1528	23,2527	1270,3798	53,2762
56,6869	0,3579	688,0825	4,7062	1306,4571	19,9023
61,8993	1,4281	691,7824	2,0739	1349,9012	105,4440
78,9747	1,8786	715,2478	16,3972	1354,2965	0,8590
95,1759	0,3828	722,9717	2,1314	1373,1784	317,3959
107,1054	5,2849	790,6797	3,7140	1382,9759	21,8089
111,8902	6,1312	793,0250	41,2836	1397,5590	696,6005
115,4388	2,0144	800,3742	2,8847	1400,8410	27,9565
132,1392	1,0299	808,0968	0,2702	1405,0450	38,0577
135,9324	1,9718	819,4462	4,8484	1407,1689	35,3157
145,8913	0,6416	853,1588	2,7352	1439,7412	23,2135
149,8303	0,4547	876,719	8,5799	1440,8776	10,7693
164,1315	0,2720	904,6648	24,2068	1443,3577	3,9796
187,0829	0,4487	934,0427	0,6105	1443,4586	12,0585
195,5895	5,6984	951,2223	74,7243	1446,4642	17,4505
257,6677	1,7837	966,0367	3,8463	1458,5513	80,5351
260,1277	1,8614	1004,4393	3,6849	1458,7509	64,0031
262,3069	105,8486	1034,2419	5,8063	1459,7010	38,8429
283,1691	4,9517	1043,9468	9,3423	1460,9564	32,1095
301,4038	0,1899	1045,0629	9,5473	1462,4424	69,2180
336,4331	0,1817	1081,5176	3,1048	1471,6515	19,9761
358,1421	10,8179	1084,6448	3,1589	1477,5260	21,7894
408,1054	0,109	1086,6024	3,3574	1483,6708	61,9361
431,0763	2,2851	1100,6717	0,1371	1484,8091	46,2025
447,4045	2,7468	1101,0251	0,1570	1502,7351	95,3932
461,9874	3,4036	1124,7556	131,8339	1510,0320	258,1820
468,9184	9,1344	1130,1891	50,1262	1523,9257	340,5299
488,9764	0,9776	1139,6041	8,5396	1532,4499	100,4845
505,6986	0,7824	1143,7611	8,8392	1536,3745	515,6018
533,5263	0,1687	1154,4195	7,0709	1611,4152	27,7106
565,4839	72,3415	1187,6951	28,9865	1654,8004	1039,8583
574,4930	0,5673	1198,9471	183,6021		

Tabelle A.2.: Die Raman-Intensitäten der berechneten Schwingungsmoden für die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zwischen dem Stickstoff im zentralen Ring des Chromophors und dem Wasserstoff der OH-Gruppe des Methanol

ν [cm ⁻¹]	Raman-intensity	ν [cm ⁻¹]	Raman-intensity	ν [cm ⁻¹]	Raman-intensity
12,8775	5,5853	572,5032	4,9023	1205,7540	123,1763
25,7922	1,7657	606,4791	20,5499	1222,1580	33,6839
42,4288	0,3241	611,0182	0,2787	1251,4627	51,4634
47,4809	0,2151	630,2616	0,2642	1267,8538	11,0126
54,3884	0,5279	689,1681	3,1518	1306,0145	1,0756
65,3865	2,2487	689,6672	2,8037	1337,8201	3,4239
67,5703	2,1151	715,3514	18,8290	1350,4970	138,1543
70,5103	2,5647	725,1296	2,3766	1353,5761	6,5609
80,5938	0,7383	790,7454	3,3626	1370,4959	305,9435
109,5006	3,0905	791,0415	24,6768	1394,7316	642,7560
114,6822	4,5891	794,3918	2,5003	1401,8124	229,5601
123,9563	3,8977	804,9880	0,3460	1406,8133	37,0074
129,9499	0,7621	852,4534	3,8291	1414,5337	71,9378
139,8518	0,4306	873,2819	7,3217	1441,0791	21,5700
155,6876	0,5388	885,9825	0,5068	1443,2771	8,0300
177,0941	1,2504	906,6989	23,0621	1445,3742	35,3337
189,1683	0,5602	936,1518	0,9063	1447,2650	31,0728
204,8231	4,7247	938,4695	0,6944	1454,8942	40,8629
255,6412	1,2651	949,0977	82,3685	1457,7775	73,5757
262,0973	82,9725	962,4723	5,3373	1458,8149	18,7116
267,4688	17,4369	1016,6053	3,4312	1462,4093	56,0538
288,7517	3,3644	1046,2389	7,8581	1464,4312	86,0050
303,6875	0,0962	1048,7117	10,7858	1471,2351	44,3183
334,5783	0,1732	1053,5258	7,4417	1477,5609	28,4939
357,0222	4,7144	1077,5045	4,2182	1479,4620	25,6766
360,3381	5,7572	1089,3695	3,4320	1481,8711	79,1130
413,2222	0,5022	1100,8436	0,2715	1486,4498	58,3107
427,2139	0,0588	1118,0569	21,8435	1501,1749	145,5277
445,5848	0,7686	1125,5032	62,0154	1512,0136	290,5564
458,6295	0,6846	1127,7130	74,5702	1523,0356	236,4150
466,2631	3,5298	1137,4291	5,1876	1530,7431	269,2888
485,6874	4,4127	1140,8038	11,2596	1543,3634	288,0901
499,7854	2,2981	1145,6750	9,4883	1610,7585	30,1810
530,1607	0,2088	1179,0121	53,8037	1654,1263	923,4200
557,2029	63,9984	1196,8467	66,1741		

Tabelle A.3.: Die Raman-Intensitäten der berechneten Schwingungsmoden für die Ausbildung von zwei Wasserstoffbrücken zwischen dem Sauerstoff des Methanol und einem Wasserstoff vom äußeren Ring des Chromophors bzw. einem Wasserstoff der Dimethylgruppe von Oxazin1_m.

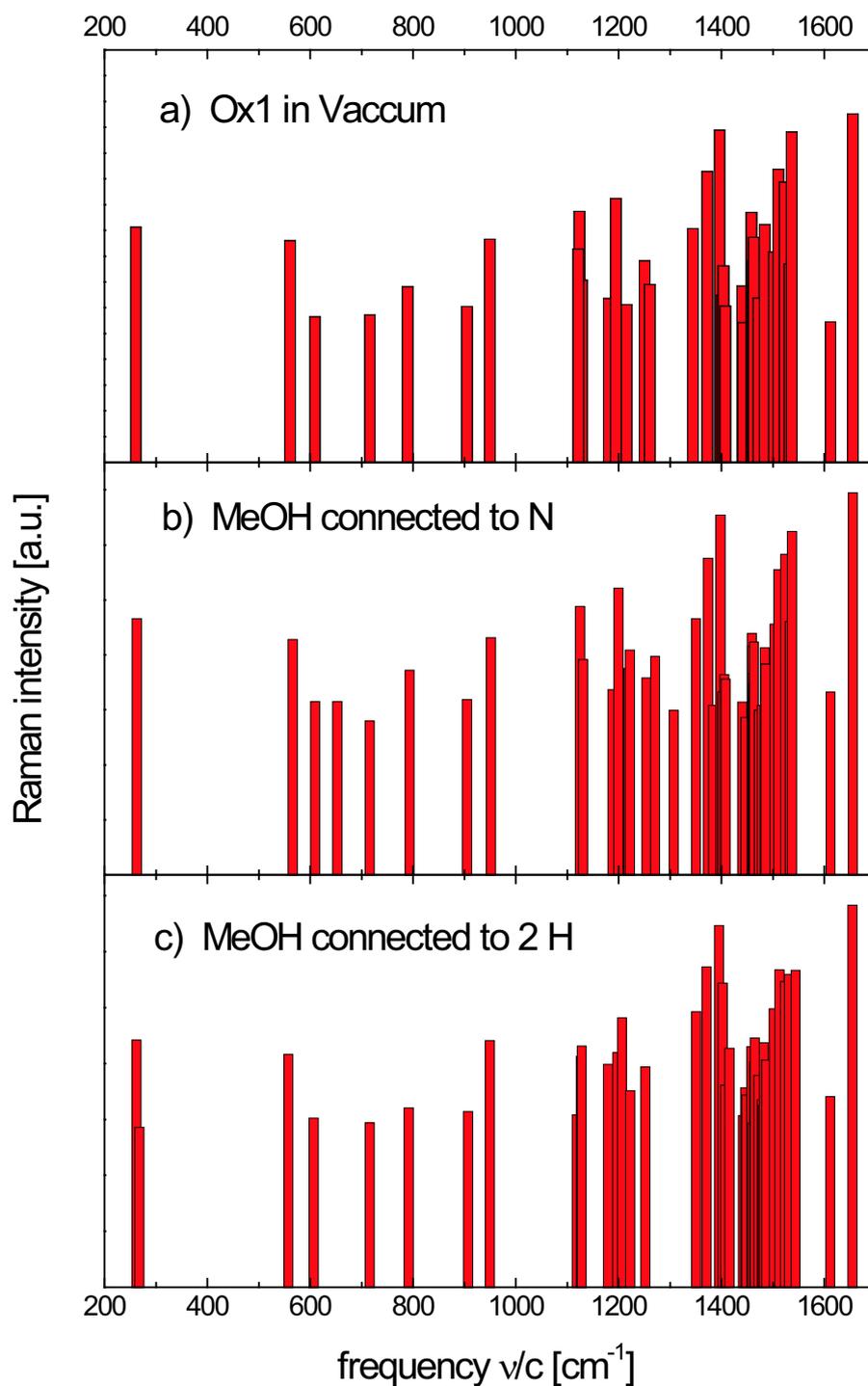


Abb. A.3.: Der Vergleich der Raman-Intensitäten der berechneten Schwingungsmoden für
a) Oxazin_{1_m} im Vakuum
b) die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zwischen dem Stickstoff im zentralen Ring des Chromophors und dem Wasserstoff der OH-Gruppe des Methanol
c) die Ausbildung von zwei Wasserstoffbrücken zwischen dem Sauerstoff des Methanol und einem Wasserstoff vom äußeren Ring des Chromophors bzw. einem Wasserstoff der Dimethylgruppe. Berücksichtigt wurden nur Moden mit einer Intensität > 15, die logarithmisch aufgetragen sind.

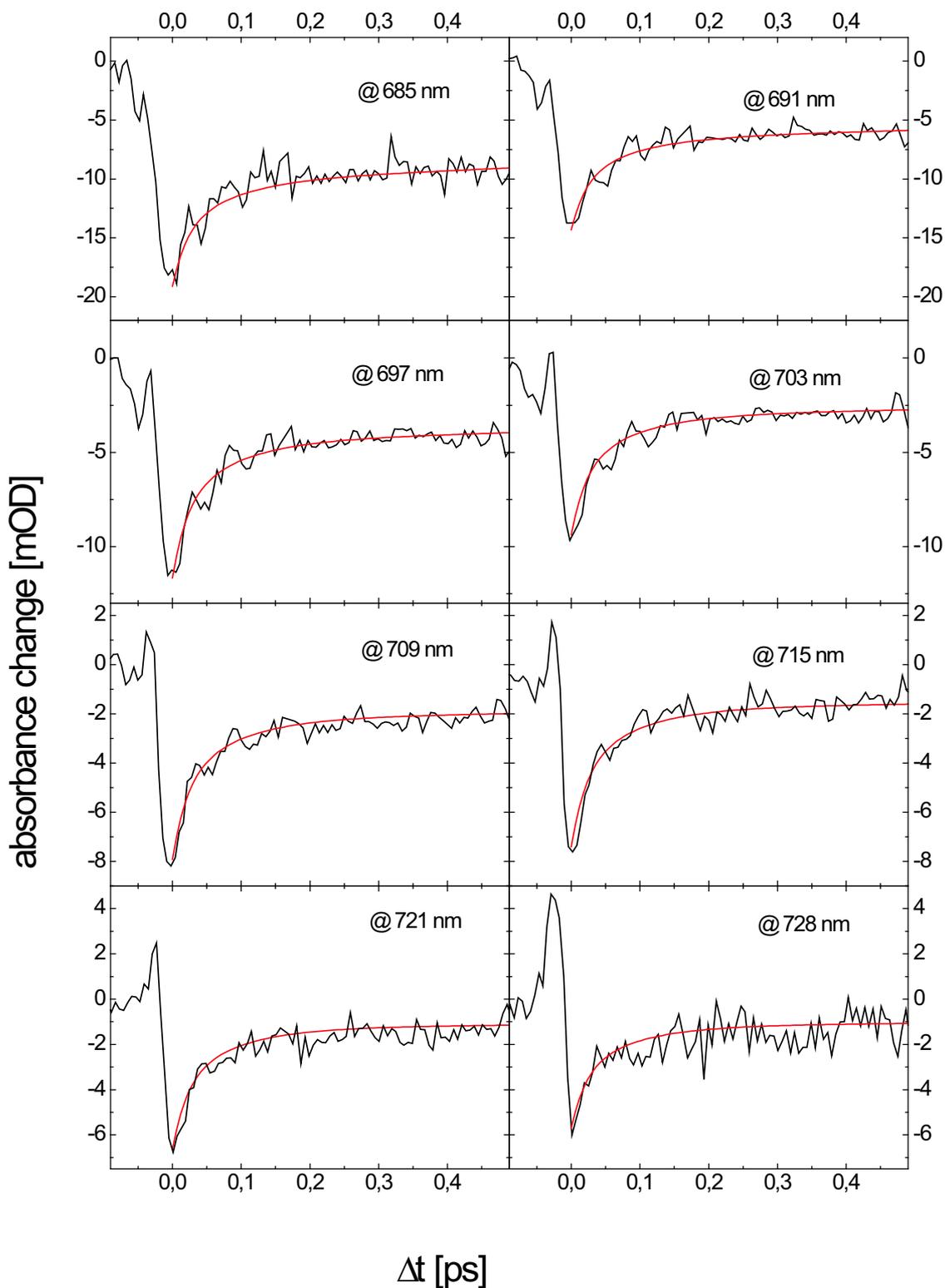


Abb. A.4.: Transiente Absorptionsänderung und tri-exponentieller Fit der Kinetik des reaktiven Systems Oxazin1/DMA für den Abtastwellenlängenbereich von 685 nm bis 728 nm und den Verzögerungsbereich von -0,2 ps bis 0,6 ps

Abbildungsverzeichnis

2.1. Lage der k-Vektoren bei nicht-kollinearer Strahlführung	9
2.2. Marcus-Modell des ET aus dem Grundzustand	11
2.3. Marcus-Modell des photo-induzierten ET	12
2.4. Schematische Darstellung von Absorption und Fluoreszenz	14
2.5. Wellenpakete im elektronischen Grund- und Anregungszustand	18
2.6. Wellenpakete im Produktzustand	20
2.7. Strukturformeln von Oxazin1 und DMA	20
3.1. Modularer Aufbau des Anrege-Abfrag Experiments	26
3.2. Das Modul Oszillator	28
3.3. Die Stabilitätszonen des Oszillators im Dauerstrich-Modus als Funktion des Abstands der Faltungsspiegel	29
3.4. Das Modul Regenerativer Verstärker	31
3.5. Das Modul NOPA	33
3.6. Weißlichtspektrum	34
3.7. NOPA-Spektren	36
3.8. Parametrisch verstärkter Impuls maximaler spektraler Breite	37
3.9. Schematische Darstellung eines Prismenkompressors	38
3.10. Das Modul Prismenkompressor	39
3.11. Schematische Darstellung der Phasen- und Amplitudenmodulation durch den Impuls-Former	40
3.12. Das Modul Impuls-Former	41
3.13. Kreuzkorrelations-FROG Aufnahmen zur Phasenmodulation	42
3.14. Intensitätsspektren zur Amplitudenmodulation	43
3.15. Das Modul Messplatz	45
3.16. Das Modul Autokorrelator	49

4.1. Normierte Absorptions- und Emissionsspektren von Oxazin1 in Methanol und DMA	52
4.2. Emission von Oxazin1 in Abhängigkeit vom Mischungsverhältniss der Lösungsmittel Methanol und DMA	53
4.3. Intensität der Emission als Funktion des Methanolgehalts für ausgewählte Wellenlängen	54
4.4. Absorption von Oxazin1 in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis der Lösungsmittel Methanol und DMA	55
4.5. Vergrößerter Ausschnitt aus Abb.4.4; der Bereich des Maximums	56
4.6. Absorption und Emission von in Abhängigkeit von der Oxazin1-Konzentration in DMA	57
4.7. Modifizierte Spektren der Absorption und Emission von Ox1 in Methanol und DMA	58
4.8. Graphik zu Erklärungsversuch 1: Lage der Potentiale von Grund-, Anregungs- und ladungsgetrenntem Zustand für aggregiertes und molekulares Oxazin1	60
4.9. Graphik zu Erklärungsversuch 3: relative Lage der Potentiale zueinander in Abhängigkeit von Methanol in der ersten Schale der Solvathülle	61
4.10. Transiente und Residuum von Oxazin1 in Methanol für die Detektionswellenlänge 626 nm	64
4.11. Das durch FFT-Analyse des Residuums erhaltene Amplitudenspektrum	65
4.12. Addition der FFT-Amplitudenspektren aller 8 Kanäle	66
4.13. FFT-Amplitudenspektren von Oxazin1: Vergleich der Lösungsmittel 1CN vs. Methanol	67
4.14. Vergrößerter Ausschnitt von Abb.4.13; charakteristisches Muster im Amplitudenverlauf	69
4.15. Mögliche Positionen des über Wasserstoffbrücken gebundenen Methanol	72
4.16. Vergleich der berechneten Raman-Intensitäten mit dem FFT-Amplitudenspektrum von Oxazin1 in 1CN	73
4.17. Darstellung der Schwingungsmoden mit den Frequenzen 560 cm^{-1} und 610 cm^{-1}	74
4.18. Vergleich der Raman-Intensitäten der berechneten Schwingungsmoden für die Ausbildung von Wasserstoffbrücken mit dem FFT-Amplitudenspektrum	76
4.19. Darstellung der Schwingungsmode mit der Frequenz 1004 cm^{-1}	77
4.20. Transiente und Fit von Oxazin1 in DMA für die Detektionswellenlänge 709 nm	80
4.21. Vergleich der zeitabhängigen Signalbeiträge mit den Spektren der Absorption und Emission	81

4.22. Die mit den Messergebnissen korrespondierenden relativen Positionen der Potentiale zueinander	82
A.1. Zusammenhang zwischen Zeitdauer der Laser-Impulse und erforderlicher spektraler Breite als Funktion der Zentralwellenlänge	90
A.2. Die Transienten von Oxazin1 in Methanol im Bereich von 626 nm bis 670 nm	91
A.3. Die berechneten Raman-Intensitäten der verschiedenen Konfigurationen im Vergleich	95
A.4. Die Transienten von Oxazin1 in DMA im Bereich von 685 nm bis 728 nm . .	96

Tabellenverzeichnis

2.1. Die für die Erzeugung ultrakurzer Laser-Impulse wichtigen nicht-linearen optischen Effekte	6
3.1. Die Parameter des Moduls Oszillator	30
3.2. Die Parameter des Moduls Regenerativen Verstärkers	32
4.1. Vergleich der Schwingungsfrequenzen von Oxazin1 in Methanol und DMA	70
A.1. Die berechneten Raman-Intensitäten von Oxazin1 _m im Vakuum	92
A.2. Die berechneten Raman-Intensitäten bei Ausbildung einer Wasserstoffbrücke vom MeOH zum N des Ox1	93
A.3. Die berechneten Raman-Intensitäten für die Ausbildung von zwei Wasserstoffbrücken zwischen dem O des Methanol und zwei H eines äußeren Rings	94

Literaturverzeichnis

- [Ami81] A. AMIRAV, U. EVEN, J. JORTNER. *Energetics and intra-molecular dynamics of the isolated ultracold tetracene molecule in its first excited single state*. J.Chem.Phys. 75(8):3770–3793, 1981.
- [Bac94] S. BACKUS, M. ASAKI, C. SHI, H. KAPTEYN, M. MURNANE. *Intracavity frequency doubling in a ti:sapphire laser: generation of 14-fs pulses at 416 nm*. Optics Letters 19(6):399–401, 1994.
- [Bac98] S. BACKUS, C. G. I. DURFEE, M. M. MURNANE, H. C. KAPTEYN. *High power ultrafast lasers*. Review of Scientific Instruments 69(3):1207–1223, 1998.
- [Bai01a] E. BAIGAR. *personal communication*, 2001.
- [Bai01b] E. BAIGAR, A. PEINE, W. ZINTH. *Disturbing interference in spectrally resolved pump-probe experiments*. UEO Technical Digest Seiten 111–113, 2001.
- [Bai02a] E. BAIGAR, M. BRAUN, A. PEINE, V. KONJAEV, W. ZINTH. *Convenient tunability of sub-10 fs-pulses in the visible range*. In R. MILLER, M. MURNANE, N. SCHERER, W. WEINER, Herausgeber, *Ultrafast Phenomena XIII*, Seiten 152–154. Springer-Verlag Berlin, Vancouver, BC, Canada, 2002.
- [Bai02b] E. BAIGAR, P. GILCH, W. ZINTH, M. STÖCKL, P. HÄRTER, T. v. FEILITZSCH, M. E. MICHEL-BEYERLE. *Ultrafast intramolecular electron transfer from a ferrocene donor moiety to a Nile blue acceptor*. Chemical Physics Letters 352:176–184, 2002.
- [Bai04] E. BAIGAR. *Femtosekundenspektroskopie an Farbstofflösungen: Dynamischer Stokes Shift, Elektronentransfer und Wellenpaketsbewegungen*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, 2004.
- [Bal99] A. BALTUSKA, M. PSHENICHNIKOV, D. WIERSMA. *Second harmonic generation frequency-resolved optical gating in the single-cycle regime*. IEEE Journal of Quantum Electronics 35(4):459–478, 1999.
- [Bar95] C. J. BARDEEN, Q. WANG, C. V. SHANK. *Selective excitation of vibrational wave packet motion using chirped pulses*. Physical Review Letters 75(19):3410–3413, 1995.
- [Bau97] T. BAUMERT, T. BRIXNER, V. SEYFRIED, M. STREHLE, G. GERBER. *Femtosecond pulse shaping by an evolutionary algorithm with feedback*. Applied Physics B 65(6):779–782, 1997.

- [Bec88] A. D. BECKE. *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*. Phys. Rev. A 38:3098–3100, 1988.
- [Boe97] W. P. D. BOEIJ. *Ultrafast Solvation Dynamics explored by Nonlinear Optical Spectroscopy*. Dissertation, Rijksuniversiteit Groningen, 1997.
- [Bra93] T. BRABEC, P. CURLEY, C. SPIELMANN, E. WINTNER, A. SCHMIDT. *Hard-aperture kerr-lens mode locking*. Journal of the Optical Society of America B 10(6):1029–1034, 1993.
- [Bra97] U. BRACKMANN. *Lambdachrome Laser Dyes*. Lambda Physik GmbH, Göttingen, 1997.
- [Bri99] T. BRIXNER, M. STREHLE, G. GERBER. *Feedback-controlled optimization of amplified femtosecond laser pulses*. Applied Physics B 68(2):281–284, 1999.
- [Bur94] D. BURNS, K. LAMB, A. HARVEY, A. DUNCAN, M. PADGETT, W. SIBBETT. *An interferometric autocorrelator with no moving parts*. The Ninth International Conference on Ultrafast Phenomena, OSA Technical Digest 9, 1994.
- [Cer96] G. CERULLO, C. BARDEEN, Q. WANG, C. SHANK. *High-power femtosecond chirped pulse excitation of molecules in solution* Chemical Physics Letters(262):362–268, 1996.
- [Cer97] G. CERULLO, M. NISOLI, S. D. SILVESTRI. *Generation of 11 fs pulses tunable across the visible by optical parametric amplification*. Appl. Phys. Lett. 71(25):3616–3618, 1997.
- [Cer98] G. CERULLO, M. NISOLI, S. STAGIRA, S. D. SILVESTRI. *Sub-8-fs pulses from an ultrabroadband optical parametric amplifier in the visible*. Optics Letters 23(16):1283–1285, 1998.
- [Chr88] I. P. CHRISTOV. *Propagation of short optical pulses in dispersive medium*. IEEE Journal of Quantum Electronics 24(8):1548–1553, 1988.
- [Dan87] M. DANTUS, M. ROSKER, A. ZEWAİL. *Real-time femtosecond probing of transition states in chemical reactions*. J.Chem.Phys. 87:2395–2397, 1987.
- [Dan96] R. DANIELIUS, A. PISKARSKAS, P. DI TRAPANI, A. ANDREONI, C. SOLCIA, P. FOGGI. *Matching of group velocities by spatial walk-off in collinear three-wave interaction with tilted pulses*. Optics Letters 21(13):973–975, 1996.
- [DeL94a] K. W. DELONG, D. N. FITTINGHOFF, R. TREBINO, B. KOHLER, K. WILSON. *Pulse retrieval in frequency-resolved optical gating based on the method of generalized projections*. Optics Letters 19(24):2152–2154, 1994.
- [DeL94b] W. DELONG, R. TREBINO, D. J. KANE. *Comparison of ultrashort-pulse frequency-resolved-optical-gating traces for three common beam geometries*. Optic Letters 11(9):1595–1608, 1994.

-
- [DeL96] K. W. DELONG, D. N. FITTINGHOFF, R. TREBINO. *Practical issues in ultrashort-laser-pulse measurement using frequency-resolved optical gating*. IEEE Journal of Quantum Electronics 32(7):1253–1264, 1996.
- [Dem96] W. DEMTRÖDER. *Laser Spectroscopy*. Springer, Berlin Heidelberg New York, 1996.
- [Den01] R. DENNY, B. BAGHI, P. BARBARA. *Effects of vibrational energy relaxation and reverse reaction on electron transfer kinetics and fluorescence line shapes in solution*. Journal of Chemical Physics 115(13):6058–6071, 2001.
- [Die96] J.-C. DIELS, W. RUDOLPH. *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*. Academic Press, San Diego New York Boston London Sydney Tokyo Toronto, 1996.
- [Dob88] J. DOBLER, W. ZINTH, W. KAISER, D. OESTERHELT. *Excited-state reaction dynamics of bacteriorhodopsin studied by femtosecond spectroscopy*. Chem.Phys.Lett. 144:215–220, 1988.
- [Dom97] W. DOMCKE, G. STOCK. *Theory of Ultrafast Nonadiabatic Excited-State Processes and their Spectroscopic Detection in Real Time*, Band 100 von *Advances in Chemical Physics*. John Wiley and Sons, 1997.
- [Dür04] R. DÜRR. *Kontrolle vibronischer Wellenpakete in Oxazin I*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, 2004.
- [DT95] P. DI TRAPANI, A. ANDREONI, G. BANFI, C. SOLCIA, R. DANIELIUS, A. PISKARSKAS, P. FOGGI, M. MONGUZZI, C. SOZZI. *Group-velocity self-matching of femtosecond pulses in noncollinear parametric generation*. Physical Review A 51(4):3164–3168, 1995.
- [Dud02] J. M. DUDLEY, S. COEN. *Coherence properties of supercontinuum spectra generated in photonic crystal and tapered optical fibers*. Optics Letters 27(13):1180–1182, 2002.
- [Eng98] S. ENGLEITNER. *Schwingungskohärenzen beim ultraschnellen Elektrontransfer von N,N-Dimethylanilin zu Oxazin I*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, 1998.
- [Feu96] T. FEURER, S. LEBLANC, R. SAUERBREY. *Novel techniques for the characterization of ultrashort laser pulses*. Experimental Technique of Physics / Experimentelle Technik der Physik 42(1):7–18, 1996.
- [For81] R. FORK, B. GREENE, C. SHANK. *Generation of optical pulses shorter than 0.1 psec by colliding pulse mode locking*. Applied Physics Letters 38(9):671–672, 1981.
- [For83a] R. FORK, C. SHANK, C. HIRLIMANN, R. YEN, W. TOMLINSON. *Femtosecond white-light continuum pulses*. Optics Letters 8(1):1–3, 1983.

- [For83b] R. FORK, C. V. SHANK, R. YEN, C. HIRLIMANN. *Femtosecond optical pulses*. IEEE Journal of Quantum Electronics QE-19(4):500–505, 1983.
- [For84] R. FORK, O. MARTINEZ, J. GORDON. *Negative dispersion using pairs of prisms*. Optics Letters 9(5):150–152, 1984.
- [For87] R. FORK, C. BRITO CRUZ, P. BECKER, C. SHANK. *Compression of optical pulses to six femtoseconds by using cubic phase compensation*. Optics Letters 12(7):483–485, 1987.
- [Fra82] M. M. FRANCL, W. J. PIETRO, W. J. HEHRE, J. S. BINKLEY, M. S. GORDON, D. J. DEFREES, J. A. POPLE. *Self-consistent molecular orbital methods. xxiii. a polarization-type basis set for second-row elements*. J.Chem.Phys. 77:3654–3665, 1982.
- [Fri98] M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, P. M. W. GILL, B. G. JOHNSON, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, T. KEITH, G. A. PETERSSON, J. A. MONTGOMERY, K. RAGHAVACHARI, M. A. AL-LAHAM, V. G. ZAKRZEWSKI, J. V. ORTIZ, J. B. FORESMAN, J. CIOSLOWSKI, B. B. STEFANOV, A. NANAYAKKARA, M. CHALLACOMBE, C. Y. PENG, P. Y. AYALA, W. CHEN, M. W. WONG, J. L., ANDRES, E. S. REPLOGLE, R. GOMPERTS, R. L. MARTIN, D. J. FOX, J. S. BINKLEY, D. J. DEFREES, J. BAKER, J. P. STEWART, M. HEADGORDON, C. GONZALEZ, J. A. POPLE. *Manual Gaussian98*. Pittsburgh PA, 1998.
- [Fuß98] W. FUSS, S. LOCHBRUNNER, A. MÜLLER, T. SCHIRKARSKI, W. SCHMID, S. TRUSHIN. *Pathway approach to ultrafast photochemistry: potential surfaces, conical intersections and isomerizations of small polyenes*. Chem.Phys. 232(161), 1998.
- [Gar02] B. GARRAWAY, K. SUOMINEN. *Wave packet dynamics in molecules*. Contemporary Physics 43(2):97–114, 2002.
- [Geo92] D. GEORGIEV, J. HERRMANN, U. STAMM. *Cavity design for optimum nonlinear absorption in kerr-lens mode-locked solid-state lasers*. Optics Communications 92(4-6):368–375, 1992.
- [Gil01] P. GILCH, E. BAIGAR, H. PULVERMACHER, W. ZINTH. *Femtosecond wave-packet motion and fastest electron transfer reaction*. In S. CALIFANO, P. FOGGI, R. RIGHINI, Herausgeber, *Recent Advances in Ultrafast Spectroscopy*. Florence, 2001.
- [Has95a] T. HASCHE. *Untersuchung ultraschneller Relaxationsprozesse großer Moleküle in Lösung auf der 20 fs Zeitskala*. Dissertation, Humboldt-Universität, 1995.
- [Has95b] T. HASCHE, S. H. ASHWORTH, E. RIEDLE, M. WOERNER, T. ELSAESSER. *Vibrational and vibronic dynamics of large molecules in solution studied on a 20 fs timescale*. Chemical Physics Letters 244:164–170, 1995.

-
- [Hec89] E. HECHT. *Optik*. Addison-Wesley, Bonn München Reading, Massachusetts Menlo Park, California New York Don Mills, Ontario Wokingham, England Amsterdam Sydney Singapore Tokyo Madrid San Juan, 1989.
- [Her63] G. HERZBERG, H. LONGUET-HIGGINS. *Intersection of potential energy surfaces in polyatomic molecules*. Trans.Farad.Soc. 35(77), 1963.
- [Ill96] W. ILLICH. *Erzeugung von Lichtimpulsen im 50 fs-Bereich mit einem regenerativen Titan:Saphir-Verstärker*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, 1996.
- [Iwa01] S. IWAI, S. MURATA, M. TACHIYA. *Contribution of the ultrafast, short-distance intermolecular electron transfer to the fluorescence quenching rate in solution*. Journal of Chemical Physics 114(3):1312–1318, 2001.
- [Kam00] P. KAMBHAMPATI, E. SON, T. KEE, P. BARBARA. *Solvent effects on vibrational coherence and ultrafast dynamics in the multicolor pump-probe spectroscopy of intervalence electron transfer*. J.Phys.Chem. A 104:10637–10644, 2000.
- [Kan94a] S. KANE, J. RUDD, A.-C. TIEN, J. SQUIER, G. KORN, G. MOUROU, P. TOURNOIS. *Hybrid grating-prism compressor with cubic phase tunability and decreased alignment sensitivity*. The Ninth International Conference on Ultrafast Phenomena, OSA Technical Digest 9, 1994.
- [Kan94b] S. KANE, J. RUDD, A.-C. TIEN, J. SQUIER, G. KORN, G. MOUROU, P. TOURNOIS. *Hybrid grating-prism compressor with cubic phase tunability and decreased alignment sensitivity*. The Ninth International Conference on Ultrafast Phenomena, OSA Technical Digest 9, 1994.
- [Kob02] T. KOBAYASHI, A. BALTUSKA. *Sub-5 fs pulse generation from an noncollinear optical parametric amplifier*. Meas.Sci.Technol. 13:1671–1682, 2002.
- [Kon02] V. KONJAEV. *Gezielte Manipulation von Amplitude und Phase von Femtosekunden-Lichtpulsen*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, 2002.
- [Kov99] S. KOVALENKO, A. DOBRYAKOV, J. RUTHMANN, N. ERNSTING. *Femtosecond spectroscopy of condensed phases with chirped supercontinuum probing*. PHYSICAL REVIEW A 59(3):2369–2384, 1999.
- [Kuz98] A. KUZNETSOV, J. ULSTRUP. *Electron transfer in Chemistry and Biology*. John Wiley and Sons, 1998.
- [Lea00] D. LEAIRD, A. WEINER. *Chirp control in the direct space-to-time pulse shaper*. Optics Letters 25(11):850–852, 2000.
- [Loc00] S. LOCHBRUNNER, P. HUPPMANN, E. RIEDLE. *Crosscorrelation measurement of ultrashort visible pulses: comparison between nonlinear crystals and sic photodiodes*. Optics Communications 184:321–328, 2000.

- [Lor80] J. LORQUET, A. LORQUET, M. DESOUTER-LECOMTE, Herausgeber. *The Evolution of Electronically excited Molecules*, Band II von *Quantum Theory of Chemical Reactions*. Reidel, 1980.
- [Man90] U. MANTHE, H. KÖPPEL. *Dynamics on potential energy surfaces with a conical intersection: Adiabatic, intermediate, and diabatic behavior*. *J.Chem.Phys.* 93(3):1658–1669, 1990.
- [Man96] J. MANZ. *Molecular wavepacket dynamics: Theory for experiments 1926-1996*. In V. SUNDSTRÖM, Herausgeber, *Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Reaction Dynamics at Atomic-Scale Resoultion; Nobel Symposium 101*. Björkborn, Schweden, 1996.
- [Mar56] R. MARCUS. *On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer*. *Journal of Chemical Physics* 24(5):966–978, 1956.
- [Mar91] O. E. MARTINEZ. *Hybrid prism-grating ultrashort pulse compressors*. *Optics Communications* 83(1,2):117–122, 1991.
- [Mar92] R. MARCUS. *Schrödinger equation for strongly interacting electron-transfer systems*. *Journal of Physical Chemistry* 96(4), 1992.
- [Mar93] R. A. MARCUS. *Electron transfer reactions in chemistry: Theory and experiment*. *Review of Modern Physics* 65(3):599–610, 1993.
- [Mat88] R. MATHIES, C. BRITO CRUZ, W. POLLARD, C. SHANK. *Direct observation of the femtosecond excited-state cis-trans isomerization in bacteriorhodopsin..* *Science* 240:777–779, 1988.
- [Mat00] N. MATAGA, Y. SHIBATA, H. CHOSROWJAN, N. YOSHIDA, A. OSUKA. *Internal conversion and vibronic relaxation from higher excited electronic state of porphyrins: Femtosecond fluorescence dynamics studies*. *J.Phys.Chem. B* 104(17):4001–4004, 2000.
- [Mat03] G. MATHIAS. *personal communication*, 2003.
- [Nad87] W. NADLER, R. MARCUS. *Dynamic effects in electron transfer reactions. ii. numerical solution*. *Journal of Chemical Physics* 86(7):3906–3924, 1987.
- [Nag89] K. NAGANUMA, K. MOGI, H. YAMADA. *General method for ultrashort light pulse chirp measurement*. *IEEE Journal of Quantum Electronics* 25(6):1225–1233, 1989.
- [Nag94] Y. NAGASAWA, A. P. YARTSEV, K. TOMINAGA, A. E. JOHNSON, K. YOSHIHARA. *Temperature dependence of ultrafast intermolecular electron transfer faster than solvation process*. *Journal of Chemical Physics* 101(7):5717–5726, 1994.
- [Per86] J. PERDEW, W. YUE. *Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation*. *Phys. Rev. B* 33:8800–8802, 1986.

-
- [Pic93] M. PICHE, F. SALIN. *Self-mode locking of solid-state lasers without apertures*. Optics Letters 18(13):1041–1043, 1993.
- [Pie98] J. PIEL. *Erzeugung und Charakterisierung abstimmbarer ultravioletter 30-fs-Lichtimpulse*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, 1998.
- [Pie00] J. PIEL, M. BEUTTER, E. RIEDLE. *20-50-fs pulses tunable across the near infrared from a blue-pumped noncollinear parametric amplifier*. Optics Letters 25(3):180–182, 2000.
- [Pie01] J. PIEL, M. BEUTTER, S. LOCHBRUNNER, E. RIEDLE. *Beating the phase matching limit in the generation of ultrashort uv pulses*. DPG Tagung - E Verhandlungen Q5, 2001.
- [Pol90] W. T. POLLARD, S.-Y. LEE, R. A. MATHIES. *Wave packet theory of dynamic absorption spectra in femtosecond pump-probe experiments*. J.Chem.Phys. 92(7):4012–4029, 1990.
- [Pre88] W. PRESS, B. FLANNERY, S. TEUKOLSKY, W. VETTERLING. *Numerical Recipes*. Cambridge University Press, Cambridge, 1988.
- [Ree95] M. K. REED, M. K. STEINER-SHEPARD, M. S. ARMAS, D. K. NEGUS. *Microjoule-energy ultrafast optical parametric amplifiers*. JOSA B 12(11):229–2236, 1995.
- [Rie00] E. RIEDLE, M. BEUTTER, S. LOCHBRUNNER, J. PIEL, S. SCHENKL, S. SPÖRLEIN, W. ZINTH. *Generation of 10 to 50 fs pulses tunable through all of the visible and the nir*. Applied Physics B 71(3):457–465, 2000.
- [Ros88] T. ROSE, M. ROSKER, A. ZEWAİL. *Femtosecond real-time observation of wave packet oscillations (resonance) in dissociation reactions*. J.Chem.Phys. 88:6672–6673, 1988.
- [Ruh90] S. RUHMAN, R. KOSLOF. *Application of chirped ultrashort pulses for generating large-amplitude ground-state vibrational coherence: a computer simulation*. JOSA B 7:1748–1752, 1990.
- [Sal80] K. L. SALA, G. A. KENNEY-WALLACE, G. E. HALL. *Cw autocorrelation measurements of picosecond laser pulses*. IEEE Journal of Quantum Electronics 16(9):990–996, 1980.
- [Sch84] P. SCHERER. *Vibronische Kopplung und Energiedissipation in Farbstofflösungen*. Dissertation, Technische Universität München, 1984.
- [Sch90] R. SCHNEIDER, W. DOMCKE, H. KÖPPEL. *Aspects of dissipative electronic and vibrational dynamics of strongly vibrationally coupled systems*. J.Chem.Phys. 92(2):1045, 1990.

- [Sch94] S. SCHNEIDER, W. STAMMLER, R. BIERL, W. JÄGER. *Ultrafast photoinduced charge separation and recombination in weakly bound complexes between oxazine dyes and *n,n*-dimethylaniline*. *Chemical Physics Letters* 219:433–439, 1994.
- [Sch00a] P. SCHERER. *Microscopic models for ultrafast photoinduced solvent to dye electron transfer in dma/oxazine solution*. *J.Phys.Chem. A* 104(26):6301–6307, 2000.
- [Sch00b] W. SCHMIDT. *Optische Spektroskopie*. Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [SDB] SDBSWEB, [HTTP://WWW.AIST.GO.JP/RIODB/SDBS](http://www.aist.go.jp/riodb/sdbs).
- [See97a] M. SEEL. *Femtosekundenspektroskopie an Oxazin 1, Wellenpaketbewegungen und ultraschneller Elektronentransfer*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, 1997.
- [See97b] M. SEEL, S. ENGLEITNER, W. ZINTH. *Wavepacket motion and ultrafast electron transfer in the system oxazine 1 in *n,n*-dimethylaniline*. *Chemical Physics Letters* 275:363–369, 1997.
- [See97c] M. SEEL, E. WILDERMUTH, W. ZINTH. *A multichannel detection system for application in ultra-fast spectroscopy*. *Measurement Science and Technology* 8:449–452, 1997.
- [Sei03] G. SEIFERT. *Zeitaufgelöste Untersuchungen von molekularer Dynamik und inelastischen Wechselwirkungen in Flüssigkeiten*. Habilitationsschrift, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2003.
- [Sen81] R. SENS, K. DREXHAGE. *Fluorescence quantum yield of oxazine and carbazine laser dyes*. *Journal of Luminescence* 24/25:709–712, 1981.
- [Shi99] A. SHIRAKAWA, I. SAKANE, M. TAKASAKA, T. KOBAYASHI. *Sub-5-fs visible pulse generation by pulse-front-matched noncollinear optical parametric amplification*. *Applied Physics Letters* 74(16):2268–2270, 1999.
- [Sie86] A. SIEGMAN. *Lasers*. University Science, Mill Valey, Calif., 1986.
- [Smi95] B. SMITH, M. BEARPARK, M. ROBB, F. BERNARDI, M. OLIVUCCI. *Classical wavepacket dynamics through a conical intersection. application to the *s0/s1* photochemistry of benzene*. *Chem.Phys.Lett.* 242(27), 1995.
- [Son93] X. SONG, R. MARCUS. *Quantum correction for electron transfer rates. comparison of polarizable versus nonpolarizable descriptions of solvent*. *Journal of Chemical Physics* 99(10):7768–7773, 1993.
- [Spi94] C. SPIELMANN, P. F. CURLEY, T. BRABEC, F. KRAUSZ. *Ultrabroadband femto-second lasers*. *IEEE Journal of Quantum Electronics* 30(4):1100–1114, 1994.
- [Ste02] D. STEINHURST, A. BARONAVSKI, J. OWRUTSKY. *Transient second harmonic generation from oxazine dyes at the air/water interface*. *J.Phys.Chem. B* 106:3160–3165, 2002.

-
- [Sto89] G. STOCK, R. SCHNEIDER, W. DOMCKE. *Theoretical studies on the femtosecond real-time measurement of ultrafast electronic decay in polyatomic molecules.* J.Chem.Phys. 90(12):7184–7194, 1989.
- [Sto92] G. STOCK, W. DOMCKE. *Detection of ultrafast molecular-excited-state dynamics with time- and frequency-resolved pump-probe spectroscopy.* PHYSICAL REVIEW A 45(5):3032–3040, 1992.
- [Sum86] H. SUMI, R. MARCUS. *Dynamical effects in electron transfer reactions.* Journal of Chemical Physics 84(9):4894–4914, 1986.
- [Tan97] H. TANG, S. A. RICE. *Reexamination of chirped pulse control of wave packet motion in nai.* J.Phys.Chem. A 101:9587–9593, 1997.
- [Tre69] E. B. TREACY. *Optical pulse compression with diffraction gratings.* IEEE Journal of Quantum Electronics QE-5(9):454–458, 1969.
- [Tre93] R. TREBINO, D. J. KANE. *Using phase retrieval to measure the intensity and phase of ultrashort pulses: frequency-resolved optical gating.* Journal of the Optical Society of America A 10(5):1101–1111, 1993.
- [Web93] H. WEBER. *Nichtlineare optik.* In BERGMANN, SCHÄFER, Herausgeber, *Lehrbuch der Experimentalphysik: Optik*, Band Bd. 3, Seiten 911–981. Walter de Gruyter, 1993.
- [Wei83] A. M. WEINER. *Effect of group velocity mismatch on the measurement of ultrashort optical pulses via second harmonic generation.* IEEE Journal of Quantum Electronics QE-19(8):1276–1283, 1983.
- [Wei92] A. M. WEINER, D. E. LEAIRD, J. PATEL, J. R. I. WULLERT. *Programmable shaping of femtosecond optical pulses by use of 128-element liquid crystal phase modulator.* IEEE Journal of Quantum Electronics 28(4):908–920, 1992.
- [Wei00] A. WEINER. *Femtosecond pulse shaping using spatial light modulators.* Review of Scientific Instruments 71(5):1929–1960, 2000.
- [Wil95] E. WILDERMUTH. *Messungen an Farbstoffmolekülen. Entwicklung, Aufbau und Erprobung eines Vielkanaldetektionssystems zur spektral aufgelösten Messung ultraschneller Vorgänge in Farbstoffmolekülen.* Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, 1995.
- [Wil97] T. WILHELM, J. PIEL, E. RIEDLE. *Sub-20-fs pulses tunable across the visible from a blue-pumped single-pass noncollinear parametric converter.* Optics Letters 22(19):1494–1496, 1997.
- [Wil98] T. WILHELM. *Spektroskopie auf der 10 fs-Zeitskala: Abstimmbare, sichtbare Lichtimpulse durch nichtkollineare parametrische Verstärkung und Untersuchung der S1-Dynamik von Azulen.* Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, 1998.

- [Wis87] F. WISE, M. ROSKER, C. TANG. *Oscillatory femtosecond relaxation of photoexcited organic molecules*. J.Chem.Phys. 86:2827–2832, 1987.
- [Wol96] B. WOLFSEDER, W. DOMCKE. *Intramolecular electron-transfer dynamics in the inverted regime: quantum mechanical multi-mode model including dissipation*. Chemical Physics Letters 259:113–118, 1996.
- [Wol98] B. WOLFSEDER, L. SEIDNER, W. DOMCKE, G. STOCK, M. SEEL, S. ENGLEITNER, W. ZINTH. *Vibrational coherence in ultrafast electron-transfer dynamics of oxazine 1 in n,n-dimethylaniline: simulation of a femtosecond pump-probe experiment*. Chemical Physics 233:323–334, 1998.
- [Wur00] A. J. WURZER. *Aufklärung reaktiver nichtstrahlender Relaxationsprozesse durch die Echtzeitbeobachtung vibratorischer Moleküldynamik*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, 2000.
- [Yan84] G. YANG, Y. SHEN. *Spectral broadening of ultrashort pulses in a nonlinear medium*. Optics Letters 9(11):510–512, 1984.
- [Yar93] A. YARTSEV, Y. NAGASAWA, D. ABDERRAZZAK, K. YOSHIHARA. *Solvent and nuclear dynamics in ultrafast intermolecular electron transfer in a diffusionless, weakly polar system*. Chem.Phys.Lett. 207:546–550, 1993.
- [Yel97] D. YELIN, D. MESHULACH, Y. SILBERBERG. *Adaptive femtosecond pulse compression*. Optics Letters 22(23):1793–1795, 1997.
- [Yos95] K. YOSHIHARA, K. TOMINAGA, Y. NAGASAWA. *Effects of the solvent dynamics and vibrational motions in electron transfer*. Bulletin of the Chemical Society of Japan 68(3):696–712, 1995.
- [Zei01] D. ZEIDLER, T. WITTE, D. PROCH, M. MOTZKUS. *Optical parametric amplification of a shaped white-light continuum*. Optics Letters 26(23):1921–1923, 2001.
- [Zha00] S. ZHANG, M. FUJITA, M. YAMANAKA, M. NAKATSUKA, Y. IZAWA, C. YAMANAKA. *Study of the stability of optical parametric amplification*. Optics Communications 184(5-6):451–455, 2000.
- [Zin88a] W. ZINTH. *Die schnellsten molekularen vorgänge bei der photosynthese von bakteriorhodopsin..* Naturwissenschaften 75:173–177, 1988.
- [Zin88b] W. ZINTH, J. DOBLER, K. DRESSLER, W. KAISER. *Femtosecond excited-state reaction dynamics of retinal-containing photosystems*. In C. HARRIS, K. YOSHIHARA, S. SHIONOYA, T. YAJIMA, Herausgeber, *Ultrafast Phenomena VI*, Seiten 581–583. Springer-Verlag Berlin, Mt. Hiei, Kyoto, Japan, 1988.

Besonders danken möchte ich:

Herrn **Prof. Dr. Wolfgang Zinth** für die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Institut durchführen zu dürfen und für die fortwährende Unterstützung meiner Arbeit.

Frau **Prof. Dr. Regina deVivie-Riedle** für die Übernahme der Zweitkorrektur.

Herrn **Prof. Dr. Eberhard Riedle** für die vielen Diskussionen und einige sehr hilfreiche Hinweise.

Dr. Markus Braun für die hervorragende Zusammenarbeit, die schon fast „unnormale“ Geduld, wenn Dinge nicht so funktionieren, wie sie funktionieren sollen, die unzählbaren Diskussionen sowie die vielen guten Ideen und Verbesserungsvorschläge.

Dr. Peter Gilch und **Dr. Stefan Lochbrunner** für ihr Bemühen, jede gestellte Frage zu beantworten, und zwar jederzeit und auch fast immer sofort .

Dr. Karl-Heinz Mantel für die Hilfe bei Computer- und Elektronik-Problemen.

Dr. Host Pulvermacher für die vielen Hinweise, was bei Wellenpaketen und ultrakurzen Impulsen so alles zu beachten ist.

Meinen Nachfolgern in Z18, **Constanze Sobotta** und **Stephan Malkmus** für die gute Zusammenarbeit und die ausgezeichnete Unterstützung bei einigen zentralen Messungen. Constanze gilt mein besonderer Dank für das Korrekturlesen.

Dr. Erik Baigar für die Einarbeitung in Z18.

Allen Labor-Nachbarn, **Tobias Schrader**, **Dr. Kai Stock**, **Uli Schmidhammer**, **Bernhard Schmidt**, **Stefan Laimgruber**, **Birgit Bußmann**, **Dr. Benno Fonrobert**, **Dr. Tanja Bizjak**, **Wolfgang Schreier**, **Arne Sieg** und **Christian Schriever** für die Hilfsbereitschaft und das gute Arbeitsklima.

Den Theoretikern **Dr. Gerald Mathias**, **Dr. Heiko Carstens** und **Andreas Weiss** für die Erklärungen ihrer Sicht der (physikalischen) Welt.

Dr. Helmut Satzger und **Cristopher Root** für die Hilfe bei Fragen zu IDL-Programmen.

Den **Computeradministratoren** für den Support im Hintergrund.

Dem Sekretariat, Frau **Barbara Podolski**, Frau **Alexandra Michaelis** und Frau **Nicole Klemrath**, für die freundliche Unterstützung bei jeder Art von „Papierkram“.

Den Herren der mechanischen und optischen Werkstatt, **Rudolf Schwarz**, **Alfons Stork**, **Christian Hausmann** und **Harald Hoppe** für die prompte und fachkundige Erledigung aller Eilaufträge.

Jörg Krebs für die Destillation des DMA.

Allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für die uneingeschränkte Hilfsbereitschaft und die ausgezeichnete (Arbeits-) Atmosphäre.

