

# Elektronentransfer an Farbstoff-Halbleiter- Grenzflächen

Dissertation



zur Erlangung

des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

an der  
Fakultät für Physik  
der

Ludwig-Maximilians-Universität München  
vorgelegt von

**Robert Alexander Huber**

aus München

München, den 14.06.2002

1. Gutachter:	Prof. Dr. Josef Wachtveitl
2. Gutachter:	Prof. Dr. Jochen Feldmann
Abgabedatum:	14.06.2002
Tag der mündlichen Prüfung:	29.07.2002

# Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit stellt Untersuchungen des ultraschnellen Elektronentransfers zwischen dem organischen Farbstoffmolekül Alizarin und Titandioxid-Nanopartikeln nach Photoanregung vor. Obwohl die Entwicklung vielversprechender Photovoltaikzellen, welche den elementaren Schritt der Ladungstrennung auf der Basis von Farbstoff-Halbleiter-Systemen realisieren, im Verlauf der letzten Jahre zu einem gewaltigen Anwachsen forschersicher Anstrengungen auf diesem Gebiet geführt haben, lag bisher noch keine umfassende theoretische Beschreibung dieser Systeme vor und die direkte Beobachtung der Injektionsreaktion war aufgrund mangelnder Zeitauflösung meist nicht möglich.

Zur direkten Erfassung der Transferreaktion wird daher im experimentellen Teil dieser Arbeit ein neuartiger optisch-parametrischer Verstärker-Aufbau vorgestellt, der in Verbindung mit einem optimierten Abtastzweig die simultane Beobachtung transientser Absorptionsänderungen in einem Spektralbereich zwischen 300 und 960 nm erlaubt. Die erreichte Zeitauflösung liegt dabei, je nach Versuchsparametern, über einen weiten Teil des spektralen Abtastbereichs zwischen 20 und 30 fs bei einem Signal-Rauschverhältnis bis zu  $10^5$ .

Die präsentierten Messdaten erlauben eine Interpretation des Mechanismus des Elektronentransfers im Hinblick auf drei unterschiedliche zentrale Aspekte der Injektionsreaktion. (i) Anhand von Vergleichsuntersuchungen des Systems Alizarin/ $ZrO_2$  werden Rückschlüsse auf die Existenz energetisch weit abgesenkter Oberflächenzustände gezogen und erstmals eine Analyse der damit verbundenen Elektronendynamik vorgestellt. (ii) Darüber hinaus erlaubt die sorgfältige Entfaltung der Messdaten verbunden mit der Rekonstruktion der Spektren aller beteiligten Reaktanden erstmals die direkte Beobachtung der Elektroneninjektion auf einer Zeitskala von 6 fs. Durch die Zeitauflösung der Elektronentransfer-Reaktion kann einerseits das für ähnliche Systeme vorgeschlagene Modell einer direkten Photoanregung in das Leitungsband ausgeschlossen und darüber hinaus die Entkopplung von Kernschwingung und Elektroneninjektion für dieses System nachgewiesen werden. (iii) Die Analyse residueller oszillatorischer Komponenten in den transienten Absorptionssignalen über globale Fourier-Transformation ermöglicht die Identifizierung und Unterscheidung molekularer Schwingungen des Alizarins im Grundzustand, im angeregten Zustand und als Kation. Darüber hinaus werden Gitterschwingungen der  $TiO_2$ -Kristallstruktur abgegrenzt, welche durch die Elektronentransfer-Reaktion ausgelöst werden. Anhand von im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten quantenchemischen „ab initio“-Rechnungen sowie stationären Raman-Messungen konnten die beobachteten Schwingungsmoden realen geometrischen Auslenkungen im Raum zugeordnet werden.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen und Theorie</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Zur Theorie des Elektronentransfers</b>	<b>3</b>
2.1.1. Elektronisches Tunneln	3
2.1.2. Marcus-Theorie	5
2.1.3. Kohärenter Elektronentransfer	8
<b>2.2. Vibratorische Wellenpakete</b>	<b>13</b>
<b>2.3. Untersuchte Systeme</b>	<b>18</b>
2.3.1. Allgemeine Beschreibung	18
2.3.2. Kolloide	19
2.3.3. Farbstoffsysteme: Alizarin/Cumarin	19
2.3.4. Farbstoff-Halbleiter-Systeme: $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$	22
<b>2.4. Ultrakurzzeit-Spektroskopie</b>	<b>25</b>
2.4.1. Überblick: Die Zeitmessung	25
2.4.2. Wellenbeschreibung eines Laserimpulses	27
2.4.3. Transiente VIS-Absorptionsspektroskopie	33
2.4.4. Kurze Laserpulse in spektroskopischer Anwendung	37
2.4.5. Verstärkte Lichtimpulse	39
2.4.6. Weißlicht-Erzeugung	46
2.4.7. Parametrische Konversion	47
<b>3. Experimentelles</b>	<b>58</b>
<b>3.1. Herstellung der Proben</b>	<b>58</b>
3.1.1. Verwendete kolloidale Lösungen	58
3.1.2. Gekoppelte Systeme	58
3.1.3. Probenparameter	60
<b>3.2. Stationäre Charakterisierung</b>	<b>61</b>
3.2.1. Quantenchemische Berechnungen	61
3.2.2. Absorptionsspektren	62
3.2.3. Emissionsspektren	62
<b>3.3. Quelle für Femtosekunden-Lichtimpulse</b>	<b>62</b>
3.3.1. Allgemeines	62
3.3.2. Der Oszillator	63
3.3.3. Der regenerative Verstärker	64
3.3.4. Parametrische Konversion: Chirp-optimierter NOPA	70
3.3.5. Impulskompression	79
<b>3.4. Aufbau für transiente Absorptions-Messungen</b>	<b>80</b>
3.4.1. Das Anreg-/Abtast-Experiment: Funktionsweise der Weißlicht-Detektion	80
3.4.2. Bestimmung der Zeitauflösung	84
3.4.3. Minimierung pulsverlängernder Effekte	91
<b>3.5. Datenauswertung</b>	<b>96</b>
3.5.1. Korrektur der kohärenten Artefakte und Nullpunktsbestimmung	98
3.5.2. Globale Anpassungs-Algorithmen	101

3.5.3.	Globale Fourier-Transformation	103
<b>4.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>106</b>
<b>4.1.</b>	<b>Stationäre Charakterisierung der Systeme</b>	<b>106</b>
4.1.1.	Molekülorbitale bei Photoanregung	107
4.1.2.	Absorptionsspektren	109
4.1.3.	Fluoreszenz-Messungen	110
<b>4.2.</b>	<b>Energetisch abgesenkte Oberflächenzustände</b>	<b>117</b>
4.2.1.	Alizarin in Lösung	117
4.2.2.	Alizarin auf TiO <sub>2</sub>	123
4.2.3.	Alizarin auf ZrO <sub>2</sub>	127
4.2.4.	Folgerungen: Energetisches Modell	133
4.2.5.	Resümee	138
<b>4.3.</b>	<b>Dynamik der Elektronen-Injektion: 6-fs-Kinetik</b>	<b>139</b>
4.3.1.	Anpassungsprozedur an isosbestischem Punkt	140
4.3.2.	Globale Anpassungsroutine	144
4.3.3.	Absorptionsverhalten des angeregten Zustands	146
4.3.4.	Ausschluss von Störeffekten	148
4.3.5.	Folgerungen: Mechanismus der Elektroneninjektion	149
4.3.6.	Physikalische Interpretation der ultraschnellen Ladungstrennung	151
4.3.7.	Resümee	156
<b>4.4.</b>	<b>Wellenpaketsdynamik</b>	<b>157</b>
4.4.1.	Identifizierung der oszillatorischen Komponenten als Wellenpaketsbewegung	157
4.4.2.	Zuordnung der Schwingungsbanden	161
4.4.3.	Vergleich zu Daten der Cumarin-Systeme	176
4.4.4.	Resümee	177
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>178</b>
<b>6.</b>	<b>Anhang</b>	<b>181</b>
<b>I.</b>	<b>Funktionsweise der „Grätzel-Zelle“</b>	<b>181</b>
<b>II.</b>	<b>TiO<sub>2</sub>-Kristall: Daten</b>	<b>183</b>
<b>III.</b>	<b>Zeit-Bandbreite-Produkt / Lebensdauer-Linienbreite</b>	<b>185</b>
<b>IV.</b>	<b>Orbitalrechnungen: Vergleich</b>	<b>186</b>
<b>V.</b>	<b>Globale Datenanpassung: Einzelkurven</b>	<b>187</b>
6.1.1.	Globale Fitkurven: Alizarin in MeOH	187
6.1.2.	Globale Fitkurven: Alizarin/TiO <sub>2</sub>	188
6.1.3.	Globale Fitkurven: Alizarin/ZrO <sub>2</sub>	189
6.1.4.	Globale Fitkurven mit 6-fs-Kinetik	190
<b>VI.</b>	<b>Oszillations-Residuen: Alizarin/TiO<sub>2</sub></b>	<b>192</b>
<b>VII.</b>	<b>Automatisierte Verschiebevorrichtung für CaF<sub>2</sub>-Plansubstrat</b>	<b>194</b>
	<b>Veröffentlichungen</b>	<b>195</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>196</b>

# 1. Einleitung

Die weitreichende Bedeutung von Elektrontransfer-Reaktionen erstreckt sich im Bereich der Naturwissenschaften gleichermaßen über die Biologie, die Chemie und die Physik. Elementare Prozesse in der Natur wie Photosynthese und Oxidations-Reaktionen basieren auf dem Mechanismus des Elektronentransfers (ET). Untersuchungen an Elektrontransfer-Systemen zielen auf das detaillierte Verständnis und die Beschreibung des Übergangs eines Elektrons von einem Donor-System zu einem Akzeptor-System ab. Die hierbei beobachtete Reaktion lässt sich schematisch wie folgt formulieren:



Bei chemischen, intermolekularen Elektrontransfer-Reaktionen repräsentiert D ein Donor-Molekül das ein Elektron abgibt, welches von einem Akzeptor-Molekül A aufgenommen wird.<sup>1</sup> Die meist definierten, diskreten elektronischen Energieniveaus im molekularen Elektronentransfer erlauben die Anwendung der Elektrontransfer-Theorie nach Marcus, welche in bemerkenswertem Umfang quantitative Aussagen über Transferraten und damit über die Reaktionsgeschwindigkeit erlaubt. Eine weitere Variante neben dem intermolekularen Elektronentransfer ist der Elektronentransfer zwischen einem einzelnen Molekül und einem Festkörper. Im Falle eines Transfers von einem Donor-Molekül D auf einen Festkörper A stellt die kontinuierliche Bänderstruktur des Festkörpers einen zentralen Unterschied zu einem Molekül als Akzeptor dar. Ein solches Reaktionsregime findet man in Farbstoff-Halbleiter-Systemen vor, in denen ein Farbstoffmolekül, adsorbiert an eine Halbleiteroberfläche, eine Elektroneninjektion in dessen Leitungsband hervorrufen kann. Typische Vertreter des geschilderten Systems sind photosensibilisierte Halbleiter, wie sie in dieser Arbeit untersucht werden. Unter (Photo-)Sensibilisierung versteht man den Prozess, ein gegenüber sichtbarem Licht nicht reaktives System durch Modifikation empfindlich zu machen. Der Prozess der Photo-Sensibilisierung von Halbleitern ist seit langem bekannt und findet unter anderem seit mehr als einem Jahrhundert für lichtempfindliche Schichten in der Fotografie Anwendung.

Seit etwa 15 Jahren ziehen photosensibilisierte Halbleitersysteme erneut breites Interesse auf sich und es werden große Anstrengungen unternommen, sowohl theoretisch als auch experimentell, ein detailliertes, umfassendes Verständnis der in der Praxis oft schlecht definierten Farbstoff-Halbleiter-Systeme zu gewinnen. Neben dem potentiellen Einsatz zur photochemischen Zersetzung von Umweltgiften [1-14] ist die Entwicklung einer neuartigen Photovoltaikzelle, der so genannten Grätzelzelle, sicherlich einer der Hauptgründe für das derzeitige hohe

---

<sup>1</sup> Bem.: Donor und Akzeptor müssen vor der Reaktion nicht zwingend ungeladen sein.

forscherische Interesse an kolloidalen  $\text{TiO}_2$ -Systemen [15-22]. Die erzielten Wirkungsgrade des beschriebenen Solarzellentyps liegen im Bereich bis zu 10 %<sup>1</sup> und scheinen somit vielversprechend für eine breite Anwendung als Beitrag zur weltweiten Energieversorgung. Wichtige Reaktionsglieder dieser Zelle sind eine Absorberelektrode aus gesinterten Halbleiternanopartikeln ( $\text{TiO}_2$ ) sowie adsorbierte Ruthenium-Farbstoffmoleküle zur Sensibilisierung. Der zugrunde liegende zentrale Reaktionsmechanismus ist die Photoanregung des Farbstoffmoleküls durch Sonnenlicht und der folgende Elektronentransfer vom Farbstoffmolekül in das Leitungsband der Halbleiterelektrode (siehe Anhang I) [23-42].

Aufgrund der beschriebenen Mannigfaltigkeit möglicher Akzeptor-Zustände des Leitungsbandes des Kolloids liegen die zu beobachtenden Elektroneninjektionszeiten durchweg auf ultrakurzen Zeitskalen. In Systemen schwacher elektronischer Kopplung wurden Injektionszeiten zwischen 100 fs und 10 ps gefunden, für Systeme stärkerer Kopplung werden obere Schranken für die Injektionszeit von 50-100 fs angegeben [34,35,37,43-46]. Da die Elektroneninjektion in diesen Systemen aufgrund mangelnder Zeitauflösung meist nicht direkt zugänglich war, bezieht sich ein Großteil der Publikationen bisher auf die Ladungsträgerbewegung und -Rückreaktion [21,22,31,35-37,47-54].

In dieser Arbeit werden ultrakurzzeit-spektroskopische Untersuchungen präsentiert, die unter anderem den direkten experimentellen Zugang zu dem zentralen, primären Schritt der Elektroneninjektion von Farbstoffmolekül in das Leitungsband des Halbleiters erlauben. Dabei wird ein neuartiger Versuchsaufbau zur spektral breiten Weißlicht-Abtastung mit hoher Repetitionsrate sowie einer verbesserten Anordnung zur parametrischen Konversion des Anregelichts vorgestellt, der im Zuge dieser Promotionsarbeit entwickelt wurde. Die damit erreichte Zeitauflösung von 20-30 fs ermöglichte die Bestimmung bislang nicht direkt gemessener Injektionszeiten für den Elektronentransfer von stark gekoppelten Farbstoffmolekülen auf kolloidale Titandioxid-Nanopartikel auf einer Zeitskala von 6 fs. Des Weiteren werden Messungen präsentiert und diskutiert, die erstmals den Einfluss energetisch abgesenkter Oberflächenzustände auf die Injektionsdynamik zulassen. Aus der Analyse der an die Reaktion gekoppelten, direkt zeitlich aufgelösten molekularen Schwingungen werden abschließend Aussagen über den Einfluss und die Erhaltung der Schwingungskohärenz während des Ladungstransferprozesses abgeleitet.

---

<sup>1</sup> Verhältnis Sonnenenergie zu elektrischer Energie bei standardisiertem Sonnenspektrum, im Unterschied zu „Quanteneffizienz“, dem Verhältnis aus eingestrahelter Photonenzahl zu erzeugter Elektronenzahl.

## 2. Grundlagen und Theorie

### 2.1. Zur Theorie des Elektronentransfers

Wie bereits in der Einleitung ausgeführt, stellen Elektrontransfer-Reaktionen die Grundlage eines großen Teils chemischer, biologischer und physikalischer Prozesse dar. Neben der empirischen Beobachtung elementarer Elektrontransfer-Reaktionen steht das Bestreben nach einer klassischen und quantenmechanischen theoretischen Beschreibung im Vordergrund des forscherschen Interesses. Einer der Kernpunkte aller theoretischen Beschreibungen ist die Angabe und Berechnung der Elektrontransfer-Rate  $k_{et}$ , zu interpretieren als den Kehrwert der Zeit, die ein Elektron im Durchschnitt für den Übergang benötigt. In dieser Arbeit soll, ausgehend vom intermolekularen Elektronentransfer, die Beschreibung und Charakterisierung der vorliegenden Farbstoff-Halbleiter-Systeme erfolgen. Die Standardmodelle hierfür stammen in Form eines vorwiegend klassischen Modells von Marcus [55], eines semiklassischen Modells von Hopfield [56] und einer vollständig quantenmechanischen Beschreibung von Jortner [57] (siehe Überblick in [58]). Einer der Erfolge der Marcus-Theorie war neben der Übersichtlichkeit und bemerkenswerten Güte für viele Elektrontransfer-Systeme die Vorhersage von Fällen, in denen eine steigende Freie Enthalpie  $\Delta G$  zu einer Verlangsamung der Elektrontransfer-Rate führt („invertierter Marcus-Bereich“). Für die Theorie zum Elektronentransfer wurde Marcus 1992 der Nobelpreis verliehen [55,59].

#### 2.1.1. Elektronisches Tunneln

Der intermolekulare Elektronentransfer  $DA \rightarrow D^+A^-$  wird in der Regel als quantenmechanischer Tunnelprozess eines Elektrons von Molekül D zu Molekül A aufgefasst. Die Transferreaktion wird im Folgenden als Einteilchenproblem behandelt. Die in Abbildung 2.1 skizzierten Quantentöpfe D und A sollen die jeweiligen Moleküle darstellen, die elektronischen Zustände die entsprechenden Orbitalenergien. Schließt man elektromagnetische Wechselwirkung mit der Umgebung aus, also keine Abgabe oder Aufnahme eines Photons während des Transferprozesses, muss die Energie des Elektrons während des Transfers erhalten bleiben, die elektronischen Zustände von D und A müssen gleiche energetische Lage besitzen ([60], S. 2). Wie in Abbildung 2.1 (links) skizziert, kann dies durch eine Auslenkung der Kerne aus ihren Gleichgewichtslagen erfolgen, das heißt, eine Verzerrung des Moleküls und eventuell der Umgebung führt zu einer Verschiebung der Lagen der elektronischen Zustände im Donor-

## 2. GRUNDLAGEN UND THEORIE

(D) und Akzeptor-System (A). Ein elektronischer Tunnelprozess kann erfolgen, wenn die Energieniveaus des Donor- und des Akzeptor-Systems gleichen Betrag aufweisen (energy matching). Zur Veranschaulichung und Interpretation des Einflusses der Molekülgeometrie auf die energetische Lage des Systems dienen so genannte Potentialflächen (PES<sup>1</sup>), welche die potentielle Energie eines molekularen Systems in Abhängigkeit ihrer verallgemeinerten Kernkoordinaten darstellen. Die Bezeichnung „verallgemeinerte Kernkoordinate“ soll zum Ausdruck bringen, dass es sich dabei nicht direkt um eine reale Position oder Verrückung im Raum handelt, sondern vielmehr um einen Parameter, der die Geometrie des Gesamtsystems inklusive der Lösungsumgebung beschreibt. Als Modellvorstellung ist jedoch die Interpretation als Auslenkung oder Winkel im Molekül meist sehr hilfreich. Der Fall einer Elektronentransfer-Reaktion lässt sich in diesem Bild wie in Abbildung 2.1 (rechts) skizzieren. Die „Reaktionskoordinate“ bezeichnet eine Zusammenfassung aller für den Elektronentransfer wichtigen verallgemeinerten Kernkoordinaten.

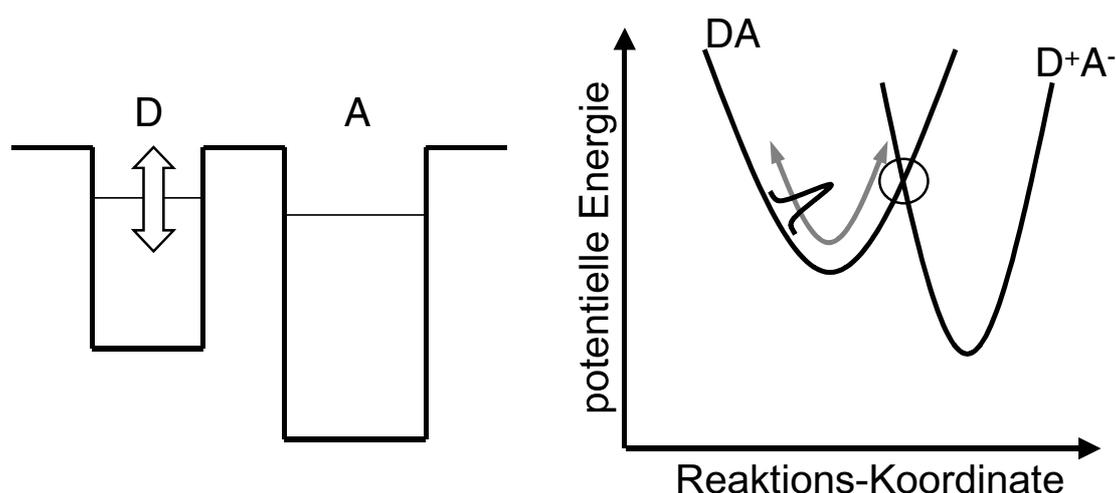


Abbildung 2.1: Der molekulare Elektronentransfer als Tunnelprozess

Eine Auslenkung der Kerne aus ihrer Ruhelage führt zu einer Änderung der Energie des elektronischen Zustands D. Anschaulich kann eine Deformation des Moleküls als Änderung des Potentialtopfes für die Elektronen aufgefasst werden, wodurch sich die energetische Lage des betrachteten gebundenen elektronischen Zustands verschiebt. Der Übergang in den Zustand A kann nur bei gleicher Höhe der Niveaus D und A erfolgen. Die Kernbewegung führt also zu einer Anpassung der Energien (energy matching).

Die beiden in Abbildung 2.1 skizzierten Parabeln drücken die potentielle Energie des Donor-Akzeptor-Gesamtsystems in den elektronischen Zuständen DA sowie  $D^+A^-$  aus. Unter der Annahme, dass die Elektronen aufgrund ihrer geringeren Masse instantan der Kernbewegung folgen (Born-Oppenheimer-Näherung), ist die potentielle Energie des Systems in einem definierten elektronischen Zustand ausschließlich durch die Kernkoordinaten bestimmt. Aus

<sup>1</sup> engl.: **P**otential **E**nergy **S**urface

Gründen der Impuls- und Energieerhaltung kann der Elektronentransfer nur im Bereich des Kreuzungspunktes beider Parabeln stattfinden (Frank-Condon-Prinzip). An diesem Punkt haben die elektronischen Niveaus von D und A gleiche Energie. Eine klassisch betrachtete Molekülschwingung, Ausgangspunkt für die Marcus-Theorie, würde, wie in Abbildung 2.1 (rechts) angedeutet, einem oszillatorischen Hin-und-her-Laufen auf der Parabel entsprechen. Analog dazu ergäbe sich in Abbildung 2.1 (links) eine periodische Auf-und-ab-Bewegung der Höhe des Donor-Energieniveaus, der Kreuzungspunkt der Potentialflächen in Abbildung 2.1 (rechts) würde gleicher Höhe der Energieniveaus in Abbildung 2.1 (links) entsprechen. *Die beschriebene Verknüpfung der Molekülschwingungen mit dem Elektronentransferprozess ist Kern der Theorien von Marcus, Hopfield und Jortner.*

### 2.1.2. Marcus-Theorie

In der Marcus-Theorie wird die Dynamik des Systems auf den Potentialflächen als klassische harmonische Oszillationsbewegung betrachtet [55]. Die Beschreibung des Elektronentransferprozesses erfolgt dabei wie in Abbildung 2.2 dargestellt.

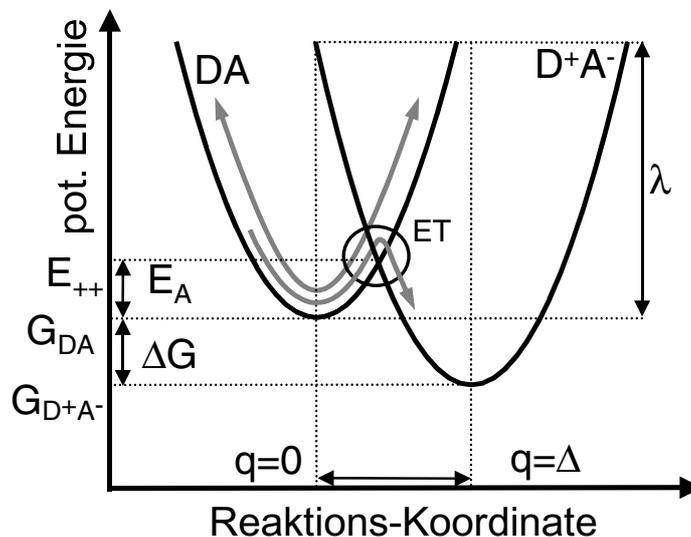


Abbildung 2.2: Parameter der Marcus-Theorie

Betrachtet werden die Potentialflächen des Donor-Akzeptor-Gesamtsystems für den jeweils neutralen Ausgangszustand (DA) sowie den ladungstrennten Zustand mit dem Kation des Donors und dem Anion des Akzeptors ( $D^+A^-$ ). Beide Potentiale werden als harmonisch mit gleicher Öffnung angenommen. Wie in Abbildung 2.2 angegeben, werden die Parameter  $\lambda$ ,  $E_{++}$ ,  $\Delta G$  und  $E_A$  eingeführt. Die Reaktionskoordinaten  $q = 0$  und  $q = \Delta$  bezeichnen die Ruhe-

## 2. GRUNDLAGEN UND THEORIE

lagen beziehungsweise -geometrien des Ausgangs- sowie des ladungstrennten Zustandes.  $E_{++}$  bezeichnet die energetische Lage des Kreuzungspunktes,  $E_A$  die Aktivierungsenergie, um aus der Ruhelage des Ausgangszustandes zum Kreuzungspunkt zu gelangen, und  $\Delta G$  die Energiedifferenz zwischen den Ruhelagen der beiden Zustände. Der Parameter  $\lambda$ , die so genannte Reorganisationsenergie, gibt diejenige Energie wieder, die nötig wäre, um das System im elektronischen Ausgangszustand in die geometrische Konfiguration des relaxierten Endzustandes zu bringen. Unter der oben getroffenen Annahme gleicher Parabelöffnung der Potentialflächen DA sowie  $D^+A^-$  kann der zentrale Parameter  $E_A$  durch die beiden Größen  $\lambda$  und  $\Delta G$  ausgedrückt werden. Alle beschriebenen Energien repräsentieren Gibbs'sche freie Energien, wodurch der Einfluss entropischer Effekte berücksichtigt wird.

Mikroskopisch betrachtet erhält man nun in Abhängigkeit von der jeweiligen Gesamtenergie Systeme mit verschiedenen Schwingungsamplituden in der Reaktionskoordinate. Alle Systeme mit ausreichender Energie  $E > E_{++}$ , welche also eine genügend hohe Amplitude besitzen, um während ihrer Oszillationsbewegung den Schnittpunkt der Parabel zu kreuzen, können zweimal pro Umlauf mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit  $P_{ET}$  einen Elektronentransfer, also einen Übergang in den ladungstrennten Zustand, durchführen. Es gilt  $P_{ET} = 1 - e^{-\gamma_{LZ}}$  mit dem so genannten Landau-Zener-Faktor  $\gamma_{LZ}$ , einem charakteristischen Parameter für den Übergang zwischen Molekülzuständen. Für ein einzelnes System mit definierter Energie  $E$  folgt für die mikroskopische Übergangsrate

$$k_{mikro} = 2P_{ET} \cdot \frac{\omega}{2\pi}. \quad (2.1.1)$$

Unter der Annahme, dass die Verteilung der einzelnen Oszillatorenergien der Boltzmann-Statistik gehorcht, lässt sich über alle Systeme gewichtet mitteln und man erhält für ein makroskopisches System im thermischen Gleichgewicht

$$k_{ET} = \frac{\int_{E_{++}}^{\infty} k_{mikro} \cdot e^{-\frac{E}{k_B \cdot T}} \cdot dE}{\int_0^{\infty} e^{-\frac{E}{k_B \cdot T}} \cdot dE}. \quad (2.1.2)$$

Für die weitere Betrachtung soll zwischen „nichtadiabatischem“ (diabatischem) und adiabatischem Regime unterschieden werden.

### 2.1.2.1. Nichtadiabatischer Fall

Als nichtadiabatisch bezeichnet man ein Elektrontransfer-System mit niedriger Übergangswahrscheinlichkeit  $P_{ET}$  an der Kreuzungsstelle beider Parabeln. Im klassischen Bild des Marcus-Modells würde dies einer Situation entsprechen, in der die jeweiligen Systeme oft den Kreuzungspunkt passieren und es nur selten zu einem Übergang in das ladungstrennte System kommt (Abbildung 2.2). Mit  $P_{ET} \ll 1$  folgt aus  $P_{ET} = 1 - e^{-\gamma_{LZ}}$  für die Übergangswahrscheinlichkeit  $P_{ET} \approx \gamma_{LZ}$ . Mit der elektronischen Kopplung  $V$  der Zustände DA und  $D^+A^-$  kann der Landau-Zener-Faktor  $\gamma_{LZ}$  berechnet werden, es gilt

$$\gamma_{LZ} = \frac{2\pi \cdot V^2}{\sqrt{2\lambda \cdot k_B \cdot T}} \quad (2.1.3)$$

Damit kann das Integral (2.1.2) analytisch gelöst werden und man erhält für die makroskopische Transferrate

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} V^2 \frac{e^{-\frac{(\Delta G + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}}}{\sqrt{4\lambda \cdot k_B \cdot T}} \quad (2.1.4)$$

### 2.1.2.2. Adiabatischer Fall

Als adiabatisch bezeichnet man ein Elektrontransfer-System mit sehr hoher Übergangswahrscheinlichkeit an der Kreuzungsstelle beider Parabeln. Die Situation ist in Abbildung 2.3 skizziert.

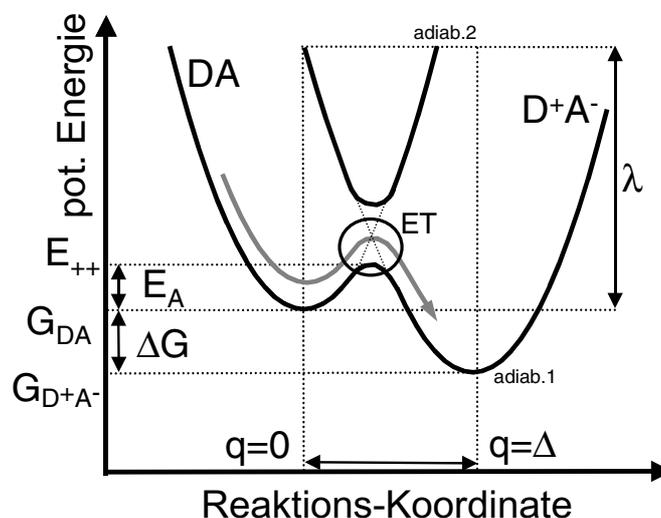


Abbildung 2.3: Energetische Situation beim adiabatischen Elektronentfer

## 2. GRUNDLAGEN UND THEORIE

Jedes Mal, wenn das klassische System den Kreuzungspunkt der beiden Energieparabeln erreicht, kommt es zu einem Übergang in den ladungstrennten Zustand  $D^+A^-$ . Die elektronischen Zustände  $DA$  und  $D^+A^-$  koppeln sehr stark. Am Kreuzungspunkt erkennt man eine Aufspaltung der elektronischen Niveaus. Die beiden im diabatischen Fall getrennten Potentialflächen verschmelzen zu einer neuen Grundzustandsfläche (adiab.1) und einer energetisch höher liegenden Fläche eines neuen angeregten Zustands (adiab.2).

Für den rein adiabatischen Fall ergibt sich aus der Annahme  $P_{ET} = 1$  die Übergangsrate zu

$$k_{ET} = \frac{\omega}{2\pi} \cdot e^{-\frac{(\Delta G + \lambda)^2}{4\lambda \cdot k_B \cdot T}} \quad (2.1.5)$$

Mit den vorgestellten Modellen ist eine gute Beschreibung vieler molekularer Elektrontransfer-Systeme möglich, unter der Voraussetzung, dass die Systeme im thermalisierten Zustand vorliegen. Für Elektrontransfer-Reaktionen nach Photoanregung ist dies bei Zeitkonstanten von mehreren Pikosekunden in der Regel durchweg der Fall, für Systeme mit schnelleren Transferkinetiken treten jedoch Abweichungen aufgrund mangelnder Thermalisierung der Schwingungsmoden auf. Darüber hinaus gewinnen zunehmend kohärente Effekte, wie sie im folgenden Abschnitt 2.1.3 vorgestellt werden, an Bedeutung. Des Weiteren beobachtet man bei Elektronen-Transferreaktionen wie im photosynthetischen Reaktionszentrum teilweise signifikante Abweichungen von den vorhergesagten Transferzeiten, die eine Erweiterung der vorgestellten Theorien notwendig erscheinen lassen und unter anderem auf eine schwingungsmodulierte elektronische Kopplung hindeuten [61-69].

### 2.1.3. Kohärenter Elektronentransfer

Unter „Kohärenz“ versteht man die definierte Phasenbeziehung zweier oder mehrerer Schwingungen, Wellen oder sonstiger periodischer Signale. Unter „kohärente Effekte“ fallen Phänomene, welche bei der Überlagerung derselben Wellenzüge oder Schwingungen ohne die definierte Phasenbeziehung nicht auftreten würden. Neben den wohlbekanntem kohärenten Effekten elektromagnetischer Strahlung, die seit Einführung der Lasertechnik auf einfache Weise sehr anschaulich in Form von Interferenzexperimenten durchgeführt werden, stehen in der modernen Forschung alle Arten von Quantenkohärenzen der Wellenfunktionen von Materie im Mittelpunkt des Interesses. Die Erzeugung so genannter Bose-Einstein-Kondensate gehört derzeit sicherlich mit zu den bedeutendsten Effekten auf diesem Gebiet [70,71]. In diesem Zusammenhang wurde auch der Physik Nobelpreis im Jahr 2001 verliehen [72].

Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit sind bei den untersuchten Systemen *vibratorische, vibronische und elektronische* Quantenkohärenzen von Interesse. Auf vibratorische Kohärenzen, also Effekte der phasenrichtigen Überlagerung einzelner Kernschwingungsmoden, wird im folgenden Abschnitt 2.2 genauer eingegangen. Ebenso werden Effekte der vibronischen Kopplung von Kernwellenfunktionen mit elektronischen Zuständen diskutiert. In diesem Abschnitt folgt ein kurzer Abriss über die elektronische Kohärenz beim Elektronentransfer.

### ***Elektronische Kopplung quantenmechanischer Zustände***

Mathematisch wird die Kopplung quantenmechanischer Zustände abstrakt als Korrekturterm  $H_1$  zu einem Hamilton-Operator  $H_0$  eingeführt. Der intuitiv durchaus verständliche Begriff der elektronischen Kopplung soll im Folgenden anhand eines anschaulichen Modells in einem einfachen Bild der Ortswellenfunktionen erläutert werden.

Prinzipiell könnte ein Elektronentransfer-System durch Lösen der Schrödinger-Gleichung für das gemeinsame Donor- und Akzeptor-Potential hinreichend beschrieben werden. Durch entsprechende Präparation eines Anfangszustandes, der das nicht ladungstrennte System beschreibt, wäre die Zeitentwicklung vorgegeben. Für reale molekulare Systeme ist es jedoch in der Regel schwierig, ein genügend großes abgeschlossenes Gesamtsystem zu finden, für das die Schrödinger-Gleichung gelöst werden kann. Darüber hinaus ist es vor allem für den Elektronentransfer in komplexeren, verketteten Reaktionsschemata deutlich verständlicher, von einem sukzessiven Übergang zwischen verschiedenen lokalisierten molekularen Zuständen zu sprechen, als eine Beschreibung durch eine Überlagerung ausgedehnter Eigenzustände des komplexen quantenmechanischen Gesamtsystems zu wählen.

Mathematischer Ausgangspunkt für die Beschreibung des Elektronentrfers über das Koppeln quantenmechanischer Zustände ist die zeitunabhängige Störungstheorie [73-76]. Ausgehend von einem Problem für das die Energieeigenzustände bekannt sind

$$H_0 |n^0\rangle = E_n^0 |n^0\rangle \quad (2.1.6)$$

wird der Hamiltonoperator des zu lösenden Problems durch

$$H = H_0 + \lambda H_1 \quad (2.1.7)$$

beschrieben.  $H_1$  in Gleichung (2.1.7) drückt die „Störung“ beziehungsweise die „Kopplung“ aus. Im Weiteren nähert man die Energieeigenzustände des vorliegenden Systems durch eine Entwicklung nach den Energiezuständen des ungestörten Systems. Für die Eigenfunktionen ergibt sich damit in erster Korrektur

$$|n\rangle = |n^0\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle m^0 | H_1 | n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} |m^0\rangle. \quad (2.1.8)$$

## 2. GRUNDLAGEN UND THEORIE

Gleichung (2.1.8) drückt aus, dass der Grundgedanke der Störungstheorie die Beschreibung des realen Zustands durch eine Überlagerung der ungestörten Zustände ist. Diese Beschreibung kommt dem intuitiven Verständnis verketteter Übergänge nahe. Sukzessive Elektronentransfer-Reaktionen werden zum Beispiel als Übergang zwischen koppelnden Einzelzuständen beschrieben und nicht als Zeitentwicklung der Wellenfunktion eines einzigen Gesamtsystems.

Im Falle molekularer Systeme geht man von den ungestörten Zuständen eines Moleküls ( $H_0$ ) aus und betrachtet Wechselwirkungen mit der Umgebung oder anderen Molekülen als Störung ( $H_1$ ). Eine derartige Störung kann die Kopplung zweier energetischer Zustände sein, wie sie in Abbildung 2.4 anhand zweier Potentialtöpfe veranschaulicht ist. Die beiden Töpfe sollen Donor- und Akzeptor-Molekül veranschaulichen. Seien

$$\psi_D = e^{-\frac{iE_D t}{\hbar}} \cdot \phi_D(x) \quad \text{und} \quad \psi_A = e^{-\frac{iE_A t}{\hbar}} \cdot \phi_A(x) \quad (2.1.9)$$

die ungestörten Wellenfunktionen mit den Energien  $E_D$  und  $E_A$  sowie den reellen Ortsanteilen  $\phi_D(x)$  und  $\phi_A(x)$ , so können die resultierenden Gesamtwellenfunktionen als

$$\psi_{\text{gesamt}}^{\pm} = e^{-\frac{iE t}{\hbar}} \cdot \phi_{\text{gesamt}}^{\pm}(x) \quad \text{und} \quad \phi_{\text{gesamt}}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (\phi_D(x) \pm \phi_A(x)) \quad (2.1.10, 11)$$

genähert werden mit der Energie der Gesamtwellenfunktion  $E$ . Die Gesamtwellenfunktionen werden also näherungsweise als Linearkombination der ungestörten Teilwellenfunktionen konstruiert. Dies entspricht der Entwicklung in Gleichung (2.1.8)<sup>1</sup>. Man erkennt in Abbildung 2.4 (oben) bei den nicht überlappenden Teilwellenfunktionen, dass für alle  $x$

$$|\phi_{\text{gesamt}}(x)|^2 = |\phi_D(x)|^2 + |\phi_A(x)|^2 \quad (2.1.12)$$

gilt. Das heißt, solange beide Töpfe durch eine breite Barriere getrennt sind und die jeweiligen Wellenfunktionen nicht überlappen, können beide Systeme einzeln voneinander betrachtet werden. Es treten keine Interferenzeffekte auf. Reaktionen, Besetzung und Dynamik in einem Potentialtopf beeinflussen nicht die Situation im anderen. Man sagt, es herrsche keine Kopplung.

---

<sup>1</sup> Bem.: In Gleichung (2.1.8) wird von nichtentarteten Potentialen ausgegangen, während hier entartete vorliegen. Der Grundgedanke der Entwicklung in ungestörte Zustände bleibt jedoch auch bei entarteten Niveaus derselbe.

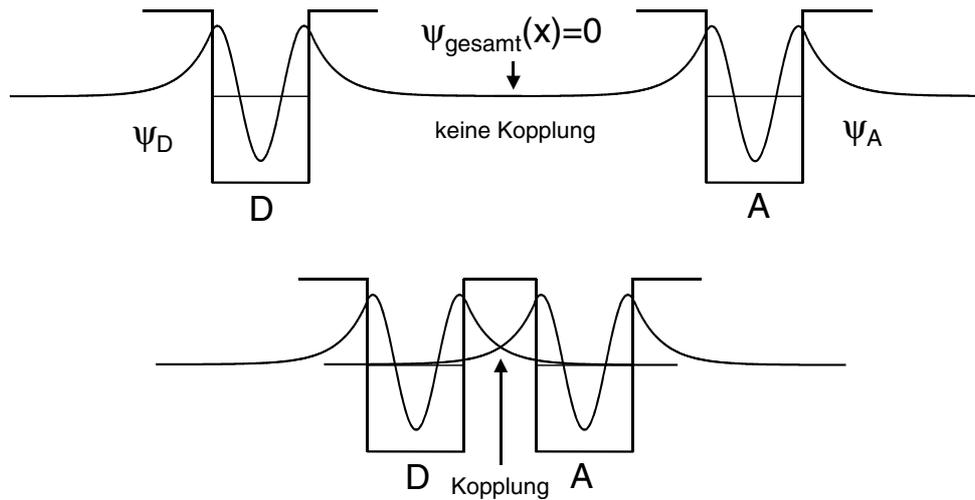


Abbildung 2.4: Kopplung zweier elektronischer Zustände

Liegen beide Töpfe näher zusammen und überlappen sich die Wellenfunktionen  $\psi_D$  und  $\psi_A$  (Abbildung 2.4, unten), das heißt, das so genannte Überlappintegral ist ungleich 0, ergeben sich bezogen auf das Ausgangsniveau je nach Breite, Abstand und Tiefe prinzipiell eine oder zwei Gesamtwellenfunktionen verschiedener Energie [77]. Falls sowohl eine symmetrische als auch eine antisymmetrische Lösung existieren, kommt es zu einer Energieaufspaltung der beiden elektronischen Niveaus. Die antisymmetrische Lösung besitzt höhere Energie. In Abbildung 2.5 sind die beiden resultierenden Wellenfunktionen dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass die antisymmetrische Wellenfunktion in der Mitte zwischen beiden Potentialtöpfen verschwindenden Beitrag hat, die symmetrische nicht. Nähert man wiederum die resultierende Gesamtwellenfunktionen wie in (2.1.10) und (2.1.11) als Linearkombination der ungestörten Wellenfunktionen, erkennt man direkt, dass für  $x$  in der Mitte zwischen den Töpfen

$$|\phi_{\text{gesamt}}(x)|^2 \neq |\phi_D(x)|^2 + |\phi_A(x)|^2 \quad (2.1.13)$$

ist. Es treten Interferenzeffekte auf, die Zustände der beiden Quantentöpfe treten in Wechselwirkung, man sagt, sie koppeln. Ausgehend von einem der beiden ungestörten Zustände kann man den Einfluss des anderen Quantentopfes als Störung betrachten. Diese Störung führt unter anderem zu einer Verschiebung der energetischen Lage der beiden Zustände (Abbildung 2.6). Ausgehend von den ungestörten Energieniveaus  $E(D)$  und  $E(A)$  erhält man die beiden energetisch abgesenkten und angehobenen Zustände  $E_1(DA)$  und  $E_2(DA)$ . Ein ähnliches Modell wird in der physikalischen Chemie bei der Näherung von Molekülorbitalen aus einzelnen Atomorbitalen, zum Beispiel beim Modell des  $H_2^+$ -Moleküls, angewandt [73,78].

## 2. GRUNDLAGEN UND THEORIE

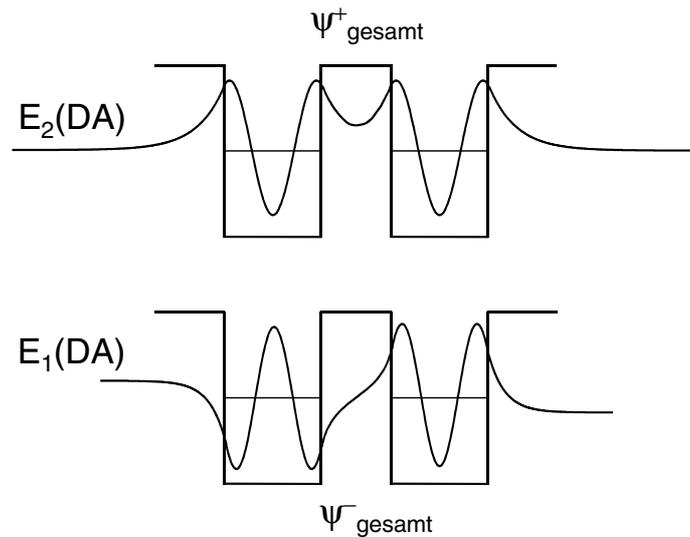


Abbildung 2.5: Resultierende Gesamtwellenfunktionen

### **Kohärente Elektrontransfer-Dynamik**

Bisher wurden ausschließlich Energieeigenzustände behandelt, welche aufgrund des zeitunabhängigen Potentials ebenfalls stationär waren. Die Zeitabhängigkeit ging über die komplexe Phase ein, das Betragsquadrat, also die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für ein Elektron, war jedoch zeitunabhängig. Der Übergang zur Dynamik erfolgt nun über die Präparation des Anfangszustandes. Es soll untersucht werden, wie ein Elektron vom Donor-Potentialtopf D in den Akzeptor-Potentialtopf A übergeht. Das heißt, bei  $t = 0$  ist das Elektron im Topf D lokalisiert. Soll nun ein im Raumbereich D lokalisierter Zustand in der Basis der Energieeigenfunktionen des Gesamtsystems dargestellt werden, ergibt sich die Entwicklung

$$\psi_D = a_1 \cdot \psi_1 + a_2 \cdot \psi_2. \quad (2.1.14)$$

Da nun jedoch eine Überlagerung zweier Wellenfunktionen verschiedener Energien präpariert wird, ergibt sich mit  $E_1 \neq E_2$  über deren unterschiedliche Oszillationsfrequenz nach

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot e^{-\frac{iE_1 t}{\hbar}} \cdot \phi_1(x) + \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot e^{-\frac{iE_2 t}{\hbar}} \cdot \phi_2(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot e^{-\frac{iE_1 t}{\hbar}} \cdot (\phi_1(x) + e^{-\frac{i(E_2 - E_1)t}{\hbar}} \cdot \phi_2(x)) \quad (2.1.15)$$

bei der Überlagerung eine Zeitabhängigkeit im Betragsquadrat. Zeitlich oszillierend erhält man eine Beimischung der Wellenfunktion  $\phi_2$  zu  $\phi_1$ . Man beobachtet so genannte Rabi-Oszillationen<sup>1</sup> oder „Quantum-Beats“, eine „Quantenschwebung“, dargestellt in Abbildung 2.6 (rechts). Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron im Raumbereich D oder A anzutreffen,

<sup>1</sup> Bem.: Der allgemeine Fall der Rabi-Oszillationen geht nicht zwingend von entarteten Niveaus und zeitunabhängiger Störung aus.

oszilliert mit der Periodendauer  $\tau = \frac{h}{E_2 - E_1}$ . Liegt keine Kopplung vor, gilt also  $E_1 = E_2$ , ist die Periodendauer der Umbesetzung unendlich, das Elektron bleibt stationär im Bereich D. Diese Betrachtung wäre für ein nichtkoppelndes Zweizustandssystem gültig.

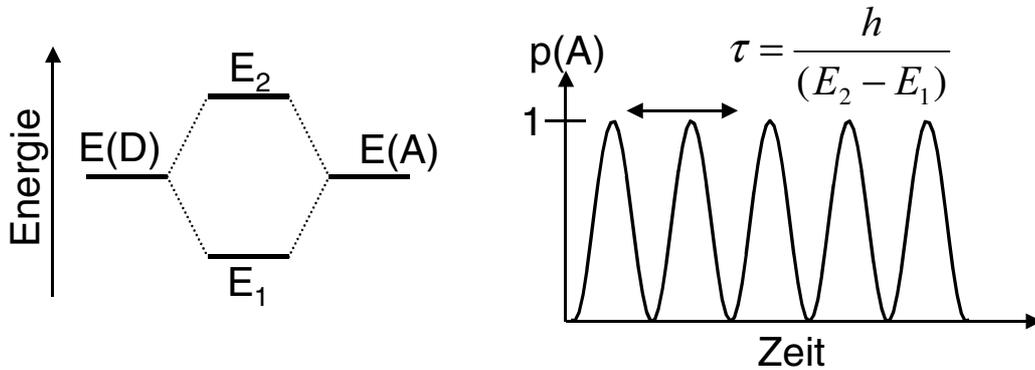


Abbildung 2.6: Elektronisch kohärenter Elektronentransfer

Im realen quantenmechanischen Elektronentransfer treten Dephasierungsprozesse auf, die dazu führen, dass die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron im Raumbereich D oder A nachzuweisen, sich mehr oder weniger schnell auf einen Wert  $0 < p(A) < 1$  einpendelt. Eine periodisch oszillierende Population des ladungstrennten Zustands aufgrund elektronischer Kohärenzen ist wegen der schnellen Relaxation und Dephasierung im ladungstrennten Zustand in Lösung bei Raumtemperatur schwer zu beobachten. Typische elektronische Dephasierungszeiten liegen bei Raumtemperatur in Lösung in der Größenordnung von 10 fs und weniger, weswegen elektronische Kohärenzen in molekularen Systemen experimentell in der Regel kaum zugänglich sind.

## 2.2. Vibratorische Wellenpakete

Neben Kohärenzerscheinungen zwischen elektronischen Zuständen spielen in der Molekülphysik kohärente Überlagerungen vibratorischer Zustände eine wichtige Rolle. Die kohärente Überlagerung von mehreren Schwingungszuständen einer bestimmten Molekülschwingung entspricht dabei dem klassischen Grenzfall einer zeitabhängigen Bewegung der Atomkerne im Potential der Elektronenverteilung. Die Präparation der definierten Überlagerung verschiedener Schwingungsmoden eines Moleküls erfolgt dabei in der Regel durch Photoanregung über einen ultrakurzen Laserimpuls. Das zugrunde liegende Prinzip ist in Abbildung 2.7 dargestellt.

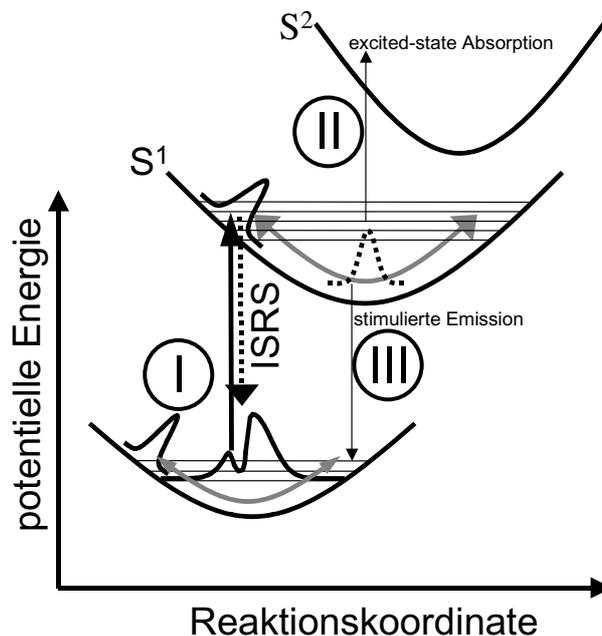


Abbildung 2.7: Schwingungs-Wellenpakete

Es soll eine Schwingungsmode mit einer Wellenzahl von einigen hundert  $\text{cm}^{-1}$  betrachtet werden, die folglich bei Raumtemperatur ausschließlich im Schwingungsgrundzustand signifikante Besetzung zeigt. Erfolgt nun eine Photoanregung mit einem ausreichend kurzen Laserpuls, dessen spektrale Breite den Energieabstand der Schwingungsmoden übersteigt, kann im angeregten Zustand ein Wellenpaket aus einer Überlagerung mehrerer Schwingungseigenmoden präpariert werden.

Im Gegensatz zu den stationären Energieeigenzuständen der betrachteten Mode zeigen diese so genannten Glauberzustände eine zeitabhängige Entwicklung im Betragsquadrat der Wellenfunktion. Die maximale Wahrscheinlichkeit, das System bezüglich einer bestimmten Koordinate anzutreffen, oszilliert zeitabhängig analog einem Oszillator in der klassischen Mechanik. Das Molekül führt eine reale klassische Schwingungsbewegung in der betrachteten Mode aus, ein Wellenpaket des Kernanteils der Gesamtwellenfunktion des Moleküls propagiert im Potential des elektronischen Zustandes  $S_1$ . Die Dauer dieser Schwingungsbewegung, also die Dämpfung, ist wiederum durch Dephasierungsprozesse zwischen den einzelnen Moden bestimmt. Die Dephasierungszeit für Kernschwingungen von Molekülen in Lösung bei Raumtemperatur liegt im Bereich einiger hundert Femtosekunden bis wenigen Pikosekunden. Im dephasierten System ist keine Schwingungsdynamik mehr zu beobachten.

***Nachweis vibratorischer Wellenpakete***

Nach der Diskussion der Präparation eines Schwingungswellenpakets im angeregten Zustand soll nun auf die Detektion in einem optischen Anreg-/Abtast-Experiment eingegangen werden. Wie in Abbildung 2.7 dargestellt, können Wellenpakete im angeregten Zustand grundsätzlich über zwei Mechanismen nachgewiesen werden. Gekennzeichnet mit „II“ ist eine Modulation der Absorption des angeregten Zustands  $S_1$ . Ist die Potentialfläche des zweiten angeregten Zustands gegenüber der Potentialfläche des  $S_1$  horizontal verschoben, werden für einen lichtinduzierten  $S_1$ - $S_2$ -Übergang, je nach Position des Wellenpakets, unterschiedliche Photonen-Energien benötigt. Das Absorptionsspektrum des angeregten Zustandes oszilliert in seiner spektralen Position synchron zu der Oszillation des Kernwellenpakets. In einem Energieschema wie in Abbildung 2.7 dargestellt, würde das System am rechten Umkehrpunkt eine rotverschobene Absorption zeigen, am linken eine blauverschobene. Analog zur Absorption des angeregten Zustandes kann eine modulierte stimulierte Emission beim Übergang in den Grundzustand erfolgen, in Abbildung 2.7 durch „III“ gekennzeichnet. Je nach Abstand der  $S_1$ -Potentialfläche von der des Grundzustands würde man in diesem Fall eine zeitlich periodische Verschiebung des Fluoreszenz-Spektrums beziehungsweise der spektralen Signatur der stimulierten Emission beobachten. Die beschriebenen Nachweismechanismen für vibratorische Wellenpakete über einen energiemodulierten Übergang in höhere beziehungsweise niedrigere elektronische Zustände gelten prinzipiell auch für alle weiteren Reaktionsprodukte und -kanäle, sofern die Kohärenz der Schwingungswellenfunktionen noch erhalten ist.

***Schwingungskohärenter Elektronentransfer***

Bei der Beobachtung kohärenter Wellenpaketsdynamik können auch modulierte Signale bei Elektrontransfer-Reaktionen auftreten. Es gibt zwei Arten schwingungsvermittelter Kohärenz, die oft auch als „kohärenter Elektronentransfer“ bezeichnet werden. Obwohl sich die feste Phasenbeziehung hier auf die Kernwellenfunktion und nicht wie in Abschnitt 2.1.3 auf den elektronischen Teil der Wellenfunktion bezieht, ist diese Bezeichnung trotzdem gebräuchlich.

(i) Beim *stufenweisen Elektronentransfer* (engl.: stepwise electron-transfer) liegt eine mittelstarke Kopplung des Ausgangs- sowie des ladungstrennten Zustands vor und man beobachtet im Falle einer Wellenpaketspropagation das sukzessive Anwachsen der Absorptionscharakteristik des ladungstrennten Zustands. Jedes Mal, wenn das Wellenpaket den Kreuzungspunkt der Parabeln schneidet, erfolgt zu einem gewissen Teil der Ladungsübergang.

(ii) Beim *adiabatisch kohärenten Elektronentransfer* würde man aufgrund der starken Kopplung der elektronischen Zustände ein oszillierendes Auftreten der spektralen Signatur des ladungstrennten Zustandes beobachten. Die beiden beschriebenen Situationen sind in Abbildung 2.8 dargestellt.

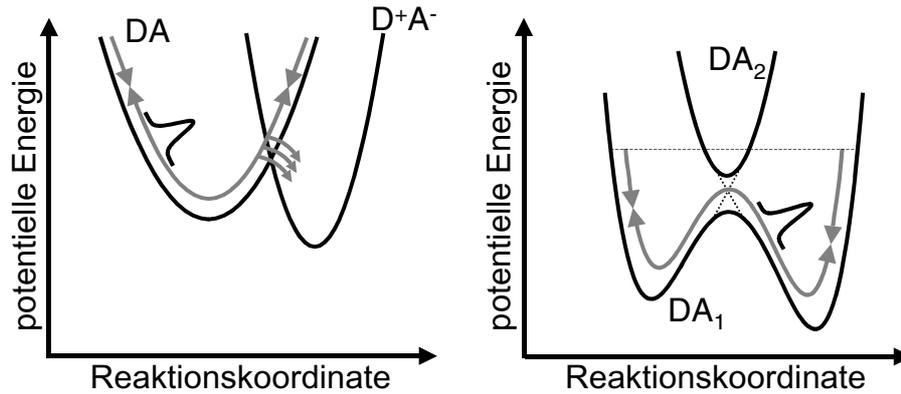
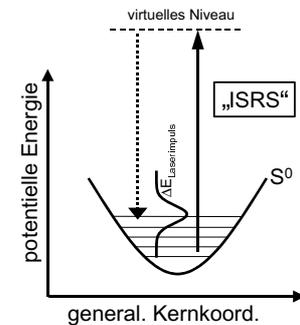


Abbildung 2.8: Stufenweiser Elektronentransfer (links); kohärenter adiabatischer Elektronentransfer (rechts)

### Wellenpakete im Grundzustand

Neben Wellenpaketsbewegung im elektronisch angeregten Zustand kann es auch zu einer kohärenten Überlagerung von Schwingungsniveaus des Moleküls im elektronischen Grundzustand kommen. Bei Photoanregung und Übergang in den  $S_1$ -Zustand kann man modellhaft die *Bildung eines Loches in der Verteilung der Grundzustandswellenfunktion* aufgrund der Photoanregung annehmen, wie in Abbildung 2.7 mit der Kennzeichnung „I“ skizziert. Dieses Loch kann dann, wie ein Wellenpaket im Grundzustand, oszillieren. Es sei bemerkt, dass das Modell der Ausbildung eines Loches die Beimischung höher angeregter Schwingungsniveaus im elektronischen Grundzustand erfordert, da die resultierende Wellenfunktion keine Energieeigenfunktion des Oszillatorpotentials der betreffenden Mode mehr ist. Neben der vorangegangenen Diskussion der Präparation eines Wellenpakets bei einem elektronischen Übergang kann auch ohne elektronische Anregung, also ohne den Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen, beim Durchgang eines ultrakurzen Laserimpulses durch ein Medium im Grundzustand ein Schwingungswellenpaket präpariert werden. Bei der so genannten **„impulsiven stimulierten Raman-Streuung“ (ISRS)**, dargestellt in der Skizze rechts oben, findet ein stimulierter Raman-Prozess zwischen zwei unterschiedlichen Frequenzkomponenten eines spektral breiten Pulses statt. Das System wird aus dem Schwingungsgrundzustand in ein virtuelles elektronisches Niveau gehoben und anschließend wieder in den elektronischen Grundzustand übergeführt. Eine Differenz in den jeweiligen Übergangsenergien aufgrund der spektralen Breite des Laserimpulses führt dabei zu einer Schwingungsanregung im elektronischen Grundzustand. Da der Anregungsmechanismus über ein virtuelles Energieniveau abläuft, kann ein kurzer Laserimpuls in einem für die betreffen-



den Wellenlängen transparenten Medium eine kohärente Wellenpaketsbewegung im Grundzustand hervorrufen. Dabei ist zu bemerken, dass dieser Effekt keine quadratische Abhängigkeit von der Anregungsintensität zeigt. Es handelt sich in diesem Fall um keinen Zweiphotonenprozess wie in der klassischen Raman-Streuung, sondern um einen Prozess mit zwei beteiligten elektrischen Feldern. Aus diesem Grund ist der Effekt linear in der Anregungsintensität.

Neben der Möglichkeit mit einem sichtbaren Laserimpuls eine Schwingungsmode ohne einen elektronischen Übergang anzuregen, kann eine Wellenpaketsbewegung unter Umständen auch ohne einen elektronischen Übergang nachgewiesen werden. Wird zum Beispiel, wie im hier vorgestellten Experiment, mit einem Weißlicht-Kontinuum abgetastet, welches nach der eigentlichen Messung mit Hilfe eines Polychromators spektral dispergiert wird, können auch in für das Weißlicht transparenten Proben Wellenpaketsbewegungen nachgewiesen werden. Der Grund hierfür besteht in der lokalen Brechungsindexänderung aufgrund der Wellenpaketsbewegung, die ihrerseits wiederum zu einer Verschiebung der spektralen Energiedichte im Weißlicht-Spektrum führt. Eine Beschreibung dieser Effekte sowie eine ausführliche Abhandlung findet man in [79].

Nach der Beschreibung der Präparation und des Nachweises von Wellenpaketsbewegungen in Molekülen soll eine kurze Bemerkung abschließend den aktuellen Stellenwert in der Forschung umreißen. Die Bedeutung kohärenter Schwingungszustände erstreckt sich von der Untersuchung der ansonsten schwer zugänglichen Modenstruktur des angeregten Zustandes über die Suche möglicher kohärent getriebener chemischer Reaktionskanäle im Hinblick auf eine Optimierung der Produktausbeute [80,81], die Rekonstruktion molekularer Reaktionspfade [82,83] bis zur grundsätzlichen Erforschung von Kopplungseffekten zwischen Kernschwingungen und elektronischen Zuständen. Da die direkte zeitaufgelöste Beobachtung molekularer Schwingungsstrukturen, je nach Modenfrequenz, sehr kurze Laserimpulse mit Pulsdauern von teilweise weniger als 20 fs erfordert und diese erst seit den letzten Jahren in größerem Umfang zur Verfügung stehen, stellen derartige Untersuchungen ein vergleichsweise junges Forschungsfeld dar. In Abschnitt 4.4 wird die detaillierte Diskussion der beobachteten Wellenpaketsbewegung in Verbindung mit der untersuchten Elektroneninjektion im Hinblick auf die Bedeutung von Kernschwingungen für die Transferreaktion in Farbstoff-Halbleiter-Systemen erfolgen.

## 2.3. Untersuchte Systeme

### 2.3.1. Allgemeine Beschreibung

In dieser Arbeit werden Untersuchungen an kolloidalen Halbleiterstrukturen mit angekoppelten Farbstoffmolekülen präsentiert. Abbildung 2.9 (links) zeigt eine Schemazeichnung der untersuchten Systeme. Ein Farbstoffmolekül, in unserem Fall Alizarin oder Cumarin 343, wird über so genannte Ankergruppen an die Oberfläche eines Halbleiterkolloids gekoppelt. Für die beiden vorgestellten Farbstoffe finden sich jeweils zwei koppelnde Gruppen. Die energetische Situation des präparierten Systems im Falle eines  $\text{TiO}_2$ -Kolloids ist in Abbildung 2.9 (rechts) dargestellt. Das adsorbierte Farbstoffmolekül kann durch Photoanregung aus dem elektronischen Grundzustand  $S_0^1$  in den ersten elektronisch angeregten Zustand  $S^*$  überführt werden. Das gegenüber der Leitungsbandkante des  $\text{TiO}_2$ -Kolloids angehobene Niveau  $S^*$  ermöglicht den Transfer eines Elektrons vom Farbstoffmolekül in das  $\text{TiO}_2$ -Kolloid, wie in Abbildung 2.9 durch den Pfeil „ET“ angedeutet. Die nachfolgenden Relaxations-, Einfang- und Lokalisierungsprozesse sowie Diffusion im Falle ausgedehnter Elektroden-Strukturen führen zu einer Energieabgabe bis zum Niveau an der Unterkante des Leitungsbandes. Auf die möglichen Rekombinationsprozesse soll später eingegangen werden.

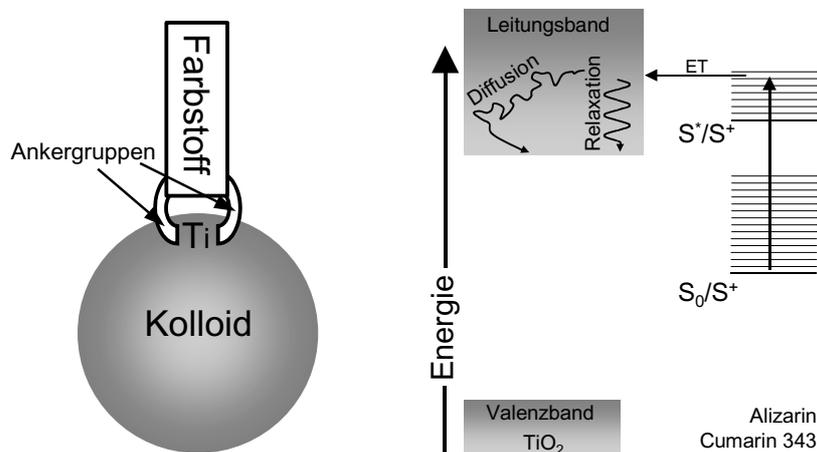


Abbildung 2.9: Prinzip der Kopplung der Farbstoffmoleküle auf die Halbleiter-Oberflächen (links); Schema der Elektroneninjektion (rechts)

<sup>1</sup> Das angegebene Potential in der Zeichnung ist bezogen auf das Potential des Kations.

### 2.3.2. Kolloide

Unter Kolloiden versteht man Teilchen mit einem Radius von weniger als 250 nm, welche in einem umgebenden Trägermaterial, einer so genannten Matrix [73], verteilt sind. Aufgrund ihrer geringen Abmessungen sind sie in der Regel mit einem gewöhnlichen Lichtmikroskop in ihrer Gestalt nicht aufzulösen. Kolloide bestehen aus Aggregaten von Atomen oder Molekülen in mehr oder weniger geordneter Struktur und können als Feststoff, flüssig oder als Gas vorliegen. Je nach Phase der Kolloide und der umgebenden Substanz unterscheidet man Sole (Festkörperkolloide in Flüssigkeit oder Feststoff), Aerosole (Flüssig- oder Feststoffpartikel in Gas), Emulsionen (Flüssigkeitströpfchen in Flüssigkeit) und Schäume (Dispersion von Gasen in Flüssigkeit oder Feststoff).

Die Herstellung von Feststoffkolloiden kann durch Zerkleinern der Ausgangssubstanz oder durch Wachstum über Kristallisation erfolgen. Bei der Herstellung über Kristallisation in Lösung, wie sie bei den hier vorgestellten Proben zur Anwendung kam, wird der zu Beginn gelöste Stoff definiert ausgefällt, wodurch ein sukzessives Wachstum von Nanokristallen auftritt. Um das Wachstum der Kristalle zu stoppen und eine Koagulation der Kolloide zu vermeiden, muss ein Stabilisierungsmechanismus die Oberfläche dahingehend passivieren, dass weder eine weitere Anlagerung noch eine Zersetzung der Kolloide auftritt. Dies kann zum Beispiel durch eine pH-Wert-Änderung und die damit verbundene Protonierung beziehungsweise Deprotonierung der Oberfläche erreicht werden.

Wichtigste physikalische Eigenschaft kolloidaler Systeme ist die große spezifische Oberfläche. Je nach Ausgangsmenge und Zerkleinerungsgrad kann, verglichen mit kompakten Stoffen, eine Vergrößerung der Oberfläche um einen Faktor größer  $10^6$  erreicht werden. Die Energetik und Dynamik der Oberfläche der Kolloide begründen die wesentlichen Unterschiede zum Volumenmaterial. Bei der Photovoltaikzelle nach Grätzel dient eine kolloidale Paste aus  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln als Ausgangspunkt für die Herstellung einer Absorberschicht mit extrem großer Oberfläche, Voraussetzung für eine ausreichende Absorption des einfallenden Sonnenlichts.

### 2.3.3. Farbstoffsysteme: Alizarin/Cumarin

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen beziehen sich auf die Farbstoffe Alizarin und Cumarin 343. Dabei steht das System Alizarin/ $\text{TiO}_2$  im Mittelpunkt, der Vergleich zu Cumarin soll als Referenz zur Untersuchung farbstoffspezifischer Eigenschaften dienen. Untersuchungen zu den beiden Farbstoffsystemen finden sich für Cumarin 343 in [84-88], für Alizarin in [89-95]. Während es sich bei Alizarin um einen weit verbreiteten Naturfarbstoff sehr

## 2. GRUNDLAGEN UND THEORIE

hoher Stabilität handelt, stellt Cumarin 343 einen synthetischen Laserfarbstoff mit optimierter Fluoreszenz-Quantenausbeute und entsprechend niedrigerer Stabilität dar [87].

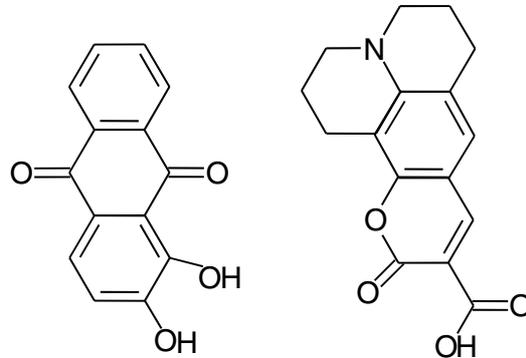


Abbildung 2.10: Strukturformeln; Alizarin (links) und Cumarin 343 (rechts)

Wie an den Strukturformeln in Abbildung 2.10 zu erkennen, weisen die beiden Moleküle ein Grundgerüst von drei beziehungsweise vier Sechser-Ringen auf, bei vergleichbaren Molmassen von 240 g/mol für Alizarin und 285 g/mol für Cumarin 343. Neben leicht verschobener Absorptionsbande bei stark unterschiedlichem Extinktions-Koeffizienten unterscheidet sich Alizarin durch seine signifikant niedrigere Fluoreszenz-Quantenausbeute (siehe Tabelle 1, S. 21) aufgrund eines effektiven nichtstrahlenden Relaxationskanals in den elektronischen Grundzustand [90,96].

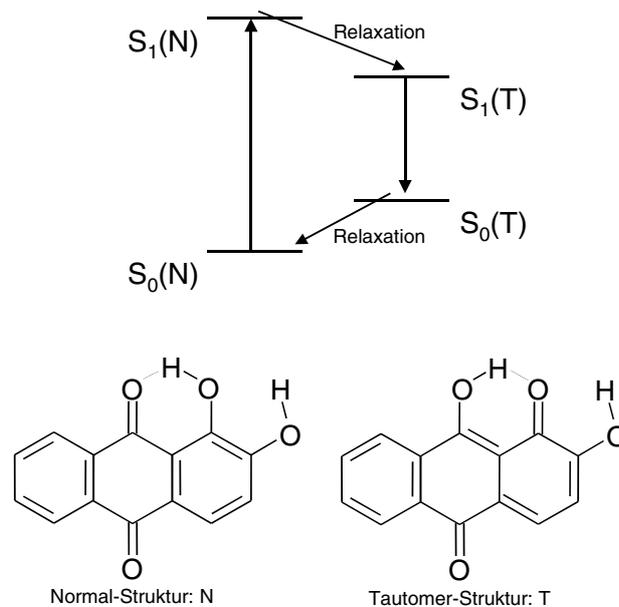


Abbildung 2.11: Möglicher Protonentransfer in Alizarin bei Photoanregung

Als möglicher Grund für diesen schnellen Übergang wird ein Protonentransfer von einer der Hydroxy-Gruppen zu einem der doppelt gebundenen Sauerstoffatome diskutiert. Für ähnliche Systeme, wie Chrysin (1,8-Dihydroxy-Anthrachinon) oder 1,5-Dihydroxy-Anthrachinon, wurde eine solche Tautomerie beobachtet [97-100]. Die Situation des potentiellen Protonentransfers im Falle des Alizarins sowie die zu vermutende Lage der Energieniveaus ist in Abbildung 2.11 analog [97] skizziert. Im elektronischen Grundzustand würde das Molekül in der Normalstruktur N vorliegen. Nach Photoanregung könnte es zu einer Relaxation in den energetisch niedriger gelegenen tautomeren Zustand T kommen, gefolgt von einem Übergang in den tautomeren Grundzustand. Aus dem Grundzustand T würde dann wieder eine Relaxation in den Normalzustand stattfinden. Dieses Modell könnte eine Erklärung für die stark rotverschobene Emission sein.

	Alizarin	Cumarin 343
Molgewicht	240,8	285,3
Summenformel	$C_{14}H_8O_4$	$C_{16}H_{15}O_4N$
Schmelzpunkt	279-283 °C	240 °C
Siedepunkt	430 °C	-
Namen	1,2-dihydroxy-9,10-Anthrachinon; Turkey red; mordant red 11; alizarin B; alizarin red, 9,10-anthracenedione	10-Carboxy-2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H,11H-[1]-benzopyrano[6,7,8]chinolizin-11-on
Einsatz	Indikator, Färbemittel	Laserfarbstoff
Absorptionsmaximum	$\lambda = 435\text{nm}$ (pH 4)	$\lambda = 444,75\text{ nm}$
Fluoreszenz-Maximum	$\lambda = 670\text{ nm}$	$\lambda = 550\text{ nm}$
Fluoreszenz-Quantenausbeute (in EtOH)	0,4 % [90,96]	63 % [87]
max. Extinktionskoeffizient	$\epsilon = 5802$	$\epsilon = 44300$ [88]

**Tabelle 1: Physikalische und chemische Daten für Alizarin und Cumarin 343**

Eine weitere Folge dieser kurzen Lebensdauer im angeregten Zustand ist neben der geringen Fluoreszenz-Quantenausbeute die hohe Photostabilität des freien Farbstoffs Alizarin, weshalb dieser seit der Antike als langzeitbeständiges rotes Färbemittel eingesetzt wurde. Alizarin wurde früher aus der Wurzel der Krapp-Pflanze (orientalisch „Alizari“) gewonnen und war

neben Indigo der historisch wichtigste Naturfarbstoff [101]. Die erste Alizarinsynthese gelang 1868 Carl Graebe und Carl Liebermann aus Steinkohlenteer. Eine Zusammenfassung der physikalischen und chemischen Daten der beiden Farbstoffe gibt Tabelle 1.

### 2.3.4. Farbstoff-Halbleiter-Systeme: $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$

Wie bereits in 2.2.1 geschildert, vermitteln so genannte Ankergruppen die Adsorption des Farbstoffmoleküls auf die Halbleiteroberfläche. Als Ankergruppen dienen im Fall des Alizarins zwei Sauerstoffatome aus den Hydroxy-Gruppen des freien Moleküls, wie in Abbildung 2.10 skizziert. Beim Adsorptionsprozess werden die Wasserstoffatome der Hydroxy-Gruppen abgespaltet und es bilden sich, im Falle eines  $\text{TiO}_2$ -Kolloids, Bindungen zu einem an der Oberfläche liegenden Titanatom (Ti) aus. Die Kopplung unter Wasserabspaltung, also eine Kondensationsreaktion, ist in Abbildung 2.12 (links) dargestellt. Für den Fall der Zirkoniumkolloide wird ein identischer Kopplungsmechanismus angenommen, in diesem Fall koppelt das Alizarinmolekül über die beiden Sauerstoffatome an ein an der Oberfläche liegendes Zirkoniumatom (Zr). Abbildung 2.12 (rechts) zeigt die Bindungsverhältnisse für Alizarin und Cumarin. Im Falle des Alizarins ist die Kennzeichnung der Bindungen der beiden Sauerstoffatome an das Titanatom als kovalente Bindung nur bedingt korrekt. Es ist bekannt, dass Alizarin in der Lage ist, gegenüber Metallatomen und -ionen, wie zum Beispiel Kalzium, eine Komplexbindung einzugehen [93]. Semiempirische quantenchemische Rechnungen mit Hilfe des ZINDO-Programmpakets [102], die in der Gruppe Grätzel [103] durchgeführt wurden, haben dies für den hier vorliegenden Fall bestätigt und schreiben den so entstandenen Bindungen einen koordinativen Charakter zu; das Alizarin agiert als zweizähliger Ligand und bildet einen Chelatkomplex aus. Der Wert für das Matrixelement der elektronischen Kopplung kann aus der spektralen Signatur der Absorptionsbande mit der so genannten Mulliken-Hush-Gleichung grob abgeschätzt werden und wird für das System Alizarin auf  $\text{TiO}_2$  mit  $3100 \text{ cm}^{-1}$  angegeben [35,104]. Für diese Abschätzung wird das Titandioxid-Kolloid als einzelne  $\text{TiO}_4$ -Gruppe modelliert (siehe Kapitel 4.1.1, S. 107 f.) und die Photoanregung des entstandenen Komplexes als  $\text{LMCT}^1$ -Anregung beschrieben [104]. Eine  $\text{LMCT}$ -Anregung liegt vor, wenn während der Anregung Elektronendichte vom Liganden auf das zentrale Metallatom eines Komplexes übergeht. Die berechnete Kopplungskonstante quantifiziert die elektronische Kopplung des Grundzustands des Liganden mit dem ladungstrennten Zustand.

---

<sup>1</sup> engl.: Ligand to Metal Charge Transfer; Liganden-Metall-Ladungstransfer

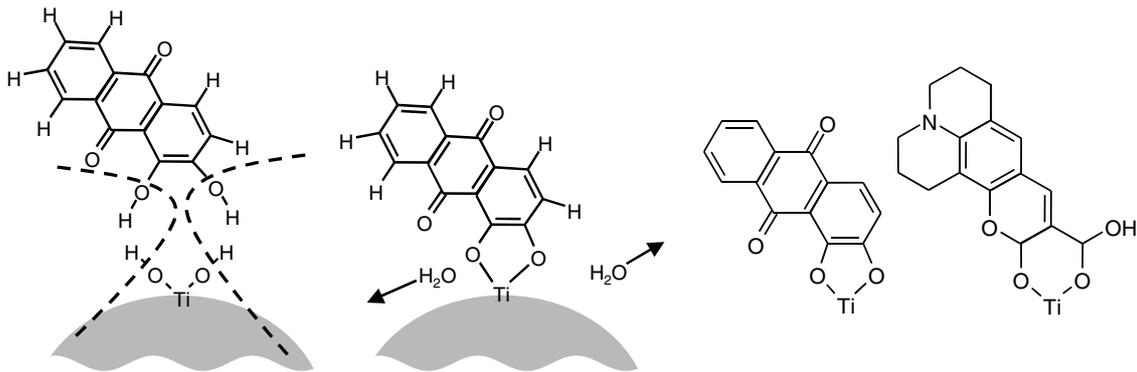


Abbildung 2.12: Adsorptionsprozess (links); Kopplung (rechts): Alizarin und Cumarin – Strukturformeln

Im Fall des Cumarins erfolgt die Kopplung ebenfalls über die Ausbildung zweier Sauerstoffbrücken (Abbildung 2.12, rechts) aus den beiden doppelt gebundenen Sauerstoffatomen der Carbonyl- und der Carboxyl-Gruppen (Abbildung 2.10, rechts). Die jeweiligen Doppelbindungen der Sauerstoffatome werden aufgelöst, um anschließend eine Bindung zu einem Titanatom an der Oberfläche des Kolloids auszubilden. Die freien Valenzen der an den jeweiligen Doppelbindungen beteiligten Kohlenstoffatome werden durch zusätzliche Wasserstoffatome abgesättigt. Aufgrund der deutlich schwächer ausgeprägten Verschiebung der Absorptionsbande durch die Adsorption auf  $\text{TiO}_2$  wird bei Cumarin ein wesentlich niedrigeres Matrixelement für die elektronische Kopplung angenommen als für Alizarin. Die grobe Übereinstimmung in den relevanten physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie die unterschiedliche Kopplungsstärke der beiden vorgestellten Farbstoffmoleküle bilden ein gutes Modellsystem zur Untersuchung des Einflusses der elektronischen Kopplungsstärke auf die Elektroneninjektion vom Farbstoffmolekül in das Leitungsband des Halbleiters.

Auf Seiten der Halbleiterkolloide kamen für die Untersuchungen die beiden Materialien Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) und Zirkoniumdioxid ( $\text{ZrO}_2$ ) zum Einsatz. Dabei stellt  $\text{TiO}_2$  das zu untersuchende System dar. Die Messungen an  $\text{ZrO}_2$  als passives Referenzsystem, welches keine Elektroneninjektion in das Leitungsband zeigen sollte, wurden durchgeführt, um den Einfluss der Lage des Leitungsbandes relativ zum angeregten Zustand des Halbleiters zu untersuchen. In Abbildung 2.13 sind schematisch die energetischen Verhältnisse für das System Alizarin an  $\text{ZrO}_2$  dargestellt. Zentrales Unterscheidungsmerkmal, verglichen mit dem System Alizarin an  $\text{TiO}_2$  (Abbildung 2.9, rechts), stellt hierbei die Lage des Leitungsbandes dar. Offensichtlich reicht in diesem Fall die Energie im energetisch angeregten Zustand  $S^*$  des Alizarins nicht aus, um ein Elektron in das Leitungsband des  $\text{ZrO}_2$ -Kolloids zu injizieren. Daher dienen in dieser Arbeit Messungen an den  $\text{ZrO}_2$ -Systemen durchweg als Vergleich zur Identifizierung der Dynamik unabhängig vom Leitungsband des Halbleiters. Die daraus ableitbaren Folgerungen für die Bedeutung von energetisch abgesenkten Oberflächenzuständen werden in

## 2. GRUNDLAGEN UND THEORIE

Kapitel 4.2 (S. 117) detailliert diskutiert. Solche so genannten „trap-states“<sup>1</sup> sind in Abbildung 2.13 unterhalb des Leitungsbandes eingezeichnet. Die daraus resultierende Dynamik und die damit verbundene transiente Bildung des Farbstoff-Kations sind in Abbildung 2.13 (links) in Form des gebogenen Pfeils symbolisiert. Die Größenverhältnisse in der Abbildung sind verzerrt dargestellt, symbolisiert durch die unterschiedlich skalierten Bemessungspfeile.

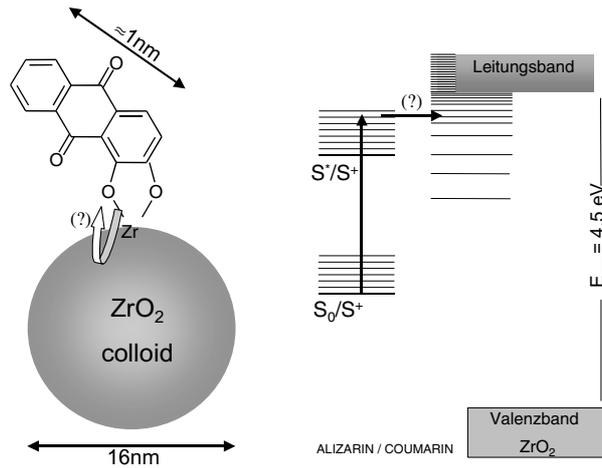


Abbildung 2.13: Energetische Situation bei Alizarin / ZrO<sub>2</sub>

Neben den in Abbildung 2.13 skalierten Größenverhältnissen ist im Realfall die Morphologie der Halbleiterkolloide nicht im dargestellten Maße kugelförmig, sondern weist an der Oberfläche eine bis zu einem gewissen Grad undefinierte Struktur auf oder folgt den von der Kristallstruktur vorgegebenen Facetten. In Abbildung 2.14 (links) ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme einer Elektrode aus gesinterten TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln dargestellt [105], wie sie für die photovoltaische Anwendung in der Grätzelzelle (Anhang I, S. 181) zum Einsatz kommt. Es ist zu erkennen, dass die Größe der einzelnen Kolloide in etwa übereinstimmt, die Gestalt aber offensichtlich stark variiert. Der zentrale Bereich, der Kern der Kolloide, besteht jedoch in der Regel aus einem wohldefinierten Kristallgitter, im Falle von TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln sehr häufig der „Anatas“-Struktur (Abbildung 2.14 rechts, [106]). Daher scheint das Bild eines Leitungsbandes im Kern des Kolloids, kombiniert mit energetisch schlecht definierten Oberflächenzuständen, durchaus plausibel und bildet somit die Basis für die detaillierte Diskussion transientscher Effekte nach Photoanregung in Zusammenhang mit diesen Oberflächenzuständen. Eine zunehmende Diskretisierung der Energieniveaus und der Übergang zu diskreten elektronischen Strukturen erfolgt in etwa bei Partikelgrößen unter 2 nm Durchmesser also im Bereich von Clustern weniger Atome [107].

<sup>1</sup> engl.: trap: die Falle; state: der Zustand

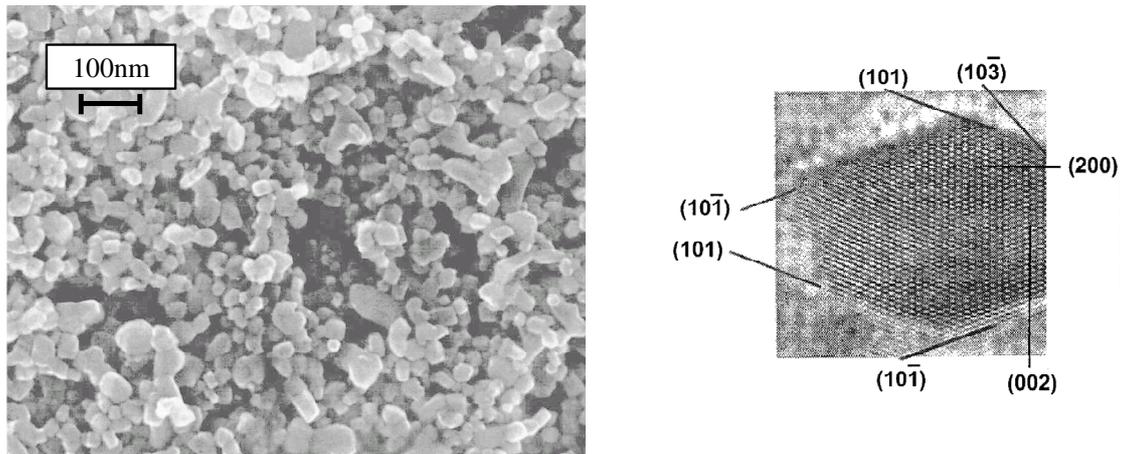


Abbildung 2.14: Elektrode aus gesinterten  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln (links) [105];  
TEM-Aufnahme eines einzelnen Kolloids (rechts) [106]

## 2.4. Ultrakurzzeit-Spektroskopie

### 2.4.1. Überblick: Die Zeitmessung

Die Messung von Zeit ist in allen Naturwissenschaften, vor allem aber in der Physik, von zentraler Bedeutung. Angefangen beim zweiten und dritten Newton'schen Gesetz über die Vierervektoren in der speziellen und allgemeinen Relativitätstheorie bis hin zur Schrödinger-Gleichung in der Quantenmechanik ist die Zeit  $t$  als Parameter beziehungsweise als Koordinate in allen wichtigen Gesetzen der Physik enthalten. War die Zeitmessung zu Zeiten Galileos verglichen mit anderen Messgrößen wie Masse und Länge noch mit großer Unsicherheit behaftet, so führte das langwährende Bestreben nach einer höheren Präzision dazu, dass die Zeit die heute am genauesten messbare physikalische Größe ist. Die Entwicklung zur Erhöhung der Genauigkeit ging dabei von Messungen mittels Zählen der Herzfrequenz zu Zeiten Galileos über Sanduhren, mechanische Uhren, Quarzuhren bis hin zur Atomuhr. Die erzielten relativen Genauigkeiten liegen derzeit im Bereich von  $10^{-15}$  [108].

Neben den eben geschilderten Anstrengungen, eine *möglichst präzise Zeitmessung* zu erreichen, lag ein weiteres Bestreben der Naturwissenschaften darin, *möglichst kurze Zeiten* zu messen, um Vorgänge, die von menschlichen Sinnen aufgrund ihrer schnellen Dynamik nicht mehr erfassbar sind, zu beobachten. Die wichtigsten Eckdaten für die Entwicklung in diesem Bereich stellen dabei sicherlich die drei Kategorien mechanische, elektronische und optische

## 2. GRUNDLAGEN UND THEORIE

Systeme zur Zeiterfassung dar. Unter mechanische Systeme fallen alle Arten von Stoppuhren und Zeitmessvorrichtungen, welche ein klassisches, mechanisches Uhrwerk als internen Zeitstandard verwenden. Solche Systeme waren bis zu Beginn des 19. Jahrhunderts das Mittel der Wahl zur Messung schneller Prozesse. Die dabei typischerweise realisierbare Zeitauflösung liegt im Bereich von 0,1 bis 1 Millisekunde ( $10^{-4}$ – $10^{-3}$  s). In der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts war es bereits möglich, über optisch-mechanische Stroboskopaufbauten [109] und Schmierbildkameras [110] Phänomene auf einer Zeitskala von Mikrosekunden zu erfassen.

Das 1866 von Töpler vorgestellte revolutionäre Verfahren einer optischen Messung über zwei definiert verzögerte elektrische Funkenentladungen realisierte bereits das Konzept moderner Anreg-/Abtast-Aufbauten [111-113]. Es handelt sich bei diesem Stroboskop-Verfahren um keine Echtzeitmessung des zu beobachtenden Systems, sondern es werden kurze Zeitfenster verschiedener Messungen eines sich zeitlich wiederholenden Vorgangs aneinandergesetzt. Die damit erreichbaren Zeitauflösungen lagen ebenfalls im Bereich von Mikrosekunden ( $10^{-6}$  s). Elektronische Zeiterfassungssysteme gewannen seit der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts zunehmend an Bedeutung, ausgelöst vor allem durch die voranschreitende Entwicklung der Halbleiterbauelemente. Dabei ist die Handhabung von Frequenzen von einigen Gigahertz entsprechend Zeitintervallen von etwa 0,1 bis 1 Nanosekunde ( $10^{-10}$ - $10^{-9}$  s) zurzeit Stand der Technik.

Zu rein optischen Methoden der Zeitmessung zählen Aufbauten, welche die kurze Pulsdauer moderner Laser ausnutzen, um ähnlich dem oben geschilderten Stroboskopaufbau eine hohe Zeitauflösung zu erreichen. Hervorzuheben ist hierbei, dass zur Erzeugung der kurzen Lichtimpulse keinerlei direkte elektronische oder mechanische Vorrichtungen eingesetzt werden, welche die Pulsdauer direkt beschränken, sondern vielmehr optische und quantenoptische Effekte zu einer Art selbsterregten Schwingung führen, welche die Generation ultrakurzer Laserpulse erlauben. Die kürzesten erreichten Laserpulse liegen im Bereich einiger Femtosekunden ( $10^{-15}$  s) für den sichtbaren und nahinfraroten Wellenlängenbereich, im Bereich einiger hundert Attosekunden für Röntgenstrahlung [114-116].

Der Einsatz dieser Pulse zu Messzwecken beruht dann bei praktisch allen Aufbauten auf einem so genannten Anreg-/Abtast-Prinzip, wie in Abbildung 2.15 dargestellt. Der generierte kurze Laserpuls wird durch einen Strahlteiler aufgespaltet, wobei der eine Teil, der Anreg- oder Pump-Impuls, zum Auslösen eines bestimmten Vorgangs verwendet wird, der andere Teil, der so genannte Abtast- oder Probeimpuls<sup>1</sup>, zur Messung. Die Zeitauflösung wird durch eine Verzögerungsstrecke realisiert, die den Abtaststrahl auf definiert längerem Weg zum Ort der Messung führt. Über die notwendigerweise bekannte Weglängendifferenz zwischen Anreg- und Abtastimpuls kann unter Kenntnis der Lichtgeschwindigkeit der zeitliche Versatz

---

<sup>1</sup> engl.: probe; Untersuchung, Sondierung

der beiden Impulse berechnet werden. Setzt man ein System voraus, das bei wiederholter Anregung immer wieder eine identische Kinetik zeigt, kann durch wiederholtes Messen mit definierten, variierenden Verzögerungsstrecken im Abtaststrahl die zu beobachtende Reaktion zu verschiedenen Zeiten gemessen werden. Ein Aneinanderreihen der verschiedenen Messungen gibt das Zeitverhalten der Reaktion wieder.

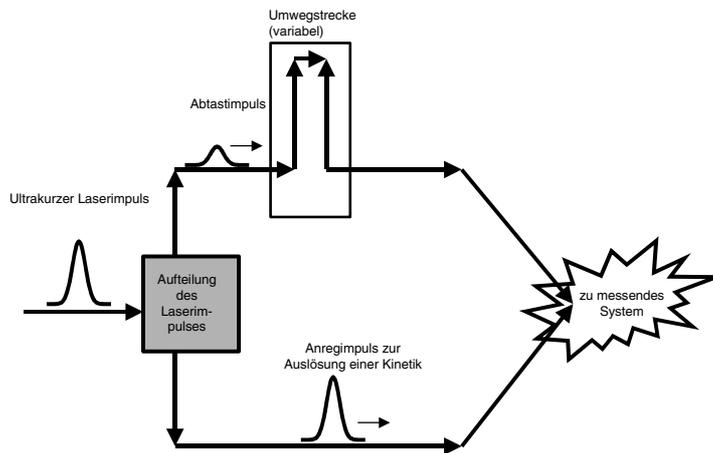


Abbildung 2.15: Ultrakurzzeitspektroskopie - Schema

Bei der Femtosekunden-Kurzzeitspektroskopie wird folglich unter Kenntnis der Lichtgeschwindigkeit die *Zeitmessung durch eine Längenmessung* realisiert. Da es mit modernen mechanischen Positionierungssystemen möglich ist, die Weglängendifferenz zwischen Anreg- und Abtaststrahl definiert und wiederholbar auf weniger als 100 Nanometer einzustellen, ist die erreichte Zeitauflösung in der Regel durch die zeitliche Länge der Laserimpulse bestimmt. Das beschriebene Verfahren ist universell gültig für die verschiedensten Arten von Messaufbauten. Die Synchronisation des Anreg- und Abtastzweigs erfolgt in nahezu allen Fällen durch die Aufteilung eines einzigen Laserimpulses. Inwieweit der Anregimpuls direkt zur Auslösung einer Reaktion verwendet wird oder auf welche Weise der Abtastpuls die Probe abfragt, kann von Experiment zu Experiment drastisch variieren. Typische Vertreter ultrakurzzeitspektroskopischer Messverfahren sind der klassische Anreg-/Abtast-Aufbau zur Absorptionmessung, das Vier-Wellen-Mischen, Kerr-Gate-Messungen, Fluoreszenz-Aufkonversion sowie 2D-IR-Spektroskopie.

## 2.4.2. Wellenbeschreibung eines Laserimpulses

Im folgenden Abschnitt soll der bereits eingeführte und durchaus intuitiv verständliche Begriff des Laserimpulses oder Laserpulses mathematisch gefasst werden. Dabei steht die

## 2. GRUNDLAGEN UND THEORIE

kurze Beschreibung der fundamentalen experimentellen Begriffe des *Chirps* und der *Impulskompression* im Vordergrund. Ausgehend vom elektrischen Feld einer ebenen Lichtwelle

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = A_0 \cdot e^{i(\vec{k}\vec{r} \pm \omega t + \varphi)} \quad (2.4.1)$$

soll das elektrische Feld am festen Ort  $\vec{r} = 0$  betrachtet werden. Dabei sei  $y = 0$ ,  $\vec{E}$  in Richtung der y-Achse und die Ausbreitungsrichtung in Richtung der x-Achse. Damit ergibt sich für die skalare Größe  $E = E_y$

$$E(t) = \text{Re}(E_0 \cdot e^{i\omega t}), \quad (2.4.2)$$

als eine zeitlich unendlich ausgedehnte Cosinuswelle beziehungsweise -schwingung, dargestellt in Abbildung 2.16 (a). Um aus der unendlich ausgedehnten Welle einen Schwingungsimpuls zu konstruieren, bietet sich die multiplikative Verknüpfung mit einer Gauß-Funktion, also eine Amplitudenmodulation, an. Die Amplitude  $E_0$  wird durch die zeitabhängige Amplitude

$$E_{\text{gauss}}(t) = E_0 \cdot e^{-\Gamma t^2} \quad (2.4.3)$$

abgelöst. Daraus ergibt sich für das gesamte zeitabhängige Feld:

$$E_{\text{impuls}}(t) = \text{Re}(E_0 \cdot e^{-\Gamma t^2} e^{i\omega t}) = \text{Re}(E_0 \cdot e^{(-\Gamma t^2 + i\omega t)}). \quad (2.4.4)$$

In Abbildung 2.16 (b) ist eine entsprechende Amplitude  $E_{\text{gauss}}$  und das daraus resultierende Feld  $E_{\text{impuls}}$  (c) abgebildet. Die Amplitude  $E_{\text{gauss}}$  wird als „Einhüllende“ bezeichnet, wobei die Größe  $\Gamma$  eine charakteristische Größe für die Impulsdauer  $\tau_D$  ist. Dabei gibt

$$\tau_D = \Gamma^{-2} \quad (2.4.5)$$

die Zeit für den Abfall der Einhüllenden auf einen Wert  $1/e$  an.<sup>1</sup> Ist die Impulsdauer  $\tau_D$  groß gegenüber der Schwingungsperiode  $\omega$ , so wird von einer „slowly varying amplitude“<sup>2</sup> gesprochen, worauf später in Abschnitt 2.4.7 noch eingegangen wird (Abbildung 2.25 (S. 50)).

<sup>1</sup> In der Regel wird als „Pulsdauer“ die Halbwertsbreite der Einhüllenden der Energieverteilung, also  $|E|^2$ , bezeichnet und nicht die des elektrischen Feldes.

<sup>2</sup> engl.: sich langsam ändernde Amplitude

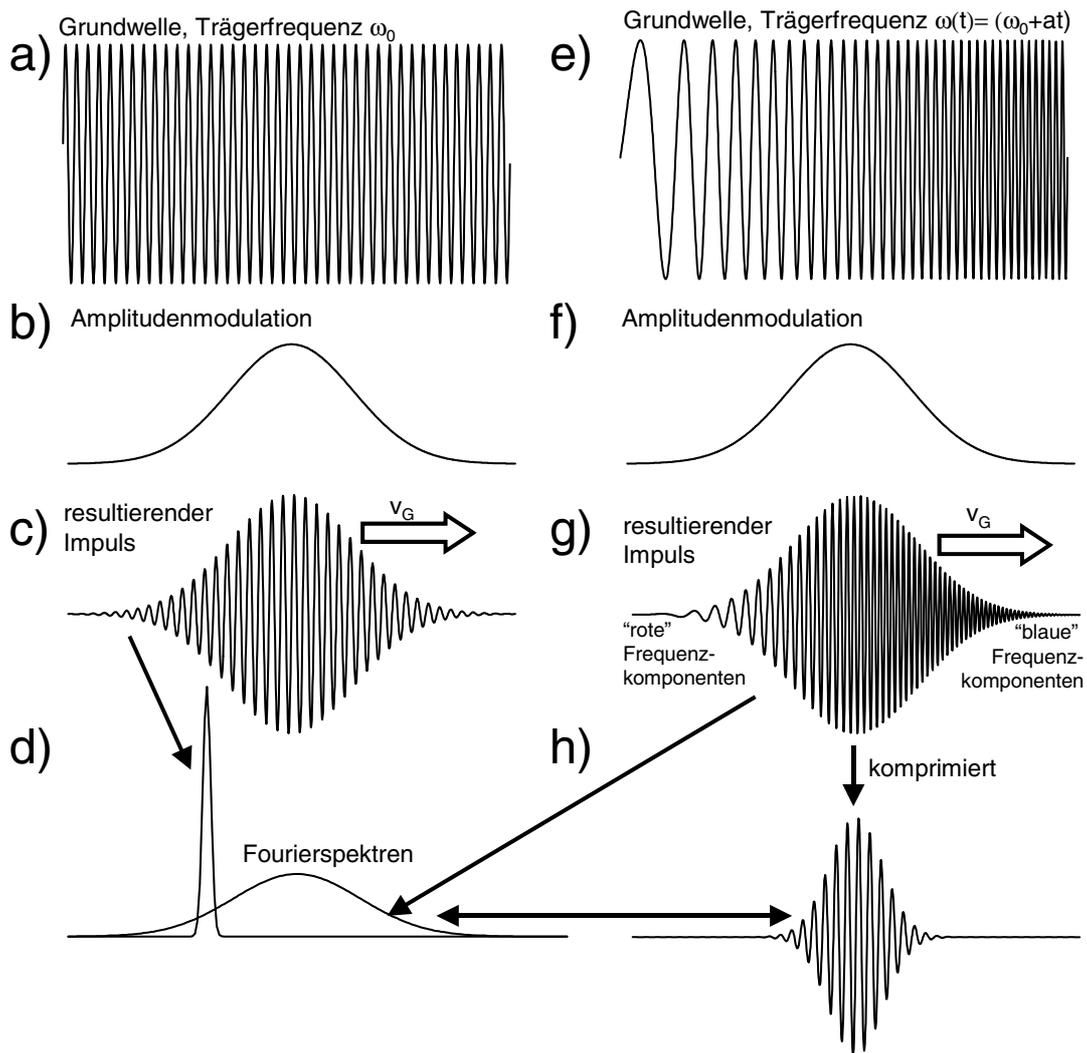


Abbildung 2.16: Elektrisches Feld eines Laserimpulses

### 2.4.2.1. Zeitabhängiger Frequenzverlauf: Chirp

Um das Modell einer gaußförmig modulierten Welle zu erweitern, wird eine Situation betrachtet, in der von einer sich zeitlich ändernden Frequenz ausgegangen werden soll (Abbildung 2.16, e). Dabei soll eine Welle  $E_{chirp}$  mit

$$E_{chirp}(t) = \text{Re}\left(E_0 \cdot e^{i(\omega_0 t + at^2)}\right) \quad (2.4.6)$$

wieder mit einer Gauß-Funktion moduliert werden (Abbildung 2.16, f und g):

$$E_{chirp\_impuls}(t) = \text{Re}\left(E_0 \cdot e^{-\Gamma t^2 + i(\omega_0 t + at^2)}\right) \quad (2.4.7)$$

## 2. GRUNDLAGEN UND THEORIE

Die offensichtlich unterschiedliche Verteilung, das heißt die in diesem Fall lineare Variation der Frequenz relativ zur Einhüllenden, wird als „Chirp“ bezeichnet.

Zur weiteren Diskussion soll eine spektrale Analyse der vorgestellten Wellenzüge dienen. Die intuitiv gut verständliche Aufschlüsselung einer Schwingung in ihre Frequenzkomponenten wird mit Hilfe der Fourier-Transformation bewerkstelligt. Dabei ist

$$\tilde{E}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} E(t) \cdot e^{i\omega t} dt \quad (2.4.8)$$

die so genannte Fourier-Transformierte zu  $E(t)$ .  $\tilde{E}(\omega)$  ist eine komplexe Funktion. Sie kann physikalisch als Verteilung oder als Zusammensetzung einer Welle aus ihren jeweiligen Frequenzkomponenten interpretiert werden. Im Falle des betrachteten zeitabhängigen elektrischen Feldes gibt das Betragsquadrat  $|\tilde{E}(\omega)|^2$  die Energieverteilung auf die verschiedenen Frequenzen an, die Funktion  $\arctan(\tilde{E}(\omega))$  die jeweilige relative Phase. Für die vorgestellte unendlich ausgedehnte Cosinus-Welle ist

$$\tilde{E}_{\text{unen\_welle}}(\omega) \approx \delta(\omega - \omega_0). \quad (2.4.9)$$

Sie enthält also nur eine einzige Frequenz  $\omega_0$  und ist damit perfekt monochromatisch<sup>1</sup>. Für den Fall der gaußförmig modulierten Welle kann gezeigt werden, dass sich die Fourier-Transformierte zu

$$\tilde{E}_{\text{impuls}}(\omega) \approx e^{\left(\frac{-(\omega - \omega_0)^2}{4\Gamma}\right)} \quad (2.4.10)$$

ergibt. Offensichtlich handelt es sich also bei der Verteilung der beteiligten Frequenzkomponenten wiederum um eine Gauß-Verteilung, deren Breite proportional zur Größe  $\Gamma$  und damit indirekt proportional zur Wurzel der zeitlichen Impulsdauer ist. In anderen Worten, je kürzer die Lichtimpulse desto breiter deren Spektren. Für einen Laserimpuls mit gaußförmiger Einhüllender kann die Gültigkeit der Beziehung

$$\Delta\nu \cdot \Delta t \geq 0.441 \quad (2.4.11)$$

gezeigt werden. Dabei gilt die Gleichheit für den Fall einer zeitunabhängigen Trägerfrequenz wie in Abbildung 2.16 (d) dargestellt. Liegt, wie in (2.4.7) beschrieben, eine zeitabhängige Trägerfrequenz vor (Abbildung 2.16 (g)), liegt das Produkt über 0,4, der Laserimpuls ist „gechirpt“.

In Abbildung 2.16 (d) sind die Fourier-Transformierten zu den beiden dargestellten Impulsen mit gleicher Impulsdauer jeweils mit und ohne Chirp eingezeichnet. Dabei ist zu erkennen, dass das Spektrum des Impulses ohne Chirp deutlich schmaler ist als das des Impulses mit

---

<sup>1</sup> monochrom: einfarbig, nur eine optische Frequenz

Chirp. Entsprechend wäre ein chirpfreier Impuls mit der spektralen Breite des gechirpten Impulses zeitlich deutlich kürzer (Abbildung 2.16 (h)). Die Impulse in Abbildung 2.16 (g) und (h) haben also das gleiche Spektrum, jedoch im Fall (g) mit Chirp, im Fall (h) ohne Chirp.

Das Phänomen des Chirps ist in der Kurzzeitspektroskopie in zweierlei Hinsicht von elementarer Bedeutung. Einerseits lässt sich über eine Anordnung nach dem Schema Abbildung 2.17 ein Lichtimpuls reversibel zeitlich dehnen und wieder komprimieren, eine Möglichkeit die in der „chirped pulse amplification“, beschrieben in Kapitel 2.4.5.3 (S. 45 ff.), zur Anwendung kommt, und den universellen Einsatz kurzer Laserimpulse zu spektroskopischen Zwecken erst ermöglicht. Andererseits führt der Durchgang eines Lichtimpulses durch ein transparentes Medium immer zu einem Anwachsen des Chirps, da im Bereich sichtbarer Wellenlängen jedes Material eine „normale Dispersion“ aufweist. Das heißt, die Ableitung des Brechungsindex nach der Wellenlänge, äquivalent zu

$$D = \frac{\partial n}{\partial \lambda} > 0, \quad (2.4.12)$$

führt zu einem Auseinanderlaufen der spektralen Komponenten bei der Propagation im Medium. Ein Lichtimpuls mit einer bestimmten Zeitdauer wird beim Durchgang durch Glas, Lösungsmittel, Wasser aber auch Luft immer länger. Ein für den vorgestellten Aufbau typischer bandbreitebegrenzter Lichtimpuls mit 20 fs Zeitdauer bei 500 nm Zentralwellenlänge ist nach dem Durchgang durch 3 m Luft bereits auf etwa 60 fs ausgedehnt. Als Konsequenz ergibt sich zum einen die Notwendigkeit der Minimierung des dispersiven Materials im Strahlengang des Aufbaus (siehe Experimententeil 3.4.3) sowie die Vorbeziehungsweise die Rekompensation der Pulse, wie bereits angesprochen, mit Hilfe eines Streckers, einem optischen Kompressor (Abbildung 2.17).

#### 2.4.2.2. *Impulskompression*

Im Folgenden soll kurz auf die prinzipielle Wirkungsweise eines optischen Kompressors eingegangen werden. Ein gechirpter Lichtimpuls, in Abbildung 2.17 von links einlaufend, trifft auf ein Reflexionsgitter oder Prisma. Die verschiedenen Farben, also die enthaltenen Frequenzen, werden aufgespalten und über weitere Gitter auf unterschiedlicher optischer Weglänge auf dem letzten Gitter wieder vereinigt. In Abbildung 2.17 sind die unterschiedlichen Strahlengänge für die kurzwelligen („blau“) und die langwelligen („rot“) Komponenten des einlaufenden Lichtimpulses skizziert.

## 2. GRUNDLAGEN UND THEORIE

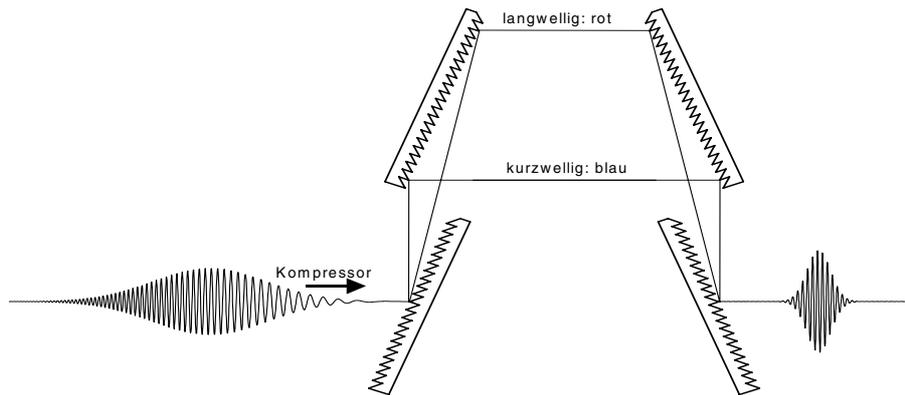


Abbildung 2.17: Kompressor; Schema

Es ist zu erkennen, dass in diesem Fall der Lichtweg für die langwelligeren roten Komponenten länger ist. Auf diese Weise kann erreicht werden, dass nach dem Durchgang durch den Kompressor alle spektralen Komponenten gleichzeitig austreten. Damit kann die zeitliche Impulsverbreiterung, verursacht durch Materialdispersion im Strahlengang, zumindest teilweise aufgehoben werden. Prinzipiell basieren alle Impulskompressoren auf dem geschilderten Schema der spektralen Aufspaltung und Anpassung der jeweiligen spektral abhängigen Weglängen.

Für spektral sehr breite Lichtimpulse, wie sie im vorgestellten Experiment in Form des Abtast-Weißlichts zur Anwendung kommen, ergibt sich eine grundlegende Komplikation dadurch, dass in der Regel kein linearer Chirp vorliegt, das heißt keine sich proportional zur Zeit ändernde Trägerfrequenz, sondern ein allgemeiner Zusammenhang in folgender Entwicklung besteht:

$$\omega(t) = \omega_0 + at + bt^2 + ct^3 \dots \quad (2.4.13)$$

Man bezeichnet die Summanden der Entwicklung als Chirp erster, zweiter, dritter Ordnung. Da mit Hilfe eines Kompressors meist der Chirp bis zu einer gewissen Ordnung korrigiert werden kann, dabei jedoch die Beiträge höherer Ordnung immens verstärkt werden, ist es prinzipiell kaum möglich, Weißlicht-Kontinuums-Impulse effektiv zu komprimieren. Aus diesem Grund wurde der vorgestellte Aufbau im Hinblick auf eine weitgehende Vermeidung von Chirp im Abtast-Weißlicht optimiert. Durch eine konsequente Reduktion des Chirps im Seed-Weißlicht der parametrischen Verstärkereinheit (Experimentalteil, Kapitel 3.3.4, S. 70) sowie im Abtast-Zweig (Experimentalteil, Kapitel 3.4.3, S. 91) des Messaufbaus wurde die Voraussetzung für eine ultrahohe Zeitauflösung im Anreg-/Abtast-Experiment geschaffen.

### 2.4.3. Transiente VIS-Absorptionsspektroskopie

Die in dieser Arbeit präsentierten Kurzzeitdaten stellen Aufzeichnungen der Absorptionsänderung im nahen ultravioletten (UV), im sichtbaren (VIS) und im nahen infraroten (NIR) Spektralbereich mit der Zeit dar. Grundgedanke des Messprinzips ist es, den Ablauf einer Reaktion  $A \rightarrow B$  über die veränderten Absorptionseigenschaften der Reaktanden A und B zu erfassen. Das zugrunde liegende Prinzip ist in Abbildung 2.18 dargestellt. Unterscheiden sich die Absorptionsspektren des Edukts und Produkts, wird man synchron zum Ablauf der Reaktion eine Veränderung des Absorptionsspektrums beobachten. In der VIS-Spektroskopie, also der Spektroskopie im sichtbaren Spektralbereich, an Molekülen in Lösung werden die Änderungen im Absorptionsspektrum im Hinblick auf das Auftreten und Verschwinden von Absorptionsbanden in erster Linie durch elektronische Übergänge hervorgerufen. Verschiebungen und Veränderungen der Banden geben oft Rückschlüsse auf Wechselwirkung mit der Umgebung, Energieumverteilungs- und Kühlprozesse.

Die zeitlich abhängige Absorptionsänderung bei einer festen Wellenlänge wird als „*Transiente*“ bezeichnet, die spektral abhängige, veränderte Absorption zu einer festen Verzögerungszeit als „*transientes Spektrum*“.

Zur Erfassung einer Reaktionskinetik muss des Weiteren neben dem Abtasten ein Mechanismus zum definierten Starten der Dynamik gefunden werden. In der Ultrakurzzeitspektroskopie erfolgt dies mehr oder weniger direkt durch Photoanregung.

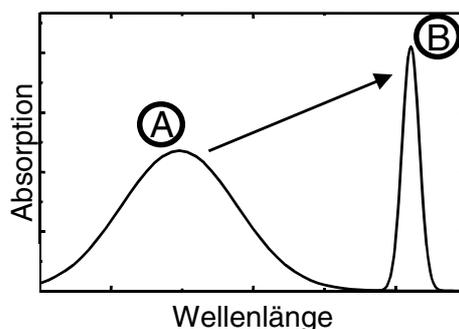


Abbildung 2.18: Absorptionsänderung durch Reaktionsdynamik

Wie in Abbildung 2.15 (S. 27) dargestellt, wird ein Teil der Energie eines zur Verfügung stehenden Laserpulses abgespaltert und zur Auslösung einer Reaktion verwendet. In der Ultrakurzzeit-Molekülspektroskopie wird meist der  $S_0 \rightarrow S^*$ -Übergang durch Photoanregung als Startreaktion genutzt. Der angeregte Zustand  $S^*$  soll hierbei einen definierten elektronischen Zustand des Moleküls darstellen, meist den ersten angeregten Zustand  $S_1$ . Da es im Normal-

## 2. GRUNDLAGEN UND THEORIE

fall nicht erwünscht ist, durch die Photoanregung eine Mischung verschiedener höherer elektronischer Niveaus des Moleküls zu präparieren, muss die Energie des Pump-Impulses ausreichend niedrig gewählt werden, um eine Mehrphotonen-Anregung effektiv zu vermeiden. Eine Veranschaulichung dieser Forderung ist in Abbildung 2.19 (links) gegeben. Zur Abschätzung der maximalen Energie, um eine signifikante Mehrphotonen-Anregung zu vermeiden, soll gefordert werden, dass pro Absorptionsquerschnitt  $\sigma$ , äquivalent der absorbierenden Fläche des Moleküls, weniger als ein Photon einfällt. Mit der Photonenzahl  $n_{\text{Photonen}}$  eines Laserimpulses bei einem Querschnitt des Strahlbündels  $A_{\text{Laserpuls}}$  folgt

$$\frac{n_{\text{Photonen}}}{A_{\text{Laserpuls}}} \ll \frac{1}{\sigma_{\text{molekül}}} . \quad (2.4.14)$$

In der Regel wird als Grenze ein Wert von etwa 0,3 Photonen pro Sigma gewählt, entsprechend einer Anregung von circa 10 % der Moleküle. Bei optisch dünner Probe erhält man mit

$$E_{\text{Photon}} = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda_{\text{Laserimpuls}}} \quad \text{die Photonenzahl} \quad (2.4.15)$$

$$n_{\text{Photonen}} = \frac{E_{\text{Laserimpuls}}}{E_{\text{Photon}}} = \frac{E_{\text{Laserimpuls}} \cdot \lambda_{\text{Laserimpuls}}}{h \cdot c} \quad (2.4.16)$$

eines Laserimpulses und aus

$$\frac{E_{\text{Laserimpuls}} \cdot \lambda_{\text{Laserimpuls}}}{h \cdot c \cdot A_{\text{Laserpuls}}} \cdot \sigma_{\text{molekül}} \approx 0,3 \quad (2.4.17)$$

mit  $\sigma = \frac{\epsilon_{\text{Molekül}}}{L} = \frac{\epsilon_{\text{Molekül}}}{6,022 \cdot 10^{23}}$  für die maximale Energie des Anregungsimpulses

$$E_{\text{Laserimpuls}} \approx 0,3 \cdot \frac{h \cdot c \cdot r_{\text{Laserpuls}}^2 \cdot \pi \cdot \epsilon_{\text{Molekül}}}{\lambda_{\text{Laserimpuls}} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} . \quad (2.4.18)$$

Setzt man typische Werte für den Bündelradius des Anregspots ( $r_{\text{Anregimpuls}} = 40 \mu\text{m}$ ), den Ex-tinktions-Koeffizienten  $\epsilon_{\text{Alizarin}}$  ( $5802 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) und die Wellenlänge des Laserimpulses ( $\lambda_{\text{Laserimpuls}} = 495 \text{ nm}$ ) ein, wie sie in den hoch zeitaufgelösten Messungen in Kapitel 4.3 (S. 139 ff.) und Kapitel 4.4 (S. 157 ff.) zu Anwendung kamen, erhält man eine maximale Anregungsenergie von  $0,63 \mu\text{J}$ . Für die in Kapitel 4.2 (S. 117 ff.) präsentierten Messungen ergeben sich mit  $r_{\text{Anregimpuls}} = 120 \mu\text{m}$  und  $\lambda_{\text{Laserimpuls}} = 435 \text{ nm}$  Impulsenergien von  $6,4 \mu\text{J}$ . Diese Grenzwerte wurden in keinem der beschriebenen Experimente überschritten.

Die gezeigte Abschätzung ist vor allem im Hinblick auf die in Kapitel 4.2 präsentierten Untersuchungen an den  $\text{ZrO}_2$ -Systemen von Bedeutung, da in diesem Fall eine Einphotonen-

Anregung unter die Bandkante des Halbleiters Grundvoraussetzung für die Identifizierung energetisch abgesenkter Zustände ist. Es muss sicher gestellt werden, dass nicht auf dem Wege einer Mehrphotonen-Absorption eine Photoanregung über die Leitungsbandkante erfolgt.

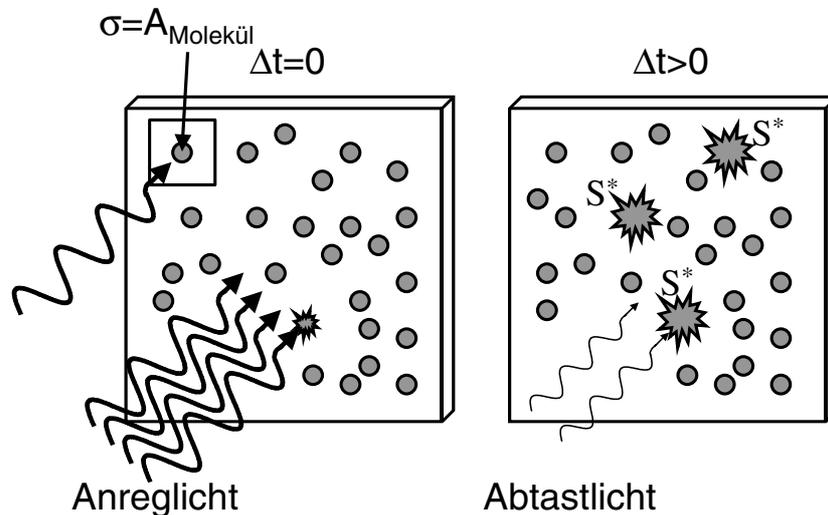


Abbildung 2.19: Transiente Absorptionsmessung (Schema);

Die Photonen des Anregimpulses lösen bei einem Teil der Moleküle eine Dynamik aus (links). Eine Mehrfachanregung soll vermieden werden, das heißt ein Photonenfluss von weit weniger als einem Photon pro Betrag des Absorptionsquerschnitts wird gefordert. Die Intensität des Abtastlichts muss so niedrig sein, dass die Abtastphotonen die Dynamik und Population der Moleküle nicht verändern.

Neben der soeben besprochenen Grenze für die Anregungsenergie pro Fläche limitieren vor allem für sehr kurze Laserpulse die Effekte der Selbstfokussierung und Weißlicht-Erzeugung die applizierte Laserleistung. Des Weiteren kann zur Minimierung kohärenter Artefakte am Zeitnullpunkt im Fall spektral aufgelöster Messungen eine Reduktion der Anregungsenergie erforderlich sein [117]. Im Kompromiss zu den eben diskutierten Limitierungen wird die Anregungsenergie im Rahmen der zur Verfügung stehenden Laserleistung möglichst hoch gewählt, um die Signalhöhe gegenüber dem Rauschuntergrund zu maximieren.

Die Anregung der Probenmoleküle durch den Laserspot definiert den Zeitnullpunkt. Für Zeiten  $t > 0$  liegt ein Teil der Moleküle im angeregten Zustand beziehungsweise den weiteren Reaktionsprodukten vor (Abbildung 2.19, rechts). Die Messung der Absorptionsänderung erfolgt durch einen zweiten, definiert verzögerten Lichtimpuls, dessen Intensität deutlich unter derjenigen des Anregimpulses liegen sollte, um das System durch den Abtastvorgang möglichst wenig zu stören. Bei der Abtastung mit Weißlicht-Kontinuum lagen die Energien in unserem Fall bei etwa 5-20 nJ.

Für die gemessene Absorptionsänderung gibt es im Wesentlichen drei Effekte, die Signalbeiträge liefern: *(i) Ausbleichen des Grundzustandes*: In der Absorptionsbande des Probenmo-

## 2. GRUNDLAGEN UND THEORIE

leküls im Grundzustand wird eine Erhöhung der Transmission durch das Fehlen der angeregten Moleküle beobachtet. **(ii) Stimulierte Emission:** Ist das Molekül nach der Anregung thermisch relaxiert, tritt im Spektralbereich der Fluoreszenz stimulierte Emission auf. Ein Abtastphoton löst den elektronischen Übergang vom  $S^*$  in den Grundzustand aus, wobei ein weiteres Photon in exakt gleicher Richtung generiert wird. Man beobachtet eine Erhöhung der Transmission entsprechend einer Absorptionsabnahme. **(iii) Excited-State-Absorption (ESA):** Der durch die Anregung erzeugte elektronische Zustand  $S^*$  hat wiederum bei charakteristischen Wellenlängen Absorptionsbanden, wodurch es in diesen Spektralbereichen zu einer Absorptionszunahme kommt.

Neben den beschriebenen Signalbeiträgen, welche durchwegs von Besetzungseffekten, also der absoluten Anzahl von Molekülen in den jeweiligen elektronischen Zuständen herrühren, beobachtet man auch *kohärente Wechselwirkungen der elektrischen Felder* des Anreg- und des Abtaststrahls. Da die elektronische Dephasierungszeit in Lösung in der Größenordnung von 10 fs liegt, werden diese Effekte im Bereich des Zeitnullpunktes, also im Bereich des zeitlichen Überlapps zwischen Anreg- und Abtaststrahl, beobachtet. Dadurch ist es möglich, dass selbst für im Bereich der Messung transparente Proben eine Signaldynamik beobachtet wird. Die wichtigsten Beiträge sind hierbei *Zweiquantenabsorption* eines Anreg- sowie eines Abtastphotons, *Kreuzphasenmodulation* zwischen Anreg- und Abtaststrahl und *impulsive stimulierte Raman-Streuung (ISRS)*. In den hier beschriebenen Messungen zeigen sich diese Signalbeiträge vor allem in einer scheinbaren Dynamik des Lösungsmittels und werden aus diesem Grunde hier als „Lösungsmittelsignal“ bezeichnet. Detaillierte experimentelle und theoretische Abhandlungen darüber finden sich in [117] sowie in [79].

Unter „spektral aufgelösten Messungen“ versteht man eine Messanordnung, bei der das Abtastlicht nach dem Messvorgang, also räumlich nach der Probe, in einzelne Wellenlängenbereiche aufgespaltet wird. Die hier präsentierten Messungen, in denen Weißlicht-Impulse (300-1000 nm) als Abtastlicht zur Anwendung kommen, die nach der Probe über ein Spektrometer dispergiert werden, stellen somit spektral aufgelöste Messungen dar. Im Gegensatz dazu wird oft von „integrierten Messungen“ gesprochen, wenn bereits vor der Messung der gewünschte Spektralbereich im Abtastimpuls präpariert wird. Dabei wird die Gesamtenergie des Abtastimpulses nach der Probe ohne Berücksichtigung seiner spektralen Verteilung gemessen. Auf die Bereitstellung der für beide Messtechniken notwendigen ultrakurzen Laserimpulse mit Wellenlängen im sichtbaren Spektralbereich wird in den folgenden Abschnitten genauer eingegangen.

## 2.4.4. Kurze Laserpulse in spektroskopischer Anwendung

Wie in Abschnitt 2.4.1 beschrieben, ist eine gepulste Lichtquelle das zentrale Element in der Femtosekunden-Anreg-/Abtast-Spektroskopie. Dabei sollten die charakteristischen Parameter der Lichtimpulse für die Verwendung in einem Aufbau zur Messung transienter Absorptionsänderungen im Wesentlichen drei verschiedene Kriterien erfüllen:

(i) Die *Impulsdauer* ist in erster Linie die Größe, die für die erreichbare Zeitauflösung verantwortlich ist. Es sollte darauf hingewiesen werden, dass keineswegs das experimentelle Bestreben unter allen Umständen auf möglichst kurze Pulse abzielt, da über das Zeit-Bandbreite-Produkt die zeitliche Dauer des Lichtimpulses direkt mit seiner spektralen Breite verknüpft ist (siehe Kapitel 2.4.2.1; Anhang II). Dabei sind Impulsdauer und spektrale Breite auf der Energieskala zueinander indirekt proportional. Unter der Annahme, dass die spektrale Breite eines Lichtimpulses  $\Delta\nu$  klein gegenüber seiner Zentralfrequenz  $\nu_0$  ist, lässt sich für die spektrale Breite der Energieverteilung eines gaußförmigen Laserimpulses auf der Wellenlängenskala folgende Beziehung angeben:

$$\tau = \frac{0,44}{c} \cdot \frac{\lambda_0^2}{\Delta\lambda}, \quad (2.4.19)$$

mit der Zentralwellenlänge des Spektrums des Lichtimpulses  $\lambda_0$ , der spektralen Halbwertsbreite der Lichtimpulse<sup>1</sup>  $\Delta\lambda$  und der Impulsdauer  $\tau$ . In Tabelle 2 sind unter anderem typische Werte für spektrale Breiten und theoretisch erreichbare Impulsdauern des demonstrierten Aufbaus aufgeführt.

Bei Betrachtung der Werte in Tabelle 2 lässt sich die mit abnehmender Impulsdauer auftretende Problematik im Einsatz für die Spektroskopie erkennen. Würde man zum Beispiel versuchen, eine Probe mit einem 5-fs-Lichtimpuls bei 800 nm anzuregen, betrüge seine spektrale Breite mindestens 200 nm. Oftmals übersteigt eine solche Breite den energetischen Abstand der elektronischen Zustände in dem zu untersuchenden Molekül und eine definierte Photoanregung wird unmöglich. Die beschriebene Situation verschärft sich weiter beim Versuch, definiert einzelne Vibrations- oder Rotationsbanden anzuregen, welche untereinander einen weit geringeren Energieabstand aufweisen. Die Zeitauflösung in solchen Experimenten bleibt dann oftmals auf einige Pikosekunden beschränkt [118]. Somit muss beim Bestreben Kurzpuls laser

---

<sup>1</sup> Die spektrale Breite bezeichnet in diesem Fall unter Annahme eines gaußförmigen Spektrums die Halbwertsbreite der Intensitätsverteilung, resultierend in der zeitlichen Halbwertsbreite der Intensitätsverteilung. Diese Beziehung gilt nicht für die Verteilung des Betrags des elektrischen Feldes.

## 2. GRUNDLAGEN UND THEORIE

in der Spektroskopie einzusetzen nicht selten ein Kompromiss zwischen Zeitauflösung und spektraler Schmalbandigkeit gefunden werden.

<i>Impulsquelle</i>	<i>Zentral-Wellenlänge</i>	<i>spektrale Breite</i>	<i>mögliche minimale Impulsdauer (Zeit-Bandbreite-Produkt)</i>
Oszillator (TiSa: Kerr-Lens-Mode-Locking)	795 nm	40 nm	24 fs
Regenerativer Verstärker	800 nm	20 nm	47 fs
NOPA – klassisch	z.B. 510 nm	20 nm	19 fs
NOPA – QCF-Seeded (Kapitel 3.3.4, S. 69 ff.)	z.B. 510 nm	45 nm	8,7 fs
NOPA – QCF-Seeded (Kapitel 3.3.4, S. 69 ff.)	z.B. 580 nm	110 nm	4,4 fs
SC erzeugt in CaF <sub>2</sub>	600 nm	311 THz < 600 nm	1 fs

**Tabelle 2: Spektrale Breite und Impulsdauer**

(ii) In gewisser Weise mit der dargestellten Problematik verwandt zeigt sich die Notwendigkeit von in ihrer Zentralwellenlänge abstimmbaren Licht-Impulsen. Je nach spektraler Lage der Absorptionsbanden der zu untersuchenden Probe werden zur Anregung die verschiedensten Wellenlängen vom Ultravioletten bis ins nahe Infrarot benötigt. Da ein Laser, bestimmt durch die spezifische Emission des Lasermediums, prinzipiell nur begrenzt abstimmbaar ist, bedient man sich nichtlinearer optischer Prozesse zur Frequenz- beziehungsweise Wellenlängen-Konversion. Auf Möglichkeiten die Wellenlänge der Lichtimpulse zu beeinflussen, soll in Kapitel 2.4.7 genauer eingegangen werden.

(iii) Der dritte charakteristische Parameter für die Anregung ist die Energie der Lichtimpulse. Wie in Kapitel 2.4.3 beschrieben, liegen die benötigten Energien für typische Farbstoffe bei etwa 0,1 bis 1  $\mu\text{J}$ . Um diese Impulsenergien auf einer Zeitskala von einigen hundert Femtosekunden zu erreichen, ist in der Regel eine zweistufige Laseranordnung erforderlich. Ein Oszillator mit Eigenmodenkopplung stellt Pulse mit Energien von einigen Nanojoule zur Verfügung, die anschließend in einer Verstärkereinheit auf Pulsenergien von einigen Mikrojoule bis Millijoule gebracht werden. In beiden Stufen wurden im Laufe der letzten Jahre Farbstoff-Laser zunehmend durch Titan-Saphir-basierte Systeme ersetzt, welche im Folgenden kurz umrissen werden sollen.

## 2.4.5. Verstärkte Lichtimpulse

### 2.4.5.1. *Das Lasermedium Titan-Saphir*

Mit Einführung des Lasers und dem Effekt der passiven Modenkopplung wurde es möglich, Lichtimpulse sehr kurzer Zeitdauern zu realisieren. So konnten bereits Anfang der 80er Jahre Lichtimpulse mit einer Dauer von unter 100 fs, einige Jahre später sogar bereits unter 10 fs erzeugt werden [119-121]. Trotzdem konnte der Einsatz von Titan-dotiertem Saphir, kurz Ti:Saphir oder TiSa, als aktives Lasermedium in Kurzpulslasern seit Beginn der 90er Jahre die Kurzzeitspektroskopie gewissermaßen revolutionieren. Dabei steht weniger die zu erreichende kürzeste Pulsdauer mit derzeit unter 6 fs bei 800 nm Zentralwellenlänge im Vordergrund [122-126], vielmehr erlaubt der verglichen mit Farbstoff-Lasersystemen unproblematischere Betrieb den routinemäßigen, zuverlässigen Einsatz dieser Laser in der Spektroskopie. So ist der „TiSa“-Laser nicht nur aus keinem Kurzeitlabor im Bereich der Laserphysik mehr wegzudenken, sondern findet Anwendung von der Chemie über die Biologie bis hin zur ingenieurstechnischen Materialbearbeitung. Im Verlauf der letzten Jahre wurde, ausgehend von leistungsoptimierten TiSa-Systemen, sogar die Erzeugung kürzester Röntgenimpulse im Bereich von einigen hundert Attosekunden demonstriert [114-116,127-133]. Die hervorragende Eignung von Titan-Saphir für diese Zwecke begründet sich in der breiten Fluoreszenz, der hohen Zerstörschwelle, der guten Wärmeleitfähigkeit und der Modifikation dieses Materials. Die spektral breite Fluoreszenz und die damit verbundene nutzbare Bandbreite bilden eine Grundvoraussetzung für Kurzpulslaser, da, wie in Kapitel 2.4.4 erläutert, mit abnehmender Impulsdauer die notwendige spektrale Breite zunimmt. Die hohe Zerstörschwelle von Ti:Saphir erlaubt es, bei kurzer Pulsdauer und den damit verbundenen hohen Leistungsflussdichten eine immer noch hohe Pulsenergie zu ermöglichen [134,135]. Aus diesem Grund wird Ti:Saphir sowohl zur Erzeugung als auch zur Verstärkung ultrakurzer Pulse verwendet. Neben der hohen Zerstörschwelle ist die gute Wärmeleitfähigkeit von Ti:Saphir dafür verantwortlich, dass neben hoher Pulsenergie auch eine hohe durchschnittliche Dauerleistung realisiert werden kann. Letzter, aber wahrscheinlich wichtigster Vorteil von Ti:Saphir- gegenüber Farbstoff-Lasersystemen ist die Modifikation als Kristall. Neben chemischer Inaktivität ist es vor allem das für Festkörperkristalle typische Fehlen von photoinduzierten Degradationsprozessen, die Ti:Saphir-Systeme in der Regel deutlich wartungsärmer ausfallen lassen als Farbstoff-Laser. Diese Eigenschaft macht Ti:Saphir-Laser zu durchweg robusten Systemen, welche den einfachen Routine-Einsatz in der Spektroskopie erlauben.

## 2. GRUNDLAGEN UND THEORIE

Die Integration der Ti:Saphir-Laser in spektroskopischen Aufbauten ist in Abbildung 2.20 gezeigt. Dargestellt ist das übliche Verfahren zur Erzeugung von Femtosekunden-Laserimpulsen, wie es in den meisten Labors zur Anwendung kommt. Ein kontinuierlich gepumpter Ti:Saphir-Laser, der so genannte Oszillator, stellt die Quelle der Femtosekunden Lichtimpulse dar. Typische Leistungsdaten liegen bei 800 nm Zentralwellenlänge, 5 nJ Impulsenergie und einer Repetitionsrate von 80 MHz. Auf die genaue Funktionsweise des Oszillators wird in Abschnitt 2.4.5.1 eingegangen.

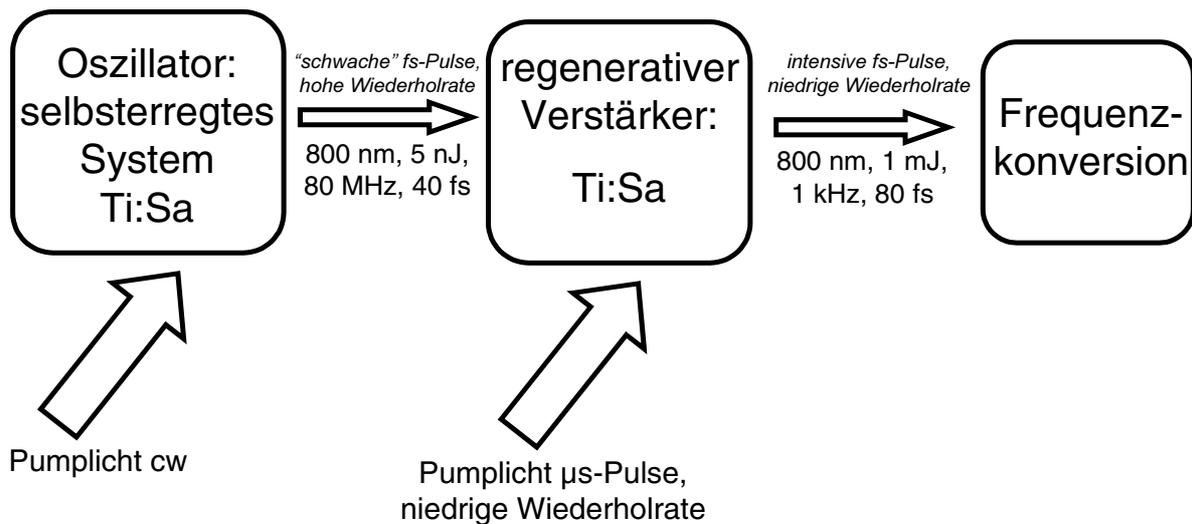


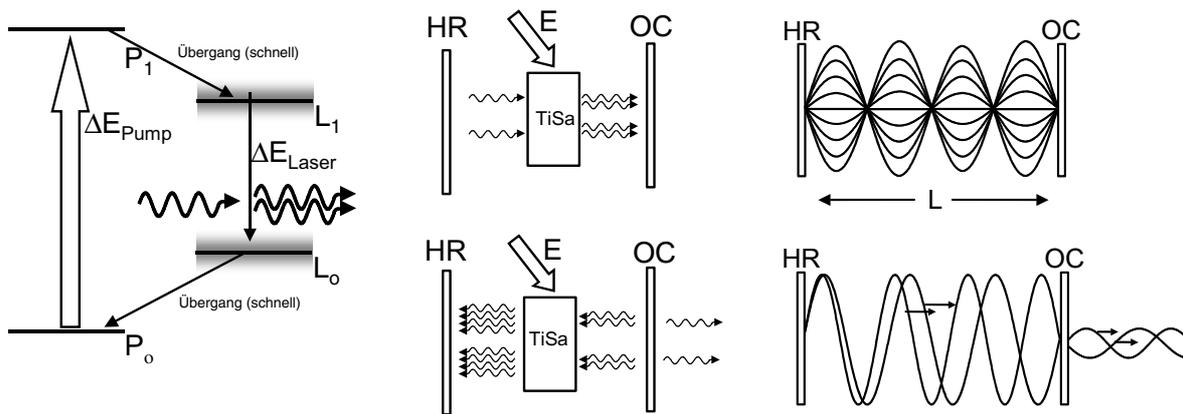
Abbildung 2.20: Schema – „Femtosekunden-Impuls-Erzeugung“

In einer zweiten Stufe in Form eines regenerativen oder eines Multipass-Verstärkers erfolgt eine Steigerung der Pulsenergie um einen Faktor  $10^6$  auf circa 1-2 mJ, einhergehend mit einer Reduktion der Repetitionsrate auf 1-5 kHz. Die hohen Intensitäten der verstärkten Lichtimpulse erlauben entweder die direkte Anregung der Probe oder das Ausnutzen nichtlinearer optischer Prozesse zur Frequenzverdopplung oder -verdreifachung, zur Weißlicht-Erzeugung sowie zur kontinuierlichen Wellenlängenabstimmung mit Hilfe parametrischer Prozesse (Kapitel 2.4.7).

### 2.4.5.2. *Kerr-Lens-Mode-Locking: Der Oszillator*

Wie in Abbildung 2.20 dargestellt, ist derzeit in praktisch jeder Versuchsanordnung der so genannte Oszillator Ausgangspunkt für die Erzeugung von Lichtimpulsen im Sub-Pikosekunden-Bereich. Beim Oszillator handelt es sich um einen klassischen Laser mit Titan-Saphir als aktivem Lasermedium, einem optischen Resonator aus einem hochreflektierenden Spiegel

(HR) und einem Strahlteiler mit etwa 95 % Reflexionsvermögen (OC) sowie einem Dauerstrich-Argon-Ionen- oder einem diodengepumpten Festkörper-Laser als Pumpvorrichtung (E). Abbildung 2.21 (links) zeigt die Situation im Photonenbild. Photonen werden beim Durchgang durch den gepumpten Ti:Sa-Kristall vervielfacht. Durch den nicht vollständig reflektierenden Spiegel OC werden im stationären Betrieb so viele Photonen ausgekoppelt, wie durch die Verstärkung beim Durchgang durch den Ti:Sa-Kristall abzüglich der Verluste im Resonator zusätzlich generiert werden (Abbildung 2.21, Mitte).



**Abbildung 2.21: Titan-Saphir-Laser, Prinzip; energetisch breite Laserniveaus (links); cw-Betrieb Photonenbild (Mitte), Wellenbild (rechts)**

Im Wellenbild in Abbildung 2.21 (rechts oben) bilden sich im Resonator stehende Wellen des elektrischen Feldes mit Knotenebenen an den beiden Resonatorspiegeln aus. Exakte Knotenebenen mit elektrischem Feld  $E = 0$  liegen streng genommen nur an hochreflektierenden Spiegeln vor, wobei die rechts (oben) skizzierte Situation für einen Auskoppelspiegel mit 95 % Reflektivität sicherlich noch gut zutrifft.

Die bisher diskutierte Situation würde einem perfekt monochromatischem Laser entsprechen, das heißt, der betrachtete Resonator würde einen unendlich ausgedehnten sinusförmigen Wellenzug einer bestimmten Wellenlänge emittieren. Die Wellenlänge muss dabei die beiden Bedingungen erfüllen, ein natürlicher Bruchteil der Resonatorlänge zu sein sowie der an die Wellenlänge gekoppelten Photonenenergie, dem Energieabstand der beiden Laserniveaus, zu entsprechen. Als Formel:

$$\Delta E_{Laser} = \frac{h \cdot c}{\lambda} . \quad (2.4.20)$$

In Falle von Titan-Saphir als aktivem Lasermedium handelt es sich bei den beiden Energieniveaus  $L_0$  und  $L_1$ , zwischen welchen die Besetzungsinversion und damit die Lasertätigkeit beobachtet wird, weniger um diskrete Niveaus als vielmehr um homogen verbreiterte Energie-

## 2. GRUNDLAGEN UND THEORIE

banden. Direkte Folge daraus ist, dass der Energieabstand  $\Delta E_{\text{Laser}}$  und die damit verbundenen Wellenlängen des emittierten Lichts über einen weiten Bereich variieren. So ist es möglich, Ti:Saphir als Lasermaterial zwischen 700 nm und 1200 nm zu betreiben. Das gleichzeitige Anschwingen verschiedener Wellenlängen, so genannter longitudinaler Moden, ist in Abbildung 2.21 (rechts unten) dargestellt. Die Pfeile in der Abbildung sollen die Ausbreitungsrichtung symbolisieren, da zur besseren Anschauung im Resonator nur die nach rechts laufende Welle zu einem bestimmten Zeitpunkt  $t_0$  dargestellt ist.

Zur Realisierung kurzer Impulsdauern muss neben der in Abschnitt 2.4.2 diskutierten notwendigen spektralen Breite eine feste Phasenbeziehung zwischen den einzelnen Frequenzkomponenten sichergestellt sein. Die longitudinalen Moden des Lasers müssen gekoppelt werden. Zur Veranschaulichung dient hierzu Abbildung 2.22.

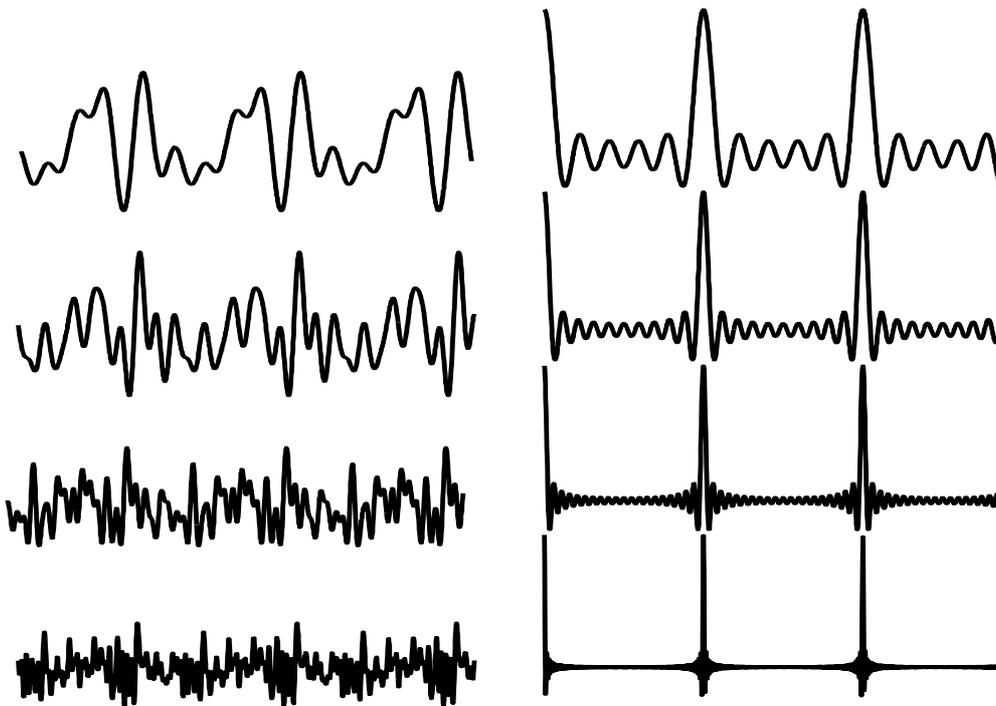


Abbildung 2.22: Modenkopplung  $n = 5, 10, 20, 40$ ; willkürliche Phase (links); feste Phase (rechts)

Dargestellt ist die lineare Überlagerung von  $n = 5, 10, 20, 40$  und  $80$  Cosinus-Funktionen unterschiedlicher Frequenz, skaliert mit der Anzahl der überlagerten Funktionen.<sup>1</sup> Auf der linken Seite wurde eine zufällige Phasenbeziehung angenommen ( $\varphi$  für alle Cosinus-Funktio-

<sup>1</sup> Bemerkung: a) Zur besseren Anschauung sind die gewählten überlagerten Frequenzen durchweg harmonische der Grundwelle und nicht, wie in der Regel bei Lasern zu finden, in einem vergleichsweise schmalen Frequenzbereich um eine Trägerwelle  $\omega_0$ . b) Die Skalierung auf die Anzahl der gekoppelten Moden stellt nicht unbedingt die im Laser vorgefundene Situation dar, da hierbei eher eine Skalierung auf die Energie und damit das Quadrat der Anzahl  $n$  vorzufinden ist.

nen zufällig gewählt), auf der rechten Seite haben alle Funktionen feste Phase ( $\varphi = 0$ , für alle Cosinus-Funktionen). Die zugrunde liegende Formel kann mit

$$y(x) = \sum_{i=0}^n \cos[(\omega_0 + b \cdot i) \cdot x + \varphi] \quad (2.4.21)$$

angegeben werden. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich im Fall der fester Phase die Bereiche hoher Amplitude mehr und mehr einschnüren (rechts). Beim Vergleich mit einer ebenen Welle

$$\Psi(z, t) = A_0 \cdot \cos\left[v \cdot t + \frac{z}{\lambda} + \varphi\right] \quad (2.4.22)$$

(Wellenlänge  $\lambda$ , Ausbreitung in z-Richtung, Frequenz  $v$ , Phase  $\varphi$ ) kann die Variable  $x$  sowohl die Zeit als auch den Ort repräsentieren, je nachdem, ob der Wellenzug bei fester Zeit  $t$  oder festem Ort  $z$  betrachtet wird. Betrachtet man die Situation eines festen Ortes  $z$ , wäre die zunehmende Einschnürung der Amplituden mit einer zeitlichen Konzentration der ankommenden Wellenimpulse gleichzusetzen. Im Falle eines Lasers wäre dies der Übergang vom kontinuierlichen Betrieb zum Pulsbetrieb.

Man sieht, dass mit zunehmender Anzahl der gekoppelten Moden verschiedener Frequenzen die Impulsdauer sukzessiv abnimmt. Da es aufgrund der breiten Fluoreszenz und der damit verbundenen breiten Verstärkung von Ti:Sa möglich ist, in einem Laserresonator viele Moden gleichzeitig anzuregen, müssen diese noch durch einen geeigneten Mechanismus gekoppelt werden. Neben anderen aktiven und passiven Techniken der Modenkopplung für die unterschiedlichsten Laserarten spielt das so genannte Kerr-Lens-Mode-Locking<sup>1</sup> für Ti:Sa-Laser die wichtigste Rolle und ist am weitesten verbreitet.

Unter der Ausbildung einer Kerrlinse, einem nichtlinearen optischen Prozess, versteht man das linsenähnlich beugende Verhalten von Materie unter dem Einfluss hoher Lichtfelder. In der Praxis bedeutet dies, dass ein intensiver Laserstrahl beim Durchgang durch Materie eine Änderung des Brechungsindex hervorruft. Da dieser Effekt von der Intensität abhängig ist, ergibt sich analog zu einer radial gaußförmigen Intensitätsverteilung des Laserstrahls ein radial variables Brechungsindexprofil. Bei einem näherungsweise parallelen Gauß'schen Strahlbündel führt dies zu einer Brechung der Randstrahlen in Richtung Strahlachse, gleichsam einer Fokussierung durch eine Sammellinse, der „Kerr-Linse“. Dieser Prozess wird oft auch als „Selbstfokussierung“ bezeichnet. In Abbildung 2.23 wird eine schematische Darstellung gezeigt, wie dieser Effekt zur passiven Modenkopplung in einem Ti:Sa-Laser ausgenutzt werden kann.

---

<sup>1</sup> engl.: Kerr-Lens Mode-Locking; Moden-Kopplung durch Ausbildung einer Kerr-Linse

## 2. GRUNDLAGEN UND THEORIE

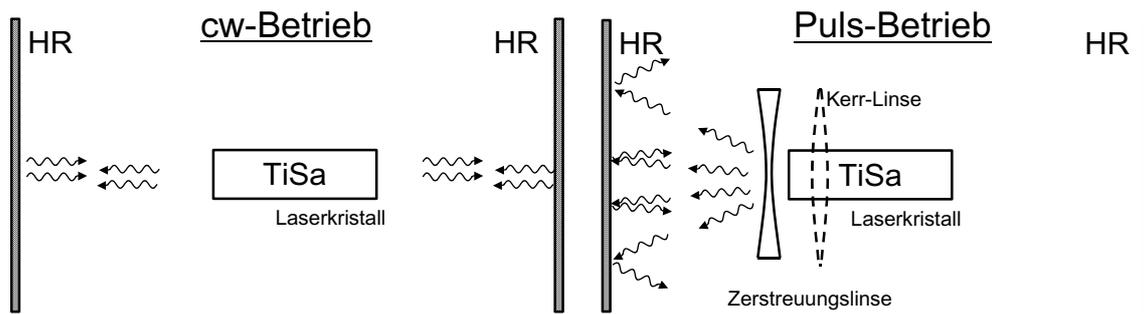


Abbildung 2.23: Kerr-Linse im Laser-Resonator (Schema)

Im cw-Betrieb werden Photonen mit Ausbreitungsrichtung senkrecht zu den planaren Endspiegeln immer wieder in sich zurück reflektiert (links) – es kommt zu einer wiederholten Verstärkung, dem cw-Laserbetrieb. Durch eine zusätzliche Zerstreuungslinse wird der Laserbetrieb unterdrückt. Bei sehr hohen Feldstärken, welche in der Regel nur im Puls-Betrieb auftreten, kann sich eine Kerr-Linse ausbilden, die die zerstreue Wirkung der Linse kompensiert – der Laserbetrieb ist wieder möglich.

Abbildung 2.23 (links) zeigt einen Ti:Sa-Laser-Resonator im Dauerstrich-Betrieb, wobei die beiden planen Endspiegel (HR) die Lasermode in sich zurückreflektieren. Photonen generieren durch wiederholte stimulierte Emission immer mehr weitere Photonen. Wird nun eine Zerstreuungslinse so im Resonator positioniert, dass ein Großteil der Photonen nach der Reflexion an einem der Endspiegel den Resonator verlässt, wird der kontinuierliche Laserbetrieb unterdrückt oder zumindest diskriminiert (Abbildung 2.23, rechts). Bei sehr hohen Intensitäten kann sich jedoch im Resonator, wie oben diskutiert, eine Kerr-Linse ausbilden (Abbildung 2.23, rechts, gestrichelt), welche die Wirkung der Zerstreuungslinse kompensiert, worauf sich eine Resonatormode ähnlich der in Abbildung 2.23 (rechts) ausbilden kann. Diese hohen Intensitäten werden aber gerade dann erreicht, wenn die verschiedenen Moden im Resonator eine feste Phasenbeziehung aufweisen und sich die umlaufende Strahlungsenergie in Form von Lichtimpulsen bündelt. Das System führt somit eine Art *selbsterregte Schwingung* aus. Die erreichten Pulsdauern variieren zwischen weniger als 10 fs bis zu vielen Pikosekunden und bilden die Basis für alle weiteren Ultrakurzzeit-Prozesse.

Auf die in der Praxis notwendige Prismenstrecke zur Dispersionskontrolle im Resonator soll in diesem Rahmen nicht eingegangen werden. Des Weiteren kommen zur gezielten Beeinflussung der Ausgangsparameter von Ti:Sa-Oszillatoren spektrale Filter, geschirpte Spiegel [136], sättigbare Halbleiterabsorber und Ähnliches zum Einsatz [137], welche in dem in dieser Arbeit vorgestellten Aufbau jedoch nicht verwendet werden.

### 2.4.5.3. Chirped-Pulse-Amplification

Wie in Abbildung 2.20 gezeigt, werden zum Einsatz in der Spektroskopie meistens deutlich höhere Impulsenergien benötigt, als sie vom Oszillator direkt bereitgestellt werden könnten. Zur Verstärkung können üblicherweise zwei verschiedene Ansätze verwendet werden, der „regenerative Verstärker“ sowie der „Multipass-Verstärker“. Beide Methoden verwenden das Prinzip der „Chirped Pulse Amplification“ (CPA), bei dem die Lichtimpulse aus dem Oszillator von ihrer ursprünglichen Dauer von einigen zehn Femtosekunden auf eine Länge von einigen hundert Pikosekunden gedehnt werden, bevor eine Energieverstärkung um einen Faktor  $10^5$  bis  $10^6$  erfolgt (Abbildung 2.24). Grund für dieses zeitliche Strecken des Pulses ist der Schutz der Verstärkereinheit vor Schäden, ausgelöst durch zu hohe elektrische Felder der intensiven Lichtimpulse. Der Prozess der zeitlichen Streckung und anschließenden Kompression erfolgt nach dem in Kapitel 2.4.2.2 (S. 31) beschriebenen Verfahren.

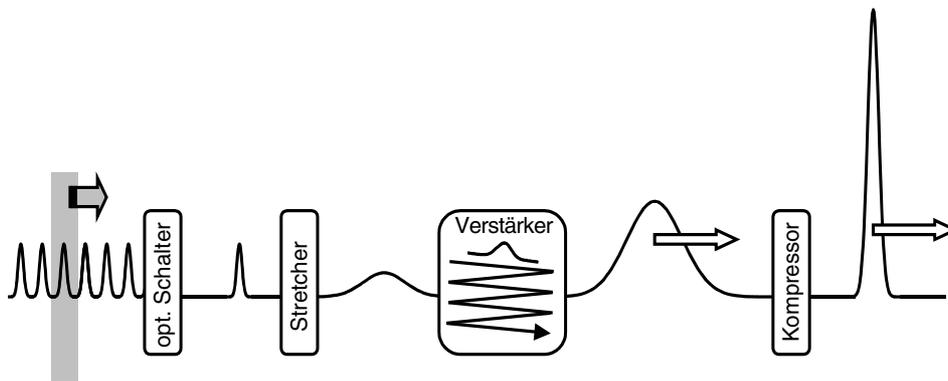


Abbildung 2.24: Prinzip der CPA

Da im Rahmen dieser Arbeit die Planung, Berechnung und Dimensionierung sowie der Aufbau eines regenerativen Verstärkers durchgeführt wurden, soll auf dessen prinzipielle Funktionsweise eingegangen werden.

In der eigentlichen Verstärkereinheit kommt wieder ein Titan-Saphir-Kristall als aktives Lasermedium zum Einsatz, welcher sich im Falle des regenerativen Verstärkers in einem Laser-Resonator befindet. In diesen Laser-Resonator kann elektronisch gesteuert ein einzelner Laserimpuls des Oszillators definiert ein- und wieder ausgekoppelt werden. Betrachtet man die angestrebte Impulsenergie  $E_{\text{Impuls}}$  von einigen Millijoule bei einer Lebensdauer  $\tau_{S1}$  des oberen Laserniveaus des Titan-Saphirs von etwa  $3 \mu\text{s}$  bei einem typischen Wirkungsgrad von 20 %, so muss die Pump-Leistung mindestens

$$P_{\text{pump}} > \frac{E_{\text{impuls}}}{\tau_{S1} \cdot \eta_{\text{Ti:Sa}}} = \frac{2\text{mJ}}{3\mu\text{s} \cdot 20\%} \approx 3\text{kW} \quad (2.4.23)$$

## 2. GRUNDLAGEN UND THEORIE

betragen, was praktisch ausschließlich durch den Einsatz eines gepulsten Pump-Lasers möglich ist. Am häufigsten werden hierzu Nd:YAG- und Nd:YLF-Laser verwendet. Die Repetitionsraten liegen dabei typischerweise bei 10 Hz bis 5 kHz. Die Synchronisation des Oszillators mit dem Pump-Laser des Verstärkers erfolgt elektronisch sowie elektrooptisch. Dabei wählt eine Logikschaltung, nachdem der Verstärkerkristall gepumpt wurde, einen einzigen „geeigneten“ Impuls aus dem Pulszug des Oszillators aus und koppelt diesen über eine Pockels-Zelle in den Verstärkerresonator. Die Anwendung der elektrooptischen Pockels-Zelle ist aufgrund der erforderlichen kurzen Schaltzeiten vonnöten. Eine Pockels-Zelle erlaubt durch das Anlegen von Spannungen, innerhalb weniger Nanosekunden die Polarisierung eines transmittierten Laserstrahls zu drehen, worauf eine definierte Umlenkung des Strahls mithilfe eines nachgeschalteten Polarisators möglich ist. Die Notwendigkeit von kurzen Schaltzeiten ergibt sich einerseits aus der hohen Repetitionsrate des Oszillators von typischerweise 80 MHz entsprechend einem Impulsabstand von 12,5 ns, andererseits wegen der kurzen Umlaufdauern innerhalb des Verstärkerresonators.

Der ausgekoppelte, hochverstärkte Lichtimpuls wird im Kompressor, einer inversen Anordnung zum Strecker, wieder in etwa auf die Impulsdauer des eingekoppelten Oszillatimpulses komprimiert. Spektrale Verschmälerung während des Verstärkungsprozesses (gain narrowing), Verzerrung der Pulsfront durch Selbstfokussierung und Selbstphasenmodulation (B-Integral) sowie Dispersion höherer Ordnung führen meist dazu, dass die erzeugten Lichtimpulse zwischen 30 und 150 fs liegen, trotz unter Umständen deutlich kürzerer Impulsdauer des Oszillators.

Die Impulsenergien liegen nach der Kompression im Bereich etwa eines Millijoules und reichen aus, um praktisch alle im Wellenlängenbereich von 800 nm möglichen nichtlinearen optischen Prozesse zu treiben. Dabei stellen parametrische Prozesse zur Erzeugung verschiedenster Wellenlängen im Einsatz für die Spektroskopie eines der wichtigsten Hilfsmittel dar, um Proben, deren Absorptionsbanden nicht im Spektralbereich des Verstärkersystems um 800 nm liegen, zu untersuchen.

### 2.4.6. Weißlicht-Erzeugung

Wie bereits angesprochen ist es für den sinnvollen Einsatz in spektroskopischen Anwendungen in der Regel notwendig, kurze Laserpulse durchstimmbare über einen möglichst weiten Spektralbereich bereitzustellen. Aus diesem Grund ist es oft wünschenswert, die Lichtimpulse des regenerativen Verstärkers, wie in Abbildung 2.20 dargestellt, von 800 nm auf andere Wellenlängen zu konvertieren.

Für die Lichtimpulse des Abtastlichts geschieht dies in dem hier vorgestellten Aufbau durch die so genannte „Weißlicht-Erzeugung“, der Verbreiterung des Spektrums eines kurzen Laserimpulses beim Durchgang durch ein Medium [79,121,138-141]. Im Experiment wird dazu ein Teil der Energie der verstärkten Lichtimpulse, etwa 3-5  $\mu\text{J}$ , abgespaltet und in ein Saphir- oder Kalziumfluorid( $\text{CaF}_2$ )-Substrat fokussiert. Vornehmlich verantwortlich für die spektrale Verbreiterung sind die Effekte der Selbstfokussierung und der Selbstphasenmodulation, nichtlineare Effekte höherer Ordnung. Der vollständige Mechanismus der Weißlicht-Erzeugung ist jedoch noch nicht endgültig geklärt.

Obwohl die so generierten Weißlicht- oder Superkontinuums(SC)-Impulse, je nach verwendetem Medium, einen spektralen Bereich von 300-1600 nm abdecken, können sie aufgrund ihrer niedrigen Impulsenergie nur als Abtastlicht verwendet werden. Bei einer Einstrahlung von 3  $\mu\text{J}$  Lichtimpulsen mit 800 nm Zentralwellenlänge sowie 70 fs Impulsdauer beträgt der Energieinhalt der spektral verbreiterten Komponenten etwa 80 nJ im Fall von Kalziumfluorid, 10 nJ bei Saphir. Die benötigten Impulsenergien zur Anregung der Proben liegen jedoch in der Größenordnung eines Mikrojoules (siehe Abschätzung in Kapitel 2.4.3), weswegen man im Anregzweig in der Regel auf parametrische Verstärkungsprozesse zurückgreift.

## 2.4.7. Parametrische Konversion

Zur Wellenlängenkonversion für die Anregungs-Lichtimpulse kommen üblicherweise die nichtlinearen Effekte der Frequenzverdopplung und des parametrischen Mischens zur Anwendung, die es erlauben, bei Energiekonversionseffizienzen von bis zu 20 % kontinuierlich abstimmbare Lichtquellen zu realisieren [142-153]. Im Folgenden sollen in Anlehnung an [154] aus der theoretischen Herleitung nichtlineare Effekte im Hinblick auf den Betrieb eines optisch-parametrischen Verstärkers (OPA<sup>1</sup>), wie er im experimentellen Abschnitt 3.3.4 (S. 70) beschrieben wird, diskutiert werden. Dabei steht im Vordergrund, anhand der resultierenden Gleichungen die Verbesserungen der experimentellen Systemparameter des vorgestellten OPAs aufgrund des modifizierten Seed-Weißlichts abzuleiten beziehungsweise zu begründen.

### 2.4.7.1. Nichtlineare Wellengleichung

Ausgehend von den Maxwellgleichungen im ladungsfreien ( $\rho = 0$ ,  $\sigma = 0$ ) Raum

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad \nabla \cdot \mathbf{D} = 0, \quad (2.4.24, 25)$$

<sup>1</sup> engl.: **O**ptical **P**arametric **A**mplifier

## 2. GRUNDLAGEN UND THEORIE

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad \nabla \mathbf{H} = 0, \quad (2.4.26, 27)$$

sowie den Abhängigkeiten

$$\mathbf{B} = \mu_0 \cdot \mathbf{H} \quad \text{und} \quad \mathbf{D} = \varepsilon_0 \cdot \mathbf{E} + \mathbf{P}(\mathbf{E}) \quad (2.4.28, 29)$$

ergeben sich mit der linearen Suszeptibilität  $\chi^1$  und der Näherung  $\mathbf{P}(\mathbf{E}) = \varepsilon_0 \chi^1 \mathbf{E}$  die linearen Wellengleichungen mit ihren bekannten Lösungen. Da für optische Frequenzen die Größenordnung für  $\chi^1$  etwa 1, für  $\chi^2$  etwa  $10^{-12}$  m/V beträgt, gilt die lineare Abhängigkeit der Polarisation  $\mathbf{P}$  eines Mediums von dem jeweiligen elektrischen Feld  $\mathbf{E}$  in guter Näherung für praktisch alle klassischen Lichtfelder wie Lampen, Lichtbögen, Flammen und Ähnlichem. Mit den bei weitem höheren möglichen Feldstärken von Lasern, vor allem im gepulsten Betrieb, kann eine Polarisation induziert werden, für die die lineare Beschreibung nicht mehr ausreicht. Für  $\mathbf{P}$  wird dann angesetzt

$$\mathbf{P}(\mathbf{E}) = \varepsilon_0 \cdot (\chi^1 \mathbf{E} + \chi^2 \mathbf{E}\mathbf{E} + \chi^3 \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots). \quad (2.4.30)$$

Die jeweiligen  $\chi^n$  sind die elektrischen Suszeptibilitäten höherer Ordnung mit entsprechendem Tensorcharakter. Magnetfeldabhängigkeit von  $\mathbf{P}$  sowie die magnetische Suszeptibilität sollen vernachlässigt werden. Man fasst die nichtlinearen Terme in

$$\mathbf{P}(\mathbf{E}) = \varepsilon_0 \cdot (\varepsilon - 1) \mathbf{E} + \mathbf{P}_{NL} \quad \text{und} \quad \mathbf{D}(\mathbf{E}) = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon \cdot \mathbf{E} + \mathbf{P}_{NL} \quad (2.4.31, 32)$$

zusammen, wobei  $\varepsilon = \chi^1 + 1$  die lineare Dielektrizitätskonstante bezeichnet. Die Effekte der Frequenzverdopplung sowie das parametrische Mischen, so genannte Dreiphotonenprozesse, können mit dem nichtlinearen Term zweiter Ordnung erklärt werden. Typische Größenordnungen der Komponenten des  $\chi^2$ -Tensors liegen bei  $10^{-10}$  cm/V. Gleichungen (2.4.24) und (2.4.26) werden mit (2.4.31) und (2.4.32) zu

$$\nabla \times \mathbf{H} = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{P}_{NL}}{\partial t} \quad \text{sowie} \quad -\nabla \times \mathbf{E} = \mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}. \quad (2.4.33, 34)$$

Bildet man in (2.4.34) auf beiden Seiten die Rotation und setzt (2.4.33) ein, folgt:

$$-\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = \mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \left( \varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{P}_{NL}}{\partial t} \right). \quad (2.4.35)$$

Mit der Identität  $\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = \nabla(\nabla \mathbf{E}) - \Delta \mathbf{E}$ ,  $\nabla \mathbf{E} = 0$  sowie unter Vernachlässigung von Dispersionseffekten ( $\varepsilon_0 \mu_0 = c^{-2}$ ) folgt die so genannte nichtlineare Wellengleichung

$$\Delta \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{c^2 \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{\partial^2 \mathbf{P}_{NL}}{\partial t^2}. \quad (2.4.36)$$

Ist  $P_{NL} = 0$  stellt diese Gleichung die lineare Wellengleichung dar. Die rechte Seite der Gleichung wird als nichtlinearer Quellterm bezeichnet. Zur Lösung soll eine Superposition aus ebenen Wellen der Frequenzen  $\omega_j$ , den Wellenzahlen  $k_j = \frac{n_j \omega_j}{c}$  und Ausbreitung in x-Richtung angesetzt werden. Es sei

$$\mathbf{E}(x,t) = \frac{1}{2} \left( \sum_j^N \mathbf{E}_j(x,t) \cdot e^{-i(k_j x - \omega_j t)} + const. \right) \quad (2.4.37)$$

und

$$\mathbf{P}(x,t) = \frac{1}{2} \left( \sum_j^N \mathbf{P}_j(x,t) \cdot e^{-i(k_j x - \omega_j t)} + const. \right) \quad (2.4.38)$$

als Ansatz für die nichtlineare Polarisation. Die jeweiligen Zeit- und Orts-Ableitungen lassen sich komponentenweise schreiben als

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \mathbf{E}(x,t) = \frac{1}{2} \left( \sum_{j=1}^N \left( \frac{\partial^2 \mathbf{E}_j}{\partial x^2} + 2ik_j \frac{\partial \mathbf{E}_j}{\partial x} - k_j^2 \mathbf{E}_j \right) \cdot e^{ik_j x} \cdot e^{-i\omega_j x} + const. \right), \quad (2.4.39)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E}(x,t) = \frac{1}{2} \left( \sum_{j=1}^N \left( \frac{\partial^2 \mathbf{E}_j}{\partial t^2} + 2i\omega_j \frac{\partial \mathbf{E}_j}{\partial t} - \omega_j^2 \mathbf{E}_j \right) \cdot e^{ik_j x} \cdot e^{-i\omega_j x} + const. \right), \quad (2.4.40)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}_{NL}(x,t) = \frac{1}{2} \left( \sum_{j=1}^N \left( \frac{\partial^2 \mathbf{P}_{NL,j}}{\partial t^2} - 2i\omega_j \frac{\partial \mathbf{P}_{NL,j}}{\partial t} - \omega_j^2 \mathbf{P}_{NL,j} \right) \cdot e^{-i\omega_j t} + const. \right). \quad (2.4.41)$$

Um nach Einsetzen in (2.4.36) aus diesem Ausdruck eine kompakte, aussagekräftige Form zu erhalten, trifft man die Näherung der langsam veränderlichen Amplitude (SVAA<sup>1</sup>). Eine anschauliche Erklärung der SVAA lässt sich in Abbildung 2.25 finden. Dargestellt sind die Feldverläufe zweier Lichtimpulse. Im linken Fall ändert sich die Amplitude nur langsam räumlich beziehungsweise zeitlich in Bezug auf ihre Einhüllende, im rechten Fall würde diese Annahme nicht gelten. Dies lässt sich in mathematischer Form durch folgende Beziehungen ausdrücken:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E}_j \ll \omega_j \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{E}_j \ll \omega_j^2 \mathbf{E}_j, \quad \frac{\partial^2}{\partial x^2} \mathbf{E}_j \ll k_j \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{E}_j \ll k_j^2 \mathbf{E}_j, \quad (2.4.42)$$

<sup>1</sup> engl.: Slowly Varying Amplitude Approximation; die Amplitude des betrachteten Lichtimpulses ändert sich langsam, verglichen zur Modulation seiner Einhüllenden.

## 2. GRUNDLAGEN UND THEORIE

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}_{NL}(x, t) \ll \omega_j \frac{\partial \mathbf{P}_{NL,j}}{\partial t} \mathbf{P}_{NL,j} \ll \omega_j^2 \mathbf{P}_{NL,j}. \quad (2.4.43)$$

Setzt man (2.4.39) – (2.4.41) in die nichtlineare Wellengleichung ein und vernachlässigt man aufgrund der SVAA alle Terme mit zweiten Ableitungen, ergibt sich nach Zusammenfassen

$$\sum_{j=1}^N \left( 2ik_j \frac{\partial \mathbf{E}_j}{\partial x} + 2i \frac{\epsilon_j}{c^2} \omega_j \frac{\partial \mathbf{E}_j}{\partial t} \right) \cdot e^{ik_j x} = -\frac{1}{\epsilon_0 c^2} \sum_{j=1}^N \omega_j^2 \mathbf{P}_{NL,j}. \quad (2.4.44)$$

Um diese Gleichung für alle Frequenzkomponenten gleichzeitig zu erfüllen, lässt sich mit den Beziehungen  $n_j = \sqrt{\epsilon_j}$  und  $k_j = \frac{n_j \omega_j}{c}$  Gleichung (2.4.44) auch schreiben als

$$\frac{\partial \mathbf{E}_j}{\partial x} + \frac{n_j(\omega_j)}{c} \frac{\partial \mathbf{E}_j}{\partial t} = -\frac{i\omega_j}{2\epsilon_0 n_j(\omega_j) c^2} \mathbf{P}_{NL,j} \cdot e^{-ik_j x}. \quad (2.4.45)$$

Ausgehend von dieser Lösung der nichtlinearen Wellengleichung sollen in den folgenden Abschnitten die beiden  $\chi^2$ -Effekte Frequenzverdopplung und parametrisches Mischen erläutert werden, welche im experimentellen Aufbau dieser Arbeit eine zentrale Rolle spielen. Man spricht hierbei von einer Drei-Wellen-Wechselwirkung, da bei diesen Effekten jeweils drei Photonen beteiligt sind. Auf  $\chi^3$ -Effekte, wichtig für den Effekt der Selbstfokussierung im Kerr-Lens-Mode-Locking (Kapitel 2.4.5.2) soll nicht detaillierter eingegangen werden, sie würden aber prinzipiell analog behandelt.

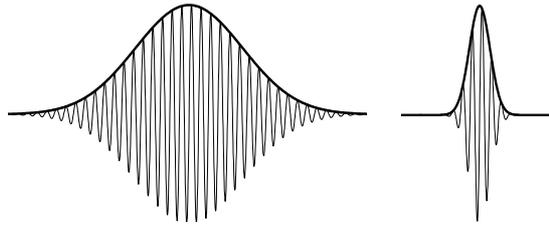


Abbildung 2.25: Modell der SVAA

### 2.4.7.2. *Drei-Wellen-Wechselwirkung*

Im Photonenbild werden bei der *Frequenzverdopplung* aus zwei einlaufenden Photonen ein auslaufendes generiert, bei der *parametrischen Konversion* wird ein einlaufendes Photon in zwei auslaufende aufgesplattet. In beiden Fällen muss Energie- und Impulserhaltung gelten:

$$\hbar\omega_3 = \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 + \Delta E; \quad \hbar\mathbf{k}_3 = \hbar\mathbf{k}_1 + \hbar\mathbf{k}_2 + \hbar\Delta\mathbf{k}. \quad (2.4.46,47)$$

Die Indizes repräsentieren die Nummerierung der beteiligten Photonen eins, zwei und drei. Es kann gezeigt werden, dass im Zusammenhang mit der SVAA der Term  $\Delta E$  vernachlässigbar ist, der Term  $\Delta \mathbf{k}$  kann über die Orts-Impuls-Unschärfe  $\Delta \mathbf{k} \approx \frac{1}{\Delta l}$  veranschaulicht werden.

Nimmt man die Beziehung  $\Delta k_j = \frac{n_j \omega_j}{c}$  hinzu, folgen die Gleichungen

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2 \quad \text{und} \quad \frac{n_3}{c} \omega_3 = \frac{n_1}{c} \omega_1 + \frac{n_2}{c} \omega_2 + \Delta \mathbf{k}. \quad (2.4.48)$$

Es wird sich später zeigen, dass für eine effiziente Konversion  $\Delta \mathbf{k} = 0$  sein muss. Da aber aufgrund von Dispersion im Normalfall der Brechungsindex für Wellenlängen im sichtbaren Spektralbereich frequenzabhängig ist, können mit gewöhnlichen isotropen Medien beide Gleichungen nicht gleichzeitig erfüllt werden. Daher bedient man sich doppelbrechender Kristalle und orientiert die Polarisations- und die Propagationsrichtung der einfallenden Strahlen in der Art, dass die Brechungsindizes die Impulsbilanz erfüllen. Dies wird als Phasenanpassung (engl.: phase-matching) bezeichnet.

Im Wellenbild kann man für die nichtlineare Polarisation für  $\chi^2$ -Effekte ansetzen:

$$\mathbf{P}_i = \varepsilon_0 \sum_{j,k=2}^3 \chi_i^{2jk} \mathbf{E}_j \mathbf{E}_k \quad (2.4.49)$$

mit  $i = 2, 3$  (Ausbreitung in  $x_1$ -Richtung). Einsetzen der Energie und Impulsbilanz ergibt

$$\mathbf{P}_i(x, \omega_3) = \varepsilon_0 \sum_{j,k=2}^3 \chi_i^{2jk} (-\omega_3, \omega_2, \omega_1) \mathbf{E}_j(x, \omega_1) \mathbf{E}_k(x, \omega_2) \cdot e^{i(k_1+k_2)x}. \quad (2.4.50)$$

Die Größe  $\chi^2$  ist, wie bereits diskutiert, ein Tensor dritter Stufe und beschreibt eine Materialeigenschaft des Mediums. Von den 27 Komponenten können aufgrund von Symmetrieüberlegungen nur 18 frei gewählt werden, weshalb man den Tensor  $\chi^2$  auf eine 6x3-Matrix  $d_{ij}$ , den so genannten nichtlinearen optischen Tensor, zurückführt. Dabei gilt

$$\begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} \cdot \mathbf{P} = \underline{\underline{d}} \cdot \begin{pmatrix} E_1^2 \\ E_2^2 \\ E_3^2 \\ 2E_2E_3 \\ 2E_3E_1 \\ 2E_1E_2 \end{pmatrix}, \quad (2.4.51)$$

wobei noch einmal betont werden soll, dass in diesem Falle die Indizes die beteiligten Wellen und nicht die Raumkoordinaten ausdrücken sollen. Liegt ein uniaxial doppelbrechender Kristall, wie zum Beispiel das hier verwendete Beta-Barium-Borat (BBO), vor, vereinfacht sich der nichtlineare optische Tensor zu

## 2. GRUNDLAGEN UND THEORIE

$$\underline{d} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix}. \quad (2.4.52)$$

Im Falle linear polarisierter elektrischer Felder sowie dielektrischer Polarisation kann ein  $d_{\text{eff}}$  eingeführt werden. Für  $P_3$  ergibt sich dann z.B.:

$$P_3 = \varepsilon_0 d_{\text{eff}} E_1 E_2 e^{i(k_1+k_1)x}. \quad (2.4.53)$$

Mit  $E_i(\omega_k) = E_i^*(-\omega_k)$  und  $d_{\text{eff}}$  können die nichtlinearen Wellengleichungen (2.4.45) mit Energie- (2.4.46) und Impulsbilanz (2.4.47) wie folgt geschrieben werden:

$$\frac{\partial \mathbf{E}_1}{\partial x} + \frac{n_1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}_1}{\partial t} = \frac{i\omega_1}{2cn_1} \cdot d_{\text{eff}} E_3 E_2^* \cdot e^{-i\Delta kx} \quad (2.4.54)$$

$$\frac{\partial \mathbf{E}_2}{\partial x} + \frac{n_2}{c} \frac{\partial \mathbf{E}_2}{\partial t} = \frac{i\omega_2}{2cn_2} \cdot d_{\text{eff}} E_3 E_1^* \cdot e^{-i\Delta kx}, \quad (2.4.55)$$

$$\frac{\partial \mathbf{E}_3}{\partial x} + \frac{n_3}{c} \frac{\partial \mathbf{E}_3}{\partial t} = \frac{i\omega_3}{2cn_3} \cdot d_{\text{eff}} E_1 E_2 \cdot e^{i\Delta kx}. \quad (2.4.56)$$

Diese Gleichungen sollen als Ausgangspunkt für die weitere Diskussion über Frequenzverdopplung und parametrische Konversion dienen. Es ist jedoch bereits ohne weitere Auswertung zu erkennen, dass in allen Gleichungen jeweils alle drei Frequenzkomponenten miteinander verknüpft sind. Dies wird im Experiment später ausgenutzt, indem dem parametrischen Prozess so genannte Seed-Photonen angeboten werden, um ihn effizient zu starten.

### 2.4.7.3. Frequenzverdopplung

Es soll nun der Effekt der Frequenzverdopplung näher betrachtet werden, wie er im Experiment bei Verdopplung der 800-nm-Impulse des regenerativen Verstärkers zu 400-nm-Lichtimpulsen zur Anwendung kommt.

Bei der Frequenzverdopplung gilt  $\omega_1 = \omega_2 = \omega_L$  sowie  $k_1 = k_2 = k_L = \frac{n_L \omega_L}{c}$  mit  $\omega_3 = 2\omega_L$  und

$k_{2H} = \frac{n_{2H} 2\omega_L}{c} \neq 2k_L$ . Der Index „L“ bezeichnet die Grundwelle, der Index „2H“ die Frequenzverdoppelte. Für die Polarisation kann nun angesetzt werden:

$$\mathbf{P}_{2H,i}(x,t) = \varepsilon_0 \sum_{j,k=2}^3 \chi_i^{2jk}(-2\omega_L, \omega_L, \omega_L) \mathbf{E}_{L,j}(x,t, \omega_1) \mathbf{E}_{L,k}(x,t, \omega_2) \cdot e^{i2k_L x}. \quad (2.4.57)$$

Der reduzierte nichtlineare optische Tensor vereinfacht sich zu  $\underline{\mathbf{d}}_{iL} = \frac{1}{2}(\chi_i^{2jk} + \chi_i^{2kj})$ , wodurch sich die nichtlinearen Wellengleichungen (2.4.45) beziehungsweise (2.4.54-56) zu

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{n_{2H}}{c} \frac{\partial}{\partial t}\right) \cdot \mathbf{E}_{2H}(x, t) = \frac{i\omega_L}{cn_{2H}} \cdot d_{\text{eff}} E_L^2(x, t) \cdot e^{i\Delta kx} \quad \text{und} \quad (2.4.58)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{n_L}{c} \frac{\partial}{\partial t}\right) \cdot \mathbf{E}_L(x, t) = \frac{i\omega_L}{cn_L} \cdot d_{\text{eff}} E_{2H}(x, t) E_L^*(x, t) \cdot e^{-i\Delta kx} \quad (2.4.59)$$

ergeben. Im Fall geringer Konversion kann die Ortsableitung des Feldes  $E_L$  vernachlässigt werden und eine Transformation in ein mitbewegtes Bezugssystem mit  $t' = t - \frac{x}{v}$ ,  $x' = x$  und  $v = \frac{c}{n_{2H}}$  führt zu einem Feld  $E_L(t') = E_L(x, t) = E_L(t - \frac{x}{v})$ . Mit  $E_{2H}(x', t')$  als Amplitude der zweiten Harmonischen folgt

$$\frac{\partial}{\partial x'} \mathbf{E}_{2H}(x', t') = \frac{i\omega_L}{cn_{2H}} \cdot d_{\text{eff}} E_L^2(t') \cdot e^{i\Delta kx'}. \quad (2.4.60)$$

Nimmt man nun an, dass bei der Frequenzverdopplung das Feld  $E_{2H}(0) = 0$  ist, das heißt, dass der Prozess nicht geseedet wird, es also kein Licht der Frequenzkomponente 2H eingestrahlt wird, kann die Gleichung gelöst werden:

$$\mathbf{E}_{2H}(x', t') = \frac{i\omega_L}{cn_{2H}} \cdot d_{\text{eff}} E_L^2(t') \cdot \frac{e^{i\Delta kx'} - 1}{i\Delta k}. \quad (2.4.61)$$

Für die Intensität der zweiten Harmonischen als Maß für die Konversionseffizienz des Verdopplungsprozesses beim Durchgang durch einen Kristall der Länge  $l$  ergibt sich damit

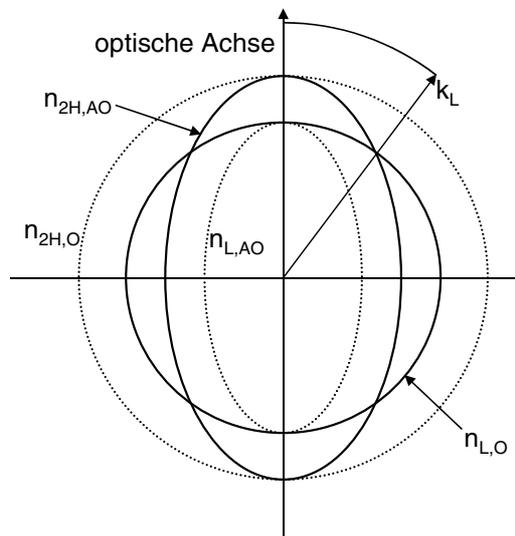
$$I_{2H} \propto |\mathbf{E}_{2H}|^2 = \left(\frac{\omega_L}{cn_{2H}} \cdot d_{\text{eff}}\right)^2 \cdot |E_L|^4 \cdot l^2 \cdot \left(\frac{\sin(\Delta kl/2)}{\Delta kl/2}\right)^2. \quad (2.4.62)$$

Diese Gleichung stellt die zentrale Beziehung für die Frequenzverdopplung dar und veranschaulicht gleichzeitig Konsequenzen für andere nichtlineare Prozesse. Betrachtet man den Fall  $\Delta k \neq 0$ , ließe sich die Kristalllänge  $l$  kürzen und der Sinus-Term würde eine mit der Kristalllänge oszillierende Konversionseffizienz bewirken. Im Fall  $\Delta k = 0$  nimmt der Ausdruck in der rechten Klammer jedoch seinen Maximalwert von 1 an und  $I_{2H}$ , gleichbedeutend mit der Konversionseffizienz, steigt mit der Kristalllänge im Quadrat. Eine effektive Frequenzverdopplung ist also nur mit  $\Delta k = 0$  möglich, was bei Betrachten der Gleichung (2.4.47) nur durch ein Angleichen der Brechungsindizes  $n_L$  und  $n_{2H}$  möglich ist. Man bezeichnet diese Maßnahme auch als Phasenanpassung, da mit dem Angleichen der Brechungsindizes auch eine Anpassung der Phasengeschwindigkeiten  $v_{\text{Ph,L}} = v_{\text{Ph,2H}}$  einhergeht.

**2.4.7.4. Phasenanpassung**

Bei allen nichtlinearen Prozessen zur Frequenzkonversion ist eine Phasenanpassung zwischen dem eingestrahnten Lichtfeld und dem austretenden, konvertierten Lichtfeld erforderlich, um eine hohe Konversionseffizienz zu gewährleisten. Im vorhergehenden Abschnitt wurde diese Forderung in Form  $\Delta k = 0$  für die Frequenzverdopplung quantitativ hergeleitet.

$\Delta k = 0$  und damit die Gleichheit der Phasengeschwindigkeiten  $v_{Ph,L} = v_{Ph,2H}$  kann anschaulich als gleich schnelle Propagation der Wellenfronten der Grundwelle sowie der frequenzverdoppelten Welle gesehen werden. Auf diese Weise ist sichergestellt, dass es über die gesamte Länge im nichtlinearen Medium zu einer phasenrichtigen Verdopplung kommt. Stimmen die beiden Phasengeschwindigkeiten  $v_{Ph,L}$  und  $v_{Ph,2H}$  nicht exakt überein, verfügt das erzeugte frequenzverdoppelte Licht je nach Position im nichtlinearen Medium über unterschiedliche Phasen, wodurch es zu destruktiver Interferenz und damit zu einer Abnahme der Konversionseffizienz kommt. Die Notwendigkeit der Phasenanpassung ergibt sich in ähnlicher Weise für die parametrische Konversion, wobei hier die Phasengeschwindigkeiten zwischen Pump- und Signalwelle angepasst werden müssen.



**Abbildung 2.26: Phasenanpassung erster Art; Brechungsindizes für ordentliche (O) und außerordentliche (AO) Strahlen der Fundamentalen (L) sowie der Frequenzverdoppelten (2H) für verschiedene Winkel relativ zur optischen Achse**

Eine Möglichkeit zur Phasenanpassung wäre der Einsatz von Materialien anomaler Dispersion, welche im ultravioletten bis infraroten Spektralbereich kaum zu finden sind. Periodische Strukturen, künstliche Übergitter sowie spezielle Wellenleiterstrukturen werden hingegen zur

Phasenanpassung teilweise eingesetzt. In den meisten Fällen kommen jedoch doppelbrechende Kristalle zur Anwendung. Hierbei wird der unterschiedliche Brechungsindex für die verschiedenen Polarisierungen ausgenutzt, wodurch bei geeigneter Orientierung der Propagationsrichtung des eingestrahnten Laserfeldes ein Angleichen der beiden Brechungsindizes möglich ist. In Abbildung 2.26 ist diese Situation für einen uniaxial doppelbrechenden Kristall dargestellt. Die Polarisation der eingestrahnten Grundwelle ist „ordentlich“, womit der Brechungsindex unabhängig vom Winkel zur optischen Achse ist (kleiner durchgezogener Kreis). Die austretende frequenzverdoppelte Welle soll außerordentlich polarisiert sein (große durchgezogene Ellipse) und ist damit abhängig vom Winkel zur optischen Achse. Der Schnittpunkt des durchgezogenen Kreises und der durchgezogenen Ellipse gibt dann diejenige Propagationsrichtung im Kristall an, für die beide Brechungsindizes gleich sind, den so genannten Phasenanpassungswinkel. Ähnliche Überlegungen gelten für andere nichtlineare Prozesse wie Differenzfrequenzmischen, parametrische Konversion u.ä. Sind beide eingestrahnten Felder ordentlich polarisiert, spricht man von Phasenanpassung erster Art, sind beide verschieden polarisiert, von zweiter Art.

#### 2.4.7.5. *Parametrische Verstärkung*

Bei der parametrischen Verstärkung soll ein schwaches eingestrahktes Lichtfeld, der „Seed“-Strahl, durch die Wechselwirkung mit einem intensiven „Pump-Feld“ (P) verstärkt werden. Das verstärkte Feld wird als „Signal“ (S) bezeichnet. Im Photonenbild wird dabei ein hochenergetisches Pump-Photon in die zwei niederenergetischeren „Signal“ (S) und „Idler“ (I) aufgespalten. Abbildung 2.27 zeigt schematisch die Felder eines optisch-parametrischen Verstärkers (OPA). Trotz der vier eingezeichneten Felder handelt es sich um eine Dreiwellen-Wechselwirkung, da Signal- und Seed-Feld gleiche Wellenlänge haben und durch das gleiche Feld  $E_S$  beschrieben werden. Der eingestrahkte Seed-Impuls gibt somit die Intensität  $I_S(0)$  vor.

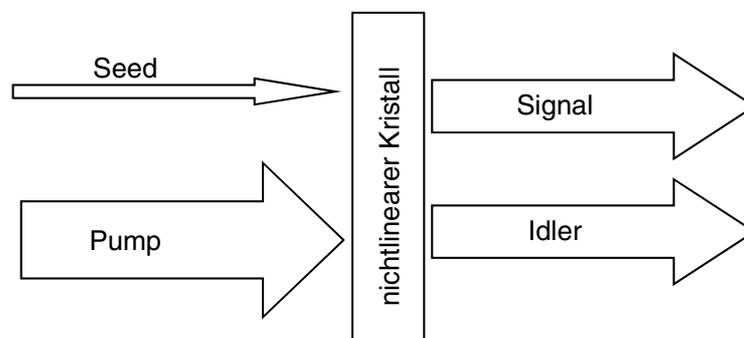


Abbildung 2.27: Energiebilanz OPA

## 2. GRUNDLAGEN UND THEORIE

Aus der Energiebilanz folgt  $\omega_i = \omega_p - \omega_s$ . Nach Parameter-Transformation  $t' = t - \frac{x}{v}$ ,  $x' = x$ , analog dem Vorgehen bei der Summenfrequenzmischung in Kapitel 2.4.7.3, ergeben sich die nichtlinearen Wellengleichungen

$$\frac{\partial}{\partial x'} E_S = \frac{i\omega_s}{2cn_s} \cdot d_{\text{eff}} E_P E_I^* \cdot e^{i\Delta k x'}, \quad \frac{\partial}{\partial x'} E_I = \frac{i\omega_I}{2cn_I} \cdot d_{\text{eff}} E_P E_S^* \cdot e^{i\Delta k x'}, \quad (2.4.63, 64)$$

$$\frac{\partial}{\partial x'} E_P = \frac{i\omega_p}{2cn_p} \cdot d_{\text{eff}} E_S E_I \cdot e^{-i\Delta k x'}. \quad (2.4.65)$$

Leitet man Gleichung (2.4.63) nach  $x'$  ab und setzt (2.4.64) und (2.4.65) ein, erhält man

$$\frac{\partial^2}{\partial x'^2} E_S = \frac{-i\omega_s}{4c^2 n_s} \cdot d_{\text{eff}}^2 \left( \frac{\omega_p}{n_p} |E_I|^2 E_S \cdot e^{-i2\Delta k x'} - \frac{\omega_I}{n_I} |E_P|^2 E_S \right) + i\Delta k \frac{\partial}{\partial x'} E_S. \quad (2.4.66)$$

Da bei Beginn des Verstärkungsprozesses die Amplitude des Pump-Feldes  $E_p$  größer ist als die Amplitude des Idler-Feldes  $E_I$ , kann man den ersten Term vernachlässigen. Mit dem Ansatz  $E_S = |E_S| \cdot e^{i\frac{\Delta k}{2} x'}$  folgt

$$\frac{\partial^2}{\partial x'^2} |E_S| - \left( \frac{\omega_s \omega_I}{4c^2 n_s n_I} \cdot d_{\text{eff}}^2 |E_P|^2 - \frac{\Delta k^2}{4} \right) |E_S| = 0. \quad (2.4.67)$$

Diese Differentialgleichung wird gelöst durch  $\sinh(\gamma x')$  und  $\cosh(\gamma x')$  mit

$$\gamma^2 = \frac{\omega_s \omega_I}{4c^2 n_s n_I} \cdot d_{\text{eff}}^2 |E_P|^2 - \frac{\Delta k^2}{4}. \quad (2.4.68)$$

Daraus folgt für die Intensitäten

$$I_S(x') = I_S(0) \cosh^2(\gamma x') + \frac{\omega_s n_I}{n_s \omega_I} \cdot I_I(0) \sinh^2(\gamma x') \quad \text{und} \quad (2.4.69)$$

$$I_I(x') = I_I(0) \cosh^2(\gamma x') + \frac{\omega_I n_s}{n_I \omega_s} \cdot I_S(0) \sinh^2(\gamma x'). \quad (2.4.70)$$

Für  $\gamma x' \gg 1$  kann  $\sinh^2(\gamma x')$  und  $\cosh^2(\gamma x')$  durch  $\frac{1}{2} e^{2\gamma x'}$  ersetzt werden. Somit kann die Intensität der Signal-Welle geschrieben werden als

$$I_S(x') = \frac{1}{2} I_S(0) e^{2\gamma x'} + \frac{1}{2} \frac{\omega_s n_I}{n_s \omega_I} \cdot I_I(0) e^{2\gamma x'}. \quad (2.4.71)$$

Diese Gleichung beinhaltet zwei zentrale Charakteristika der parametrischen Verstärkung. Zum einen verdeutlichen die beiden Exponentialterme die Möglichkeit, bei ausreichender Kristalllänge enorme Verstärkungsfaktoren zu realisieren. Auf diese Weise ist es zum Beispiel möglich, Vakuumfluktuationen des Lichtfeldes zu einem sichtbaren Lichtimpuls hochzuverstärken. Die Verstärkung wird begrenzt, wenn die oben getroffene Annahme  $E_p \gg E_i$  nicht mehr zutrifft, wenn also bereits ein Großteil des Pump-Lichtes konvertiert wurde. Das zweite wichtige Merkmal an Gleichung (2.4.71) ist die Verknüpfung der Signal-Intensität mit der Intensität des Idler-Feldes. Das sukzessive Anwachsen der Energien von Signal und Idler ist folglich direkt miteinander verknüpft, woraus sich die kurzweilige Grenze in der Verstärkungsbandbreite in realen OPA-Aufbauten ergibt. Nähert sich zum Beispiel die zu verstärkende Wellenlänge des Signal-Feldes mehr und mehr der Pump-Wellenlänge, wächst aufgrund der Energieerhaltung  $\omega_i = \omega_p - \omega_s$  die Wellenlänge des Idlers immer weiter an, bis eine Absorptionsbande des nichtlinearen Kristalls erreicht wird. Kommt es nun zu einer merklichen Absorption des Idler-Feldes, kann sich auch keine verstärkte Signal-Welle aufbauen, der parametrische Prozess ist nicht mehr möglich.

Die überlegenen Strahlparameter des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten OPAs mit einem sehr intensiven, quasi chirp-freien Weißlicht-Kontinuum als Seed, können anhand der Verknüpfung zwischen Intensität des Seed-Lichtes  $I_s(0)$  und Anwachsen des Signal-Feldes verstanden werden. Eine detaillierte Diskussion der Vorteile der neuartigen Seed-Quelle anhand Gleichung (2.4.71) erfolgt im experimentellen Teil in Abschnitt 3.3.4.

Bis zu diesem Punkt wurde bei den beschriebenen nichtlinearen Prozessen von einer kollinearen, das heißt einer parallelen Anordnung der eingestrahnten und der austretenden Lichtwellen ausgegangen. Bei der parametrischen Verstärkungs-Anordnung kann durch einen definierten Nichtkollinearitäts-Winkel zwischen Pump- und Signal-Welle eine Erhöhung der erzielbaren Verstärkungsbandbreite als Voraussetzung für ultrakurze Lichtimpulse erreicht werden. Ziel bei der Wahl einer nichtkollinearen Anordnung ist dabei eine Anpassung der Gruppengeschwindigkeiten zwischen Signal- und Idler-Feld, wodurch sich sowohl der Verstärkungsfaktor als auch die Verstärkungsbandbreite drastisch erhöhen lassen. Theoretische sowie experimentelle Abhandlungen über nichtkollineare optisch-parametrische Verstärker (NOPA<sup>1</sup>) finden sich in [155-170].

Basierend auf der vorangegangenen Diskussion soll in den folgenden experimentellen Abschnitten, vor allem in Kapitel 3.3.4, auf die speziellen Optimierungen an dem im Zuge dieser Arbeit entwickelten NOPA eingegangen werden.

---

<sup>1</sup> engl.: Noncollinear Optical Parametric Amplifier

## 3. Experimentelles

### 3.1. Herstellung der Proben

#### 3.1.1. Verwendete kolloidale Lösungen

Die zu den Messungen verwendeten kolloidalen Lösungen mit  $\text{TiO}_2$ - beziehungsweise  $\text{ZrO}_2$ -Halbleiter-Nanopartikeln wurden von der Arbeitsgruppe J. E. Moser und M. Grätzel (Lausanne/Schweiz) bezogen. Die Herstellung der  $\text{TiO}_2$ -Kolloide ist in [171] beschrieben und basiert auf einem Hydrolyseprozess von  $\text{TiCl}_4$  in kaltem Wasser und anschließendem Dialysieren der Lösung. Der durchschnittliche Durchmesser der Kolloide in Lösung beträgt etwa 16 nm.

Die  $\text{ZrO}_2$ -Dispersion wurde ebenfalls durch einen Hydrolyseprozess von Zirkoniumchlorid in Methanol präpariert. Es wurden 10 g  $\text{ZrCl}_4$  als Pulver in 150 ml reinem Methanol gelöst, die Lösung auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt, mit 0,5 ml konzentrierter Salzsäure angesäuert und 4 ml Wasser hinzugefügt. Die Lösung wurde 2 Stunden gerührt und anschließend unter Rückfluss 2-3 Stunden gekocht. Die so aufkonzentrierte methanolische Lösung (150 ml) wurde mit 700 ml Reinstwasser verdünnt, resultierend in einer transparenten kolloidalen Lösung mit einem Gehalt von typischerweise 6 g/l  $\text{ZrO}_2$  und etwa 18 Vol.-% Methanol. Der Durchmesser der so präparierten gelösten Nanopartikel wurde mit Hilfe dynamischer Lichtstreuung auf 10-20 nm bestimmt.

#### 3.1.2. Gekoppelte Systeme

Die Durchführung der Adsorption der Farbstoffmoleküle auf die Oberfläche der  $\text{TiO}_2$ - beziehungsweise  $\text{ZrO}_2$ -Halbleiter-Nanopartikel wurde auf zwei unterschiedliche Weisen durchgeführt. Dabei wurde zum einen der Farbstoff in Methanol vorgelöst und die erhaltene Lösung langsam unter kontinuierlichem Rühren der kolloidalen Lösung beigemischt. Ziel dieses Vorgehens war, eine möglichst schnelle, homogene Verteilung der Farbstoffmoleküle zu gewährleisten, um eine einheitliche Besetzungsdichte an der Oberfläche der Kolloide sicherzustellen. Als zweite Methode zur Adsorption der Farbstoffmoleküle wurde der Farbstoff in fester Form direkt der kolloidalen Lösung beigemischt. Da sowohl Alizarin als auch Cumarin 343 in Wasser kaum löslich sind, kann davon ausgegangen werden, dass im

Falle der wässrigen kolloidalen Dispersion das beobachtete langsame Ansteigen der Absorption auf einer Zeitskala von Minuten die sukzessive Besetzung der Kopplungsstellen an den Kolloidoberflächen widerspiegeln. Somit ist die Durchmischung der Probe aufgrund des Rührens schnell gegenüber der Kopplung, wodurch wiederum eine homogene Besetzung der Kolloide mit Farbstoffmolekülen gewährleistet ist. Die Effizienz der Kopplung durch einfaches Beimischen konnte durch die Beobachtung der gelöschten Fluoreszenz abgeschätzt werden. Beide Systeme, sowohl Alizarin als auch Cumarin 343 zeigen bei Kopplung auf  $\text{TiO}_2$  eine starke Abnahme der Fluoreszenz-Quantenausbeute aufgrund der photoinduzierten Ladungstrennung. Die beobachtete Löschung der Fluoreszenz um mehr als zwei Größenordnungen für beide Systeme weist darauf hin, dass nach der Kopplung weniger als 1 % der anfänglichen Farbstoffmenge frei in Lösung vorzufinden ist. Im Fall der Farbstoffsysteme gekoppelt auf  $\text{ZrO}_2$  kann von einem vergleichbaren Mechanismus ausgegangen werden, es wird eine ähnlich effektive Kopplungsausbeute angenommen. Die für die Messungen verwendeten endgültigen Konzentrationen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Modifikation / Farbstoff	<b>Alizarin</b>	<b>Cumarin 343</b>
frei in Lösung	1 mM	0,1 mM
adsorbiert an $\text{TiO}_2$	1 mM / 10g/l	0,2 mM / 10 g/l
adsorbiert an $\text{ZrO}_2$	1 mM / 10g/l	0,2 mM / 6 g/l

**Tabelle 3: Probenkonzentrationen**

Um einer Anreicherung von eventuellen Photoprodukten bei den transienten Messungen entgegenzuwirken, wurden zur Messung die kolloidalen Lösungen mit Hilfe einer Spritzenpumpe umgepumpt. Der Einsatz einer Spritzenpumpe gewährleistet Messungen mit sehr geringen Probenmengen von typischerweise 3 ml. Während eines Mess-Satzes wurden durchschnittlich weniger als 5 % der Probe belichtet, Voraussetzung für die Annahme einer immer gleichen Probe sowie Probenkonzentration. Zur Überprüfung der Degradation der Probe wurden einerseits von allen Proben jeweils vor und nach der Messung stationäre Absorptionsspektren aufgenommen, andererseits ist in der Femtosekunden-Detektions-Software zur Renormierung die Funktionalität einer Dauerstrich-Transmissions-Messung implementiert, wodurch eine ständige Überwachung der stationären (cw) Absorption möglich ist.

### 3.1.3. Probenparameter

Die folgende Abschätzung soll die stöchiometrischen Verhältnisse zwischen dem molekularen Alizarin-System und den TiO<sub>2</sub>-Halbleiter-Nanopartikeln verdeutlichen. Es wird von den bereits erläuterten Daten für die Farbstoffsysteme und den im Anhang aufgeführten Parametern für die TiO<sub>2</sub>-Kristallstruktur ausgegangen (Tabelle 8, S. 183; Daten aus [172-175]). Eine Zusammenfassung der abgeschätzten Werte ist in Tabelle 4 und Tabelle 5 gegeben.

Die Kolloide werden als kugelförmig mit einem Durchmesser von 16 nm (mittlerer Radius) angenommen, woraus sich Volumen, Oberfläche, Gewicht und die molare Konzentration in der verwendeten Lösung berechnen lassen. Die Anzahl der Einheitszellen sowie der TiO<sub>2</sub>-Einheiten ergibt sich aus den im Anhang gegebenen Abmessungen der Kristallgeometrie. Zur Abschätzung der Anzahl der Ti-Atome an der Kolloidoberfläche wird eine kubische mittlere Einheitszelle eingeführt, die gleiches Volumen besitzt wie die reale. Das Verhältnis der Kolloidoberfläche zum Betrag einer Seitenfläche dieser kubischen Zelle gibt eine Abschätzung der Anzahl der an der Oberfläche liegenden Einheitszellen an. Wie in Abbildung 6.4 (S. 184) zu erkennen, beinhaltet die Anatas-Einheitszelle 13 Ti- und 15 O-Elemente, die jedoch bei entsprechender Gewichtung wegen Mehrfachzählung als nur 4 TiO<sub>2</sub>-Einheiten aufgefasst werden. Betrachtet man nun die rechteckige Seitenfläche als Kolloidgrenze, werden die darin enthaltenen Fünf Ti-Atome als  $\frac{1}{8} \cdot 4 + \frac{1}{2} \cdot 1 = 1$  Atom gewichtet. Die Anzahl der Einheitszellen an der Kolloidgrenzfläche entspricht somit der Anzahl der an der Oberfläche liegenden Ti-Atome.

<b>Kolloide</b>	
Radius eines Kolloids	8 nm
Volumen eines Kolloids	2100 nm <sup>3</sup>
Oberfläche eines Kolloids	6400 nm <sup>2</sup>
Gewicht eines Kolloids	8,3 * 10 <sup>-18</sup> g
Konzentration der Kolloide (10 g/l)	1,9 μM
Volumen einer Einheitszelle	0,13 nm <sup>3</sup>
Einheitszellen pro Kolloid	15.000
TiO <sub>2</sub> -Einheiten pro Kolloid	63.000
Ti-Atome an Kolloid-Oberfläche	8100
Anteil Ti-Atome an Kolloid-Oberfläche	13 %

**Tabelle 4: Typische Daten der verwendeten Kolloide**

Aufgrund der nahezu vollständigen Kopplung aller Alizarin-Moleküle an die Kolloide bei den verwendeten Konzentrationen ergibt sich aus dem Verhältnis der molaren Konzentrationen von Farbstoff und Nanopartikeln die Anzahl der gekoppelten Moleküle pro Kolloid. Nimmt man an, dass jedes Ti-Atom an der Halbleiter-Lösungsmittel-Grenzfläche eine Kopplungsstelle darstellt, kann der Besetzungsgrad angegeben werden. Im Experiment wurden maximal 3-6 % der Moleküle durch den Laserimpuls angeregt, woraus eine obere Grenze für die Anzahl der injizierten Elektronen pro Kolloid folgt.

<b>Farbstoff-Kolloid-Systeme</b>	
Alizarin-Moleküle pro Kolloid (1 mM; 10 g/l)	500
Besetzung der Koppelstellen	6 %
Injizierte Elektronen pro Kolloid (Anregung 3-6 % der Alizarin-Moleküle)	15-30
Injizierte Elektronen pro Einheitszelle	0,1-0,2 %

**Tabelle 5: Typische Daten der Farbstoff-Halbleiter-Systeme im Experiment**

## 3.2. Stationäre Charakterisierung

### 3.2.1. Quantenchemische Berechnungen

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte eine Charakterisierung der Moleküleigenschaften des Alizarins sowie des Cumarins durch quantenchemische Berechnungen. Dabei standen eine Charakterisierung der Photoanregung im Bild von Molekülorbitalen, die Änderung der molekularen Struktur aufgrund der Kation-Bildung und eine Normalmodenanalyse der Schwingungsstruktur im Mittelpunkt.

Zur numerischen Berechnungen diente das kommerzielle Software-Paket „Gaussian 98“ [176] auf einer PC/Linux-Plattform. Zur Geometrieoptimierung kam der DFT-Algorithmus B3LYP ([176], S. 84) mit dem „Becke’s-3-Parameter-Funktional“ [177] zur Anwendung. Der verwendete Basissatz 6-31G deckt im Periodensystem die Atome Wasserstoff bis Krypton ab. Es wurden Geometrieoptimierungen und Modenanalysen der freien ungeladenen Farbstoffsysteme Alizarin und Cumarin 343 sowie deren Kationen durchgeführt. Zur Simulation der gekoppelten Farbstoffsysteme wurde eine Bindung an eine AlOH-Gruppe modelliert.

#### 3.2.2. Absorptionsspektren

Für eine stationäre Charakterisierung der verschiedenen Proben wurden Absorptionmessungen in einem Wellenlängenbereich von 200-900 nm mit einem kommerziellen Absorptionsspektrometer der Firma „Perkin Elmer“ Typ „Lambda 19“ durchgeführt. Für die Messungen kamen kommerzielle 1-mm- bzw. 0,1-mm-Küvetten der Firma Hellma zum Einsatz.

#### 3.2.3. Emissionsspektren

Zur weitergehenden Charakterisierung und Interpretation der zeitaufgelösten Daten wurde die Emission der jeweiligen Proben mit Hilfe eines kommerziellen Fluoreszenz-Messplatzes der Firma Spex (Typ Fluorolog) untersucht. Die verwendeten Fluoreszenz-Küvetten der Firma Hellma hatten die Dimensionen 2 x 10 mm<sup>2</sup>, wobei die Fluoreszenz im rechten Winkel zur Anregung detektiert wurde. Die asymmetrischen Abmessungen bieten den Vorteil, dass in einer Richtung eine ausreichende Absorption des Anreglichts erreicht werden kann und gleichzeitig in der anderen Richtung die Selbstabsorption der Probe gering gehalten wird.

Ergänzend zur Untersuchung der vibratorischen Zustände der Farbstoffmoleküle wurden Raman-Messungen durchgeführt. Dazu wurde ein am Institut entwickelter Aufbau verwendet und Spektren in resonanter Anregung bei 488 nm aufgenommen. Im Falle von Alizarin gekoppelt an TiO<sub>2</sub> konnten aufgrund der unterdrückten Fluoreszenz problemlos direkt Raman-Spektren gemessen werden, wohingegen in Falle von Cumarin 343 eine Fluoreszenz-Löschung durch das Lösungsmittel DMA erforderlich war.

### 3.3. Quelle für Femtosekunden-Lichtimpulse

#### 3.3.1. Allgemeines

Im Zuge dieser Arbeit wurde ein Großteil der Apparaturen, die zur Erfassung der Kurzzeitdaten angewandt wurden, projektiert, entwickelt, geplant und aufgebaut. Die drei Schwerpunkte lagen dabei auf der Entwicklung einer Femtosekunden-Impulsquelle in Form eines Titan-Saphir-Verstärkersystems, der Weiterentwicklung der vorhandenen nichtkollinearen optisch-parametrischen Verstärkereinheit sowie der Optimierung der vorhandenen Weißlichtdetektion hinsichtlich spektraler Breite und Zeitauflösung. Dabei wurden die Entwicklung

und der Bau des regenerativen Verstärkersystems in Zusammenarbeit mit S. Spörlein und I. Lutz durchgeführt. In den folgenden Abschnitten soll ein Überblick über die gesamte Anordnung zur Erzeugung der benötigten Impulse geschaffen werden. Die erforderlichen einzelnen Schritte sind in Abbildung 3.1 dargestellt.

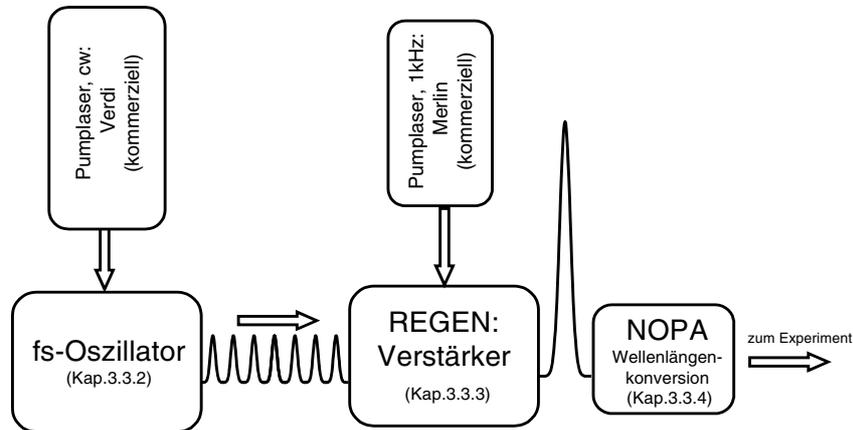


Abbildung 3.1: Impulserzeugung (Schema)

Ein kommerzieller Dauerstrich-Laser des Typs Verdi 5 W pumpt den Oszillator, die eigentliche Quelle der Femtosekunden-Lichtimpulse. Aus dem generierten Pulszug des Oszillators werden definiert mit einer Frequenz von 1 kHz im regenerativen Verstärker (REGEN) einzelne Impulse hochverstärkt. Dabei wird die Impulsenergie von 2 nJ auf 1,3 mJ erhöht. Die resultierenden verstärkten Lichtimpulse bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm werden in einem nichtkollinearen optisch-parametrischen Verstärker (NOPA) auf andere Wellenlängen konvertiert. Die beschriebenen drei Elemente Oszillator, Verstärker und parametrische Konversion werden in den Kapiteln 3.3.2-3.3.4 beschrieben.

### 3.3.2. Der Oszillator

Der Oszillator sowie Strecker und Kompressor waren zu Beginn der Arbeit bereits fertiggestellt. Aus diesem Grund soll hier auf deren detaillierte Beschreibung verzichtet werden. Der Leser findet eine ausführliche Darstellung des verwendeten Ti:Saphir-Oszillators in den Arbeiten [178,179]. Zur weiteren Diskussion soll in diesem Rahmen in Tabelle 6 ausschließlich eine Auflistung der technischen Daten des Oszillators erfolgen. Eine Erklärung und genauere Charakterisierung findet sich ebenfalls in den oben genannten Quellen.

### 3. EXPERIMENTELLES

<i>Pump-Laser</i>	
Typ	Verdi 5 W
Fabrikat	Coherent
Pump-Leistung	4,2 W
Pump-Wellenlänge	532 nm
Pump-Mode	TEM 00
<i>Resonator (Cavity)</i>	
Faltung	X
Länge	1,67 m
Kompression	Prismen
<i>Leistungsdaten</i>	
gemittelte Leistung (Pulsbetrieb)	200 mW
Impulsdauer	25 fs
Repetitionsrate	89,79 MHz
Impulsabstand	11 ns
Impulsenergie	2,2 nJ
Strahldurchmesser nach Kompr.	2,5 mm
Zentralwellenlänge	800 nm

**Tabelle 6: Daten des Oszillators**

#### 3.3.3. Der regenerative Verstärker

Wie in der sequentiellen Schemadarstellung in Abbildung 3.1 skizziert, werden die vom Oszillator erzeugten Femtosekunden-Lichtimpulse mit Hilfe eines regenerativen Verstärkers hochverstärkt. Der prinzipielle Aufbau entspricht dabei dem typischen Schema der „chirped pulse amplification“, wie in Kapitel 2.4.5.3 (S. 45) diskutiert. Im Folgenden soll anhand der Bauzeichnung in Abbildung 3.2 ein kurzer Abriss der speziellen Funktionsweise des vorgestellten Verstärkers gegeben werden, um anschließend auf die Besonderheiten in der Auslegung des Systems einzugehen. Die beschriebene Verstärkereinheit wurde als Team-Projekt mit I. Lutz und S. Spörlein realisiert.

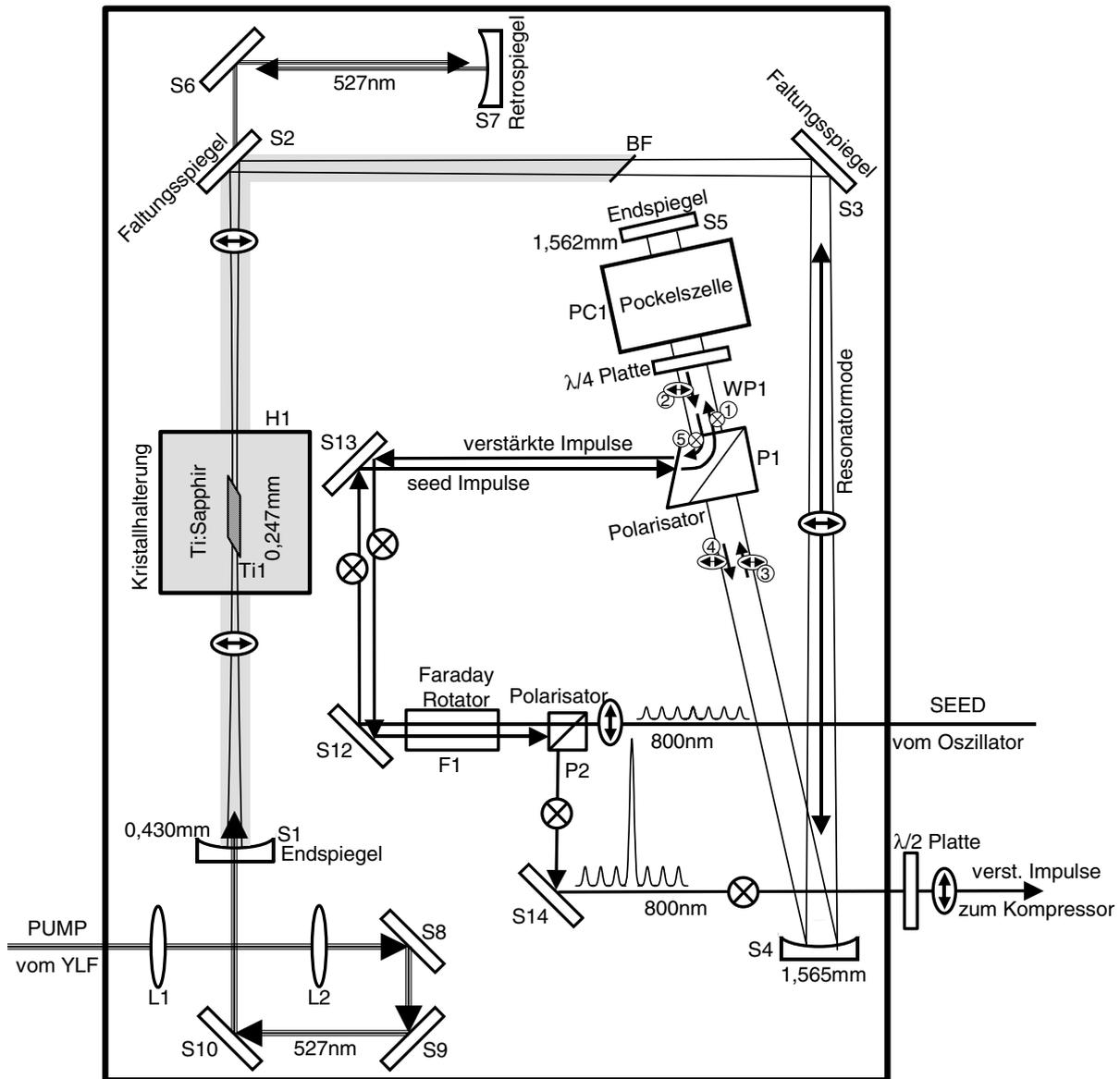


Abbildung 3.2: Verstärker-Resonator (Aufbau)

Das Pumpen des Verstärkerkristalls erfolgt über einen Nd:YLF-Laser mit den in Tabelle 7 aufgeführten Leistungsdaten. Der Strahlquerschnitt wird über das Teleskop L1 und L2 angepasst, um im Fokus am Kristallort Ti1 in etwa mit dem Querschnitt der Resonatormode übereinzustimmen.

Die vom Kristall nicht absorbierte Energie der Pump-Impulse wird über die Spiegel S6 und S7 ein zweites Mal in den Kristall zurückgekoppelt. Die Querschnitte der Eigenmode der Resonator-Anordnung sind in Abbildung 3.2 an den Stellen S1, Ti1, S4 und S5 angegeben. Die Werte in Millimeter repräsentieren dabei den aus der Gauß'schen Strahlenoptik bekannten Parameter  $r$ , der in etwa dem halben Strahldurchmesser entspricht. Der Resonator inklusive Kristallhalterung befindet sich bis zum Brewsterfenster BF in Vakuum, in

### 3. EXPERIMENTELLES

Abbildung 3.2 grau unterlegt. Der Verlauf der Resonatormode ist zur Veranschaulichung des jeweiligen Strahlquerschnitts als dünne Doppellinie eingezeichnet. Der Pfeil zwischen S3 und S4 soll die in beide Richtungen laufenden Impulse repräsentieren. Des Weiteren sollen die fünf nummerierten Pfeile für den Seed- und den verstärkten Strahl den Ein- und Auskoppelmechanismus beschreiben.

Der horizontal polarisierte Pulszug mit 90 MHz, entsprechend 13 ns Zeitabstand, und einer Impulsdauer von etwa 88 ps nach dem Strecker, passiert den Polarisator P2 und wird anschließend im Faraday-Rotator F1 auf vertikale Polarisation gedreht. Die Impulse werden über die Spiegel S12 und S13 durch den Polarisator P1 in den Resonator eingekoppelt (Pfeil 1). Sie durchlaufen nach P1 die  $\lambda/4$ -Platte WP1, die Pockels-Zelle PC1 und werden vom Endspiegel S5 in sich zurückreflektiert. Befindet sich der Verstärker in dem Zustand, in dem kein Impuls verstärkt werden soll, liegt die Pockels-Zelle auf Potentialdifferenz 0 V und führt zu keiner Verzögerung der beiden Polarisationskomponenten relativ zur Kristallachse der Pockels-Zelle. Der doppelte Durchgang durch die  $\lambda/4$ -Platte (orientiert in  $45^\circ$  zur Horizontalen) führt zu einer Drehung der Polarisation um  $90^\circ$ . Die Impulse erreichen folglich den Polarisator P1 nun in horizontaler Polarisationsrichtung (Pfeil 2). In diesem Polarisationszustand passieren sie P1 geradlinig und durchlaufen den kompletten restliche Teil des Resonators über die Spiegel S4, S3, S2, den Kristall Ti und den Endspiegel S1 (Pfeil 3). Auf dem Rückweg (Pfeil 4) passieren sie P1 wieder geradlinig und werden beim nochmaligen doppelten Durchgang durch die  $\lambda/4$ -Platte wieder auf horizontale Polarisation gedreht und am Polarisator P1 ausgekoppelt (Pfeil 5). Die Kombination aus Faraday-Rotator und Polarisator führt zu einer Trennung des ein- und auslaufenden Strahls, da der letztere eine Drehung der Polarisation erfährt. Zur Veranschaulichung dieser etwas komplexen Situation bezüglich der jeweiligen Orientierung der Polarisation sind in Abbildung 3.2 die Ausrichtungen der Polarisation an den verschiedenen Stellen mit Pfeilen und Kreuzen an den nummerierten Pfeilen markiert, gültig für den offenen Schaltzustand mit Potentialdifferenz 0 V an der Pockels-Zelle.

Soll nun ein Impuls aus dem Pulszug des Oszillator hochverstärkt werden, wird, während sich ein Impuls im Resonator zwischen P1 und S1 befindet, die Potentialdifferenz an der Pockels-Zelle auf 3,5 kV erhöht, was dazu führt, dass diese ebenfalls eine  $\lambda/4$ -Verzögerung zwischen den beiden Polarisationskomponenten verursacht. Der zweite, doppelte Durchgang durch WP1 und PC1 entspricht also einer Verzögerung um  $4 \cdot \lambda/4 = \lambda$  und führt somit zu keiner Drehung der Polarisation. Folglich bleibt der Impuls im Resonator und wird bei jedem weiteren Durchgang um etwa einen Faktor 1,6 in der Energie verstärkt, entsprechend einem Faktor 2,6 pro Umlauf. Nach etwa 15 Umläufen schaltet die Pockels-Zelle wieder auf Potentialdifferenz 0 V und der Impuls wird nach oben erklärtem Mechanismus ausgekoppelt (Pfeil 5).

Der schematisch dargestellte Impulszug bei S14 veranschaulicht die erklärte Situation. Es durchlaufen alle Impulse aus dem Oszillator ein Mal den Verstärker-Resonator und werden dabei, falls sich der Ti:Sa-Kristall in gepumptem Zustand befindet, um einen Faktor 2,6 in ihrer Energie verstärkt. Der Resonator ist „offen“. Soll einer der Impulse verstärkt werden, wird der Resonator, während ein Impuls eingekoppelt ist, „geschlossen“ und der umlaufende Impuls wird immer weiter hoch verstärkt bis zu einer Energieverstärkung von etwa  $10^6$ . Das heißt, am Ausgang des Resonators verlassen nicht nur verstärkte Lichtimpulse mit einer Repetitionsrate von 1 kHz den Verstärker, sondern auch die durchlaufenden Oszillatorimpulse mit einer Repetitionsrate von 90 MHz. Im Folgenden soll auf die speziellen Anforderungen an das Verstärkersystem eingegangen werden und auf welchem Weg diese erfüllt wurden.

Bei der Auslegung des in dieser Arbeit beschriebenen Systems sollte die Verstärkeranordnung hinsichtlich der folgender Kriterien optimiert werden:

- hohe mittlere Leistung
- Impulsdauern zwischen 70 fs und 100 fs
- Stabilität in der Strahlage, gutes Strahlprofil
- Wartungsfreundlichkeit, Robustheit und Unempfindlichkeit

Die aufgelisteten Anforderungen ergaben sich dabei aus dem Wunsch, ausreichend Energie für zwei parallele Experimente bereitzustellen, über eine gute Strahlqualität für die nachgeschalteten parametrischen Prozesse zu verfügen und die erforderliche Zuverlässigkeit für den Einsatz in der Spektroskopie zu gewährleisten. Die angestrebten Impulsdauern von 70-100 fs wurden als ideal zum Betreiben von nichtkollinearen optisch-parametrischen Verstärkern angesehen.

Als Voraussetzung für eine optimale Impulsenergie beziehungsweise durchschnittliche Leistung muss die Energiedichte des Pump-Lasers am Kristallort hoch genug gewählt werden um eine möglichst starke Besetzungsinversion zu erreichen und damit eine gute Verstärkung zu gewährleisten. Andererseits führt „starkes Pumpen“ zu einem Ausbleichen des Kristalls, das heißt, dass ein erheblicher Teil der laseraktiven Ti-Zentren des Ti:Saphir-Kristalls angeregt ist. Damit sinkt die Absorption des Kristalls, und ein höherer Prozentsatz des Pump-Lichtes tritt an der Rückseite des Kristalls wieder ungenutzt aus. Um trotzdem eine optimale Pump-Effizienz zu erhalten, wird in der gezeigten Anordnung das Pump-Licht nach dem Durchgang durch den Ti:Saphir-Kristall über einen sphärischen Spiegel zurückgekoppelt. Dieser ist in Abbildung 3.2 als Retrospiegel S7 bezeichnet. Die Dimensionierung der Modenquerschnitte des Pump-Lasers sowie der Resonatormode wurden semiempirisch basierend auf den Leistungsdaten anderer an diesem Institut entwickelter Verstärkersysteme angepasst. Eine Peltier-Kühlvorrichtung für den Titan-Saphir-Kristall erlaubt die Temperierung bis  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  und damit einhergehend eine bessere Wärmeabführung und eine höhere Verstärkung. Die erzielten maximalen Ausgangsleistungen lagen mit bis zu 1,5 W bei 800 nm für die kompri-

### 3. EXPERIMENTELLES

mierten Impulse deutlich über den Werten vergleichbarer kommerzieller Systeme unter Einsatz eines identischen Pump-Lasers.

Voraussetzung für die Realisierung eines qualitativ hochwertigen Strahlprofils, insbesondere im Hinblick auf Astigmatismus, ist die Verwendung langer Brennweiten bei reflektiver Optik im Resonator. Die Brennweiten der beiden Spiegel S1 und S4 sind mit 25 cm und 125 cm vergleichsweise groß gewählt, wodurch der Astigmatismus des austretenden Strahls auf weniger als 1 % im Bündelradius minimiert wurde. Ein weiterer Vorteil dieser langbrennweitigen Anordnung sind die großen Strahldurchmesser in den optisch empfindlichen Komponenten Pockels-Zelle PC1,  $\lambda/4$ -Plättchen WP1 und Polarisator P1 im Resonator, wodurch eine Beschädigung des Lasers beim Betrieb mit hohen Ausgangsleistungen vermieden wird.

Des Weiteren trägt im Zusammenhang mit den großen Strahlquerschnitten die verminderte Energieflussdichte zur Reduzierung des so genannten B-Integrals  $B \equiv 2\pi/\lambda \cdot \int_0^L n_{2l}(z)I(z)dz$  bei. Dieses Wegintegral über die Intensität und den Brechungsindex zweiter Ordnung stellt eine quantitative Größe für den negativen Einfluss selbstfokussierender Effekte auf die Wellenfront eines propagierenden Laserpulses dar (S. 385 ff. in [180]). Beim Durchgang eines Laserimpulses hoher Intensität durch ein Medium kann es aufgrund nichtlinearer optischer Effekte zu einer Fokussierung des Lichtbündels kommen, ein Phänomen, das in Kapitel 2.4.5.2 im Zusammenhang mit dem Effekt des „Kerr-Lens-Mode-Lockings“ bereits angesprochen wurde. Diese Selbstfokussierung kann zu einer Verzerrung der Wellenfront und damit zu einer irreversiblen Verlängerung der Impulsdauer führen. In der vorgestellten Anordnung war es somit unter anderem aufgrund der großen Strahldurchmesser im Resonator und den damit verbundenen niedrigen Intensitäten möglich, Impulsdauern von 70 fs und weniger zu realisieren (Abbildung 3.3).

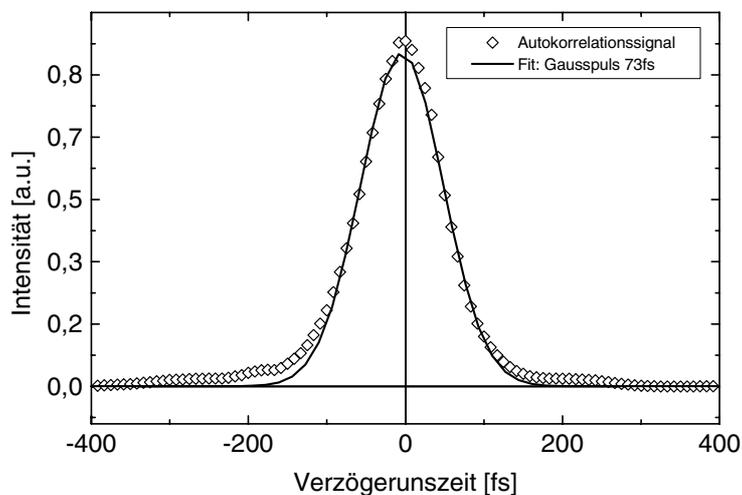


Abbildung 3.3: Autokorrelationsignal des regenerativen Verstärkers

Um neben einer kurzen Pulsdauer und einem guten Modenprofil eine hohe Strahlstabilität bei geringem Rauschen zu erreichen, wurde ein Teil des Resonators, in Abbildung 3.2 grau unterlegt, in Vakuum geführt. Da in diesem Bereich die Eigenmode des Resonators einen sehr geringen Durchmesser von weniger als 1 mm aufweist, ist der Verstärker hier besonders empfindlich auf Luftbewegungen, Staubpartikel und Rayleighstreuung. Die Evakuierung trägt hier zu einer merklich verbesserten Stabilität bei.

Ein weiterer Vorteil der Auslegung mit teilweise evakuiertem Resonator liegt im drastisch reduzierten Wartungsaufwand. Ein häufiger Grund für Beschädigungen an Optik und am Ti:Saphir-Kristall ist ein Einbrennen von Partikeln auf der Oberfläche der jeweiligen Optikkomponenten, was durch die Evakuierung vermieden wird. Darüber hinaus wird einem langsamen Abfallen der Ausgangsleistung des Verstärkers aufgrund von Staubablagerung auf Optikkomponenten entgegengewirkt. In der Praxis resultieren daraus Wartungsintervalle für die regenerative Verstärkereinheit von vielen Monaten.

Die konsequente Optimierung des Verstärkersystems hinsichtlich Leistung, Stabilität und Zuverlässigkeit führte zu einer idealen Voraussetzung für das routinemäßige Betreiben des nachgeschalteten, nichtkollinearen optisch-parametrischen Verstärkers.

<i>Pump-Laser</i>	
Typ	Merlin 10 W
Fabrikat	Spectra Physics
Wellenlänge	526 nm
Pump-Leistung	10-15 W
Impulsdauer	300 ns
Repetitionsrate	1 kHz
Energieschwankungen (Puls zu Puls)	0.2-2 % rms
<i>Leistungsdaten</i>	
gemittelte Ausgangsleistung	1,0 - 1,5 W
Impulsdauer	70-90 fs
Energieverstärkungsfaktor	$10^6$
Resonatorlänge	2,6 m
Zentralwellenlänge	800 nm
Energieschwankungen	0,2-2 % rms (wie Pump-Laser)
Umläufe	12-15
Repetitionsrate	125 Hz - 1 kHz, wählbar

**Tabelle 7: Daten des regenerativen Verstärkers**

#### 3.3.4. Parametrische Konversion: Chirp-optimierter NOPA

Für den Einsatz der im regenerativen Verstärker erzeugten intensiven Femtosekunden-Lichtimpulse zu Messungen transients Absorptionsänderungen ist in den meisten Fällen eine Konversion der Wellenlängen nötig. Ausgehend von den zur Verfügung stehenden Lichtimpulsen mit einer Zentralwellenlänge von 800 nm ist im Einsatz für die optische Spektroskopie die Frequenzverdopplung der erste Schritt, um andere Wellenlängenbereiche zugänglich zu machen. Die erhaltenen Lichtimpulse bei einer Wellenlänge von 400 nm können wiederum in zwei niederenergetischere Impulse, den so genannten „Signal“ und den „Idler“<sup>1</sup>, aufgeteilt werden. Eine ausführliche theoretische Abhandlung über Frequenzverdopplung und parametrische Konversion findet sich in den Grundlagenkapiteln 2.4.7.2 (S. 50 ff.) sowie 2.4.7.5 (S. 55 ff.).

In der folgenden Diskussion der experimentellen Realisierung des nichtkollinearen parametrischen Verstärkers in dem vorgestellten Aufbau soll vor allem auf die Besonderheit und die signifikante Verbesserung einer Reihe von Leistungsdaten durch den neuartigen Einsatz von Kalziumfluorid ( $\text{CaF}_2$ ) zur Generation des Seed-Weißlichts eingegangen werden. Eine knappe Zusammenfassung dieser Ausführungen ist in [181] gegeben. Die prinzipielle Funktionsweise eines typischen, klassischen NOPAs ist in Abbildung 3.4 (links) dargestellt. Für den Betrieb werden horizontal polarisierte Impulse mit 160  $\mu\text{J}$  bei 800 nm vom regenerativen Verstärker verwendet. Etwa 1 % der Energie wird ausgekoppelt und über eine Linse in ein circa 2 mm dickes Saphir-Substrat fokussiert. Das dabei entstehende „Single-Filament“<sup>2</sup>-Weißlicht deckt einen spektralen Bereich von 480-1600 nm mit signifikanter Intensität ab. Die Gesamtenergie eines solchen Weißlicht-Impulses beträgt etwa 10 nJ. Die generierten Weißlicht-Pulse werden über die Linse L2 kollimiert und leicht konvergent in den BBO-Kristall gelenkt.

---

<sup>1</sup> engl.: wörtl. Faulenzer; oft ungenutzter Lichtimpuls nach Konversion

<sup>2</sup> Weißlicht-Erzeugungsprozess bei dem sich nur ein Filament ausbildet (siehe auch [138,139,155])

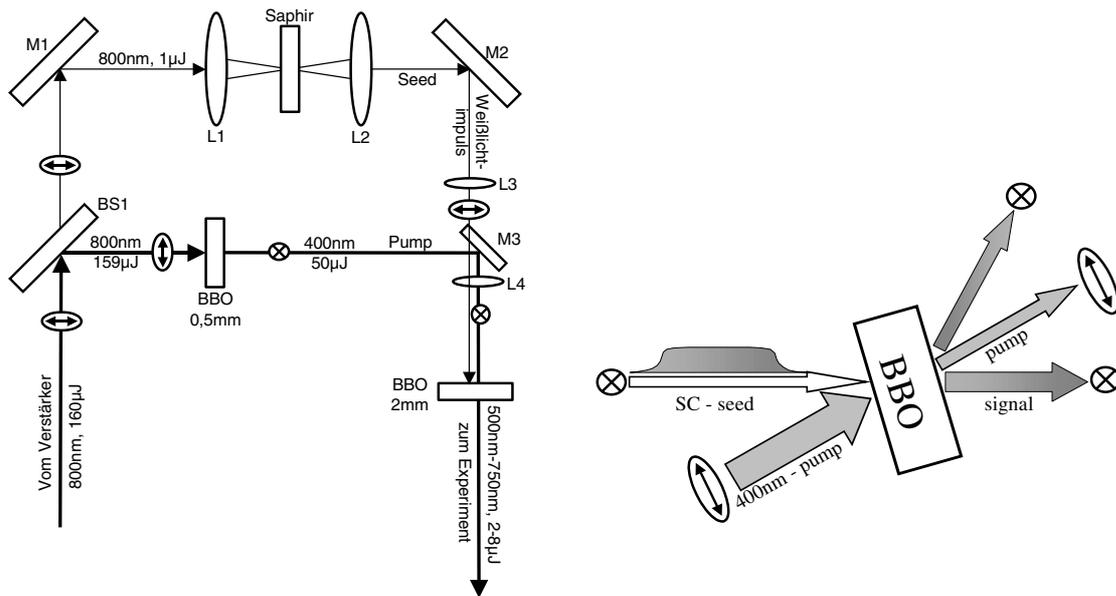


Abbildung 3.4: NOPA (Schema)

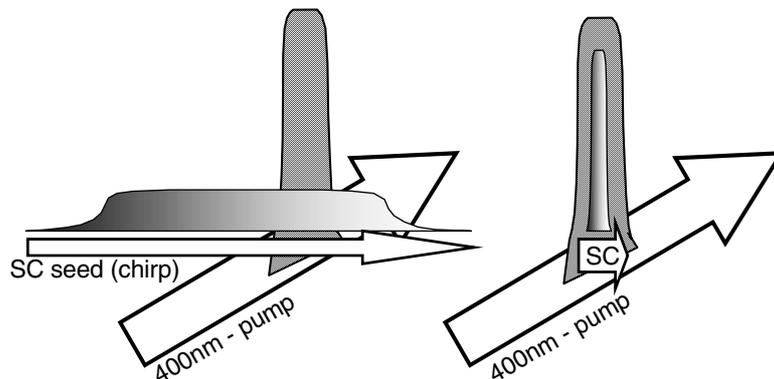
Der Hauptteil der Energie der 800-nm-Impulse aus dem Verstärker wird in einem weiteren BBO-Kristall zur Frequenzverdopplung verwendet. Die Polarisation des frequenzverdoppelten Lichts ist vertikal. An der Stelle des Spiegels M3 werden die 400 nm Lichtimpulse unter Höhenversatz in die vertikale Ebene der Weißlicht-Impulse eingekoppelt. Die beiden Strahlen treffen sich unter dem so genannten Nichtkollinearitäts-Winkel in einem 2 mm dicken BBO-Kristall. Je nach Nichtkollinearitäts- und Phasenanpassungswinkel im Kristall können bei einer Wellenlänge des Pump-Lichts von 400 nm Lichtimpulse zwischen 480 nm und 1,7  $\mu\text{m}$  generiert werden [158,165,170].

In Abbildung 3.4 (links) ist für die beiden Zweige „Seed“ und „Pump“ jeweils die Orientierung der Polarisation an den verschiedenen Stellen der Anordnung eingezeichnet. Da die Skizze einen Blick von oben darstellt, ist vertikale Polarisation mit einem Kreuz gekennzeichnet, horizontale mit einem Pfeil. Abbildung 3.4 (rechts) zeigt die geometrischen Verhältnisse der ein- und auslaufenden Strahlen von der Seite. Es ist zu beachten, dass folglich in dieser Abbildung horizontale Polarisation mit einem Kreuz gekennzeichnet ist, vertikale mit einem Pfeil. In der experimentellen Anordnung läuft der horizontal polarisierte Weißlicht-„Seed“-Impuls parallel zur Tischplatte in ebenfalls horizontaler Ausbreitungsrichtung. Der vertikal polarisierte Pump-Impuls trifft unter dem Nichtkollinearitäts-Winkel  $\gamma$  von unten auf den Weißlicht-Strahl und überlappt mit diesem im BBO-Kristall. An der Rückseite treten die drei in einer Ebene liegenden Strahlen „Signal“, „Pump“ und „Idler“ mit den angegebenen Polarisationen aus.

### 3. EXPERIMENTELLES

Wird der Nichtkollinearitäts-Winkel  $\gamma$  zu  $3,8^\circ$  gewählt, erfüllt ein Winkel von  $28^\circ$  zwischen Seed-Strahl und optischer Achse des BBO-Kristalls die Phasenanpassungsbedingung über einen Bereich von 500-750 nm. Das heißt, es können prinzipiell Wellenlängen über diesen Bereich gleichzeitig effektiv verstärkt werden.

Trotzdem liegen in der Realität die Verstärkungs-Bandbreiten klassischer NOPA-Aufbauten nach Abbildung 3.4 (links) bei spektralen Breiten von etwa 20-40 nm. Grund hierfür ist der Chirp der Weißlicht-Impulse am Kristallort, also die mangelnde Gleichzeitigkeit der spektralen Komponenten des Seed-Weißlichts. Die Situation wird in Abbildung 3.5 durch den modellhaft eingezeichneten Weißlicht-Impuls sowie den entsprechenden Pump-Impuls dargestellt. Die Impulsdauer des 400-nm-Pump-Lichts beträgt zwischen 100 und 150 fs, die des Weißlichts etwa 400 fs. Nur ein Teil des Weißlicht-Impulses hat einen zeitlichen Überlapp mit dem Pump-Impuls, wodurch nur ein begrenzter spektraler Bereich verstärkt wird. Welche Wellenlängen nun verstärkt werden, kann durch Abstimmen der zeitlichen Verzögerung des Weißlicht-Impulses variiert werden. Abbildung 3.6 (links) zeigt typische Spektren eines Standard-NOPAs mit in Saphir erzeugtem Weißlicht [155,182].



**Abbildung 3.5: Einfluss des Chirps auf die Verstärkungs-Bandbreite des NOPAs**

Da, wie in Kapitel 2.4.4 diskutiert, die spektrale Breite der Lichtimpulse direkt an die erreichbare Impulsdauer gekoppelt ist, ist eine große Verstärkungsbandbreite des NOPAs die Grundvoraussetzung für ultrakurze Impulsdauern. Die mit einem klassischen NOPA erzielten Verstärkungsbandbreiten reichen im Routineeinsatz bei Wellenlängen zwischen 500 und 750 nm für Impulsdauern zwischen 15 und 30 fs aus [155,182]. Im Wellenlängenbereich unter 500 nm wächst die minimal erreichbare Impulsdauer deutlich an, einhergehend mit erhöhten Puls-zu-Puls-Energieschwankungen. Dies ist auf die höhere Materialdispersion bei kürzeren Wellenlängen zurückzuführen, da einer der Hauptgründe für den hohen Chirp des Seed-Weißlichts die Linsen L2 und L3 im Strahlengang sind.

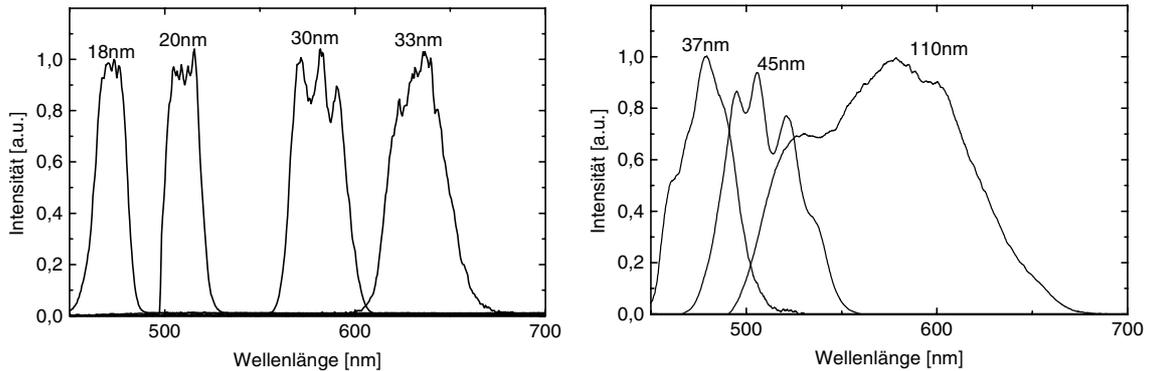


Abbildung 3.6: Typische Spektren eines klassischen NOPAs (links) und eines „CaF<sub>2</sub>-NOPAs“ (rechts)

Um höhere spektrale Verstärkungsbandbreiten zu erreichen, wurde von Shirakawa und Mitarbeitern versucht, die Seed-Weißlicht-Impulse mit Hilfe einer Kompressoranordnung vor dem BBO-Kristall zu komprimieren [167,183]. In Abbildung 3.5 (rechts) ist dargestellt, wie damit ein zeitlicher und räumlicher Überlapp zwischen dem Pump-Impuls und dem gesamten Seed-Impuls erzielt werden soll. Obwohl die durch Kompression erzielten Impulsdauern von unter 5 fs eindrucksvoll erscheinen, begrenzt die weitgehende Einbuße der Abstimmbarkeit den Einsatz solcher Anordnungen. Der Grund hierfür ist die nur unzureichend realisierbare Kompression spektral sehr breiter Lichtimpulse aufgrund des Chirps höherer Ordnung (Gleichung 2.4.13). Darüber hinaus erschwert der technologisch aufwendige Einsatz eines Kompressors im Strahlengang des Seed-Lichts den Routineeinsatz für die Spektroskopie.

#### ***Quasi Chirp-freies (QCF) Weißlicht durch den Einsatz von Kalziumfluorid***

In Zuge dieser Arbeit wurde eine Anordnung entwickelt, welche neben einer Reihe weiterer Vorteile ebenfalls quasi chirp-freie Weißlicht-Impulse am Kristallort des BBOs ermöglicht und aufgrund ihrer Einfachheit für den zuverlässigen Einsatz in der Spektroskopie prädestiniert scheint. Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 3.7 skizziert. Im Gegensatz zu herkömmlichen NOPA-Aufbauten, die ein orientiertes Saphir-Substrat zur Weißlicht-Erzeugung verwenden, kommt in dieser Anordnung ein 2 mm dickes Kalziumfluorid-Substrat zur Erzeugung des Single-Filament-Weißlicht-Impulses als Seed zum Einsatz. Zentraler Vorteil des in Kalziumfluorid erzeugten Weißlichts ist der geringe Chirp der generierten Kontinuums-Impulse. Mit typischen Werten von 25 fs<sup>2</sup> bei 500 nm und 17 fs<sup>2</sup> bei 700 nm liegt der Chirp etwa einen Faktor Vier unter dem eines in Saphir erzeugten Single-Filament-Weißlichts [161,181] und bietet somit den idealen Ausgangspunkt für chirp-arme Seed-Lichtimpulse. Um keine weitere Dispersion der generierten Weißlicht-Impulse zu erhalten, wurde die Abbildung in den BBO-Kristall ausschließlich über reflektive Off-Axis-Parabol-Optik realisiert.

### 3. EXPERIMENTELLES

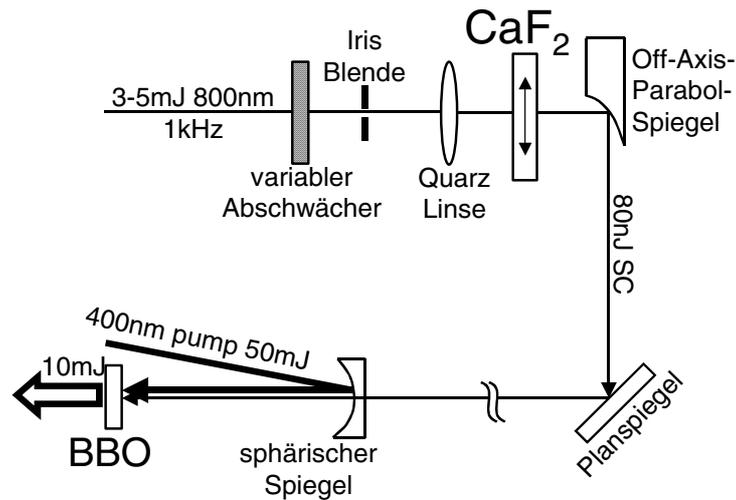


Abbildung 3.7: Aufbau eines Chirp-reduzierten NOPAs

#### *Spektrale Breite des $\text{CaF}_2$ -NOPAs*

Die drastisch erhöhte Verstärkungsbandbreite der Gesamtanordnung, die durch den Einsatz einer Anordnung nach Abbildung 3.7 realisierbar wird, ist in Abbildung 3.6 (rechts) an den Intensitätsspektren ersichtlich. Die spektrale Breite kann für praktisch alle zugänglichen Wellenlängen im Sichtbaren verdoppelt werden. Mit diesen Spektren wären theoretisch Pulsdauern zwischen 9 und 4 fs möglich (siehe auch Anhang II, S. 183). Die in Abbildung 3.6 (rechts) gezeigten Spektren sind bei gleichzeitiger Optimierung der Parameter Nichtkollinearitäts-Winkel und Phasenanpassungswinkel auf maximale Leistung bei der jeweiligen Wellenlänge erreicht worden. Die maximale Ausbeute bei einer Energie der Pump-Impulse von 100  $\mu\text{J}$  lag bei 31  $\mu\text{J}$  (Zentralwellenlänge 490 nm), entsprechend einer Quanteneffizienz von 25 % und übertrifft damit klassische NOPA-Anordnungen mit maximalen Konversionseffizienzen von etwa 20 %.

Werden der Nichtkollinearitäts-Winkel, der Phasenanpassungswinkel sowie der zeitliche Überlapp nicht auf Energie, sondern auf maximale spektrale Breite optimiert, entsprechend einer leichten Verstimmung dieser drei Parameter in Richtung unterschiedlicher Wellenlängen, kann die effektive Verstärkungsbandbreite weiter erhöht werden. Im Gegensatz zu Anordnungen mit vorkomprimiertem klassischem Weißlicht, kann dabei der reduzierte Verstärkungsfaktor aufgrund der hohen Anzahl an Seed-Photonen in Kauf genommen werden. Abbildung 3.8 zeigt ein Spektrum eines auf diese Weise generierten Impulses. Es kann eine effektive Verstärkung von etwa 455 nm bis über 900 nm beobachtet werden, entsprechend einer Bandbreite vom 310 THz. Dieser Wert liegt deutlich über dem bisher erreichten 150 THz, demonstriert von Shirakawa und Mitarbeitern [167].

An dieser Stelle soll bemerkt werden, dass unter Beachtung der logarithmischen Skala auf der Ordinate die zu erkennende starke Struktur in der Intensitätsverteilung es sicherlich fraglich erscheinen lässt, bis zu welchem Grad diese Lichtimpulse komprimiert werden können. Trotzdem stellt dieses Spektrum mit circa  $1 \mu\text{J}$  Impulsenergie eine interessante, sehr intensive Weißlicht-Quelle mit nahezu gaußförmiger Strahlmode dar.

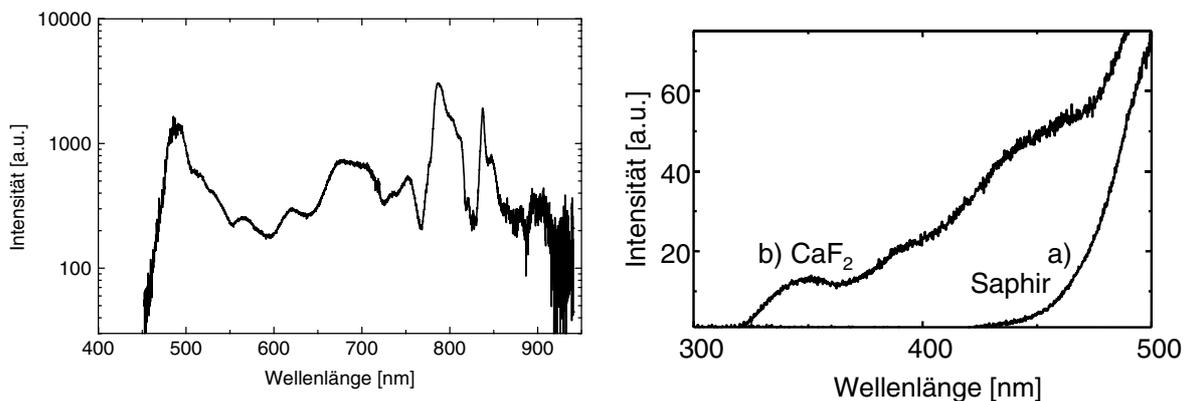


Abbildung 3.8: Ultrabreites Spektrum eines „CaF<sub>2</sub>-NOPAs“ (links); Vergleich typischer Weißlichtintensitäten (rechts), Erzeugung in Saphir (a) und CaF<sub>2</sub> (b)

### ***Verbesserung der Leistungsdaten durch hohe Intensität des Seed-Weißlichts***

Neben dem reduzierten Chirp ist die mit einer Impulsenergie von etwa  $80 \text{ nJ}$  circa 10-mal höhere Energie der in CaF<sub>2</sub> erzeugten Weißlicht-Impulse, im Vergleich zu Saphir, für eine drastische Verbesserung des Puls-zu-Puls-Energierauschens und eine damit verbundene wesentlich leichtere Handhabbarkeit der Anordnung verantwortlich.

Das *geringere Rauschen* ist auf eine *bessere Sättigung* zurückzuführen, da aufgrund der höheren Seed-Intensität ein reduzierter Verstärkungsfaktor im BBO ausreicht. Das heißt, sowohl Phasenanpassungswinkel als auch Nichtkollinearitäts-Winkel sind bei weitem unkritischer, die *Justage des NOPAs wird vereinfacht*.

Des Weiteren sind infolge des reduzierten Verstärkungsfaktors im BBO kleinere Intensitäten zum Betreiben der nichtlinearen Prozesse vonnöten, was die *Lebensdauer des BBO-Kristalls dramatisch steigert*. Vor allem in Spektralbereichen unter  $480 \text{ nm}$ , in dem das Weißlicht aus Saphir kaum mehr Intensität besitzt (Abbildung 3.8 rechts), müssen in den klassischen Anordnungen extrem hohe Pump-Intensitäten gewählt werden, um eine ausreichende Impulsenergie des Signals zu gewährleisten. Oberflächenschäden am BBO-Kristall treten dann oftmals innerhalb weniger Stunden auf. In der vorgestellten Anordnung mit CaF<sub>2</sub> konnte keinerlei Beschädigung oder Degradation des BBO-Kristalls auf einer Zeitskala von einem Jahr beobachtet werden.

### 3. EXPERIMENTELLES

Ebenfalls in Verbindung mit der reduzierten Verstärkung steht die erreichbare, sehr gute Modenqualität der NOPA-Pulse. Wie in Abbildung 3.9 zu erkennen, liegt eine nahezu gaußförmige Intensitätsverteilung des Strahlprofils vor, entsprechend einem Faktor  $M^2 < 1,4$ .

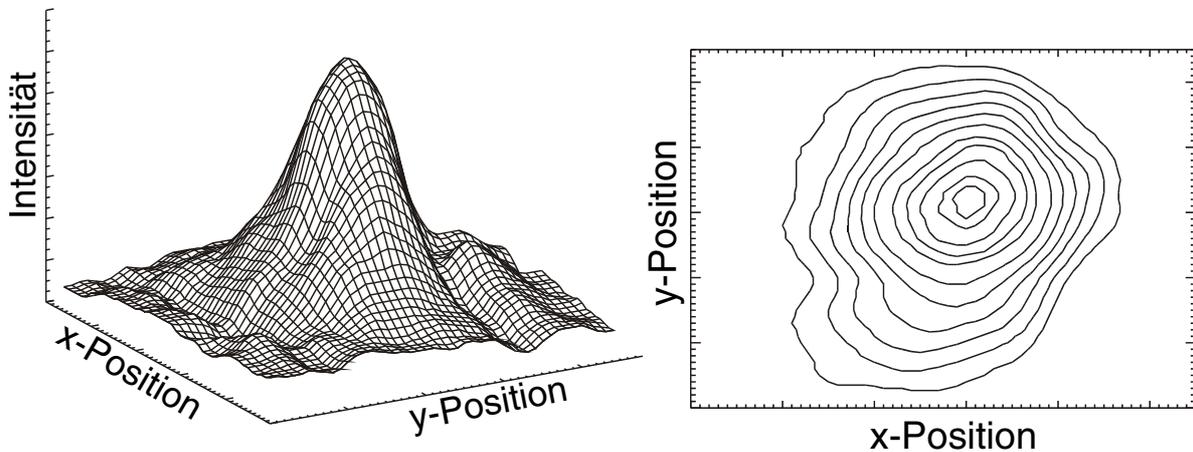


Abbildung 3.9: Strahlprofil des  $\text{CaF}_2$ -SC-geseedeten NOPAs

#### ***Translationsbewegung des $\text{CaF}_2$ -Substrats: Zeit- und Winkel-Unsicherheit***

Neben den beschriebenen Vorteilen des Einsatzes von  $\text{CaF}_2$  zur Weißlicht-Erzeugung behindert vor allem die, verglichen mit Saphir, niedrigere Zerstörschwelle den Einsatz. Um Oberflächenschäden am  $\text{CaF}_2$ -Substrat zu vermeiden, wurde eine automatisierte Translationsvorrichtung entwickelt, die eine kontinuierliche Bewegung der  $\text{CaF}_2$ -Scheibe ermöglicht, wodurch die lokale Belastung sinkt und ein zerstörungsfreier Betrieb über Monate gewährleistet ist (siehe Anhang VII, S. 194). Die mechanische Bewegung einer Optikkomponente in nur einem Ast des Anreg-/Abtast-Aufbaus scheint problematisch und erfordert eine Quantifizierung möglicher Fehlerquellen.

Da in diesem Aufbau eine Translation anstelle einer Rotation des  $\text{CaF}_2$ -Substrats gewählt wurde, ist nicht mit einer zeitabhängigen Beeinflussung der Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls zu rechnen. Eines der beiden Hauptprobleme beim Einsatz der beschriebenen Verschiebevorrichtung ist jedoch die Sicherstellung einer ausreichend parallelen Justage der Substratoberfläche zu der Verschieberichtung, um eine gleichbleibende Lage der Strahltaile der transmittierten Laserpulse relativ zum Substrat sicherzustellen. Diese Ausrichtung kann im laufenden Betrieb über eine sukzessive Verkipfung des Substrats unter Minimierung der beobachteten Energieschwankungen im Weißlicht-Spektrum erfolgen. Um den negativen Effekt verbliebener Schwankungen der Energieverteilung des Weißlichts auf die Messdaten effektiv zu unterdrücken, wird die Periodendauer der Translationsbewegung auf einen ganzzahligen Bruchteil der Messdauer für einen Datenpunkt synchronisiert.

Eine zweite Störquelle stellt die unter Umständen mangelnde Parallelität der  $\text{CaF}_2$ -Oberflächen dar. Die Translationsbewegung kann somit, aufgrund der unterschiedlichen effektiven Substratdicke im Strahlengang, zu einer Änderung der optischen Weglänge führen. Die verwendeten 2 mm dicken  $\text{CaF}_2$ -Substrate ( $\varnothing$  25 mm, „UV-grade“) werden von der Firma Layertech mit einer spezifizierten Parallelität besser 3' geliefert. Bei einer Translationsbewegung von 10 mm entspricht dies einer möglichen Variation der Dicke von  $8,7 \mu\text{m}$  oder 12 fs, bei einem Brechungsindex von 1,42 (bei 500 nm) für  $\text{CaF}_2$ . Für hoch-zeitaufgelöste Femtosekunden-Spektroskopie wäre dies eine zu große Schwankung. Als Lösung werden die gelieferten Substrate mit einer mechanischen Messuhr charakterisiert und die Lage der Keilung bestimmt. Bei Bedarf werden ausgewählte Substrate mit einer Parallelität besser 1' so in der Translationsvorrichtung orientiert, dass eine eindimensionale Verschiebung parallel zur Keilung möglich ist. Zur Quantifizierung der verbliebenen Zeitschwankungen kann in einem Anreg-/Abtast-Experiment anhand der Anstiegsflanken von Farbstoffkurven bei sonst fester Verzögerungsstrecke die zeitliche Verschiebung aufgrund der Translationsbewegung sichtbar gemacht werden. Man beobachtet bei fester Verzögerungsstrecke periodisch schwankende Transmissionsänderungen. Aus dem Verhältnis zur Gesamtamplitude des Farbstoffsignals kann unter Kenntnis der Impulsdauer die Größenordnung dieser Zeitschwankungen berechnet werden. *Die Schwankungen lagen im beschriebenen Aufbau durchweg unter 2 fs und erfüllten somit die Anforderungen für Untersuchungen mit ultrahoher Zeitauflösung.*

#### ***Klärung der Wellenlängenbegrenzung von OPA-Anordnungen und Ausblick***

Wie bereits beschrieben, liegen die kürzesten Wellenlängen, die mit einem klassischen NOPA realisiert werden können, bei etwa 480 nm. Es konnte nicht eindeutig geklärt werden, ob diese Grenze durch fehlende Weißlicht-Intensität oder aber den Verstärkungsprozess im BBO-Kristall gegeben wird. Da im Falle des Seed-Weißlichts, erzeugt in  $\text{CaF}_2$ , signifikante Intensität im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 500 nm beobachtet wurde (siehe Abbildung 3.8, rechts), kann mangelnde Seed-Intensität als Beschränkung für den NOPA-Betrieb bei unter 500 nm ausgeschlossen werden. Wie beschrieben, wird bei der vorgestellten Anordnung eine Verstärkung bis 455 nm erreicht. Diese Berggrenzung ist nicht durch das Weißlichtspektrum gegeben, sondern auf die Absorption des BBO-Kristalls für die Wellenlängen des Idler-Lichts zurückzuführen. Nach Gleichung (2.4.46) aus Grundlagenkapitel 2.4.7.2 (S. 50) beträgt bei Signal-Impulsen von 455 nm und einer Pump-Wellenlänge von 400 nm die Wellenlänge des Idler  $3,3 \mu\text{m}$ . Dies entspricht der Absorptionskante des BBO-Kristalls im Infraroten. Daraus kann gefolgert werden, dass die Absorption des Idlers eine effektive parametrische Verstärkung verhindert. Dies kann bei Betrachtung der Gleichungen (2.4.69) und (2.4.70) aus Grundlagenkapitel 2.4.7.5 (S. 55 ff.) verstanden werden. In beiden Gleichungen treten Signal- und Idler-Felder absolut symmetrisch auf. Das heißt, die Verstär-

### 3. EXPERIMENTELLES

kung der beiden Felder fördert sich gegenseitig. Wird der Aufbau des Idler-Feldes unterdrückt, kann keine effektive Verstärkung des Signals erfolgen. Möglicher Ausweg wäre der Einsatz kurzwelligerer Pumpquellen, zum Beispiel die verdreifachte Fundamentale eines regenerativen Verstärkers bei 266 nm. Aufgrund der starken Zweiquantenabsorption des 266-nm-Lichtes konnten bislang nur sehr geringe Verstärkungen erzielt werden [184]. Da jedoch die Signal-Intensität, wie aus Gleichung (2.4.71) ersichtlich, exponentiell mit dem Weg anwächst und die Pumpintensität im Exponenten linear auftritt (Gleichung 2.4.68), könnte bei geschickter Wahl der Parameter der Einfluss der Zweiquantenabsorption, welcher proportional zum Quadrat der Intensität ist, effektiv minimiert werden können und ein Verstärkungsfaktor wie in den vorgestellten Aufbauten erreicht werden.

Eine weitere Möglichkeit für den Einsatz von in  $\text{CaF}_2$  erzeugtem Weißlicht wäre eine „geseedete“ Frequenzverdopplung. Anhand der Gleichungen (2.4.58) und (2.4.59) aus Grundlagenkapitel 2.4.7.5 (S. 55 ff.) ist zu erkennen, dass die Felder der Fundamentalen sowie der Frequenzverdoppelten wiederum nahezu symmetrisch auftreten. Würden zur Frequenzverdopplung in den BBO-Kristall zusätzlich Komponenten der halben Wellenlänge aus dem Weißlicht-Kontinuum eingestrahlt, sollte man einen weit effektiveren Konversionsprozess erwarten. Die erforderlichen Kristalllängen wären deutlich kürzer und man könnte spektral sehr breite Lichtimpulse mit hoher Effizienz in ihrer Frequenz verdoppeln. Dieses Vorgehen könnte bei der Realisierung kürzester Laserimpulse bei sehr hohen Intensitäten hilfreich sein.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Anwendung eines parametrischen Verstärkers mit in  $\text{CaF}_2$  generierten Weißlicht-Impulsen vor allem im routinemäßigen Einsatz für die Spektroskopie eine signifikante Erleichterung in der Handhabbarkeit und eine Steigerung der Zuverlässigkeit bietet, besonders im Wellenlängenbereich unter 500 nm. Nicht zuletzt aus diesem Grund verwendet die Gruppe Kobayashi (Tokyo, Japan), welche über aufwendige Vorkompression des Seed-Weißlichts NOPA-Impulse auf Zeitskalen unter 5 fs demonstrierte [167,183], zu spektroskopischen Zwecken mittlerweile ebenfalls Anordnungen wie hier beziehungsweise in [181] beschrieben [185]. Darüber hinaus konnte aufgrund der kürzwelligeren Komponenten des Seed-Weißlichts, wie von uns vorgeschlagen [181], von Tzankov und Mitarbeitern eine NOPA-Anordnung realisiert werden, die durch den Einsatz einer Pump-Quelle bei 266 nm erstmals eine direkte parametrische Verstärkung zwischen 350 und 450 nm ermöglicht [184].

### 3.3.5. Impulskompression

Die Impulsdauer der im NOPA erzeugten Signal-Impulse beträgt in der vorgestellten Anordnung beim Verlassen des BBO-Kristalls etwa 120 fs. Wie in 2.4.6 erläutert, haben die Signal-Impulse und das verwendete Seed-Weißlicht identische Phase, das heißt, sie haben auch gleichen Chirp. Zur Kompensation des Chirps im Hinblick auf eine minimale Impulsdauer am Probenort wurde im vorgestellten Experiment ein Prismenkompressor analog Abbildung 3.10 verwendet.

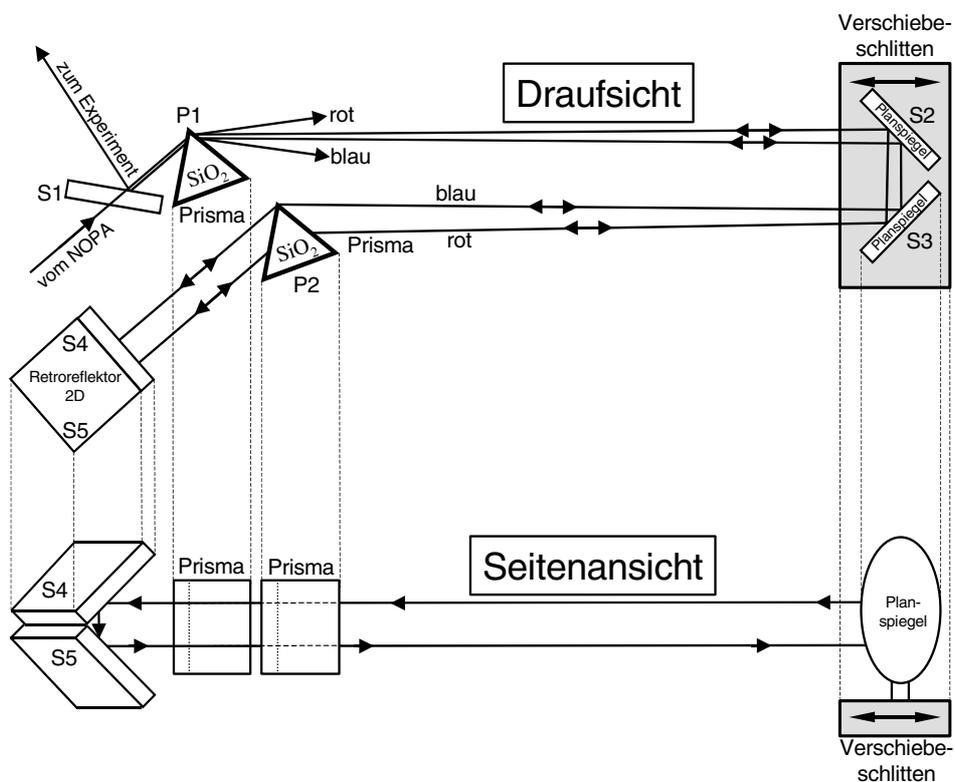


Abbildung 3.10: Prismenkompressor

Die prinzipielle Wirkungsweise ähnelt derer des Gitterkompressors aus Grundlagenkapitel 2.4.2.2 (Abbildung 2.17, (S. 32)). Die verschiedenen Frequenzkomponenten des einfallenden Lichtimpulses werden über ein dispersives Element, in diesem Fall über ein Prisma, in ihrer Ausbreitungsrichtung aufgespaltet und nach Durchlaufen unterschiedlich langer Wegstrecken durch ein zweites Prisma wieder kollimiert. Durch ein weiteres Prismenpaar in geometrisch inverser Anordnung wird die räumliche Verteilung der unterschiedlichen spektralen Komponenten wieder zu einer homogenen Strahlmode vereinigt. Die in Abbildung 2.1 gezeigte Anordnung stellt eine Lösung mit nur zwei Prismen aber jeweils doppeltem Durchgang dar.

### 3. EXPERIMENTELLES

Der einfallende Strahl vom NOPA wird mit Höhenversatz über den Spiegel S1 eingekoppelt. Das 60°-Quarzprisma P1 bricht in der Orientierung minimaler Ablenkung den Strahl parallel zur Bewegungsrichtung des Verschiebeschlittens. Aufgrund der spektralen Breite des Strahls kommt es zu einer leichten Auffächerung, die kurzwelligen Komponenten werden stärker abgelenkt, die langwelligen weniger (Pfeile in Abbildung 3.10). Mit einem zweidimensionalen horizontalen Retroreflektor, das heißt einer Spiegelkombination in 90°, wird der Strahl parallel zu seiner Einfallrichtung auf den Verschiebeschlitten zurückreflektiert. Prisma P2 kollimiert das spektral divergente Strahlenbündel und bricht es in Richtung Retroreflektor S4, S5. Dieser zweite, vertikale Retroreflektor spiegelt den Strahl mit leichtem Höhenversatz nach unten parallel zurück. Nach Durchlaufen von P2, S3, S2 und P1 wird der Strahl aufgrund seiner nun geringeren Höhe am Spiegel S1 in Richtung Experiment ausgekoppelt.

Aufgrund der Faltung des Strahlengangs mit Hilfe eines horizontalen Retroreflektors (S2, S3) auf einem beweglichen Verschiebeschlitten sowie eines Retroreflektors nach Prisma P2 (S4, S5) kann der effektive Abstand der beiden Prismen und damit der Betrag negativer Dispersion (Chirp) durch einfaches Verschieben des Reflektorschlittens ohne jegliche Beeinflussung des austretenden Strahlengangs eingestellt werden. In Kombination mit einem eigenentwickelten schnell-scannenden Autokorrelator ermöglicht die vorgestellte Anordnung die Optimierung der Impulskompression auf einer Zeitskala von wenigen Minuten für den problemlosen routinemäßigen Einsatz zur Spektroskopie.

## 3.4. Aufbau für transiente Absorptions-Messungen

### 3.4.1. Das Anreg-/Abtast-Experiment: Funktionsweise der Weißlicht-Detektion

Wie bereits in den vorhergehenden Abschnitten angesprochen, wurden die vorgestellten Messungen mit einem NOPA zur Anregung und Weißlicht-Impulsen zum Abtasten durchgeführt. Abbildung 3.11 gibt einen schematischen Überblick über den verwendeten Versuchsaufbau. Die angegebenen Werte sollen dabei typische Zahlenbeispiele für die präsentierten Messungen darstellen.

Die Impulse des Anreglichts werden über eine Schrittmotor-gesteuerte Umwegstrecke in definierter Weise relativ zu den Abtastimpulsen verzögert. Das Teleskop, bestehend aus den

Linsen L1 und L2, erlaubt durch die Wahl der Brennweiten eine Anpassung des Bündelradius des Anreglichts und damit des Fokusbereichs auf der Probe. Die Fokussierung in die Probe erfolgt über einen Off-Axis-Parabol-Spiegel, einer reflektiven Optik, die es im Gegensatz zu einem sphärischen Spiegel erlaubt, trotz Reflexion unter großem Winkel eine astigmatismusfreie Abbildung zu erreichen. Die Spotgröße des Anreglichts im Fokus beträgt etwa  $80\ \mu\text{m}$ . Nach dem Durchgang durch die Probe wird die jeweilige Impulsenergie über die Photodiode D1 gemessen. Quotientenbildung mit den Werten der Photodiode D2, welche die Impulsenergie des Anreglichtes vor der Probe misst, ermöglicht die Berechnung des Absorptionsverhaltens der Probe für kurze Pulse. Mit einem Vergleich dieser Absorption der Anreglichtimpulse zu der klassisch gemessenen stationären Absorption lässt sich ein mögliches Ausbleichen der Probe aufgrund zu hoher Anregungsintensitäten erkennen und eine mögliche ungewollte Zweiphotonenabsorption des Anreglichts vermeiden (siehe auch Grundlagenkapitel 2.4.3).

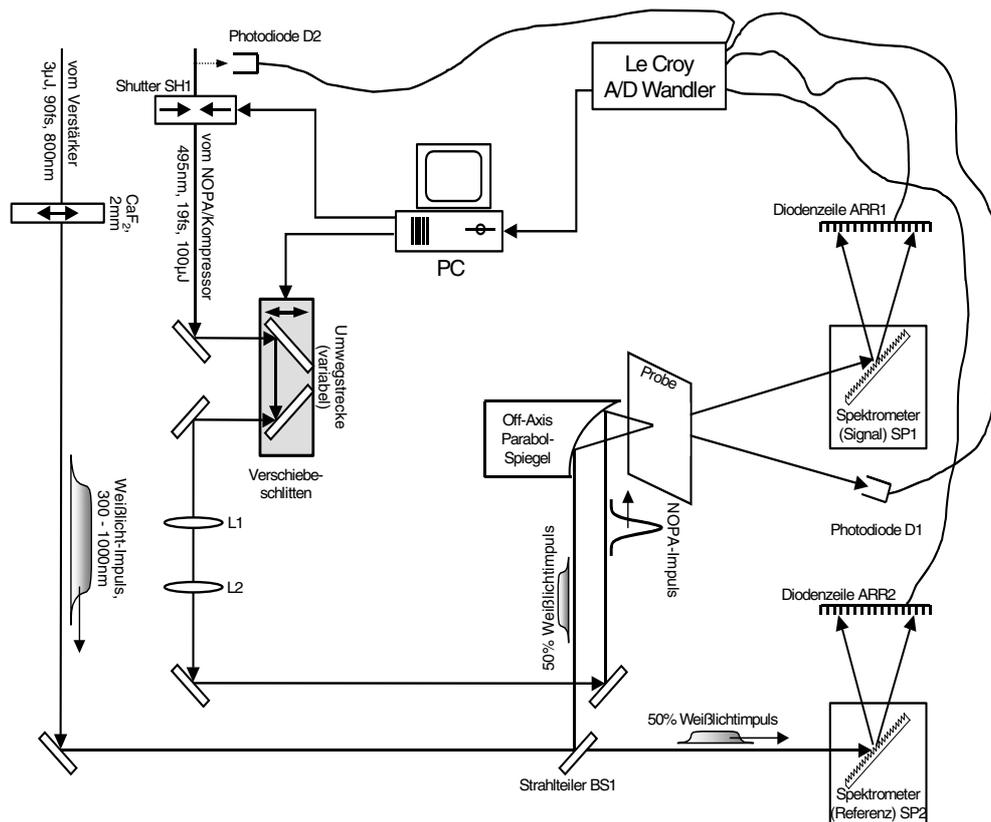


Abbildung 3.11: Aufbau des Vielkanal-Experiments (Schema)

Das Abtast-Weißlicht wird in gleicher Weise wie das Seed-Weißlicht für den optisch-parametrischen Verstärker in einem  $\text{CaF}_2$ -Substrat erzeugt. Fokussieroptik, Translationsvorrichtung (Anhang VII; S. 194) und Kollimation des Weißlichts sind baugleich. Probleme

### 3. EXPERIMENTELLES

veränderter doppelbrechender Eigenschaften und einer damit verbundenen Drehung der Polarisation, wie sie experimentell im Falle des Weißlichts bei der Erzeugung mit 400 nm in Saphir beobachtet wurde, konnte im Falle des bei 800 nm in Kalziumfluorid erzeugten Weißlichts nicht festgestellt werden. Der beschriebene Effekt wird in [186] genauer erläutert. Die erzeugten Impulse werden durch einen variablen, breitbandigen Metallstrahlteiler aufgespaltet, in der Zeichnung im Verhältnis 50-zu-50 angegeben. Im Experiment, vor allem bei stark absorbierenden Proben, wird in der Regel ein Verhältnis zugunsten des Signalastes gewählt. Die Fokussierung in die Probe erfolgt wie im Fall der Anregimpulse über denselben Off-Axis-Parabol-Spiegel. Damit ist gewährleistet, dass bei kollinearem Einfall sich Anreg- und Abtastlicht im Fokus des Spiegels überlagern. Die Spotgröße des Fokus für das Abtast-Weißlicht liegt bei 40–50  $\mu\text{m}$ , leicht abhängig von der jeweiligen Wellenlängen-Komponente. Nach dem Durchgang durch die Probe werden die verschiedenen spektralen Anteile des Weißlichts in einem Spektrometer (SP1) räumlich aufgespaltet und linear dispersiert auf eine Diodenzeile (ARR1) mit 42 Elementen fokussiert. Diese wird im Einzelschuss-Detektionsmodus über einen „Le Croy 1885“ A/D-Wandler mit einem PC ausgelesen. In gleicher Weise wird der vom Strahlteiler transmittierte Strahl ebenfalls in einem getrennten Spektrometer (SP2) dispersiert und über eine Diodenzeile (ARR2) detektiert. Eine detaillierte Beschreibung der Detektionselektronik, der Signalerfassung, der Analog/Digital-Wandlung und der primären Datenverarbeitung findet man in [187] und [188].

Die eigentlichen Messgrößen stellen die auf den einzelnen Dioden erzeugten Ladungsmengen dar, proportional zur jeweils eingestrahnten Photonenzahl.<sup>1</sup> Nach Verstärkung werden die analog-digital-gewandelten Ladungsmengen im Messprogramm dunkelstromkorrigiert und als Detektorsignale  $N_{\text{signal}}(\lambda)$  und  $N_{\text{referenz}}(\lambda)$  weiterverarbeitet.

Diese Signale werden sukzessiv für die jeweiligen Verzögerungszeiten  $\Delta t$ , entsprechend der verschiedenen Positionen des Verzögerungsschlittens, gemessen. Das Verhältnis der beiden Detektorsignale ergibt eine Größe proportional zur jeweiligen transienten Transmission:

$$\frac{N_{\text{signal}}(\Delta t, \lambda)}{N_{\text{referenz}}(\Delta t, \lambda)} = \text{const} \cdot T(\Delta t, \lambda) \quad (3.4.1)$$

Die Konstante „const“ beinhaltet alle zeitlich unveränderlichen Einflüsse auf die Photonenverteilung zwischen Signal- und Referenzdetektor wie die spektrale Charakteristik des Strahlteilers BS1, die unterschiedlichen Dioden- und Detektor-Empfindlichkeiten und Ähnliches. Um daraus die gewünschte Änderung der Transmission, verursacht durch die

---

<sup>1</sup> Messungen mit energiesensitiven Detektoren, d.h. einem Mess-Signal proportional zur detektierten Energiemenge, würden aufgrund der anschließenden Quotientenbildung dieselben Werte für die Transmissionsänderungen ergeben wie photonensensitive Detektoren.

Anregung, zu erhalten, wird in bestimmten zeitlichen Abständen während der Messung über den Shutter SH1 der Anregstrahl geblockt und das jeweilige „cw-Energieverhältnis“ gemessen, proportional zur stationären Transmission ( $T_{cw}$ ):

$$\frac{N_{signal}(\lambda, block)}{N_{referenz}(\lambda, block)} = T_{cw}(\lambda) \cdot const \quad (3.4.2)$$

Durch Quotientenbildung kürzt sich der Proportionalitätsfaktor  $const$  und der gewünschte Wert der relativen Transmission  $\tilde{T}(\Delta t, \lambda)$  nach Anregung zu einer bestimmten Verzögerungszeit ergibt sich zu

$$\tilde{T}(\Delta t, \lambda) = \frac{N_{referenz}(\lambda, block)}{N_{signal}(\lambda, block)} \cdot \frac{N_{signal}(\Delta t, \lambda)}{N_{referenz}(\Delta t, \lambda)}. \quad (3.4.3)$$

Daraus folgt die transiente Absorptionsänderung

$$\Delta A(\Delta t, \lambda) = -\log_{10}(\tilde{T}(\Delta t, \lambda)) = -\log_{10}\left(\frac{N_{referenz}(\lambda, block)}{N_{signal}(\lambda, block)} \cdot \frac{N_{signal}(\Delta t, \lambda)}{N_{referenz}(\Delta t, \lambda)}\right). \quad (3.4.4)$$

Diese Gleichung stellt den Zusammenhang zwischen den im Experiment gemessenen Größen ( $\lambda$ ,  $N_{signal}$ ,  $N_{referenz}$ ,  $\Delta t$ ) und der transienten Absorptionsänderung  $\Delta A(\Delta t, \lambda)$  her, auf welcher ein großer Teil der Diskussion in Kapitel 4 basiert.

Zur Daten-Akquisition, das heißt zur Messung der Werte der relativen Transmission für bestimmte Verzögerungszeiten, werden circa 5.000–10.000 Laserimpulse pro Zeitpunkt  $\Delta t$ , also pro Schrittmotorposition, gemessen. Die gewählten Verzögerungszeiten liegen typischerweise in einem 6-fs-Raster für einen Zeitbereich von  $-1$  Pikosekunde bis  $+1$  Pikosekunde und sind für Zeiten über eine Pikosekunde in exponentiell wachsenden Abständen gewählt. Das sukzessive Messen für alle bestimmten Zeitverzögerungswerte wird als Scan bezeichnet. Mehrere solcher Scans werden wiederum gemittelt, um Drift- und Störeffekte auf Zeitskalen von einigen Minuten zu eliminieren. Die gezeigten Daten bestehen typischerweise aus 30-50 Scans, das damit erzielbare Signal-Rauschverhältnis liegt im Falle homogener, streuarmer Proben mit großem Signal bei einem Verhältnis bis zu  $10^5$ .

Neben möglichst rauscharmen Messungen war ein weiteres Ziel bei der Planung des vorgestellten Aufbaus die Zeitauflösung im gegebenen Rahmen weitgehend zu optimieren. Welche Modifikationen dazu durchgeführt wurden, wird in Kapitel 3.4.3 (S. 91) genauer beschrieben. Im folgenden Abschnitt soll vorerst darauf eingegangen werden, welche Wege zur Bestimmung der Zeitauflösung beschritten wurden.

#### 3.4.2. Bestimmung der Zeitauflösung

Die Charakterisierung des Messaufbaus sowie die verlässliche Auswertung der Daten erfordern die Kenntnis der Zeitauflösung oder genauer der Apparatefunktion des Systems. Die Apparatefunktion gibt dabei den scheinbaren gemessenen Verlauf einer in Wirklichkeit instantanen Kinetik unter Anwendung der gegebenen Messanordnung wieder. Anschaulich ausgedrückt kommt die begrenzte Zeitauflösung eines realen Messaufbaus einem „Aus-schmieren“ der realen Kinetik gleich. Mathematisch ausgedrückt wird die reale Kinetik, beschrieben durch die Zeitabhängigkeit  $f(t)$ , mit der Apparatefunktion  $p(t)$  gefaltet:

$$g(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t') \cdot p(t'-t) \cdot dt' . \quad (3.4.5)$$

Die Funktion  $g(t)$  gibt die gemessene Zeitabhängigkeit wieder. Ist die Zeitauflösung deutlich besser als die interessierenden Zeitbereiche, kann dies durch ein Ersetzen der Apparatefunktion  $p(t'-t)$  durch die Deltafunktion  $\delta(t'-t)$  ausgedrückt werden. Die gemessene Kinetik  $g(t)$  entspricht dann der realen Kinetik  $f(t)$ . Da in der Femtosekunden-Spektroskopie oftmals eine Dynamik auf derselben Zeitskala wie die Apparatefunktion des Aufbaus gemessen wird, wird bei der Analyse der Daten in der Regel ein so genanntes Entfalten durchgeführt, wobei unter Kenntnis der Apparatefunktion  $p(t)$  die gemessene Funktion  $g(t)$  auf die reale Kinetik  $f(t)$  abgebildet wird. Voraussetzung für diese Transformation ist eine möglichst genaue Kenntnis der Apparatefunktion  $p(t)$ .

Zur Bestimmung der Apparatefunktion kann eine im betrachteten Zeitbereich instantane Kinetik  $f(t)$  gemessen werden, resultierend in der als  $g(t)$  gemessenen Apparatefunktion  $p(t)$ . Das größte Problem, das sich hierbei stellt, ist die Wahl eines hinreichend schnellen, messbaren Effekts. Im Falle eines optischen Anreg-/Abtast-Experiments bietet sich die Ausnutzung nichtlinearer beziehungsweise bilinearer Effekte zwischen Anreg- und Abtast-Lichtimpuls an. Am häufigsten wird auf die Summenfrequenzmischung zurückgegriffen. In diesem so genannten Kreuzkorrelations-Experiment erzeugt man in einem BBO-Kristall die Summenfrequenz zwischen Anreg- und Abtastlichtimpuls. Die Messung der Intensität des Summensignals in Abhängigkeit von der zeitlichen Verzögerung zwischen den beiden Impulsen gibt dann das gewünschte Faltungsintegral  $g(t) = p(t)$ . Da in unserem Fall das verwendete Abtast-Weißlicht eine extreme spektrale Breite von weit mehr als einer Oktave aufweist, kann keine Phasenanpassung für die Summenfrequenzbildung aller Kanäle gleichzeitig gefunden werden, wodurch die Messung unpraktikabel wird (siehe Kapitel 2.4.7.4 (S. 54)). Im Folgenden sollen die drei Möglichkeiten zur Bestimmung der Apparatefunktion diskutiert werden, die in dem vorgestellten Aufbau verwendet wurden.

### 3.4.2.1. Farbstoffkurven

Der einfachste Weg zur Bestimmung der Zeitauflösung ist die Messung an einem Farbstoffsystem mit bekannter Kinetik. So kann die durch die Anregung induzierte „Excited-State-Absorption“, die Absorption des angeregten Zustandes, sowie das Ausbleichen des Grundzustandes als quasi instantan betrachtet werden. Ebenso können spektrale Bereiche, in denen stimulierte Emission aus dem angeregten Zustand auftritt, im Hinblick auf die Zeitauflösung charakterisiert werden. Bei entsprechender Wahl des Farbstoffes lässt sich oftmals aufgrund dieser drei Effekte die Zeitauflösung über den gesamten zu untersuchenden Spektralbereich bestimmen. Abbildung 3.12 (links) zeigt eine Transiente, aufgenommen in DCM<sup>1</sup> bei einer Abtastwellenlänge von 475 nm und einer Anregung bei 510 nm. Zur Anpassung wurde die Errorfunktion gewählt, die eine instantane Absorptionzunahme am Zeitnullpunkt gefaltet mit der als gaußförmig angenommenen Apparatefunktion repräsentiert. Die Halbwertsbreite, im Fall der Errorfunktion die Breite des Intervalls in dem die Funktion von den Y-Werten 0,25 auf 0,75 anwächst, betrug in dem gezeigten Fall 39 fs, entsprechend der Apparatefunktion.

Vorteile der Nullpunktsbestimmung über Farbstoffsignale sind die prinzipielle spektrale Breitbandigkeit und die Symmetrie zum späteren Messaufbau. Theoretisch können einerseits die Zeitaufösungen aller Kanäle mit einer einzigen Messung bestimmt werden, andererseits bleiben alle relevanten experimentellen Parameter wie Strahlgeometrie, Menge des dispersiven Materials, unter Umständen auch das Lösungsmittel, entsprechend der späteren Messanordnung bei den eigentlichen Probenmessungen erhalten.

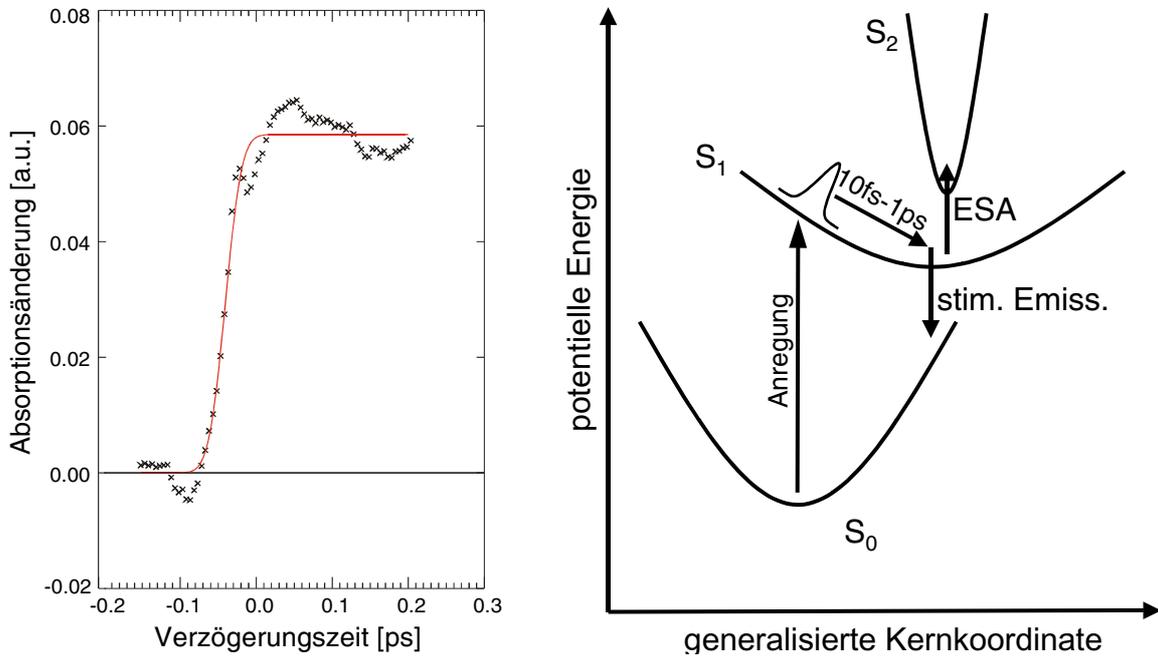
Als Nachteil kann man vor allem für die Messung von Aufbauten mit sehr hohen Zeitaufösungen von wenigen zehn Femtosekunden nennen, dass die genannten Effekte meist nicht wirklich instantan sind. Nimmt man an, dass ein sehr kurzer Anregimpuls ein Wellenpaket im angeregten Zustand präpariert, tritt abhängig von der Wellenlänge sowohl die Excited-State-Absorption als auch stimulierte Emission verzögert, unter Umständen auch periodisch oszillierend, auf, je nach Propagationsdynamik des Wellenpakets. Diese Situation ist in Abbildung 3.12 rechts dargestellt. Es ist zu erkennen, dass nach der Präparation eines Wellenpakets durch den Anregimpuls sowohl stimulierte Emission als auch die Absorption des Zustands  $S_1$  zeitlich verzögert auftreten. Auf sehr kurzen Zeitskalen kann sogar das Ausbleichen des Grundzustandes als nicht instantan gesehen werden, da sich das „gebrannte spektrale Loch“, bestimmt durch die Bandbreite des Anregimpulses, erst innerhalb der halben elektronischen Phasenrelaxationszeit verbreitert [189]. Bei Raumtemperatur in Lösung sollte die Relaxation auf einer Zeitskala von 10 fs und weniger ablaufen (Abbildung 3.13). Aufgrund der diskutierten Probleme bei der Bestimmung der Apparatefunktion mit Hilfe von

---

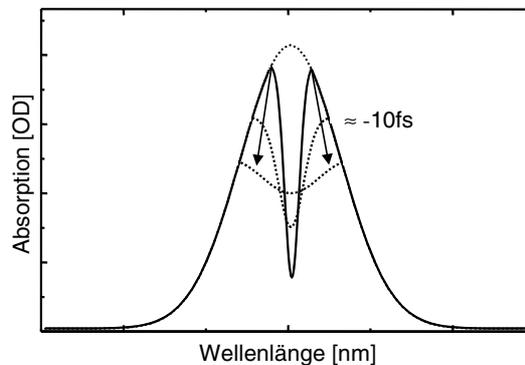
<sup>1</sup> DCM: Laserfarbstoff

### 3. EXPERIMENTELLES

Farbstoffkurven in Aufbauten mit sehr hoher Zeitauflösung werden im nächsten Abschnitt phänomenologisch inhärent instantane Effekte betrachtet.



**Abbildung 3.12: Anpassung an ein instantanes Farbstoffsignal (links): Datenpunkte (Kreuze) und Modellkurve (Linie); verzögert auftretende stimulierte Emission und Excited-State-Absorption (rechts)**



**Abbildung 3.13: Homogene Verbreiterung; verzögertes Ausbleichen einer gesamten Bande**

#### 3.4.2.2. *Zweiquantenabsorption*

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Apparatefunktion bietet der Effekt der Zweiquantenabsorption [190]. Es kann gezeigt werden, dass bei ausreichend hohen Intensitäten eine Absorption von Photonen möglich ist, obwohl das absorbierende Medium für die Wellenlängen der entsprechenden Photonen eigentlich transparent ist. Voraussetzung ist in

der Regel eine starke Absorption des Mediums bei einer Wellenlänge entsprechend der Summe der Energien der beiden Photonen. Im Photonenbild ergibt sich die Vorstellung, dass bei gleichzeitiger Inzidenz zweier Photonen die Wirkung auf ein absorbierendes System dieselbe sein kann wie die eines entsprechend höherenergetischen Photons. Die Notwendigkeit des gleichzeitigen Eintreffens korreliert dabei mit der oben angesprochenen hohen Intensität. Liegt zum Beispiel ein Medium mit einer starken Absorption ausschließlich in einem engen Bereich um 400 nm vor, ist bei genügend hohen Intensitäten auch die Absorption von Licht bei 800 nm Wellenlänge zu beobachten.

Um den beschriebenen Effekt nun zur Messung der Zeitauflösung des Aufbaus zu verwenden, wird an die Stellen der Probe ein Filterglas mit einer Absorptionskante bei etwas kürzeren Wellenlängen als der Wellenlänge des Anregimpulses gebracht. Im Fall der hier vorgestellten Messungen mit einer Anregwellenlänge bei 495 nm war dies ein „GG435“-Filter mit einer Dicke von 1 mm, einem Kantenfilter, der alle Wellenlängen unter 435 nm absorbiert, für Wellenlängen über 435 nm aber quasi transparent ist. Betrachtet man nun die Transmission der Photonen des Abtast-Weißlichts für Wellenlängen über 435 nm, so werden diese bei Abwesenheit der Anregphotonen zu näherungsweise 100 % transmittiert. Bei gleichzeitigem Vorhandensein der Anregphotonen mit einer Wellenlänge von 495 nm können die Weißlichtphotonen jedoch mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit absorbiert werden. Es kommt also, abhängig vom zeitlichen Versatz zwischen Anreg- und Abtastimpuls, zu einer teilweisen Absorption des Abtast-Weißlichts. Man kann also aus Messung der transmittierten Weißlicht-Energie bei den jeweiligen Wellenlängen über definierte Verzögerung zwischen Anreg- und Abtastimpulsen Kreuzkorrelationsfunktionen beziehungsweise Apparatefunktionen für die einzelnen Wellenlängenkanäle aufnehmen. Im Experiment erfolgt dies in Form der Durchführung einer normalen Anreg-/Abtast-Messung mit einem Filterglas anstelle der eigentlichen Probe.

Vorteil der beschriebenen Methode ist, dass der Effekt der Zweiquantenabsorption auf den beobachteten Zeitskalen quasi perfekt instantan ist. Das heißt, auch für sehr kurze Lichtimpulse und sehr hohe Zeitauflösungen ist prinzipiell die Messung der Kreuzkorrelationsfunktionen noch möglich. Ebenso ist theoretisch die gleichzeitige Messung der Kreuzkorrelationsfunktionen für einen Großteil der Wellenlängen des Weißlicht-Impulses möglich, eingeschränkt nur durch die Absorptionskante des Farbglasfilters sowie deren Lage relativ zum Anreglichtimpuls. Für Wellenlängen des Weißlicht-Impulses unterhalb der Absorptionskante wird bereits ohne Anwesenheit des Anregimpulses praktisch die gesamte Energie absorbiert und eine Messung der Absorptionsänderung wird unmöglich. Die obere Wellenlängengrenze für die Kreuzkorrelationsmessungen ergibt sich aus der Energiedifferenz der Photonen des Anregimpulses und der Bandkante des Filters. Reicht die Summe der Energien aus Anreg- und Weißlicht-Photonen nicht mehr aus, um in den Absorptionsbereich des Filters zu

### 3. EXPERIMENTELLES

gelangen, ist ebenfalls kein transientes Zweiquantenabsorptionssignal messbar. Für typische Anreg- und Abtastwellenlängen in der VIS-Spektroskopie liegt die Energiegrenze jedoch oft weit im infraroten Spektralbereich und behindert die Messung kaum.

Neben dieser relativ geringen Einschränkung stellt die wellenlängenabhängige Stärke des Effekts der Zweiquantenabsorption das weitaus größere Problem dar. So ist ein ausgeprägtes Zweiquantenabsorptionssignal vornehmlich bei kürzeren Wellenlängen unter 500 nm zu beobachten, wodurch allein aufgrund der niedrigen Signalhöhe Kreuzkorrelationen für Abtastwellenlängen über 600 nm oft nur schwer messbar sind. Ebenso kann ein dominantes Zweiquanten-Absorptionssignal nur dann beobachtet werden, wenn zumindest die Energie eines der beiden Photonen einer Wellenlänge nahe der Absorptionskante des Filterglases liegt. Folglich ist man in der Regel gezwungen, die Absorptionskante nahe der Anregwellenlänge zu wählen, wodurch alle Abtastkanäle mit kürzeren Wellenlängen wiederum nicht korreliert werden können. Daher erfolgte die Bestimmung der Apparatefunktion mit Hilfe des Effekts der Zweiquantenabsorption in unserem Fall nur zur Kontrolle der Kreuzkorrelations-Messungen über das im folgenden Abschnitt beschriebene Verfahren.

#### 3.4.2.3. *Anpassung an das Lösungsmittelsignal*

Die Ermittlung der Apparatefunktion des Messaufbaus über die Anpassung des kohärenten Lösungsmittelsignals am Zeitnullpunkt bietet in vielen Fällen eine praktikable Möglichkeit, um für alle Wellenlängenkanäle gleichzeitig die Kreuzkorrelations-Funktion mit dem Anregimpuls zu ermitteln. Ausgangspunkt hierfür waren in dieser Arbeit Untersuchungen und theoretische Ausarbeitungen von Kovalenko und Mitarbeitern über den Effekt von Lösungsmittelsignalen am Zeitnullpunkt bei spektral aufgelösten Messungen [79]. Unter Lösungsmittel soll hierbei eine bei der gewählten Anregwellenlänge transparente Substanz mit Flüssigkeitseigenschaften verstanden werden. Neben den Beiträgen impulsiver stimulierter Raman-Streuung (ISRS) spielt der Signalbeitrag aufgrund kohärenter elektronischer Effekte die wichtigste Rolle. In [79] wird gezeigt, dass sich in einer Anreg-/Abtast-Messung an einem transparenten Lösungsmittel das resultierende Signal wie folgt berechnen lässt:

$$\Delta A(t_d) \approx A_e^0 \cdot e^{-\frac{(t_d+t_0(\omega_2))^2}{\tau_1^2}} \cdot \sin\left(\frac{1}{2\beta\tau_1^2} - \frac{(t_d+t_0(\omega_2))^2}{\beta\tau_1^4} - \frac{t_0(\omega_2) \cdot (t_d+t_0(\omega_2))}{\beta\tau_2^2\tau_1^2}\right). \quad (3.4.6)$$

$\Delta A(t_d)$  gemessene transiente Absorptionsänderung zur Verzögerungszeit  $t_d$

$A_e^0$	konstanter Faktor
$\tau_1$	Dauer des Anreg-Impulses
$\tau_2$	Dauer des Weißlicht-Impulses
$t_d$	Verzögerungszeit
$\omega_2$	Kreisfrequenz entsprechend der Wellenlänge des Abtast-Weißlichts
$t_0(\omega_2)$	Zeitnullpunkt-Funktion; Zeitpunkt einer bestimmten Frequenz
$\beta$	Chirp-Rate des Weißlicht-Impulses.

Die wichtigsten für die Herleitung getroffenen Annahmen sind dabei ein chirpfreier Anregimpuls, lineare Lösungsmittelantwort und linear gechirptes Weißlicht mit Gauß'scher Intensitätsverteilung. Daraus ergibt sich die von  $\omega_2$  abhängende und damit wellenlängenabhängige Kreuzkorrelationsfunktion

$$F_{cc}(\omega_2, t_d) = \left| \int e^{-i\omega_2 t} \cdot E_2(t) \cdot E_1(t - t_d) \cdot dt \right|^2 \approx e^{-\frac{(t_d + t_0(\omega_2))^2}{\tau_1^2}}. \quad (3.4.7)$$

Die zu erwartende Kreuzkorrelationsfunktion ist gaußförmig mit der Breite bestimmt durch den Parameter  $\tau_1$ . Wird nun die obige Funktion 3.4.7 an die gemessenen Lösungsmittelsignale angepasst und die Parameter mit Hilfe eines nichtlinearen Fit-Algorithmus<sup>1</sup> optimiert, kann die gewünschte Kreuzkorrelationsfunktion berechnet werden. In [79] wird gezeigt, dass 3.4.7 in erster Näherung als Summe aus der Kreuzkorrelationsfunktion selbst und deren erster und zweiter Ableitung geschrieben werden kann. Die entsprechende Formel ergibt sich dann zu:

$$\Delta A(\omega_2, t_d) = c_1 \cdot F_{cc}(\omega_2, t_d(\omega_2) - t_0) + c_2 \cdot F'_{cc}(\omega_2, t_d(\omega_2) - t_0) + c_3 \cdot F''_{cc}(\omega_2, t_d(\omega_2) - t_0), \quad (3.4.8)$$

mit

$\Delta A(\omega_2, t_d)$	transiente Absorptionsänderung
$c_1$	linearer Faktor
$c_2$	linearer Faktor
$c_3$	linearer Faktor
$F_{cc}$	Kreuzkorrelationsfunktion
$F'_{cc}$	erste Ableitung der Kreuzkorrelationsfunktion nach der Zeit $t_d$
$F''_{cc}$	zweite Ableitung der Kreuzkorrelationsfunktion nach der Zeit $t_d$

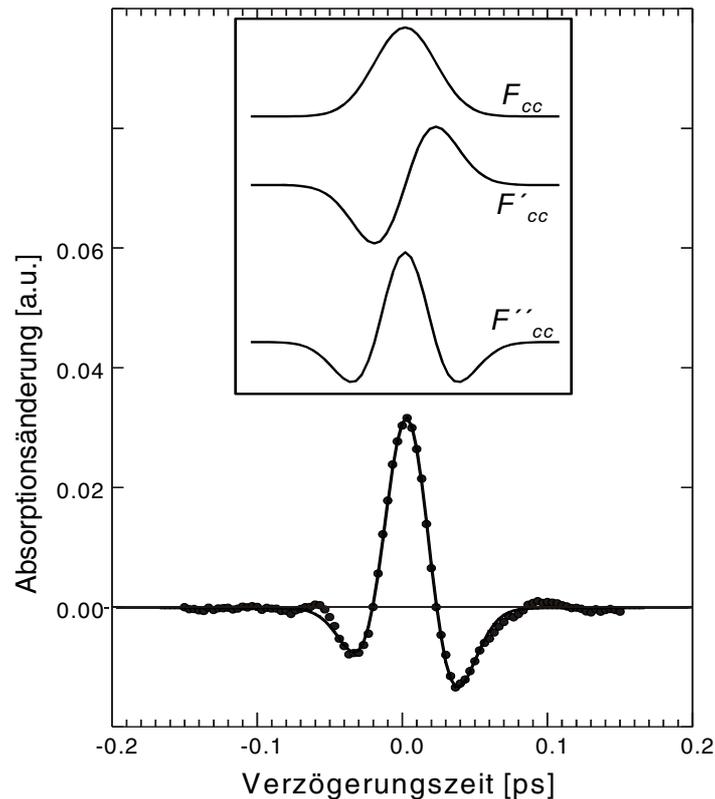
Setzt man nach (3.4.8) eine gaußförmige Kreuzkorrelationsfunktion voraus, lassen sich in der Regel die verbleibenden vier Parameter in Gleichung 3.4.9 zuverlässig und numerisch stabil

---

<sup>1</sup> engl.: to fit – anpassen

### 3. EXPERIMENTELLES

anpassen. Diese Möglichkeit zur Bestimmung der Kreuzkorrelationsfunktionen bietet den Vorteil, dass alle Wellenlängenkanäle des Abtast-Weißlichts in einer einzigen Messung charakterisiert werden können, da der kohärente elektronische Anteil über einen weiten Spektralbereich Signale hoher Amplitude verursacht. Der erläuterte Effekt ist überdies auf den untersuchten Zeitskalen perfekt instantan.



**Abbildung 3.14: Anpassung an das Lösungsmittelsignal; Datenpunkte (Kreise), Modellkurve (Linie), Kurvenverläufe der einzelnen Summanden der Modellfunktion (3.4.8) (Kasten)**

Die beschriebene Anpassung der Modellfunktion 3.4.9 an die Lösungsmitteldaten erfolgt über einen nichtlinearen Fit-Algorithmus, der in die Auswertesoftware integriert wurde und bei einem Großteil der Messungen zur Bestimmung der Kreuzkorrelationsfunktionen zum Einsatz kam. Abbildung 3.14 zeigt die Anpassung für eine typische Transiente gemessen in Ethanol. Die Anregewellenlänge betrug 520 nm, die Abtastwellenlänge 510 nm. Über den Daten ist die entsprechende gaußförmige Kreuzkorrelationsfunktion, ihre erste sowie ihre zweite Ableitung dargestellt. Die Halbwertsbreite beträgt in diesem Fall 37 fs. Die qualitativ und systematisch hervorragende Übereinstimmung der gemessenen Lösungsmittelsignale mit dem modellierten Kurvenverlauf lässt auf eine hohe Zuverlässigkeit dieser Methode zur Bestimmung der Kreuzkorrelationsdauer sowie des Zeitnullpunkts schließen.

### 3.4.3. Minimierung pulsverlängernder Effekte

Nach der vorhergehenden Beschreibung, auf welchem Weg eine aussagekräftige Messung der Kreuzkorrelationsfunktionen für die einzelnen Wellenlängenkanäle möglich ist, soll im Folgenden auf die Maßnahmen beziehungsweise die zu beachtenden Effekte eingegangen werden, welche bei einer angestrebten hohen Zeitauflösung berücksichtigt werden müssen. Es wird bei der folgenden Diskussion immer der Bezug zum vorgestellten Messaufbau gebracht und die betreffenden Daten und Werte angegeben. Eine deutlich komplexere Betrachtung der folgenden Überlegungen ist in [191] zu finden, wobei die dort präsentierte aufwendigere Betrachtungsweise im Wesentlichen dieselben Ergebnisse liefert.

Ausgehend von der zeitlichen Halbwertsbreite des Anregimpulses soll auf die wichtigsten drei Effekte eingegangen werden, die zu einer Verschlechterung der erreichbaren Zeitauflösung führen. In diesem Zusammenhang sollen Effekte verursacht durch die *Nichtkollinearität* der Anordnung, der Einfluss des *Chirps im Abtast-Weißlicht* sowie die Auswirkungen der *Gruppengeschwindigkeits-Differenz (GVM<sup>1</sup>) zwischen Anreg- und Abtastlicht* diskutiert werden.

#### 3.4.3.1. Nichtkollinearität der Anreg-/Abtast-Anordnung

Da die verwendeten Laserimpulse bei Anreg-/Abtast-Experimenten einen endlichen Strahlquerschnitt aufweisen, kommt es bei nichtkollinearen Anordnungen zu einer scheinbaren Impulsverlängerung des Anregimpulses gegenüber des Abtastimpulses. Diese Situation ist in Abbildung 3.15 dargestellt. Ausschlaggebend für die effektive Impulsdauer ist die Projektion des Anregimpulses auf die Ausbreitungsrichtung des Abtastlichtes. Die Pulsfront der Einhüllenden des Anregimpulses überstreicht beim Durchgang durch die Probe eine gewisse Strecke in Richtung der Ausbreitung des Abtastlichts. Die resultierende scheinbare Verlängerung wird durch eine Cosinus-Abhängigkeit vom Kreuzungswinkel zwischen Anreg- und Abtastlicht beschrieben. Es soll bemerkt werden, dass die in Abbildung 3.15 gezeichneten Größen und Längenausdehnungen etwa in richtigem Verhältnis zu der vorliegenden Situation des verwendeten Aufbaus stehen. Die Strahldurchmesser mit 80  $\mu\text{m}$  und 40  $\mu\text{m}$ , die Schichtdicke der Probe mit 100  $\mu\text{m}$ , die Pulsdauern mit 20 fs für das Anreglicht und 120 fs für das komplette Weißlicht-Spektrum entsprechen den vorliegenden Größen im vorgestellten

---

<sup>1</sup> engl.: **G**roup **V**elocity **M**ismatch

### 3. EXPERIMENTELLES

Experiment. Allein der Kreuzungswinkel innerhalb der Probe ist aus Gründen der besseren Anschaulichkeit mit  $4^\circ$  zu hoch angegeben, er betrug im Experiment etwa  $1,5^\circ$ .

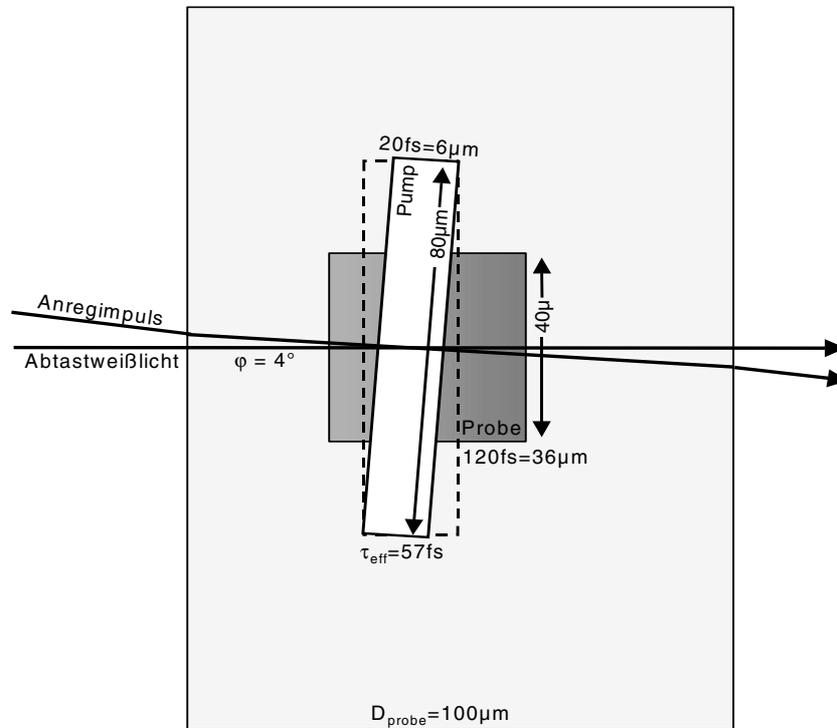


Abbildung 3.15: Pulsverlängerung durch Nicht-Kollinearität

Zur quantitativen Beurteilung des beschriebenen Effekts sind in Abbildung 3.16 Kurvenscharen mit typischen Parametern, wie sie in transienten Femtosekunden-Absorptions-Messplätzen gefunden werden, dargestellt. Angegeben ist das Produkt aus Strahldurchmesser des Anregbündels und Cosinus des Kreuzungswinkels als gute Näherung für die Größe der scheinbaren Verlängerung der Impulsdauer. Es ist zu erkennen, dass selbst kleine Winkel von  $20^\circ$  innerhalb der Probe bei Strahldurchmessern von  $140 \mu\text{m}$  bereits eine Verschlechterung der Zeitauflösung um  $150 \text{fs}$  bewirken. Eine vollständig kollineare Anordnung war im vorgestellten Experiment nicht realisierbar, da Abtastwellenlängen nahe der Anregwellenlänge untersucht wurden, was eine geometrische Aufteilung der beiden Strahlen nach der Probe erforderlich machte. Durch die konsequente Minimierung der Nichtkollinearität konnte ein Kreuzungswinkel von etwa  $2^\circ$  außerhalb der Probe, entsprechend  $1,3^\circ$  innerhalb der Probe, erreicht werden. Die zusätzliche Verschlechterung der Zeitauflösung sollte also etwa  $5 \text{fs}$  betragen.

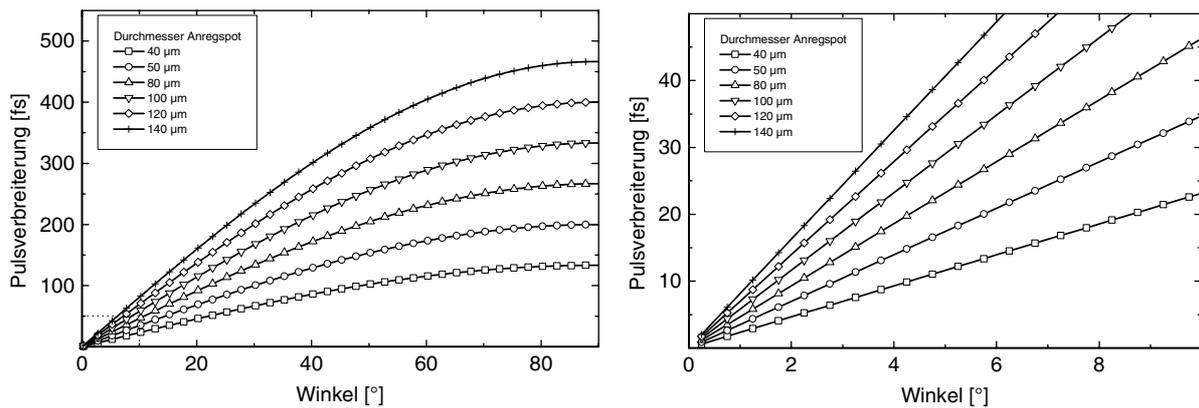
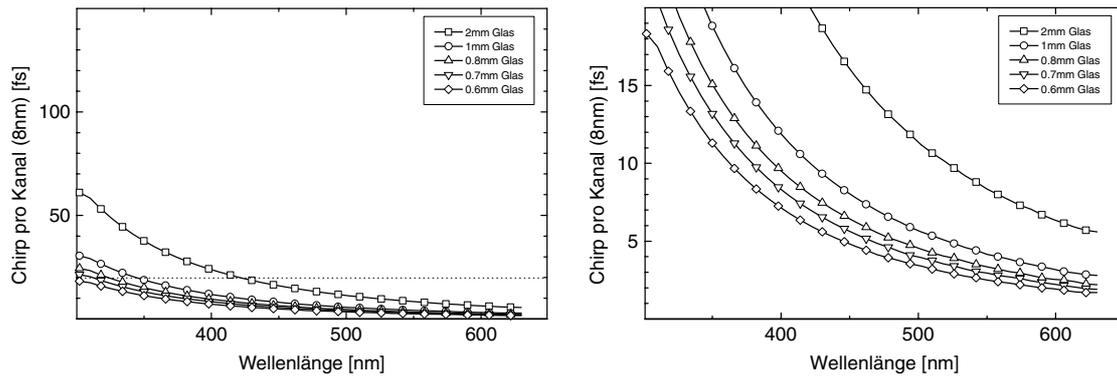


Abbildung 3.16: Pulsverlängernder Einfluss durch den Winkel zwischen Anreg- und Abtaststrahl für verschiedene Durchmesser des Anregstrahls (links); Detailansicht (rechts)

### 3.4.3.2. Chirp im Abtast-Weißlicht

Ein weiterer Effekt, der zu einer Verschlechterung der Zeitauflösung führt, ist auf den Chirp im Abtast-Weißlicht, vornehmlich verursacht durch dispersives Material im Weißlicht-Zweig, zurückzuführen. Da das Abtast-Weißlicht ohne Anwendung eines Kompressors zur Messung verwendet wird, führt jeglicher Durchgang durch dispersives Material wie Glas, Lösungsmittel aber auch Luft zu einer Verlängerung der Weißlicht-Impulse. Aufgrund der spektralen Breite eines Wellenlängenkanals von 8 nm im hier vorgestellten Aufbau ist nun in erster Näherung die entsprechende Dauer eines 8-nm-Intervalls im Weißlicht-Spektrum entscheidend. Da der Chirp des Weißlicht-Impulses bei seiner Erzeugung sowie beim Austritt aus dem  $\text{CaF}_2$ -Substrat mit typischerweise weniger als  $20 \text{ fs}^2$  zu vernachlässigen ist, kann durch Einsparung von dispersivem Material im Abtastzweig zwischen Erzeugung des Weißlichts und Messort eine Minimierung der Pulsverlängerung erreicht werden. Abbildung 3.17 zeigt die Auswirkung dieses Effekts in Abhängigkeit der jeweiligen Abtastwellenlängen. Die angegebenen Schichtdicken sind für Quarzglas berechnet. Es ist zu erkennen, dass der beschriebene Effekt vor allem im Bereich unter 400 nm von Bedeutung ist.

### 3. EXPERIMENTELLES



**Abbildung 3.17: Pulsverlängernder Einfluss durch dispersives Material im Abtastzweig (links); Detailansicht (rechts)**

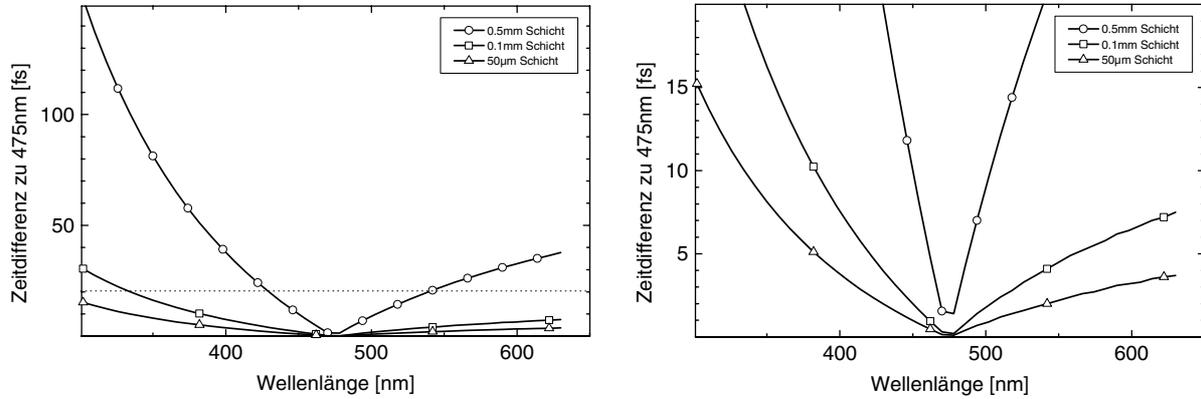
Durch die konsequente Minimierung von dispersivem Material im Strahlengang des Weißlichts wurde eine weitere Optimierung der Zeitauflösung erreicht. Das verbleibende Material beschränkt sich auf einen Interferenzfilter<sup>1</sup> zur Unterdrückung der erzeugenden 800 nm mit einer Dicke von 110  $\mu\text{m}$  Quarzglas, 25 cm Luft und einem Küvettenfenster der Dicke 130  $\mu\text{m}$ . Die Dispersion der Probe kann mit der halben Schichtdicke, also 50  $\mu\text{m}$  beziehungsweise 25  $\mu\text{m}$ , je nach Küvette, veranschlagt werden. Die Gesamtdispersion entspricht damit in etwa einem Äquivalent aus 0,5-0,6 mm Quarzglas. Aus Abbildung 3.17 ist zu erkennen, dass der Einfluss dieses Effekts im vorgestellten Experiment für Wellenlängen über 420 nm weniger als 5 fs scheinbare Pulsverlängerung bewirken sollte.

#### 3.4.3.3. *GVM zwischen Anreg- und Abtastlicht*

Der dritte dominante Effekt, der zu einer Verschlechterung der Zeitauflösung führt, ist die unterschiedliche Gruppengeschwindigkeit von Anreg- und Abtastlicht verschiedener Wellenlängen beim Durchgang durch die Probe (GVM). Der GVM drückt eine Art „Überholen“ des kurzwelligeren Lichts gegenüber dem langwelligeren aus. Dies bedeutet, dass je nach Position in der Probe ein unterschiedlicher zeitlicher Versatz zwischen Anreg- und Abtastimpuls vorzufinden ist, resultierend in einer verschlechterten Zeitauflösung. Eine quantitative Charakterisierung dieses Effekts ist in Abbildung 3.18 dargestellt. Ausgehend von einer Pump-Wellenlänge bei 475 nm ist die Zeitdifferenz nach Durchgang durch eine entsprechende Schichtdicke der Probe zu den verschiedenen Wellenlängen angegeben. Für die Berechnungen wurde hierbei Wasser als Lösungsmittel beziehungsweise als Probe angenommen. Die Zeitdifferenz steigt jeweils mit größer werdender Abweichung von der Anregwel-

<sup>1</sup> dünn geschliffener Resonatorspiegel für eine Wellenlänge von 800 nm, R = 93 %

lenlänge. Der Effekt ist aufgrund der höheren Dispersion für kürzere Wellenlängen stärker ausgeprägt.



**Abbildung 3.18: Pulsverlängernder Einfluss durch die Schichtdicke der Probe (links); Detailansicht (rechts)**

Im Hinblick auf den experimentellen Aufbau ist man oftmals gezwungen, einen Kompromiss hinsichtlich der gewählten Schichtdicke einzugehen. Für eine hohe Zeitauflösung ist eine möglichst dünne Probenschicht wünschenswert, was jedoch oft mit einer mangelnden Absorption und folglich höherem Rauschen im Signal einhergeht. Rauscharme Signale sind jedoch wiederum eine Grundvoraussetzung für zuverlässiges Anpassen an Daten auf ultrakurzen Zeitskalen an den Grenzen der Zeitauflösung. Die vorgestellten Messungen wurden in Küvetten mit Schichtdicken von 50 und 100  $\mu\text{m}$  durchgeführt, was sich für die untersuchten Systeme als guter Kompromiss erwies. Es ist zu erkennen, dass die durch GVM verursachte Verschlechterung der Zeitauflösung in einer 50  $\mu\text{m}$ -Probenschicht bei einer Anregung mit 475 nm für Wellenlängen über 400 nm unter 5 fs liegt.

Um den gesamten Einfluss der drei beschriebenen Effekte zu quantifizieren, kann zur Abschätzung der zu erwartenden Zeitauflösung wiederum von einer Faltung der Signale ausgegangen werden. Die Fehler addieren sich in quadratischer Norm

$$\tau_{\text{gesamt}} = \sqrt{\tau_{\text{Anregimpuls}}^2 + \tau_{\text{Winkel}}^2 + \tau_{\text{Dispersion}}^2 + \tau_{\text{GVM}}^2} \quad (3.4.9)$$

Setzt man typische Daten des vorgestellten Aufbaus ein mit 17 fs Impulsdauer bei 475 nm Anregung, einem Nichtkollinearitäts-Winkel von  $1,5^\circ$ , dispersivem Material im Abtastzweig äquivalent 0,6 mm Quarzglas und einer Schichtdicke von 50  $\mu\text{m}$ , ergibt sich bei einer Abtastwellenlänge von 422 nm

$$\tau_{\text{gesamt}} = \sqrt{17^2 + 6,3^2 + 5,9^2 + 2,4^2} \text{ fs} = 19,2 \text{ fs} . \quad (3.4.10)$$

Die Zeitauflösung sollte also maßgeblich durch die Impulsdauer des Anreglichts bestimmt werden. Nach der detaillierten Beschreibung des experimentellen Aufbaus, der Proben und der Durchführung der Messung soll auf die Auswertung der gewonnenen Daten eingegangen werden.

## 3.5. Datenauswertung

Im Folgenden wird die Vorgehensweise zur Datenaufbereitung vorgestellt, wie sie in dieser Arbeit angewandt wurde. Es kommen zwei zentrale Programmpakete zum Einsatz, das eigentliche Messprogramm auf der DOS-Plattform des Messrechners sowie ein Auswerteskript, basierend auf der Software „IDL 5.3“ von Research Systems Inc. Beide Programme wurden am BMO<sup>1</sup> entwickelt, wobei die jeweilige Implementierung unabhängig von dieser Arbeit durchgeführt wurde<sup>2</sup> und daher sehr knapp gehalten wird. Die interne Datenverarbeitung der beiden Programme ist in Abbildung 3.19 und Abbildung 3.20 skizziert.

Das *Messprogramm* stellt mit der Anknüpfung über die Analog-/Digital-Wandlerkarte „Le Croy 1885“ die Schnittstelle zum Experiment dar. Die ausgelesenen Wandlerwerte werden mit Hilfe der bekannten Größen „Dunkelstrom“, „Streulicht aus dem Anregstrahl“ und „Norm ohne Anregung“ in den Wert der relativen Transmission umgerechnet (siehe Kapitel 3.4.1), wobei über eine beliebige Anzahl von Laserpulsen gemittelt werden kann. Das Setzen einer unteren sowie einer oberen Grenze für die Anregenergie erlaubt es, nur Messpunkte bei definierter Impulsenergie des Lasersystems aufzunehmen und somit Werte mit starker Streuung, typische „Ausreißer“, bereits während des Messvorgangs zu eliminieren. Das Messprogramm exportiert Datenfiles mit den gemittelten Transmissionen aller Wellenlängenkanäle bei den verschiedenen Schrittmotorpositionen entsprechend den Verzögerungszeiten. Ein Datenfile der Bezeichnung „ak ...“ beinhaltet die Messwerte aller Wellenlängenkanäle bei allen Verzögerungspositionen. Nach sukzessivem Anfahren des Schrittmotors aller Verzögerungspositionen und der entsprechenden Messung wird jeweils ein neues „ak...-File“ angelegt. Das einmalige Durchlaufen aller Schrittmotorpositionen wird als „Scan“ bezeichnet. Die „ak-Files“ eines zusammengehörenden Messdatensatzes werden anschließend mit Hilfe des Programmpakets zur Auswertung weiterverarbeitet.

---

<sup>1</sup> Lehrstuhl für **BioM**olekulare **O**ptik, Sektion Physik, LMU-München

<sup>2</sup> Ein Großteil der Implementierung entstand im Zuge der Erstellung der Dissertationen von Herrn Dr. I. Lutz sowie Herrn Dr. S. Spörlein

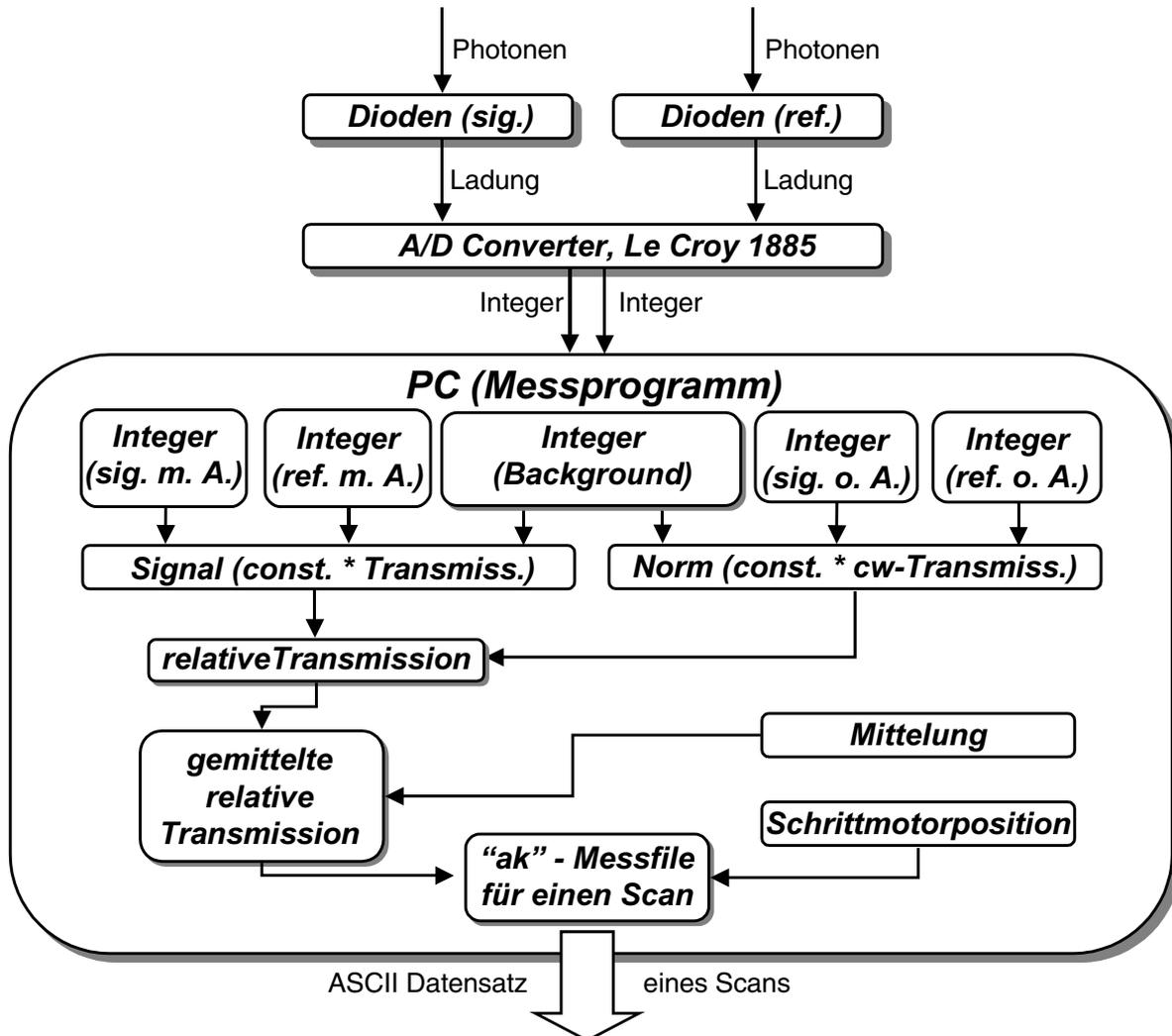


Abbildung 3.19: Flussdiagramm des Messprogramms

Die *Auswertesoftware* besteht aus einem dreiteiligen Programm. Die Bestandteile „ik-mittel“, „nk-view“ und „multi-view“ werden nacheinander zur Aufbereitung und zur Auswertung der Daten durchlaufen. In Abbildung 3.20 sind die Hauptfunktionalitäten der verwendeten Programmteile aufgeführt. Neben den für Auswerteprogramme typischen Hilfsmitteln zur elementaren Arithmetik, Umskalierung, Fehleranalyse und Ähnlichem wurden ausschließlich auf Kurzzeitmessungen angepasste Datenverarbeitungs-Algorithmen implementiert, welche die effiziente Auswertung im Hinblick auf die physikalische Interpretation erlauben. Im Folgenden soll kurz auf die speziell in dieser Arbeit wichtigen Schritte der Datenaufbereitung und -auswertung eingegangen werden.

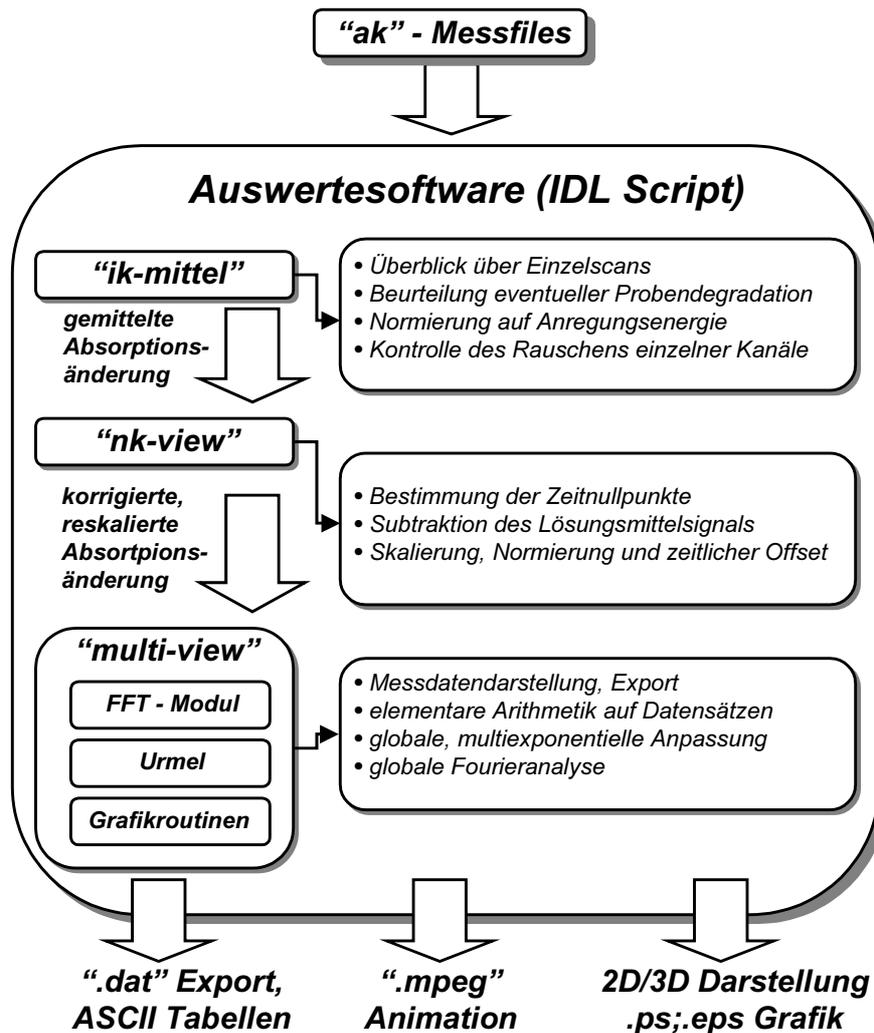


Abbildung 3.20: Flussdiagramm der Auswertesoftware

### 3.5.1. Korrektur der kohärenten Artefakte und Nullpunktsbestimmung

Wie bereits in Abschnitt 3.4.2.3 erläutert, treten bei spektral aufgelösten, transienten Absorptionsmessungen am Zeitnullpunkt sogar bei nichtabsorbierenden Proben oszillatorische Signale auf. Bei niedrigen Anregungsintensitäten wie in den hier vorgestellten Experimenten sind diese Signale auf elektronische Kohärenzeffekte in der Probe zurückzuführen. In Abbildung 3.14 auf S. 90 ist die Transiente eines solchen kohärenten Signals abgebildet. Eine detaillierte Diskussion und eine physikalische Erklärung des Ursprungs dieser Signale ist in [79] gegeben. Da die hier vorgestellten Messungen durchweg an Proben in Lösung durchgeführt wurden, konnten bei den Messungen an den eigentlichen Probensystemen ebenfalls

signifikante oszillatorische Signale am Zeitnullpunkt vorgefunden werden. Da diese der eigentlichen Probendynamik überlagert sind, behindern sie vor allem die Auswertung einer ultraschnellen Dynamik auf Zeitskalen der Kreuzkorrelationsdauer, wie sie für die direkte Beobachtung des Elektronentransfers in Kapitel 4.3 durchgeführt wurde. Lorenc und Mitarbeiter haben gezeigt, dass zur Analyse der eigentlichen Probendynamik das transiente Signal des reinen Lösungsmittels von Messungen der Lösung des zu untersuchenden Systems subtrahiert werden kann [117]. Im Experiment wird dazu vor und nach den Messungen an den zu untersuchenden Systemen in Lösung eine Messung ausschließlich des Lösungsmittels durchgeführt. Der Vergleich der Lösungsmittelmessungen vor und nach der eigentlichen Probenmessung erlaubt eine Beurteilung eventueller Drifteffekte der Anlage. Sind derartige Effekte kaum oder nur in geringem Umfang erkennbar, wird die gemessene *Lösungsmitteldynamik von der Kinetik der gelösten Probe subtrahiert*. Die Transienten müssen dabei in Einheiten der Absorptionsänderung  $\Delta A$  angegeben werden. Die resultierenden Transienten sollten dann die Kinetiken widerspiegeln, die ausschließlich von der Probe verursacht wurden.

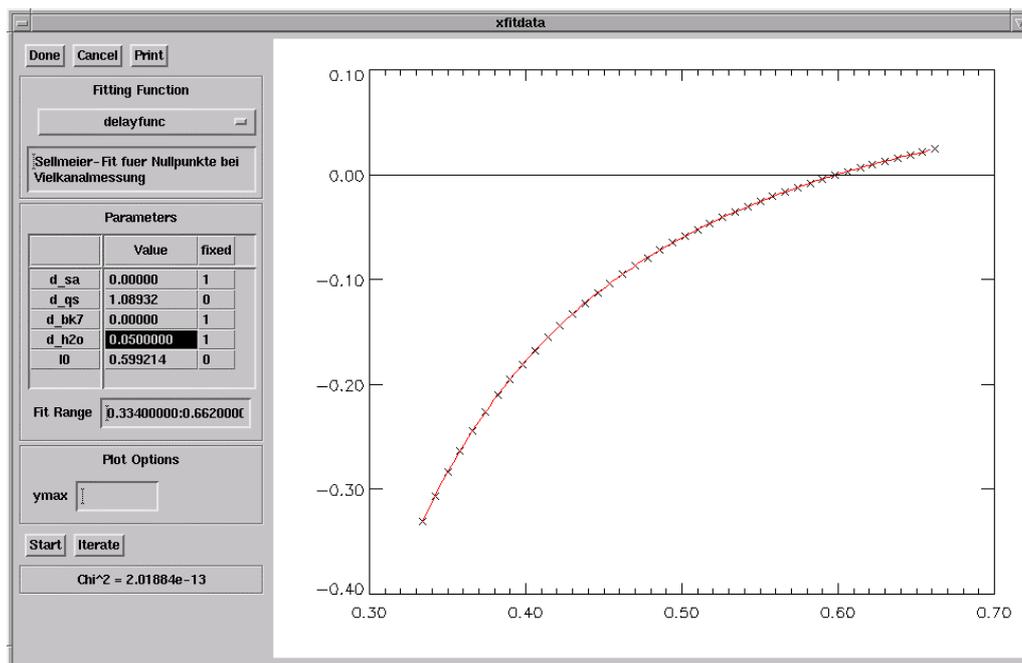


Abbildung 3.21: Anpassung an die Zeitnullpunkte

Die x-Achse des gezeigten Graphen gibt die Abtast-Wellenlänge in  $\mu\text{m}$  an, die y-Achse die Verzögerungszeit in Pikosekunden. Der Parameter  $l_0$  bezeichnet den absoluten Zeit-Offset der Modellfunktion und ist für die Auswertung nicht von Interesse. Die Parameter  $d_{sa}$  und  $d_{bk7}$  wurden fest zu Null gewählt, die Schichtdicke der Küvette wurde auf  $50 \mu\text{m}$  gesetzt. Der Luftweg sowie der verbleibende Lichtweg im  $\text{CaF}_2$ -Substrat zur Generierung des Weißlichts gehen mit in den Parameter  $d_{qs}$  ein. Die Menge an Quarzglas beträgt etwa  $0,3 \text{ mm}$ ,  $25 \text{ cm}$  Luft entsprechen in ihrer Dispersion etwa  $0,25 \text{ mm}$  Quarzglas. Die verbleibende Dispersion kann auf den Durchgang des Weißlichts durch das  $\text{CaF}_2$ -Substrat sowie durch den Entstehungsprozess selbst zurückgeführt werden.

### 3. EXPERIMENTELLES

Zur Bestimmung der Zeitnullpunkte der Messung werden ebenfalls die reinen Lösungsmittelsignale herangezogen und die in Abschnitt 3.4.2.3 beschriebene Modellfunktion angepasst. An die aus den jeweiligen Parametern  $t_0$  resultierenden Zeitnullpunkte kann anschließend eine weitere Modellfunktion angepasst werden, welche den erwarteten Chirp des Abtast-Weißlichts beschreibt. Abbildung 3.21 zeigt die grafische Oberfläche der dafür vorgesehenen Fitprozedur. Die nichtlinearen Parameter Schichtdicke Saphir ( $d_{sa}$ ), Schichtdicke Quarzglas ( $d_{qs}$ ), Schichtdicke BK7-Glas ( $d_{bk7}$ ) und Schichtdicke Wasser ( $H_2O$ ) können dabei fest vorgegeben oder mitoptimiert werden. Der Algorithmus berechnet daraus mit Hilfe der für die jeweiligen Materialien implementierten Sellmeier-Koeffizienten die resultierende Dispersion des Abtast-Weißlichts. Abbildung 3.21 zeigt das Bildschirmfenster einer typischen Auswertung mit den Parametern der verwendeten Anlage.

Durch das gleichzeitige Anpassen der Parameter  $t_0$  für alle Wellenlängenkanäle ergibt sich eine sehr hohe Genauigkeit bei der Bestimmung der Zeitnullpunkte. Zur groben Abschätzung der Genauigkeit kann der Fehler der Bestimmung des Zeitnullpunkts der einzelnen Kanäle herangezogen werden. In [79] ist der zu erwartende Fehler bei der Bestimmung des Zeitnullpunkts über Lösungsmittelmessungen (Kapitel 3.4.2.3) im Bereich weniger Femtosekunden angegeben. Zur Angabe der Größenordnung des resultierenden Fehlers der über die Sellmeier-Koeffizienten angepassten Nullpunkte kann man folglich  $\Delta t_{gesamt} = \Delta t / \sqrt{n}$  mit der Anzahl  $n$  der gefitteten Kanäle ansetzen. Bei  $n = 42$  in unserem Fall würde der theoretische Fehler unter 1 fs betragen und damit für praktisch alle denkbaren Kurzzeitmessungen eine ausreichende Genauigkeit liefern.

Dieser theoretische Wert kann jedoch im realen Experiment nur schwer erreicht werden, da bei der praktischen Anwendung der beschriebenen Methode zur Nullpunktsbestimmung im Wesentlichen zwei Effekte eine Messung mit der angegebenen Präzision behindern. Zum einen können die Probenmoleküle selbst, verursacht durch ihre Absorption, zu einem Auseinanderlaufen der Zeitnullpunkte führen. Verknüpft über die Kramers-Kronig-Relation führt jegliche Veränderung der Absorption auch zu einer Beeinflussung des Brechungsindex. Da die Zeitnullpunkte nach der oben beschriebenen Methode jedoch in reinem Lösungsmittel ohne absorbierende Probe gemessen werden, kann im Vergleich zur Messung der eigentlichen Probenlösung eine Verschiebung der Zeitnullpunkte auftreten. Bei den in unserem Fall verwendeten Konzentrationen und Schichtdicken sollte dieser Effekt maximal in der Größenordnung weniger Femtosekunden liegen [192]. Ein zweites Problem bei der Bestimmung der Zeitnullpunkte nach oben beschriebenen Verfahren ist sicherlich der in vielen Fällen nicht dispersionsfreie Pump-Impuls sowie Propagationseffekte in einer endlich dicken Probe. Die von Kovalenko und Mitarbeitern präsentierte Abhandlung über kohärente Effekte am

Zeitnullpunkt [79] behandelt einen chirpfreien Anregimpuls und vernachlässigt die im Experiment endliche Schichtdicke der Probe. Des Weiteren ist das mit einer gaußförmigen Intensitätsverteilung angenommene Abtast-Weißlicht im Experiment ebenfalls nicht bereitzustellen. Aus diesen Gründen ist es in manchen Fällen bei einzelnen Wellenlängenkanälen nur schwer möglich, die Lösungsmittelsignale mit hoher Zuverlässigkeit anzupassen. Daher wurden bei der späteren Analyse der Messdaten die Zeitnullpunkte zur Kontrolle als freie Parameter in der Anpassungsprozedur mitoptimiert. Das genaue Vorgehen bei der Messdatenauswertung im Hinblick auf die verwendeten Anpassungs-Algorithmen soll im Folgenden beschrieben werden.

### 3.5.2. Globale Anpassungs-Algorithmen

Zur quantitativen Auswertung der aufgenommenen Messdaten bietet es sich an, die einzelnen Datenpunkte, in unserem Fall die Absorptionsänderungen  $\Delta A(t_i)$ , zu den verschiedenen Verzögerungszeiten  $t_i$ , mit einer Modellfunktion  $f: t \rightarrow f(t)$  geeigneter Zeitabhängigkeit anzupassen. Dabei soll der Fehler

$$\sigma = \sum_i f(t_i) - \Delta A(t_i) \quad (3.5.1)$$

mit der physikalisch sinnvollen Modellfunktion  $f(t)$  minimiert werden. Die Funktion  $f(t)$  wird unter Annahme einer bestimmten Reaktionsdynamik nach Photoanregung durch den Pump-Lichtimpuls gewählt, wobei  $f(t)$  in der Regel eine bestimmte Anzahl freier Parameter besitzt. Die Parameter werden in einem numerischen Optimierungsprozess auf minimales  $\sigma$  angepasst, man sagt die Daten werden gefittet. Soll nun, wie im hier vorgestellten Fall, eine Vielzahl von Messkurven  $\Delta A_\lambda(t_i)$ , abhängig von der Abtastwellenlänge  $\lambda$ , angepasst werden, muss die Kurvenschar  $f_\lambda(t)$  hinsichtlich eines minimalen

$$\sigma = \sum_{i,\lambda} f_\lambda(t_i) - \Delta A_\lambda(t_i) \quad (3.5.2)$$

optimiert werden. Um die Zahl der freien Parameter gering zu halten und eine physikalisch sinnvolle Schar an Fitkurven zu berechnen, werden so genannte „globale Parameter“ eingeführt, welche für alle Modellfunktionen  $f_\lambda(t)$  dieselben Werte haben. Typische globale Parameter wären dabei Zeitkonstanten und Oszillationsfrequenzen, die sinnvollerweise für alle Abtastwellenlängen gleiche Werte besitzen sollten.

Zur Anpassung der Messdaten in dieser Arbeit wurden grundsätzlich zwei verschiedene Ansätze gewählt. Zur Beschreibung der Elektrontransfer-Prozesse (Kapitel 4.2 und 4.3) dienten nach dem Ratengleichungsmodell multiexponentielle Zerfallsfunktionen. Die direkte

### 3. EXPERIMENTELLES

zeitaufgelöste Analyse vibratorischer Moden und Molekülschwingungen (Kapitel 4.4) wurde hingegen über globale Fourier-Transformation der Schwingungsresiduen durchgeführt, worauf in Abschnitt 3.5.3 noch genauer eingegangen wird. Für die Anpassung einer multiexponentiellen Zerfallskinetik ergibt sich unter Berücksichtigung der Apparatefunktion der Modellansatz

$$\Delta A_{\lambda}(t) = \sum_{i=1}^w a_{i,\lambda}(\tau_i) \cdot e^{\left(\frac{t_{cc,\lambda}^2}{4\tau_i^2} - \frac{t-t_{0,\lambda}}{\tau_i}\right)} \cdot \frac{1 + \operatorname{erf}\left(\frac{t-t_{0,\lambda} - t_{cc,\lambda}}{t_{cc,\lambda} + 2\tau_i}\right)}{2}, \quad (3.5.3)$$

mit der Anzahl  $w$  an globalen Zerfallszeiten  $\tau_i$ , den lokalen Zeitnullpunkten  $t_{0,\lambda}$ , der lokalen Kreuzkorrelationsbreite  $t_{cc,\lambda}$  und den lokalen linearen Parametern  $a_{i,\lambda}(\tau_i)$ . Als „lokal“ werden dabei Parameter bezeichnet, welche für die verschiedenen Wellenlängenkanäle unterschiedliche Werte annehmen. Der Anpassungs-Algorithmus der Auswertesoftware, implementiert in dem C-Modul „URMEL“ [193], bestimmt nun numerisch anhand einer Modellfunktionen-Schar nach (3.5.3) die Zeiten  $\tau_i$  sowie  $t_{cc,\lambda}$  und  $t_{0,\lambda}$  über einen nichtlinearen iterativen Fit, die Parameter  $a_{i,\lambda}(\tau_i)$  über einen externen Linearfit. Wie bereits oben diskutiert, haben die Zeiten  $\tau_i$  für alle Wellenlängen gleiche Werte und werden global für alle  $\Delta A_{\lambda}$  gleichzeitig optimiert. Den Vorgang des gleichzeitigen Optimierens bestimmter Parameter für mehrere Funktionen bezeichnet man auch als „globale Fitprozedur“<sup>1</sup>.

In dieser Arbeit wird die Technik der globalen Datenanpassung im Hinblick auf die optimierten Zerfallszeiten  $\tau_i$  als zentrales Hilfsmittel für die Quantifizierung der beteiligten Reaktionsgeschwindigkeiten sowie der Anzahl der beteiligten Reaktionsschritte verwendet. Davon ausgehend wird zur Identifizierung der beteiligten Spezies die spektrale Signatur der linearen Vorfaktoren  $a_{i,\lambda}(\tau_i)$  herangezogen, um ein Energieschema der elektronischen Zustände mit entsprechenden Reaktionskinetiken aufzustellen. Die Darstellung der spektralen Signatur der linearen Vorfaktoren  $a_{i,\lambda}(\tau_i)$  in Form von Spektren wird als „Amplitudenspektrum“ bezeichnet.

Neben der in diesem Kapitel beschriebenen Auswertung der Reaktionsdynamik beim Übergang zwischen elektronischen Zuständen mit Hilfe exponentieller Zerfälle wird zur Analyse und Auswertung der Reaktionsdynamik im Hinblick auf vibratorische Zustände, Wellenpaketbewegungen sowie Dephasierungseffekte der beteiligten Reaktionspartner in Kapitel 4.4 eine globale Fourier-Analyse der Messdaten durchgeführt, auf die im Folgenden eingegangen wird.

<sup>1</sup> vom Engl.: global fitting procedure

### 3.5.3. Globale Fourier-Transformation

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Anpassung der Messdaten hinsichtlich Elektronentransfer-Reaktionen diskutiert, wobei im Wesentlichen eine Superposition aus Exponentialfunktionen verschiedener Zeitkonstanten zur Anwendung kam. Zur Analyse von Wellenpaketsdynamik und Kernschwingungen werden die oszillatorischen Komponenten in den Mess-Signalen über Fourier-Transformation in ihre Schwingungskomponenten zerlegt. Zu diesem Zweck werden die aufgenommenen Transienten, wie in Kapitel 3.5.2 beschrieben, durch eine mit der Apparatefunktion gefaltete multiexponentielle Zerfallsfunktion angepasst. Dadurch werden die transienten Absorptionsänderungen aufgrund elektronischer Übergänge beschrieben. Die resultierende Fitkurve wird anschließend von der Datenkurve subtrahiert, wobei man die resultierenden Transienten als (*Oszillations-*)*Residuen* bezeichnet.

Diese beiden Schritte zur Datenaufbereitung sind in Abbildung 3.22 sowie Abbildung 3.23 dargestellt. Abbildung 3.22 zeigt eine Messkurve aus dem Datensatz Alizarin auf  $\text{TiO}_2$  bei 495 nm Anregung und 475 nm Abtastwellenlänge mit der dazugehörigen Fitkurve. Aufgrund ihrer geringen Amplitude sind die zu untersuchenden oszillatorischen Komponenten für Verzögerungszeiten über 100 fs nur schwer zu erkennen. Die oszillatorischen Anteile um den Zeitnullpunkt sind in diesem Fall auf kohärente Lösungsmittelsignale zurückzuführen, da bei dem gezeigten Datensatz keine Lösungsmittelkorrektur durchgeführt wurde.

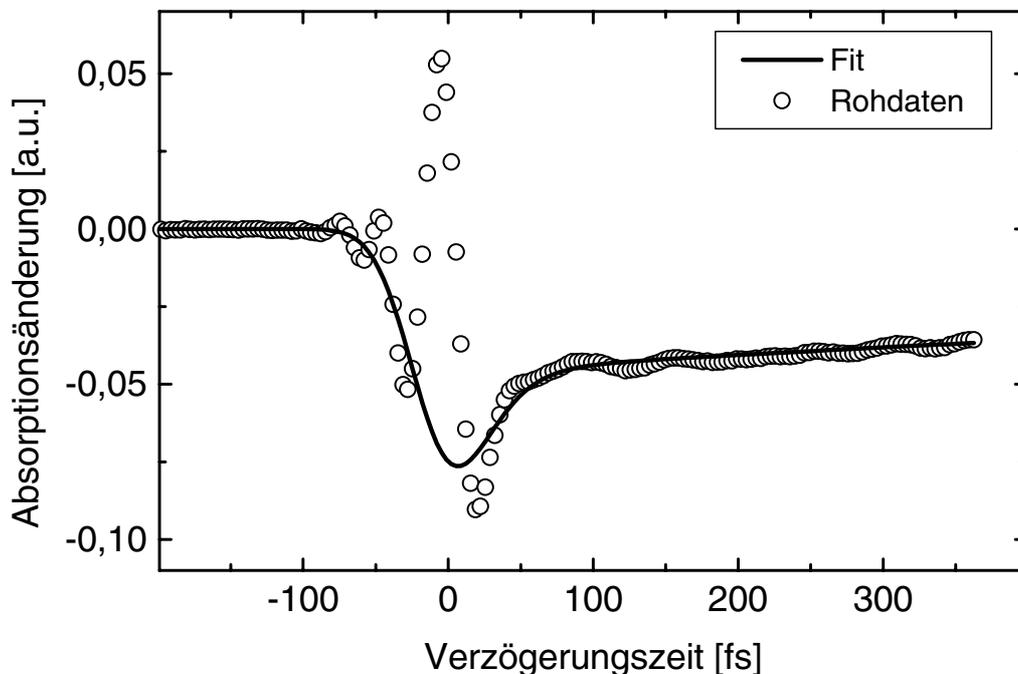


Abbildung 3.22: Bildung des Residuensignals

### 3. EXPERIMENTELLES

Das oszillatorische Differenzsignal nach Subtraktion der exponentiellen Fitfunktion ist in Abbildung 3.23 dargestellt. Obwohl keinerlei Glättungs-Algorithmen angewandt wurden, lässt sich bereits mit bloßem Auge ein sinusförmiges Oszillationssignal ähnlich einer Schwebung erkennen.

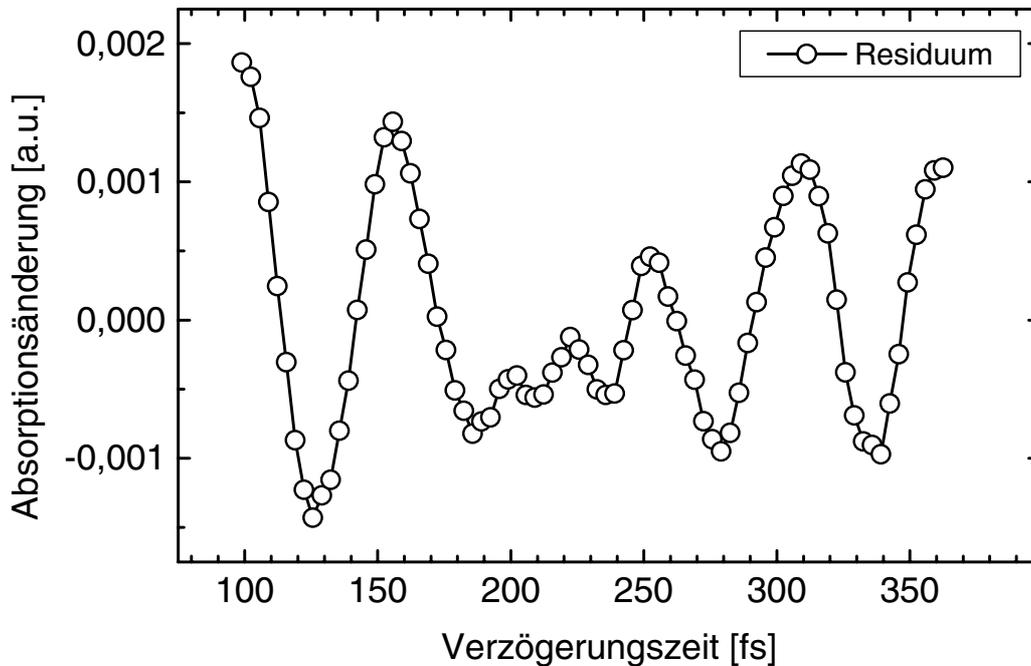


Abbildung 3.23: Schwingungsresiduum (ungeglättete Daten)

Zur weiteren quantitativen Analyse dieser Schwingungsstruktur wird eine „schnelle Fourier-Transformation“ (FFT)<sup>1</sup> aller Schwingungsresiduen der einzelnen Wellenlängenkanäle durchgeführt, ebenfalls automatisiert und in ein Programm-Modul der Auswertesoftware integriert. Zur Glättung der Kurven wird vor der Transformation ein so genanntes „Zero-Filling“<sup>2</sup> oder „Zero-Padding“ mit 10.000 Punkten pro Kanal durchgeführt, wodurch das resultierende x-Raster der Transformierten dichter liegt und Artefakte aufgrund des begrenzten Zeitbereichs der Datenpunkte vermieden werden [194]. Die Glättung mit Hilfe der Technik des „Zero-Fillings“ stellt eine Interpolation dar und verursacht keine Artefakte oder Verfälschungen bei den Werten der Stützstellen ([194], S. 452).

Die resultierende komplexe Funktion kann anschaulich wie folgt interpretiert werden: Die Länge des komplexen Zahlenvektors in Polardarstellung gibt die Amplitude einer Schwingung wieder, das Betragsquadrat den Energieinhalt und die Funktion „arctan“ die Phase. Abbildung 3.24 zeigt ein Spektrum in Form des Betragsquadrats, oft auch als „power

<sup>1</sup> engl. : **F**ast **F**ourier **T**ransformation

<sup>2</sup> engl.: Auffüllen von Nullen; an den Datensatz werden weitere Stützstellen mit dem Wert Null angefügt.

spectrum“<sup>1</sup> bezeichnet. Bei dem gezeigten Spektrum in Abbildung 3.24 handelt es sich ebenfalls um Daten am Alizarin/TiO<sub>2</sub>-System. Am Einbrechen des Spektrums über 1700 cm<sup>-1</sup> ist zu erkennen, dass mit dem vorgestellten experimentellen Aufbau Frequenzen bis etwa 1700 cm<sup>-1</sup> nachgewiesen werden können, was in etwa der Zeitauflösung von 20 fs Kreuzkorrelationsdauer entspricht. Bei höheren Frequenzen ist die Verschmierung des Signals aufgrund der Apparatefunktion so groß, dass keine messbaren Amplituden mehr nachgewiesen werden können. Die parallele Analyse der Schwingungsmoden über den gesamten Spektralbereich des Abtast-Weißlichts auf die beschriebene Weise wird in Kapitel 4.4 zur Auswertung der transienten Daten im Hinblick auf eine Zuordnung der Schwingungskomponenten zu den jeweiligen Reaktanden herangezogen.

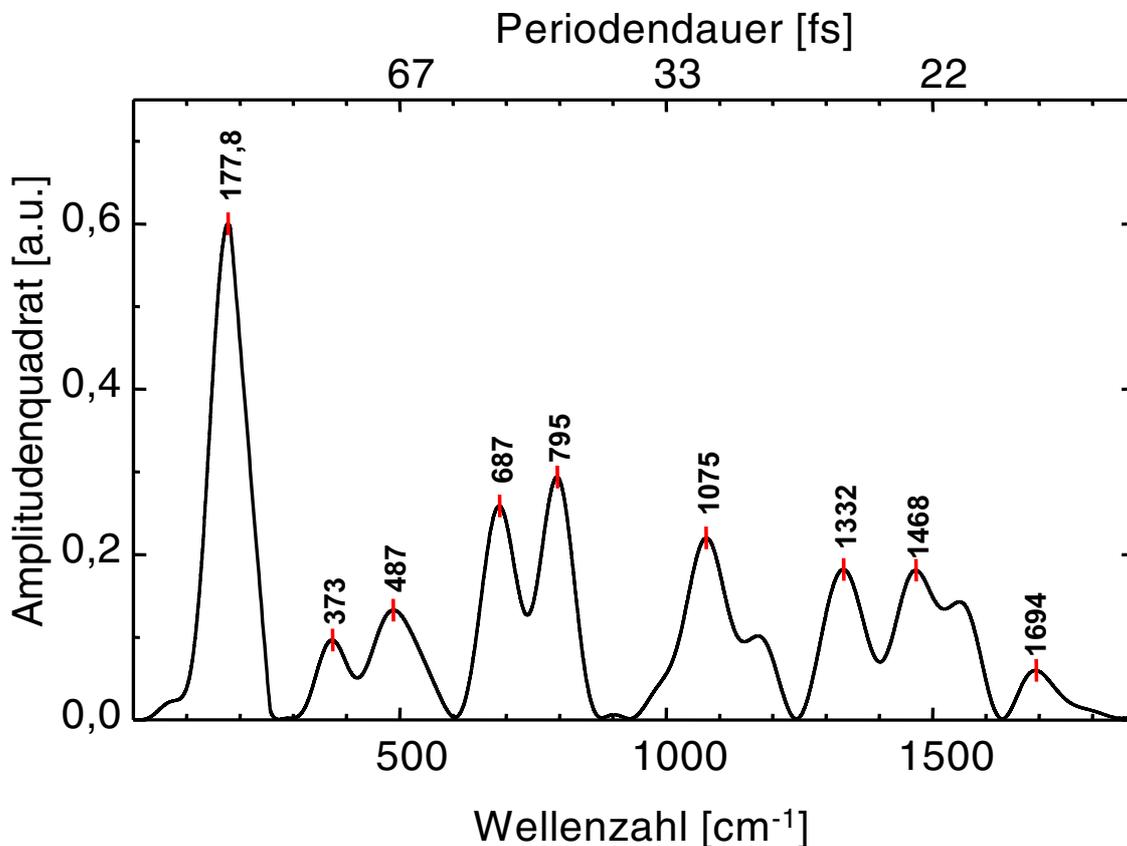


Abbildung 3.24: Betragsquadrat der Fourier-Transformierten; Alizarin/TiO<sub>2</sub>;

Mit dem vorgestellten Aufbau können Schwingungsmoden bis zu 1700cm<sup>-1</sup> direkt zeitaufgelöst werden, entsprechend einer Periodendauer von 20 fs. Über 1700 cm<sup>-1</sup> ist ein starkes Einbrechen der Signalhöhe zu erkennen, welches mit der Zeitauflösung des Aufbaus von etwa 20 fs korreliert.

<sup>1</sup> vom Engl.: Energie-Spektrum

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit soll vorab eine kurze Beschreibung des Aufbaus der folgenden Diskussion in Kapitel 4 gegeben werden. Das Hauptaugenmerk liegt auf der Untersuchung des Systems *Alizarin gekoppelt an Titandioxid*. Messungen und Analysen des Farbstoffs *Cumarin* dienen als Vergleichsmessungen zur Untersuchung farbstoffspezifischer Effekte und werden so knapp wie möglich gehalten. Weitere Vergleichsmessungen an den Systemen Alizarin sowie Cumarin auf *Zirkoniumdioxid* dienen zur Analyse des Einflusses halbleiterspezifischer Eigenschaften, speziell im Hinblick auf deren unterschiedliche Bandlücke. Die Präsentation und Diskussion der Vergleichsproben wird an den entsprechenden Stellen jeweils parallel im Text aufgeführt.

Die Gliederung entspricht einer thematischen Reihenfolge: Nach einer grundsätzlichen Charakterisierung der Systeme anhand quantenchemischer Rechnungen und stationärer Untersuchungen folgt die Diskussion der zeitaufgelösten Daten. In Kapitel 4.2 (S. 117 ff.) wird dabei der erstmalige direkte Nachweis des Einflusses von *energetisch abgesenkten Oberflächenzuständen* auf die Reaktionsdynamik der Elektrontransferreaktion in den untersuchten Systemen erbracht. Kapitel 4.3 (S. 139 ff.) behandelt die Messungen der eigentlichen Elektroneninjektion, wobei erstmals die direkte zeitaufgelöste Beobachtung einer intermolekularen Elektrontransferkinetik auf einer Zeitskala von 6 fs präsentiert wird. Abschließend befasst sich Abschnitt 4.4 (S. 157 ff.) mit kohärenten Effekten im Hinblick auf Wellenpaketspropagation und Oszillationen. Die beobachteten vibratorischen Kohärenzen werden dabei im Hinblick auf die Reaktionsdynamik ausgewertet.

### 4.1. Stationäre Charakterisierung der Systeme

Vor der Betrachtung und Diskussion der transienten Daten soll in diesem Abschnitt eine Vorabcharakterisierung der untersuchten Systeme vollzogen werden. Dabei werden nach der Beschreibung des eigentlichen Anregungsprozesses in Kapitel 4.1.1 in den beiden darauffolgenden Abschnitten die stationären Absorptions- und -Emissionsdaten diskutiert.

### 4.1.1. Molekülorbitale bei Photoanregung

Der Prozess der Photoanregung des Alizarins soll anhand Abbildung 4.1 sowie Abbildung 4.2 erläutert werden. Die folgenden Berechnungen wurden im Rahmen dieser Arbeit mit dem Programmpaket Gaussian durchgeführt (siehe Kapitel 3.2, S. 61). In Abbildung 4.1 sind in Form einer 3-D-Grafik das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO<sup>1</sup>, links) und das niedrigste unbesetzte (LUMO<sup>2</sup>, rechts) für den freien Farbstoff Alizarin dargestellt. In erster Näherung entspricht die Photoanregung dem Übergang von Elektronendichte aus dem HOMO ins LUMO. Man beobachtet bei der Anregung des freien Farbstoffmoleküls eine Verschiebung von Elektronendichte aus einem  $\pi$ -Orbital im Bereich der ersten Ringstruktur in ein wiederum  $\pi$ -artiges Orbital der Chinon-Gruppe. Aufgrund des jeweiligen  $\pi$ -Charakters der Orbitale wird in diesem Fall von einem „ $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang“ gesprochen.

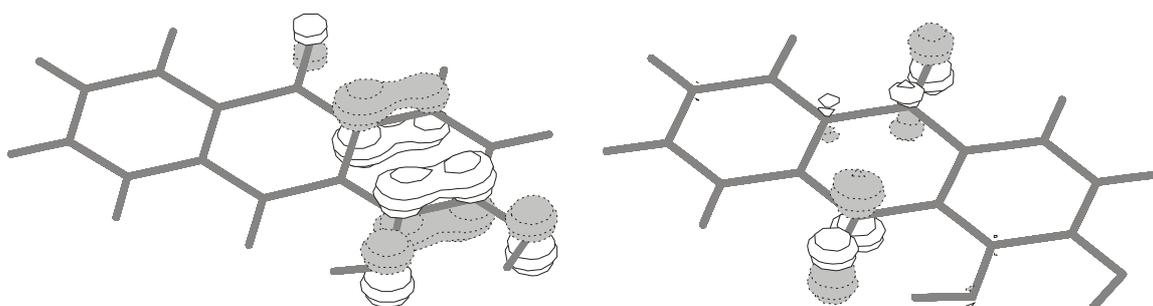


Abbildung 4.1: Orbitale, Alizarin (frei); HOMO (links), LUMO (rechts)

Für das gekoppelte System sind die bei der HOMO-LUMO-Anregung beteiligten Orbitale in Abbildung 4.2 dargestellt. Die Berechnungen stammen aus der Arbeitsgruppe Grätzel (EPFL, Lausanne, Schweiz) und wurden mit dem Tektronix CAChe Molekular-Mechanik-Programmpaket durchgeführt. Für die Geometrie-Optimierung wurde die semiempirische Quantenchemie-Software „ZINDO“ [102] mit dem Parametersatz INDO/1 verwendet. Zur Berechnung wurde die Kopplung an das Kolloid mit einem Titanatom sowie vier Sauerstoffatomen modelliert. Das komplette Kolloid wurde also durch eine einzelne  $\text{TiO}_4$ -Gruppe ersetzt. Um zu beurteilen, inwieweit die Orbitalanalysen mit Hilfe des semiempirischen ZINDO-Programmpakets der Gruppe Grätzel mit den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen, basierend auf einem DFT-Algorithmus, vergleichbar sind, wurde eine Gegenüberstellung der Orbitale des freien Alizarins herangezogen. Die nahezu perfekte Übereinstimmung der Orbitalgeometrien beider Verfahren ist in Anhang IV (S. 186) verdeut-

<sup>1</sup> engl.: **H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital

<sup>2</sup> engl.: **L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital

#### 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

licht. Darüber hinaus wird die Verlässlichkeit der ZINDO-Rechnungen durch die qualitativ gute Reproduktion der stationären Absorptionsspektren des freien sowie des gekoppelten Alizarins unterstrichen.

Bei Betrachtung der Orbitale des gekoppelten Alizarins erkennt man aufgrund der Photoanregung einen Übertrag von Elektronendichte aus dem Bereich der beiden doppelt gebundenen Sauerstoffatome der Chinon-Gruppe des mittleren Ringes (Abbildung 4.2, links) in die  $\text{TiO}_4$ -Gruppe (Abbildung 4.2, rechts), welche das Kolloid repräsentiert. Bei diesem Übergang sind zwei Eigenschaften von besonderer Bedeutung. Einerseits handelt es sich bei den beteiligten Molekülorbitalen um ein  $\pi$ - beziehungsweise ein d-Orbital, wodurch die Photoanregung durch einen  $\pi \rightarrow d$ -Übergang beschrieben wird und sich somit deutlich von der Situation des freien Alizarins in Lösung unterscheidet. Andererseits lässt sich erkennen, dass bereits während der Anregung ein erheblicher Betrag an Elektronendichte in den Bereich beziehungsweise in die Nähe des  $\text{TiO}_2$ -Kolloids übertragen wird. Es stellt sich die Frage, ob im Falle des realen gekoppelten Systems eine direkte Anregung aus dem Grundzustand in das Leitungsband des  $\text{TiO}_2$ -Kolloids in Betracht gezogen werden muss. Eine solche Anregung würde einem Reaktionsschema  $S_0 \xrightarrow{h\nu} S^+ + e^-$  entsprechen. Das absorbierte Photon würde direkt einen Übergang vom Grundzustand des Moleküls in den ladungstrennten Zustand verursachen. Dieses Reaktionsschema wird in Kapitel 4.3 (S. 139 ff.) anhand der direkt zeitaufgelösten Beobachtung der Elektronentransferreaktion ausgeschlossen und ein eindeutiger Nachweis für ein Reaktionsschema  $S_0 \xrightarrow{h\nu} S^* \rightarrow S^+ + e^-$  erbracht. Es wird folglich im Weiteren ausschließlich die lokale Anregung in den Zustand  $S^*$  mit sukzessiver Elektroneninjektion betrachtet.

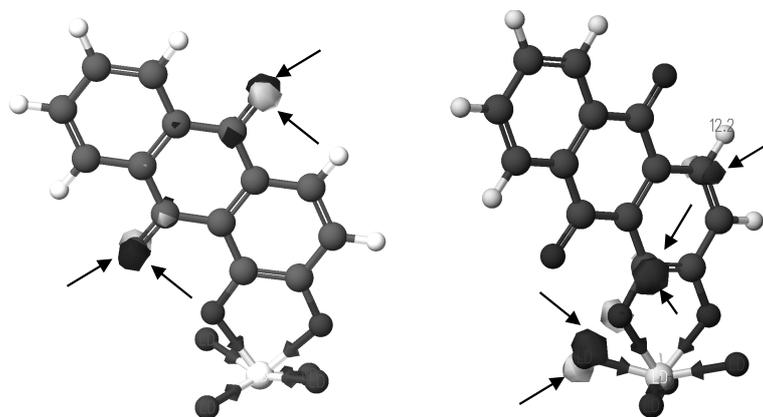


Abbildung 4.2: Orbitale, Alizarin (gekoppelt); HOMO (links), LUMO (rechts) [103]

Neben der Frage nach dem vorliegenden Reaktionsmechanismus deutet die starke Verschiebung von Elektronendichte in die räumliche Umgebung des Titanatoms an der Kopplungsstelle auf einen sehr schnellen Elektronentransfer hin. Modellhaft kann man annehmen, die beiden Potentialtöpfe des Donors und Akzeptors aus Abbildung 2.4 (S. 11) sind nur durch eine sehr schmale Tunnelbarriere getrennt. Entsprechend hoch ist die elektronische Kopplung und folglich auch die zu erwartende Injektionsrate  $k_{ET}$ , wie aus den Gleichungen (2.1.4) und (2.1.5) ersichtlich.

Zusammenfassend kann aus den gezeigten Berechnungen gefolgert werden, dass es sich bei der Photoanregung von freiem beziehungsweise gekoppeltem Alizarin um unterschiedliche elektronische Übergänge handelt und daher Messungen an den beiden Systemen nur bedingt vergleichbar sind. Weiterhin lässt die Betrachtung des LUMOs für das System Alizarin auf  $TiO_2$  eine sehr schnelle Injektionskinetik erwarten.

#### 4.1.2. Absorptionsspektren

Zur ersten optischen Charakterisierung der untersuchten Systeme soll eine Analyse der stationären Absorptions- und Emissionsspektren erfolgen. In Abbildung 4.3 sind die stationären Absorptions-Daten der verschiedenen Alizarin-Systeme gegeben. Beim Vergleich der Spektren des freien Alizarins mit denen der adsorbierten Systeme lässt sich neben einer Zunahme der maximalen Extinktion eine ausgeprägte spektrale Verschiebung aufgrund der Kopplung erkennen. Das Absorptionsmaximum für freies Alizarin in Lösung liegt bei etwa 430 nm, wohingegen die gekoppelten Systeme maximale Absorption bei etwa 500 nm aufweisen. Diese starke spektrale Verschiebung wird als Folge der starken elektronischen Kopplung zwischen Molekül und Kolloid gesehen, was in Anbetracht der Komplexbildung, beschrieben in Abschnitt 2.3.4, durchaus zu erwarten ist. Eine numerische Anpassung der Absorptionsbanden ergibt eine Breite von 81 nm und 95 nm jeweils für das freie sowie das gekoppelte System. Aus der spektralen Breite und Lage der Absorptionsbande sowie dem dazugehörigen Extinktions-Koeffizienten des gekoppelten Systems kann über die Mulliken-Hush-Gleichung der Wert der elektronischen Kopplung bei Liganden-Metall-Komplexen abgeschätzt werden [104]. Er beträgt für Alizarin/ $TiO_2$  etwa  $3100 \text{ cm}^{-1}$  [35] und gibt die Stärke der Wechselwirkung zwischen dem elektronischen Grundzustand des Moleküls und dem angeregten Zustand im Falle einer  $CT^1$ -Anregung wieder.

---

<sup>1</sup> engl.: Charge Transfer

## 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

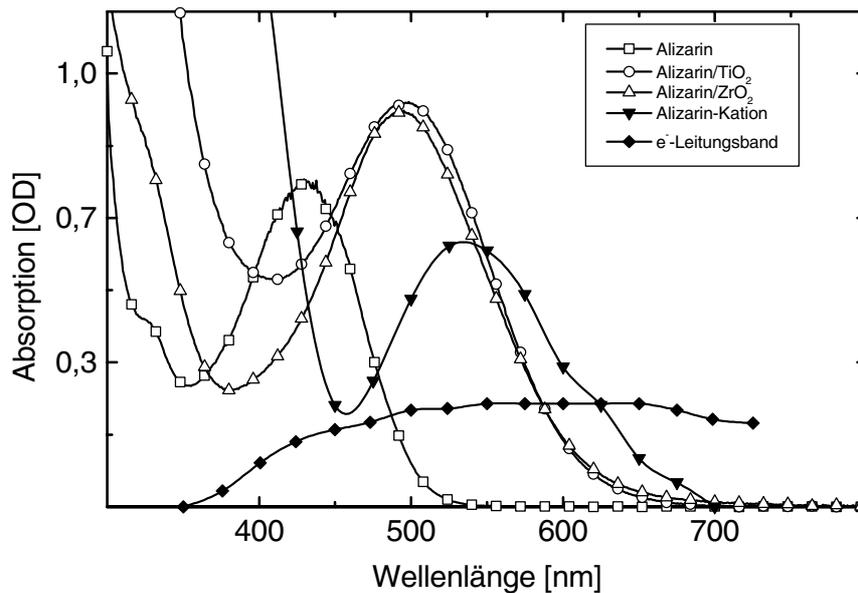


Abbildung 4.3: Stationäre Absorption der Alizarin-Systeme; Daten für Kation und Elektron aus [103]

Die vergleichbaren Absorptionseigenschaften der Systeme Alizarin/TiO<sub>2</sub> und Alizarin/ZrO<sub>2</sub> deuten auf ähnliche elektronische Verhältnisse der jeweiligen Grundzustände hin. Aus diesem Grund soll das System Alizarin/ZrO<sub>2</sub> als Referenzsystem dienen.

Die Absorptionsspektren des Alizarin-Kations und eines Elektrons im Leitungsband des Halbleiters wurden von der Arbeitsgruppe Grätzel über spektrale Subtraktion aus Nanosekundenmessungen am gekoppelten System gewonnen [103]. Man erkennt, dass vor allem für Wellenlängen größer 570 nm und kleiner 420 nm die Kation-Absorption die des ungeladenen Alizarins übersteigt, wodurch sich diese Regionen für die eindeutige Zuordnung des Kations in den transienten Daten eignen. Das Elektron zeigt eine auffällig flache, relativ schwache Absorption bis zu Wellenlängen über 700 nm, wo kein anderer der Reaktanden Absorption aufweist.

### 4.1.3. Fluoreszenz-Messungen

Eine weitere Charakterisierung der vorliegenden Systeme kann anhand der Emissionsspektren gewonnen werden. Abbildung 4.4 zeigt Fluoreszenz-Spektren der drei Proben Alizarin in Methanol (Quadrate), Alizarin auf TiO<sub>2</sub> (Kreise) sowie Alizarin auf ZrO<sub>2</sub> (Dreiecke). Die Spektren wurden mit gleicher Anregungsintensität bei einer Wellenlänge von 435 nm aufgenommen. Da in allen Messungen fast 100 % des Anreglichts absorbiert wurden, die Absorption des Fluoreszenzlichts in der Probe aufgrund der Küvettengeometrie jedoch

vernachlässigt werden kann (Kapitel 3.2.3), skaliert die absolute Höhe der Spektren mit den betreffenden Fluoreszenz-Quantenausbeuten.

Bei freiem Alizarin in Lösung ist eine ausgeprägte Stokes-Verschiebung um mehr als 200 nm zu beobachten. Dies könnte unter Umständen ein Hinweis auf einen Protonentransfer im angeregten Zustand sein. Die ausgeprägte Rotverschiebung der Fluoreszenz wäre Folge des in Grundlagenkapitel 2.3.3 (Abbildung 2.11, S. 20) erläuterten Übergangs zwischen den tautomeren Strukturen. Ebenso könnte man den schnellen nichtstrahlenden  $S^*-S_0$ -Übergang erklären, da die strahlungslose Relaxation bei Molekülen mit breiten, zum Grundzustand verschobenen Potentialflächen des angeregten Zustands aufgrund des höheren Frank-Condon-Überlapps wahrscheinlicher ist als bei einem Übergang eines „starren“ Moleküls mit ausschließlich vertikal versetzten Potentialflächen. Das Fehlen der typischen dualen Fluoreszenz, wie es in vergleichbaren Proton-Transfersystemen gefunden wurde [98], könnte im hier vorliegenden Fall des freien Alizarins in Methanol gegen das Auftreten eines Protonentransfers sprechen. Ein extrem schneller Übergang des angeregten Normal-Zustands in den tautomeren Zustand wäre aber denkbar. In diesem Fall würde ebenfalls keine ausgeprägte duale Fluoreszenz auftreten.

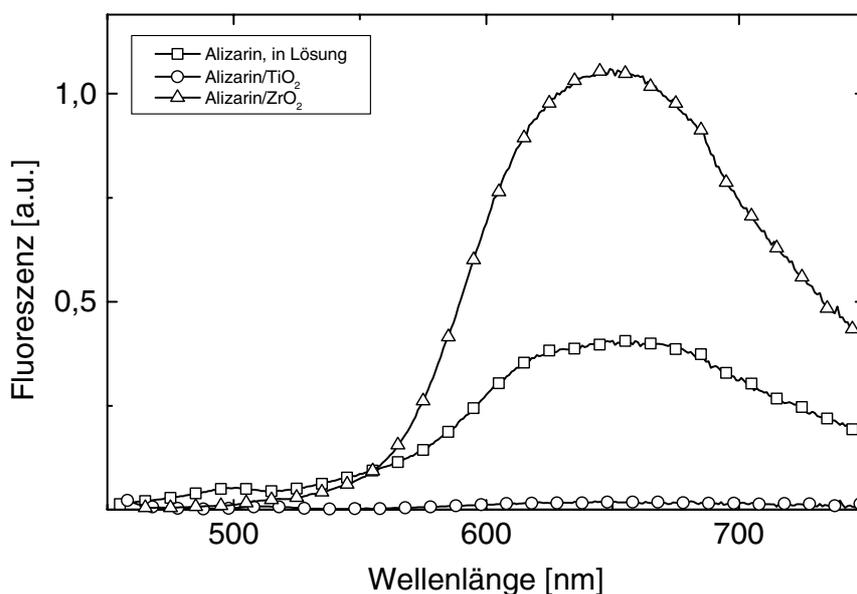


Abbildung 4.4: Stationäre Spektren der Alizarin-Systeme; Fluoreszenz

Nach Kopplung auf  $TiO_2$  lässt sich trotz der bereits niedrigen Fluoreszenz-Quantenausbeute des freien Alizarins eine fast vollständige Auslöschung der Emission feststellen. Der Faktor für die Unterdrückung beträgt mehr als zwei Größenordnungen und es konnte keine eindeutige Fluoreszenz mehr nachgewiesen werden. Die schwach zu erkennende, verbliebene

#### 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

spektrale Signatur des aufgenommenen Spektrums in Abbildung 4.4 kann nicht eindeutig der Probe Alizarin auf  $\text{TiO}_2$  zugeordnet werden, sondern stammt unter Umständen von Spuren nicht gekoppelten Alizarins oder von Verunreinigungen im Lösungsmittel. Die Unterdrückung der Fluoreszenz im Falle des  $\text{TiO}_2$  kann auf die effektive Elektroneninjektion vom Farbstoffmolekül in das Halbleiterkolloid zurückgeführt werden. Nach der Photoanregung wird der  $S_1$ -Zustand des Alizarins auf einer sehr kurzen Zeitskala effektiv entvölkert, das angeregte Elektron kann nicht mehr direkt aus dem  $S^*$ -Orbital strahlend in den Grundzustand relaxieren.

Im Fall der Probe Alizarin auf  $\text{ZrO}_2$  zeigt das Emissionsspektrum eine signifikante Erhöhung der Fluoreszenz-Quantenausbeute um etwa einen Faktor 2,5. Eine Begründung für die vorgefundene verstärkte Fluoreszenz gestaltet sich alleine anhand der stationären Daten aufwendiger und weniger eindeutig als für das  $\text{TiO}_2$ -System. Die hohe Bandkante des Halbleiterkolloids im Falle des  $\text{ZrO}_2$  verhindert eine Elektronen-Injektion in dessen Leitungsband, womit sich das Ausbleiben der Fluoreszenz-Unterdrückung wie im Falle des  $\text{TiO}_2$ -Systems erklärt. Eine Erhöhung der Fluoreszenz-Quantenausbeute könnte nun darauf zurückgeführt werden, dass der beschriebene Protonentransfer und die damit verbundene schnelle, nichtstrahlende Relaxation in den elektronischen Grundzustand aufgrund der Kopplung nicht mehr möglich sind, da die Protonen der Hydroxy-Gruppen des Alizarins bei der Adsorption abgespaltet werden. Des Weiteren kann der unterschiedliche Charakter des HOMO-LUMO-Übergangs zu einer Veränderung der strahlenden Lebensdauer führen. Da, wie bereits angesprochen, der Extinktions-Koeffizient durch die Kopplung erhöht wird, kann analog dazu eine Verkürzung der strahlenden Lebensdauer erwartet werden, was wiederum zu der beobachteten verstärkten Fluoreszenz führen würde. Dem entgegen sollte die zu erwartende Förderung nichtstrahlender Relaxationskanäle stehen. Bei der Kopplung des Farbstoffes an das Phononenbad des Halbleiterkolloids wäre eine effektivere Energieabgabe und somit eine Förderung der nichtstrahlenden Relaxation denkbar, wodurch sich die Fluoreszenz-Quantenausbeute verringern sollte.

Weiterer Aufschluss über die beteiligten Reaktionskanäle kann über Emissionsmessungen mit einer Variation der Anregungswellenlänge gewonnen werden. Dazu wurden die beiden Systeme Alizarin in Methanol und Alizarin auf  $\text{ZrO}_2$  bei Anregungswellenlängen zwischen 435 und 550 nm auf ihr Emissionsverhalten untersucht.

Für freies Alizarin in Lösung ergab sich, wie bereits erwähnt, keine messbare Abhängigkeit der Fluoreszenz-Charakteristik von der Anregungswellenlänge, wohingegen *Alizarin auf  $\text{ZrO}_2$  eine ausgeprägte duale Fluoreszenz* aufweist. Abbildung 4.5 zeigt 6 Fluoreszenz-Spektren des Alizarins an  $\text{ZrO}_2$  für Anregungswellenlängen zwischen 435 und 525 nm. Die dominante Bande von 600 nm bis über 750 nm korreliert gut mit der Fluoreszenz des freien Alizarins (siehe auch Abbildung 4.4 und Abbildung 4.5). Für Anregungswellenlängen von 435 und

465 nm ist dies die einzig abzugrenzende Emissionsbande. Mit zunehmender Anregungswellenlänge ist das Auftreten einer zusätzlichen Fluoreszenz-Bande bei etwa 550 nm zu erkennen. Eine Erhöhung der Wellenlänge des Anreglichtes führt also zum Auftreten kurzwelligerer Fluoreszenz.

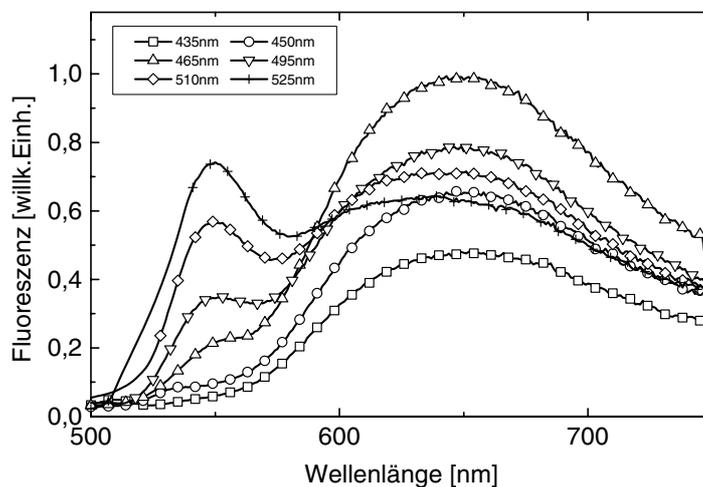


Abbildung 4.5: Duale Fluoreszenz in Alizarin/ $\text{ZrO}_2$

Ein solches Fluoreszenzverhalten kann durch ein Potentialschema wie in Abbildung 4.6 erklärt werden. In dieser Abbildung sind die Energieflächen (PES) für den Grund- und den angeregten Zustand skizziert. Die Potentialfläche des  $S^*$  muss in diesem Modell notwendigerweise über mindestens zwei Minima verfügen. Für den Zustand  $S_0$  ist in Abbildung 4.6 überdies die Besetzung des Schwingungsgrundzustandes mit der entsprechenden Besetzungswahrscheinlichkeit dargestellt. Man erkennt, dass je nach Anregungswellenlänge der  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang in deutlich unterschiedliche Regionen der  $S_1$ -Energiefläche führt. Im Fall der „langwelligeren Anregung“ reicht die Photonenenergie gerade aus, um einen Übergang in das energetisch höher gelegene Potentialminimum A des  $S^*$  zu ermöglichen. Bei der Photoanregung wird dem System kaum Schwingungsenergie zugeführt. Reicht anschließend die thermische Aktivierung nicht aus, um die Potentialbarriere in Richtung Minimum B zu überwinden, verbleibt das System im höherenergetischen Potentialminimum A, man beobachtet eine „kurzwellige Fluoreszenz“. Im Fall einer „kurzwelligeren“ Anregung, skizziert in Abbildung 4.6 durch zwei alternative Anregungspfeile, reicht die Überschussenergie aus, um die Potentialbarriere zwischen beiden Minima zu überwinden. Das System ist somit in der Lage, aus Minimum B strahlend zu relaxieren, aufgrund des geringeren  $S^* - S_0$ -Abstandes verbunden mit einer deutlich langwelligeren Emission. Das beschriebene Potentialschema erfüllt also die gestellten Forderungen und kann qualitativ für das System Alizarin an  $\text{ZrO}_2$  übernommen werden. Dabei soll noch einmal unterstrichen werden, dass das Auftreten einer

#### 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

dualen Fluoreszenz ausschließlich für das gekoppelte System Alizarin an  $\text{ZrO}_2$  beobachtet wurde. In freien Hydroxy-Anthrachinon-Systemen wurde duale Fluoreszenz aufgrund der Proton-Transferreaktion beobachtet [98], ein Mechanismus, der im Falle der Alizarin/ $\text{ZrO}_2$ -Probe aufgrund der Protonenabspaltung bei der Kopplung ausgeschlossen ist. Daher kann dieses Fluoreszenzverhalten als erster Hinweis für die Existenz zusätzlicher energetischer Niveaus bei den gekoppelten Systemen gewertet werden.

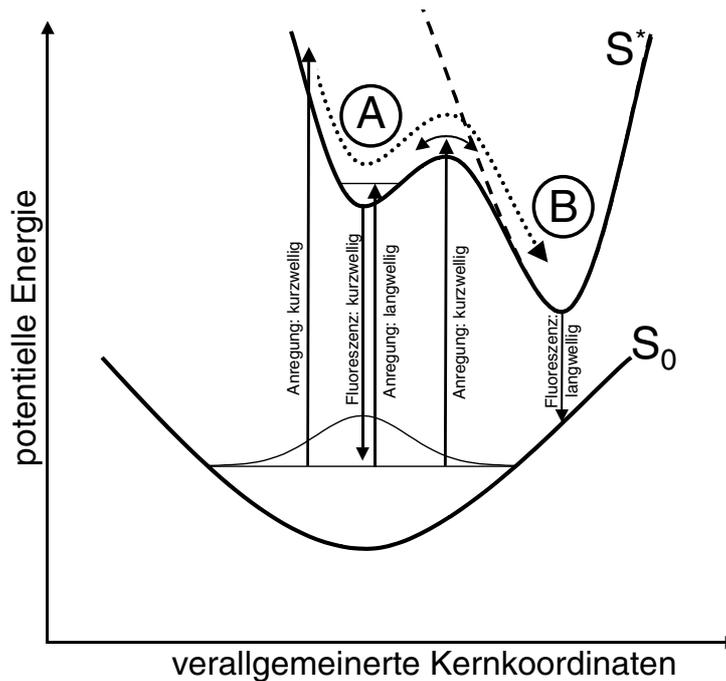
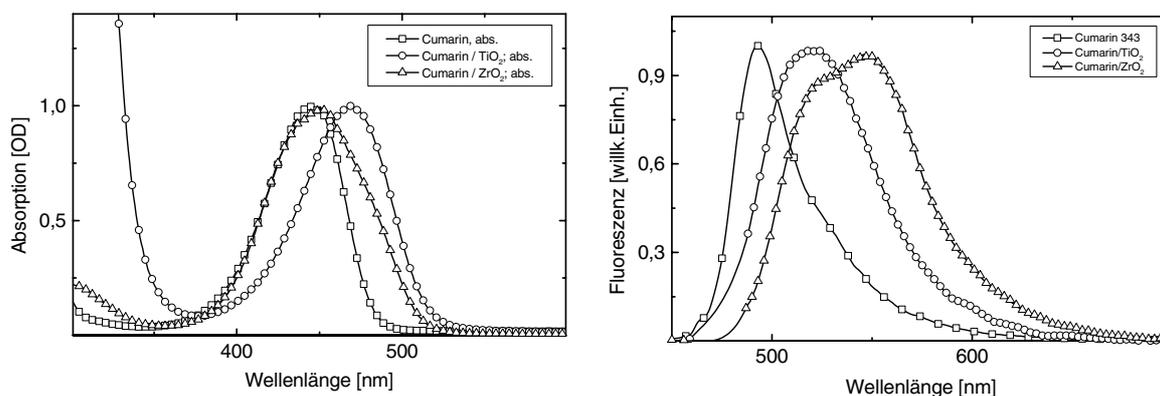


Abbildung 4.6: Duale Fluoreszenz; PES Modell

Eine ausgeprägte Heterogenität der Probe als Ursache für die duale Fluoreszenz scheint nicht plausibel, da das stationäre Absorptionsspektrum keinerlei Schultern oder ähnliche Charakteristika zeigt, die auf drastisch unterschiedliche energetische Situation der einzelnen Alizarin-Moleküle hinweisen würden. Geht man von einem identischen Kopplungsmechanismus der Moleküle an  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  aus, kann aufgrund der stark unterdrückten Fluoreszenz bei  $\text{TiO}_2$  auch für  $\text{ZrO}_2$  auf eine sehr effektive Kopplung und extrem niedrige Konzentration freier Alizarin-Moleküle geschlossen werden.

Um genauer zu untersuchen, inwieweit Merkmale der stationären Absorptions- und Emissionsspektren dem Farbstoffmolekül Alizarin oder der Kopplung an das Kolloid zuzuordnen sind, soll ein Vergleich zu stationären Messungen an den Cumarin-Systemen diskutiert werden. Abbildung 4.7 (links) zeigt normierte Absorptionsspektren von freiem Cumarin 343 in Methanol, Cumarin auf  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$ . Zwischen den Proben Cumarin in Lösung und Cumarin auf  $\text{TiO}_2$  ist eine spektrale Verschiebung des Absorptionsmaximums um circa 20 nm

von 445 nm auf 468 nm festzustellen. Diese, verglichen mit Alizarin geringere Rotverschiebung drückt die schwächere elektronische Kopplung aus. Für Cumarin/TiO<sub>2</sub> ist die steile Absorptionsflanke bei <350 nm auf die Interbandabsorption in TiO<sub>2</sub> zurückzuführen. Auffällig bei Cumarin/ZrO<sub>2</sub> ist die offensichtliche Abweichung des Absorptionsspektrums sowohl von freiem Cumarin als auch von Cumarin auf TiO<sub>2</sub>. Das Absorptionsmaximum des ZrO<sub>2</sub>-Systems stimmt gut mit dem des freien Cumarins überein, die langwellige Flanke mit dem Spektrum des TiO<sub>2</sub>-Systems. Die Gestalt des Spektrums lässt für das ZrO<sub>2</sub>-System eine Überlagerung aus zwei elektronischen Übergängen plausibel erscheinen, wobei die langwellige Flanke mit dem gekoppelten TiO<sub>2</sub>-System korreliert, die kurzwellige mit dem freien Cumarin in Lösung. Eine inhomogene Überlagerung aus gekoppelten und ungekoppelten Molekülen kann ausgeschlossen werden, da die Fluoreszenzdaten des Cumarin/ZrO<sub>2</sub> keine Signatur des freien Farbstoffs zeigen (Abbildung 4.7 rechts).



**Abbildung 4.7: Stationäre Spektren der Cumarin-Systeme (normiert); Absorption (links), Emission (rechts)**

In Abbildung 4.7 (rechts) sind normierte Fluoreszenzkurven der drei untersuchten Cumarin-Proben dargestellt. Es wurde für Cumarin ebenfalls eine starke Unterdrückung der Fluoreszenz aufgrund der Kopplung an TiO<sub>2</sub> festgestellt. Der Unterdrückungsfaktor kann mit >100 angegeben werden. Im Gegensatz zum System Alizarin stellt man für Cumarin auch bei der Kopplung an ZrO<sub>2</sub> eine Fluoreszenzunterdrückung fest, jedoch in geringerem Ausmaß. Es fällt auf, dass alle drei Emissionskurven eine ausgeprägte Spiegelsymmetrie zu den Absorptionsspektren aufweisen, ein starker Hinweis, dass die Emission aus demselben elektronischen Zustand erfolgt, in den die S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub>\*-Anregung führt.

Bei Untersuchungen im Hinblick auf duale Fluoreszenz, ähnlich dem Alizarin/ZrO<sub>2</sub>-System, lässt sich für Cumarin auf ZrO<sub>2</sub> eine deutlich weniger ausgeprägte Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge feststellen. Abbildung 4.8 zeigt Fluoreszenzkurven für Cumarin auf

#### 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

ZrO<sub>2</sub> für die Anregungswellenlängen 430 nm und 490 nm. Messpunkte um die Anregungswellenlänge sind dabei ausgelassen, über die entstehende Lücke ist interpoliert. Es ist auch in diesem Fall die Signatur zweier schwach getrennter Banden zu erkennen. Die Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge hinsichtlich der Intensitätsverteilung der beiden Banden ist weniger ausgeprägt als im Falle des Alizarins. Des Weiteren schiebt die spektrale Lage der Emissionsbanden analog der jeweiligen Anregungswellenlängen. Das heißt, bei langwelligerer Anregung tritt die langwellige Bande stärker hervor. Ein solches Verhalten kann ebenfalls durch Potentialflächen mit 2 Minima wie in Abbildung 4.6 erklärt werden. In Falle des Cumarins würde jedoch das Minimum B energetisch über Minimum A liegen, die Besetzung würde eine höherenergetische Anregung erfordern.

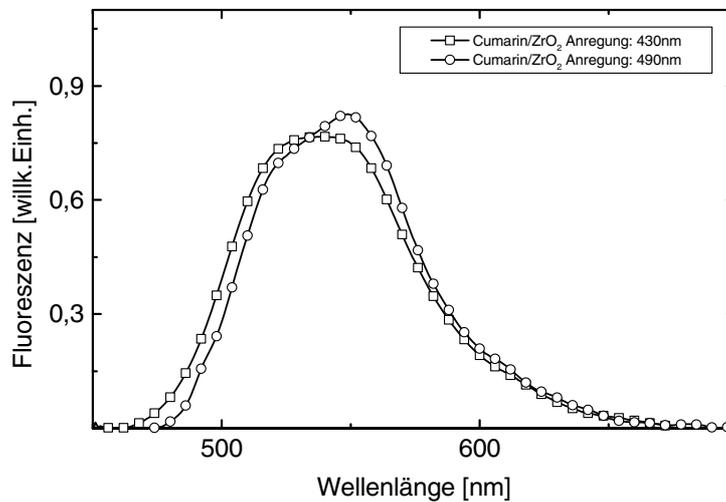


Abbildung 4.8: Duale Fluoreszenz bei Cumarin

Da in beiden Farbstoffsystemen eine duale Emissionscharakteristik vorgefunden wird, ist diese mit hoher Wahrscheinlichkeit der Kopplung an die Kolloidoberfläche zuzuschreiben und könnte bereits ein Hinweis auf zusätzliche Energiezustände sein. Eine eindeutige Klärung und Zuordnung der beteiligten Reaktionsmechanismen erfordert jedoch die Auswertung der transienten Messdaten im folgenden Abschnitt.

## 4.2. Energetisch abgesenkte Oberflächenzustände

In den folgenden Kapiteln 4.2 bis 4.4 soll die Reaktionsdynamik der Systeme anhand der Femtosekunden-Messdaten diskutiert werden. Im folgenden Abschnitt 4.2 werden die Daten im Hinblick auf den Nachweis energetisch abgesenkter Trap<sup>1</sup>-Zustände an der Oberfläche der Kolloide ausgewertet. Alle Messdaten in Abschnitt 4.2 wurden bei einer Anregungswellenlänge von 435 nm aufgenommen. Zur Diskussion werden die Datensätze der transienten Messungen jeweils in vier unterschiedlichen Formen präsentiert:

*(i) Eine 3-D-Darstellung* (Abbildungen 4.9, 4.13, 4.17) der transienten Absorptionsänderungen aller Wellenlängenkanäle über den gesamten Zeitbereich soll einen Überblick über die vorliegende Dynamik geben. Abgebildet sind dabei jeweils die angepassten Modellkurven aus den globalen Fitprozeduren. Zur Beurteilung der Qualität der einzelnen angepassten Kurven sind in Anhang V dazugehörige ausgewählte Einzelkurven nebst Fitkurven abgebildet. *(ii) Einzelne Transienten* (Abbildungen 4.10, 4.14, 4.18) an spektral charakteristischen Stellen sollen einen groben Überblick über die beteiligten Zeitskalen einer jeweiligen Reaktionsdynamik geben. Des Weiteren werden *(iii) transiente Spektren* (Abbildungen 4.11, 4.15, 4.19) zur Zuordnung der jeweiligen beobachteten Kinetiken herangezogen, die eine Identifizierung der beteiligten Spezies erlauben. Die Diskussion und Interpretation der beobachteten Kinetiken soll dann anhand von *(iv) Amplitudenspektren* (Abbildungen 4.12, 4.16, 4.20) erfolgen (siehe auch 3.5.2, S. 101).

### 4.2.1. Alizarin in Lösung

Für eine erste Charakterisierung der Dynamik der untersuchten Systeme soll eine Analyse der transienten Absorptionsänderungen des freien Alizarins erfolgen. In der 3-D-Darstellung in Abbildung 4.9 ist zu erkennen, dass die Dynamik des Alizarins nach Photoanregung in zwei spektrale Bereiche sowohl positiver als auch negativer transienter Absorption zu unterteilen ist. Die Zeitskala der vorliegenden Reaktionskinetik scheint weitgehend unabhängig von der Abtastwellenlänge.

---

<sup>1</sup> engl.: die Falle; energetisch abgesenkte Zustände

#### 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

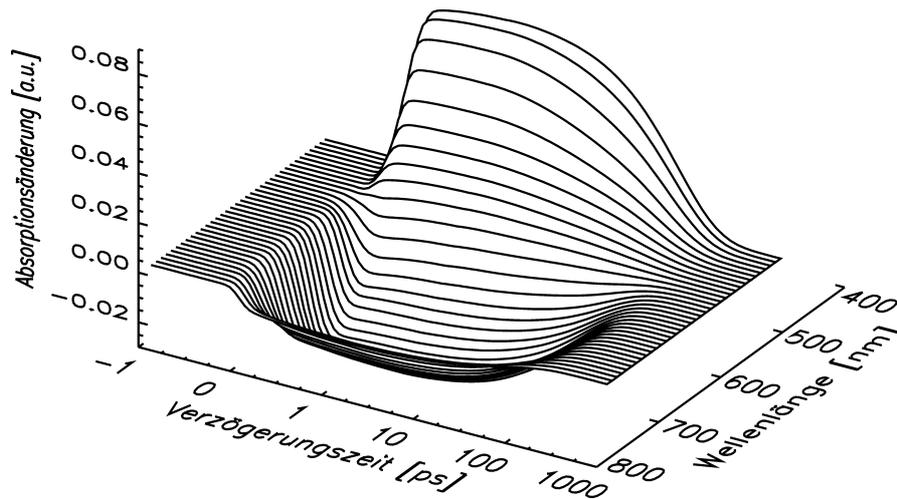


Abbildung 4.9: Transiente Absorptionsänderung (Fitkurven); freies Alizarin in Lösung

In der gewählten „lin-log“-Darstellung sind, wie in Abbildung 4.10, die Daten im Zeitbereich von  $-1$  ps bis  $+1$  ps gegenüber einer linearen Zeitskala aufgetragen, für alle Verzögerungszeiten größer  $1$  ps gegenüber einer logarithmischen. Zur Beurteilung des Zeitverhaltens zeigt Abbildung 4.10 drei einzelne Transienten des freien Alizarins in Lösung.

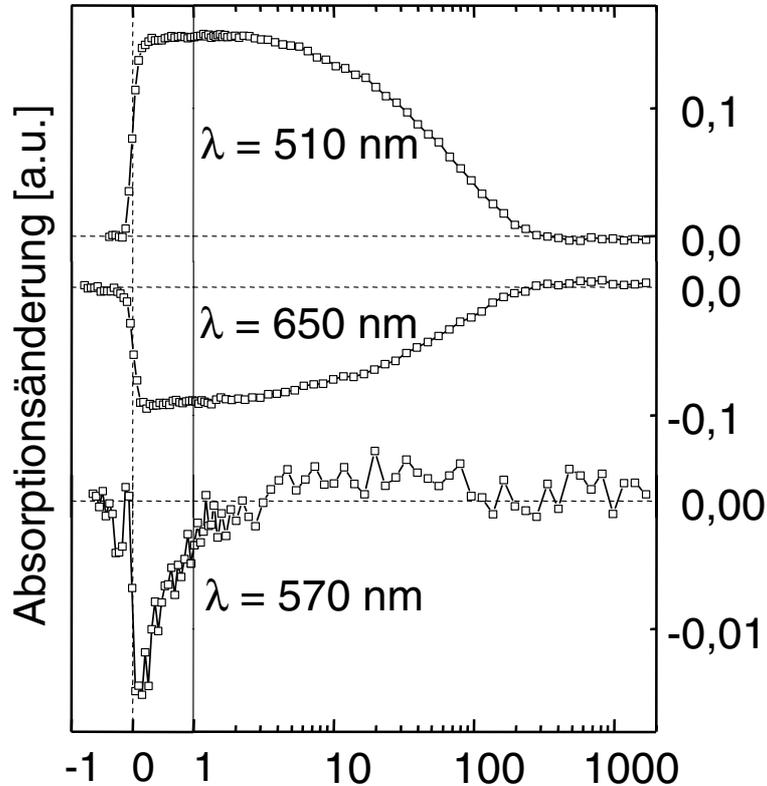
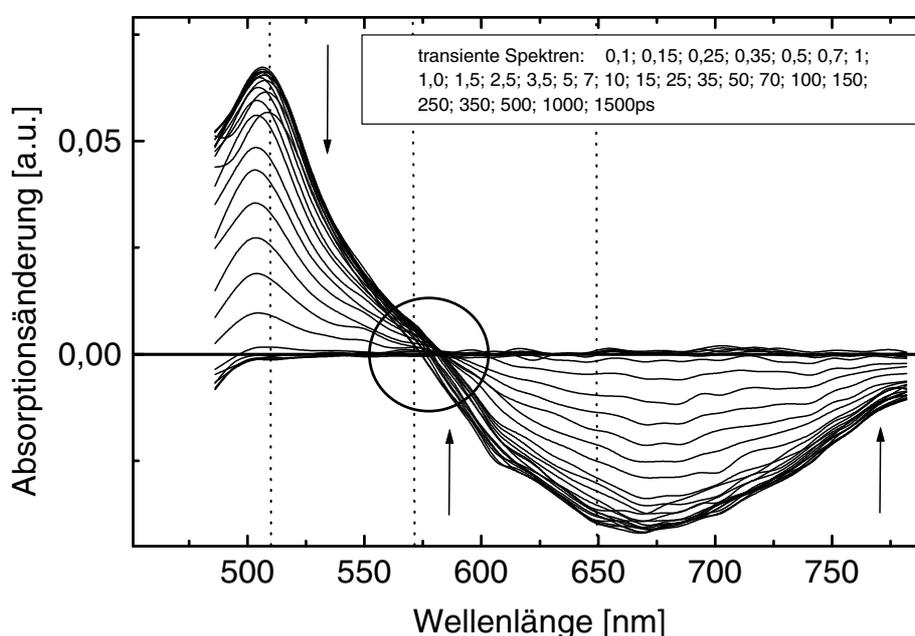


Abbildung 4.10: Transienten; freies Alizarin in Lösung

Die beiden dominanten Kinetiken bei 510 und 650 nm zeigen eine im Bereich der Zeitauflösung instantane Absorption zu- beziehungsweise -abnahme, die bis zu Zeiten über 10 ps quasi unverändert erhalten bleiben. Im Zeitbereich von 10 bis 100 ps fallen dann beide Signale monoton auf Null ab. Dieses Verhalten impliziert einen  $S_1$ -Zerfall des Farbstoffs auf einer Zeitskala von einigen zehn Pikosekunden, der synchron auf beiden Wellenlängenkanälen beobachtet wird. Die dritte gezeigte Transiente in Abbildung 4.10 bei einer Wellenlänge von 570 nm zeigt eine Kinetik mit einer circa 10-mal kleineren Amplitude. Die Zeitskala für diese Kinetik liegt bei einigen hundert Femtosekunden, einer typischen Zeit für innere Schwingungsverteilung (IVR<sup>1</sup>) oder dynamische Solvation [195,196].



**Abbildung 4.11: Transiente Spektren; freies Alizarin in Lösung; vertikale Linien: spektrale Lage der Transienten in Abbildung 4.10**

Für die weitere spektrale Zuordnung der beobachteten Effekte bieten sich transiente Spektren, oft auch als „Zeitschnitte“ bezeichnet, an. Die transienten Absorptionsänderungen werden zu definierten Verzögerungszeiten als Funktion der Wellenlänge aufgetragen. Abbildung 4.11 zeigt einen Satz solcher Spektren für Verzögerungszeiten zwischen 0,1 ps und 1,5 ns. Es lassen sich analog Abbildung 4.9 deutlich zwei spektrale Bereiche erkennen, für Wellenlängen kürzer 570 nm eine Absorptionzunahme, für Wellenlängen größer 570 nm eine Absorptionsabnahme. Eine Zuordnung der beiden Spektralbereiche kann durch einen Vergleich der transienten Spektren in Abbildung 4.11 mit den stationären Emissionsdaten aus Abbildung 4.4 (S. 111) erfolgen. Die spektral breite Fluoreszenzbande korreliert gut mit dem Bereich

<sup>1</sup> engl.: Internal Vibrational Redistribution

#### 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

negativer Differenzabsorption in den transienten Spektren. Die Signale für Wellenlängen größer 570 nm können somit stimulierter Emission zugeordnet werden. Der Kurvenverlauf für Wellenlängen kleiner 570 nm mit positiver Differenzabsorption kann als Absorption des angeregten Zustands (Excited-State-Absorption) identifiziert werden, wobei das positive Signal für Wellenlängen  $<500$  nm durch den Effekt des Ausbleichens des Grundzustands teilweise kompensiert wird.

Weiterhin erlaubt die Analyse transientser Spektren neben der spektralen Zuordnung die Suche nach isosbestischen Punkten, das heißt Wellenlängen, bei denen sich die Absorption während einer Reaktion nicht ändert. Die Existenz isosbestischer Punkte kann immer als starkes Indiz für eine einphasige Reaktion  $A \rightarrow B$  gewertet werden.<sup>1</sup> Abbildung 4.11 weist einen isosbestischen Punkt bei einer Wellenlänge von 570 nm auf (Kreis). In diesem Wellenlängenbereich heben sich die dominanten positiven und negativen Signaturen der Excited-State-Absorption und der stimulierten Emission gerade gegenseitig auf. Der zugrunde liegende Reaktionsmechanismus sollte daher ein einfacher Zerfall vom angeregten in den Grundzustand auf einer Zeitskala von einigen zehn Pikosekunden sein.

Bei genauem Betrachten der Schar transientser Spektren lässt sich erkennen, dass es sich für kurze Verzögerungszeiten um keinen perfekt isosbestischen Punkt handelt, man beobachtet eine spektrale Dynamik. Diese schwach ausgeprägte Zeitentwicklung spiegelt sich in der Transienten bei 570 nm in Abbildung 4.10 (S. 118) wider. Man erkennt anhand der Spektren in Abbildung 4.11, dass auf der Zeitskala einiger hundert Femtosekunden eine leichte Rotverschiebung der kurzwelligen Flanke der Emissionsbande zu verzeichnen ist. Anhand der transienten Spektren ist jedoch kaum zu beurteilen, ob bei der langwelligen Flanke der Emissionsbande ebenfalls eine Rotverschiebung oder aber ein Blauverschiebung vorliegt. Es kann somit an dieser Stelle noch nicht beurteilt werden, ob eine dynamische Verschiebung oder aber eine Verschmälerung des kompletten Emissionsspektrums zu verzeichnen ist. Eine Rotverschiebung wäre typisch für die Relaxation der Lösungsumgebung aufgrund der veränderten Polarisationsverhältnisse nach dem  $S_0$ - $S_1$ -Übergang, ein Effekt der als „dynamische Solvation“ bezeichnet wird [195,196]. Eine interne Umverteilung der Schwingungsenergie auf andere Moden (IVR) in einem Zeitbereich von einigen hundert Femtosekunden würde in erster Linie zu einer dynamischen Verschmälerung des Spektrums führen. Die bereits angesprochene Protonentransfer-Reaktion erscheint als Ursache für diese schwache spektrale Änderung eher unplausibel, da beim Übergang in einen anderen elektronischen Zustand eine ausgeprägtere Änderung im Spektrum zu erwarten wäre.

---

<sup>1</sup> Bei zwei Spektren (Spektren der Zustände A und B) existiert in der Regel ein Punkt gleicher Absorption, bei drei Spektren nicht zwingend.

Anhand der präsentierten Daten soll an dieser Stelle eine weitere Möglichkeit im Zusammenhang mit isosbestischen Punkten veranschaulicht werden, die in der Kurzzeitspektroskopie von großer Bedeutung ist und im folgenden Kapitel 4.3.1 (S. 140 ff.) zur Anwendung kommt. Liegt wie in Abbildung 4.11 ein isosbestischer Punkt für eine dominante Reaktion vor, bietet sich bei der entsprechenden Wellenlänge die Möglichkeit, Reaktionen mit schwacher Amplitude beziehungsweise sehr schneller Kinetik zuverlässig zu messen. In dem hier beschriebenen Fall wäre dies die Beobachtung einer Kinetik auf einer Zeitskala von wenigen hundert Femtosekunden mit extrem kleinem Signal (Abbildung 4.10), trotz dem deutlich stärkeren Signal der dominanten, langsameren Grundzustands-Relaxation.

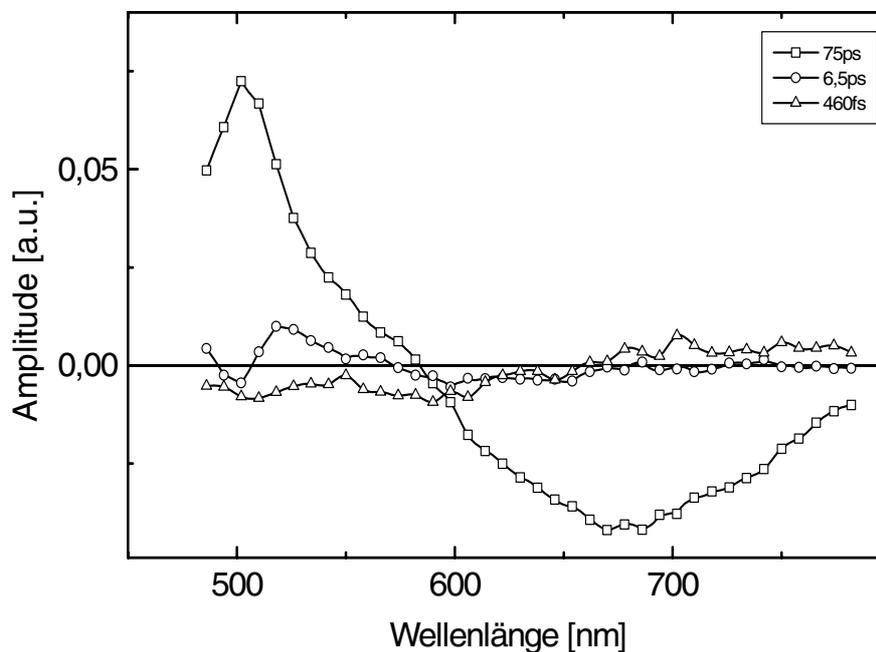


Abbildung 4.12: Amplitudenspektren; freies Alizarin in Lösung

Nach einem groben Überblick über die Dynamik und deren spektrale Zuordnung über eine Analyse der transienten Spektren soll nun eine genauere Betrachtung der Reaktionsraten und Zeitkonstanten mit Hilfe der Amplitudenspektren gewonnen werden. Wie in Kapitel 3.5.2 (S. 101) beschrieben, werden die aufgenommenen Transienten mit der Summe einer definierten Zahl von Exponentialfunktionen verschiedener Zerfallszeiten numerisch angepasst und die resultierenden linearen Vorfaktoren in Form eines Spektrums, dem Amplitudenspektrum, dargestellt.

Die transienten Daten des freien Alizarins lassen sich mit drei Zeitkonstanten, deren Amplituden in Abbildung 4.12 aufgetragen sind, sehr gut anpassen (Anhang 6.1.1, S. 187 ff.). Die drei Zeiten der jeweiligen Exponentialfunktionen liegen bei 460 fs, bei 6,5 ps und bei 75 ps. Es ist zu erkennen, dass die gesamte Dynamik des Systems durch die 75-ps-Zeit dominiert wird, die

#### 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

beiden anderen Zeiten spielen eine untergeordnete Rolle und liegen in ihren Amplituden fast eine Größenordnung unter denen der 75-ps-Zeit. Die Signatur der 75-ps-Komponente entspricht analog zu den transienten Spektren im Bereich über 600 nm der Abnahme des Signals stimulierter Emission, im Bereich kleiner 600 nm der Abnahme der Excited-State-Absorption. Da die Evolution beider Effekte mit exakt derselben Zeitkonstanten abläuft, ist diese Kinetik eindeutig mit der  $S^*-S_0$ -Relaxation zu identifizieren.

Die Signatur der 6,5-ps-Komponente kann aufgrund ihrer im Bereich über 550 nm unspezifischen Form sowie der typischen Zeitskala einer vibratorischen Kühlung des Moleküls zugeordnet werden. Diese Annahme wird durch den charakteristischen Verlauf des Amplitudenspektrums dieser Komponente im Spektralbereich um 500 nm bestätigt. Die zur x-Achse antisymmetrische Signatur kann durch eine Verschmälerung sowie eine leichte Blauverschiebung der Absorptionsbande des angeregten Zustands erklärt werden wie sie für einem molekularen Kühlprozess typisch sind. Das Molekül gibt folglich auf einer Zeitskala von 6,5 ps seine vibratorische Überschussenergie an das Lösungsmittel ab und gleicht die Besetzung seiner Schwingungsmoden an die Lösungsmitteltemperatur an.

Die 460-fs-Zeitkomponente weist auf eine schwache dynamische Verschiebung des Emissions-Spektrums hin. Im Bereich 650 nm, in etwa dem Maximum der Emission, ist keine Amplitude zu beobachten, bei kürzeren Wellenlängen drücken die negativen Amplituden eine Abnahme stimulierter Emission aus, bei längeren Wellenlängen die positiven Amplituden eine Zunahme. Eine solche Signatur ist typisch für die dynamische Verschiebung einer Bande. Ein Protonentransfer als Ursache für diese dynamische Stokes-Verschiebung kann aufgrund der niedrigen Signalamplitude als unwahrscheinlich eingestuft werden. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass ein Protonentransfer auf einer noch kürzeren Zeitskala stattfindet.

Wie bereits in Zuge der Diskussion der transienten Spektren erläutert, deutet die Verschiebung mehr auf die dynamische Solvation, also den Lösungsmittelrespons aufgrund der veränderten Polarisationsverhältnisse nach der Photoanregung, hin. Die Umverteilung vibratorischer Energie auf andere Schwingungsmoden (IVR) würde in erster Linie zu einer Verschmälerung der Absorptionsbande führen und nicht, wie beobachtet, zu einer Rotverschiebung. IVR als Ursache für die 460-fs-Dynamik erscheint somit eher unwahrscheinlich.

Zusammenfassend können die Ergebnisse der transienten Messungen an freiem Alizarin in Lösung mit folgendem Reaktionsschema beschrieben werden: Nach der  $S_0-S^*$ -Photoanregung erfolgt unter Umständen die Umlagerung eines Wasserstoffatoms zu einer Tautomerstruktur. Daraufhin folgt eine interne Umverteilung der vibratorischen Energie des Moleküls auf einer Zeitskala von 460 fs. In etwa 6,5 ps kühlt das Molekül vibratorisch auf die Umgebungstemperatur wobei es seine Schwingungsenergie an das Lösungsmittel abgibt. Der Übergang in den elektronischen Grundzustand erfolgt mit einer mono-exponentiellen Zerfallskinetik auf einer Zeitskala von 75 ps. Diese, für einen Farbstoff sehr schnelle Relaxation in den Grundzustand

erklärt die extrem hohe Photostabilität des Farbstoffs als Voraussetzung für seine weite Verbreitung als Färbemittel. Trotzdem stellt das beobachtete Verhalten eine typische Farbstoffdynamik dar und soll daher als Ausgangspunkt für die Analyse der gekoppelten Systeme dienen.

### 4.2.2. Alizarin auf TiO<sub>2</sub>

Nach der Diskussion der Daten des freien Alizarins in Lösung als Vergleichsprobe soll nun auf das eigentlich zu untersuchende System Alizarin auf TiO<sub>2</sub> eingegangen werden. Wie im vorhergehenden Kapitel sollen die Messergebnisse anhand einer 3-D-Übersichtsdarstellung, einzelner Transienten, transienter Spektren sowie Amplitudenspektren diskutiert werden.

Abbildung 4.13 zeigt den gesamten Zeitverlauf der transienten Absorptionsänderung aller Kanäle. Eine Darstellung der dazugehörigen Rohdaten sowie der Fitkurven ist in Anhang 6.1.2 zu finden. Im Vergleich zur Kinetik des freien Alizarins in Abbildung 4.9 lässt sich eine komplett abweichende spektrale Charakteristik erkennen. Im Bereich von Wellenlängen über 550 nm lässt sich eine positive Differenzabsorption feststellen, für kürzere Wellenlängen eine negative.

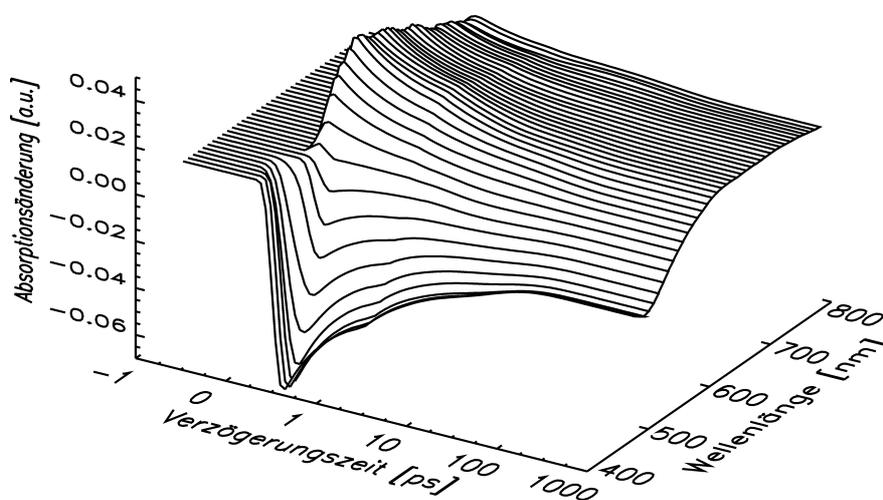


Abbildung 4.13: Transiente Absorptionsänderung (Fitkurven); Alizarin/TiO<sub>2</sub>

Das grobe Zeitverhalten kann in Abbildung 4.14 am Verlauf zweier typischer Transienten der beiden Spektralbereiche bei den Wellenlängen 502 und 742 nm überblickt werden. Beim Vergleich mit den Transienten des freien Alizarins (Abbildung 4.10; S. 118) fallen zwei dominante Unterschiede auf. Einerseits ist bei beiden Kurven in Abbildung 4.14 ein ausgeprägter Offset zu langen Zeiten zu erkennen, die Signale weichen bis zur maximal gemessenen Verzögerungszeit noch von Null ab, während im Fall des freien Alizarins nach

#### 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

100 ps eine praktisch vollständige Relaxation zu beobachten ist. Andererseits ist bei beiden Transienten in Abbildung 4.14 eine ausgeprägte, schnelle Kinetik zu erkennen. Während bei freiem Alizarin eine solch schnelle Kinetik nur mit äußerst kleiner Amplitude zu beobachten ist, lässt sich für das gekoppelte System eine Signalabnahme um circa 30 % innerhalb einer Pikosekunde verzeichnen. Daraus kann man bereits an dieser Stelle schließen, dass im Falle des Alizarin an  $\text{TiO}_2$  nach Photoanregung keine einfache mono-exponentielle Zerfallskinetik vorliegt.

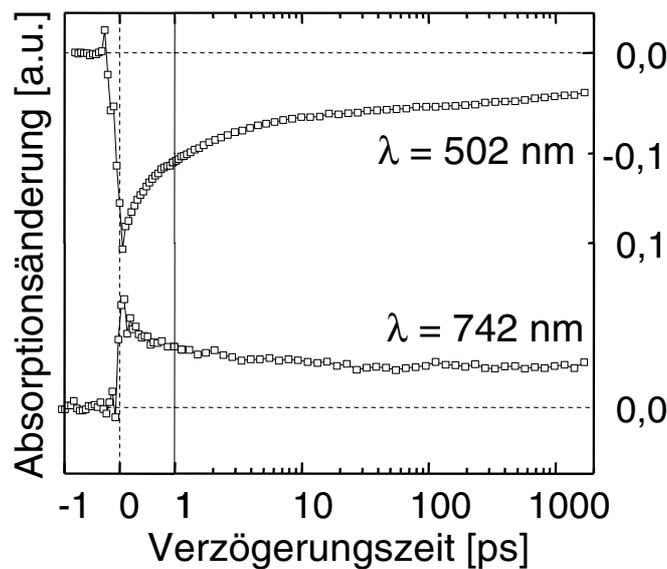


Abbildung 4.14: Transienten; Alizarin/ $\text{TiO}_2$

Für eine spektrale Zuordnung und die Identifizierung der beteiligten Reaktanden soll wiederum auf die transienten Spektren der Messdaten zurückgegriffen werden (Abbildung 4.15). Ein Vergleich der Spektren mit den stationären Absorptionsdaten aus Abbildung 4.3 (S. 110) erlaubt, die beobachtete Dynamik um 500 nm auf ein Ausbleichen der Absorption des Grundzustands zurückzuführen. Die strukturlose unspezifisch flache Absorptionscharakteristik für Wellenlängen über 550 nm entspricht typischerweise dem Absorptionsverhalten eines Elektrons im Leitungsband des  $\text{TiO}_2$ -Kolloids mit einer überlagerten Kation-Absorption. Die schwach ausgeprägte Schulter bei etwa 600-650 nm reflektiert die Absorption des Kations, welche in diesem Spektralbereich die Absorption des ungeladenen Alizarins übersteigt (vergleiche Abbildung 4.3, S. 110).

Die spektrale Differenzsignatur entspricht also qualitativ gut einer reduzierten Grundzustandspopulation mit einem überlagerten Absorptionssignal aus Alizarin-Kationen und Leitungsbandelektronen ( $\text{S}^+$ ;  $\text{e}^-$ ). Da diese Zuordnung qualitativ für alle transienten Spektren gilt, kann gefolgert werden, dass für den gesamten untersuchten Zeitbereich der ladungsge-

trennte Zustand vorliegt, die eigentliche Elektroneninjektion kann also in diesen Messungen nicht zeitlich aufgelöst werden. Für diese Annahme spricht auch der ausgeprägte isosbestische Punkt in Abbildung 4.15. Dieser ist wiederum ein Indiz für eine einphasige Reaktion  $A \rightarrow B$ , in diesem Fall die Rekombination des Alizarin-Kations und des injizierten Elektrons zum ungeladenen Grundzustand des Alizarins:  $S^+ + e^- \rightarrow S_0$ .

Dieses Modell wird in Kapitel 4.3 bei der direkten Untersuchung des Injektionsprozesses bestätigt. Es wird anhand von Messungen mit extrem hoher Zeitauflösung gezeigt, dass der Injektionsprozess auf einer Zeitskala von circa 6 fs abläuft, also in den hier gezeigten Daten nicht zu beobachten ist.

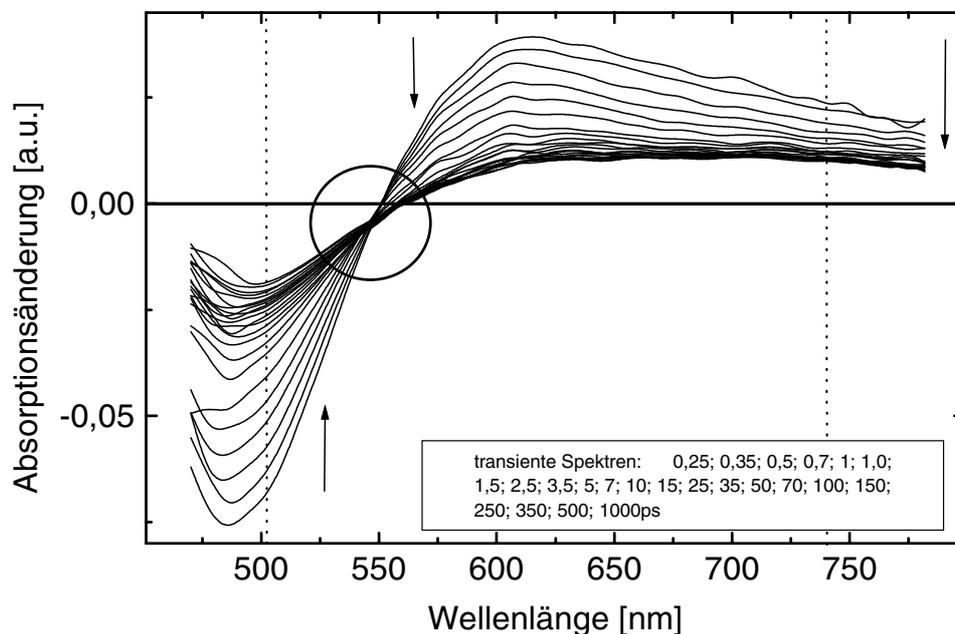


Abbildung 4.15: Transiente Spektren; Alizarin/TiO<sub>2</sub>

Eine Analyse der Geschwindigkeit beziehungsweise der Zeitkonstanten der beobachteten Rückreaktion  $S^+ + e^- \rightarrow S_0$  soll wiederum mit Hilfe einer Diskussion der Amplitudenspektren des Datensatzes erfolgen. Für eine gute Anpassung der Daten sind fünf unterschiedliche Zerfallszeiten mit 370 fs, 2 ps, 24 ps, 629 ps und „unendlich“ (numerisch  $10^9$  ps) notwendig. In Abbildung 4.16 sind die drei Spektren der globalen Anpassungsrechnung mit den höchsten Amplituden dargestellt. Die nicht eingezeichneten Spektren besitzen ein um etwa Faktor 5 kleineres Signal. Die Signaturen der drei abgebildeten Kurven zeigen untereinander Ähnlichkeit in Übereinstimmung mit der oben getroffenen Feststellung, dass alle Zeitkomponenten in erster Näherung ein und dieselbe Reaktion beschreiben. Es handelt sich bei der Rückreaktion  $S^+ + e^- \rightarrow S_0$  offenbar um eine Reaktion mit einem stark nichtexponentiellen Charakter.

#### 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

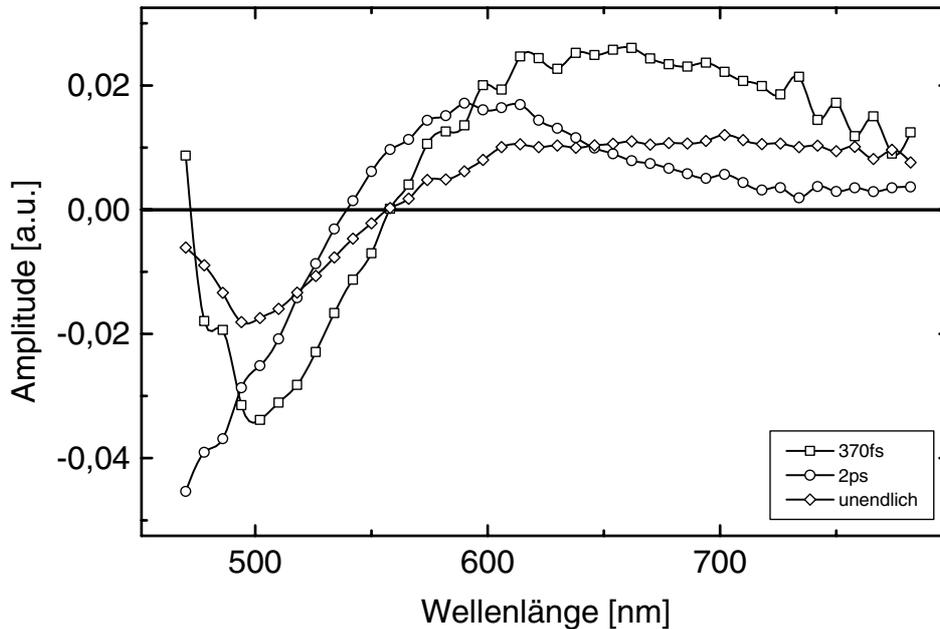


Abbildung 4.16: Amplitudenspektren; Alizarin/TiO<sub>2</sub>

##### *Abweichung des Amplitudenspektrums der 2-ps-Komponente*

Trotz der Dominanz der spektralen Signatur der Rekombination zwischen injiziertem Elektron und Alizarin-Kation erkennt man bei der 2-ps-Zeitkomponente eine merkliche Abweichung von den Kurvenverläufen der 370-fs-Komponente und des Langzeit-Offsets. Wichtigster Unterschied der 2-ps-Komponente ist das Abfallen für Wellenlängen über 600 nm sowie der zu kürzeren Wellenlängen hin verschobene Bereich negativer Amplituden. Mögliche Ursache könnte die Ladungsrekombination des Alizarin-Kations mit einem Elektron aus einem Donor-Zustand der Umgebung sein. Besetzte, energetisch tief liegende Niveaus an der Oberfläche des Kolloids oder im Lösungsmittel könnten ein Elektron an das Kation abgeben. In den Amplituden-Spektren würde sich der Übergang von der Kation-Absorption zur Absorption des Grundzustandes ergeben, die Beiträge des injizierten Elektrons blieben erhalten. Betrachtet man die stationären Spektren in Abbildung 4.3 (S. 110), ist zu erkennen, dass das Kation vor allem zwischen 550 nm und 700 nm eine stärkere Absorption aufweist als der Grundzustand. Genau in diesem Bereich ist im Amplitudenspektrum ein dominanter positiver Beitrag zu erkennen, entsprechend der Abnahme transientser Absorption. Die größte Differenz im stationären Absorptions-Spektrum liegt bei etwa 450 nm, entsprechend der etwaigen Lage des Minimums der 2-ps-Kurve. Es ist somit zu vermuten, dass auf einer Zeitskala von einigen Pikosekunden neben der Rekombination des Alizarin-Kations mit dem injizierten Elektron auch eine Besetzung aus anderen Zuständen erfolgt. Der immer noch ausgeprägte flache Kurvenverlauf bei Wellenlängen über 700 nm weist jedoch darauf hin,

dass gleichzeitig auf der angesprochenen Zeitskala auch die Rekombination mit dem injizierten Elektron stattfindet, die nichtexponentielle Rekombination zwischen injiziertem Elektron und Alizarin-Kation also über den gesamten Zeitbereich dominiert.

Solch hochgradig nichtexponentielle Rückreaktionen wurden auch von anderen Gruppen an vergleichbaren Systemen [25,26] sowie an kolloidalen Elektrodenstrukturen aus gesinterten TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln beobachtet [48,49],[197,198]. Die Dynamik von injizierten Elektronen in nanoporösen Photoelektroden [199] und in einzelnen Kolloiden [200] konnte durch einen Diffusionsprozess mit wiederholter Lokalisierung der Elektronen (Trapping<sup>1</sup>) theoretisch gut beschrieben werden. Man geht davon aus, dass dieser wiederholte Elektronen-Einfang den zeitbestimmenden Prozess sowohl bei der Rekombination als auch beim Zeitverhalten des Photostroms darstellt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Messungen an Alizarin auf TiO<sub>2</sub> die eindeutige Identifizierung des gebildeten Alizarin-Kations sowie des injizierten Elektrons erlauben. Darüber hinaus konnte eine nichtexponentielle Rückreaktion  $S^+ + e^- \rightarrow S_0$  auf Zeitskalen von wenigen hundert Femtosekunden bis weit über eine Nanosekunde beobachtet werden. Des Weiteren wurden Hinweise auf eine partielle Rekombination des Alizarin-Kations mit einem Elektron aus der Umgebung gefunden. Im folgenden Kapitel soll ein Vergleich dieser Messungen mit Messungen am System Alizarin auf ZrO<sub>2</sub> als Referenzsystem präsentiert werden. Dies geschieht vor allem im Hinblick auf die unterschiedliche Bandlücke von TiO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub>, um weiteren Aufschluss über den Injektionsprozess in das Leitungsband zu erhalten.

### 4.2.3. Alizarin auf ZrO<sub>2</sub>

In Kapitel 4.1.1 wurde bereits angesprochen, dass freies Alizarin in Lösung nur bedingt als passives Referenzsystem ohne photoinduzierten Elektronentransfer geeignet ist, da freies und gekoppeltes Alizarin unterschiedliches HOMO und LUMO aufweisen, der S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub>-Übergang somit unterschiedlichen Charakter besitzt.

Zur weiteren Diskussion soll daher ein Vergleich zu den Messdaten von Alizarin auf ZrO<sub>2</sub> herangezogen werden. Die Bandlücke des ZrO<sub>2</sub> ist mit 5 eV etwa 1,5 eV höher als bei TiO<sub>2</sub>. Dies hat zur Folge, dass die Unterkante des Leitungsbands über dem S<sub>1</sub>-Niveau des gekoppelten Alizarins liegt, ein Elektronentransfer in das Leitungsband also nicht möglich ist. Da die Kopplung des Alizarins auf ZrO<sub>2</sub> analog dem TiO<sub>2</sub>-System erfolgt, liegt der Anregung in beiden Fällen ein  $\pi \rightarrow d$ -Übergang zugrunde, wodurch sich praktisch deckungsgleiche

---

<sup>1</sup> engl.: Fallenstellen, Einfangen

#### 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Absorptionsbanden ergeben (Abbildung 4.3, S. 110). Aus diesem Grund wurde zunächst für Alizarin auf  $\text{ZrO}_2$  analog dem freien Farbstoff eine monoexponentielle Relaxationsdynamik erwartet, welche durch die Rate des Übergangs  $S_1 \rightarrow S_0$  bestimmt worden wäre.

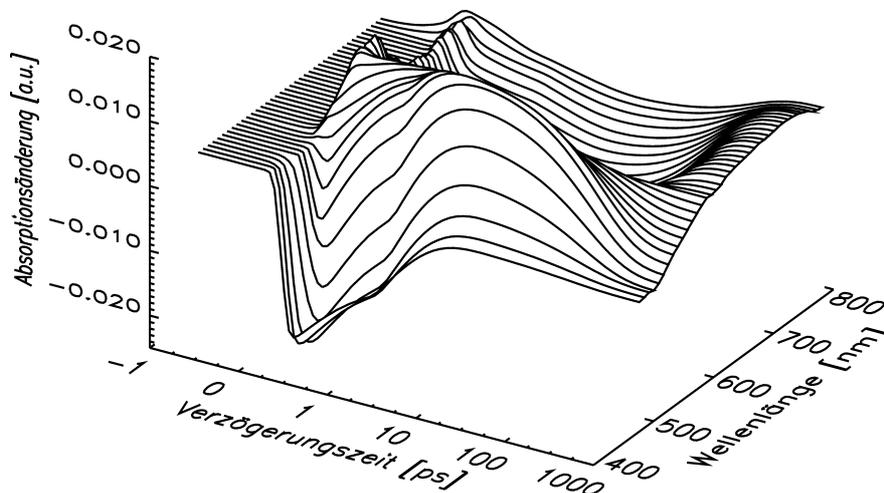
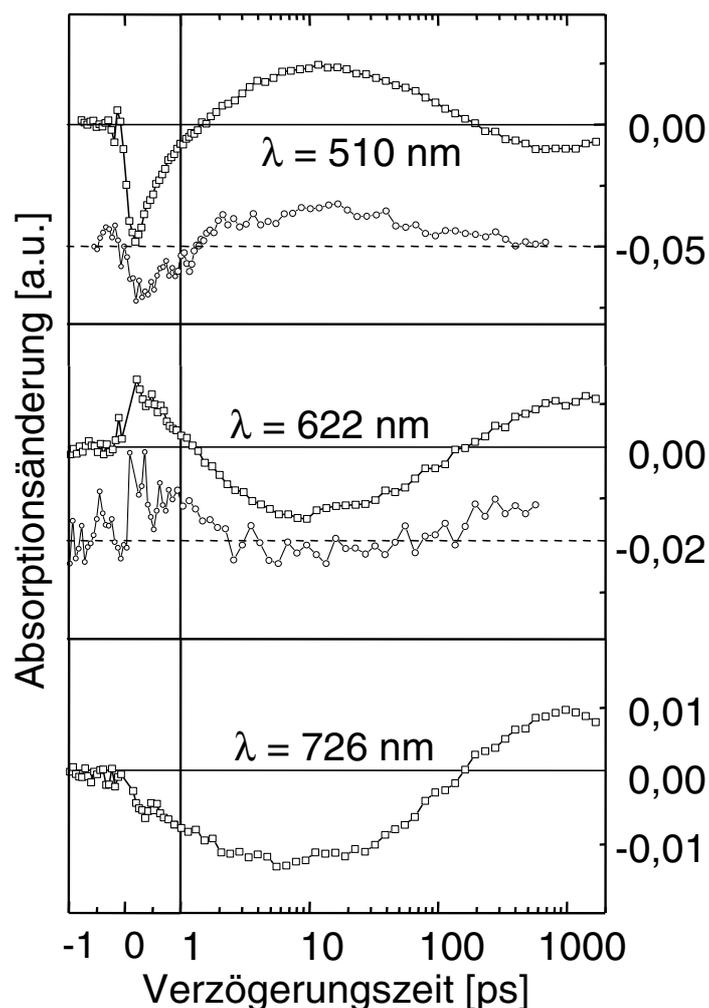


Abbildung 4.17: Transiente Absorptionsänderung; Alizarin/ $\text{ZrO}_2$

Bereits in der Übersichtsdarstellung in Abbildung 4.17 ist zu erkennen, dass die Dynamik des Alizarin/ $\text{ZrO}_2$ -Systems keineswegs eine mono-exponentielle Zerfallskinetik aufweist. Die Transienten zeigen, je nach Abtastwellenlänge, komplexes, elementar unterschiedliches Verhalten. Es zeigen sich mindestens drei Bereiche mit systematisch abweichender Kinetik.

In Abbildung 4.18 sind typische Transienten für drei verschiedene Abtastwellenlängen gezeigt.<sup>1</sup> Sämtliche Transienten zeigen offensichtlich Dynamik auf Zeitskalen von einigen hundert Femtosekunden bis weit über eine Nanosekunde. Dabei ist eine einfache, einphasige Reaktion  $A \rightarrow B$  auszuschließen, da die abgebildeten Transienten kein monotonen Verhalten zeigen. Bei den Wellenlängen 510 und 622 nm sind zwei, bei 726 nm ist ein Nulldurchgang zu beobachten. Daraus kann geschlossen werden, dass es sich bei der photoinduzierten Reaktion um eine komplexe, mehrphasige Dynamik handelt.

<sup>1</sup> Die Signalverläufe mit hoher Amplitude wurden dabei mit einer Anregung von 435 nm aufgenommen, die beiden dazwischenliegenden mit 529 nm. Die Anregungsenergie lag im zweiten Fall um etwa einen Faktor 10 niedriger als im ersten, die Darstellung zeigt gespreizte Kurven.

Abbildung 4.18: Transienten; Alizarin/ $\text{ZrO}_2$ 

Die weitere Diskussion dieser unerwartet komplexen Kinetiken bedarf dem sicheren Ausschluss möglicher Fehlerquellen bei der Interpretation. Dazu muss vorab geklärt werden, dass im Experiment ausschließlich eine  $S_0-S^1$ -Anregung vorliegt, um eine homogene Präparation des photoangeregten Ensembles zu gewährleisten. Eine teilweise Mehrphotonenanregung in höhere elektronische Niveaus des Alizarins könnte eine inhomogene Kinetik verursachen. Die Möglichkeit einer Mehrphotonenabsorption wurde zum einen durch die theoretischen Abschätzungen der maximalen Anregungsenergie aus Grundlagenkapitel 2.4.3 (S. 33 ff.) sowie durch die direkte Messung der nichtlinearen Absorption des Anreglichts im Versuchsaufbau ausgeschlossen.

Zum anderen wurde bei Kontrollmessungen mit drastisch verringerter Anregungsenergie (etwa Faktor 10) keine charakteristische Änderung der Signalverläufe festgestellt. In Abbildung 4.18 (Kurve 2 und 4 von oben) sind die jeweiligen Transienten abgebildet. Die bei diesen Kontrollmessungen niedrigere Photonenenergie (Anregungswellenlänge: 529 nm) lässt

#### 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

weiterhin einen Zusammenhang der komplexen Kinetik mit der bei der Anregung erzeugten vibratorischen Überschussenergie unwahrscheinlich erscheinen. Die Ursache für die beobachtete komplexe Kinetik ist somit eindeutig auf die Kopplung an das Kolloid zurückzuführen.

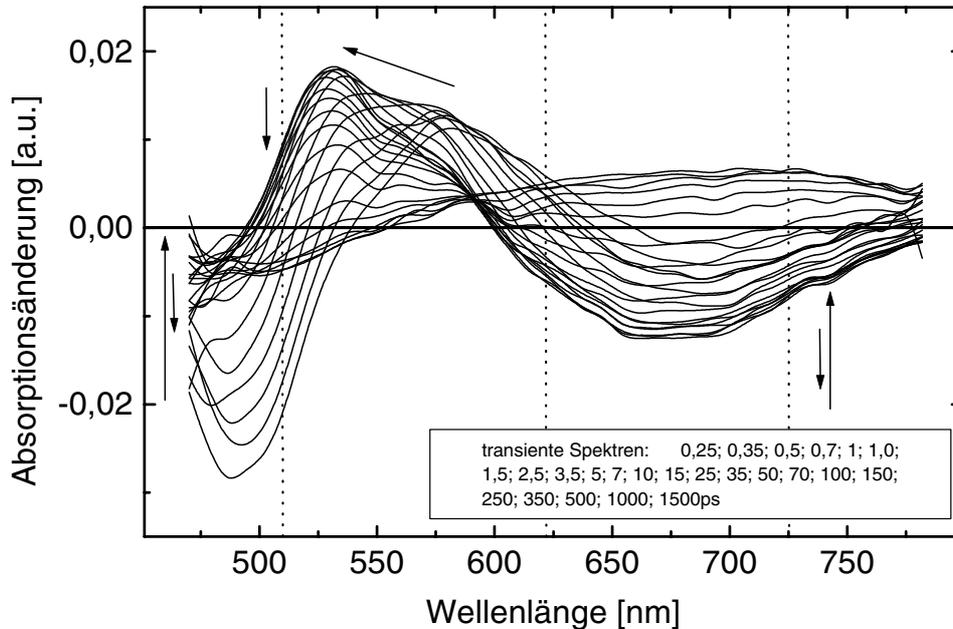


Abbildung 4.19: Transiente Spektren; Alizarin/ZrO<sub>2</sub>

Zur spektralen Zuordnung der auftretenden Spezies sollen transiente Spektren des Datensatzes herangezogen werden. Abbildung 4.19 zeigt Spektren für Verzögerungszeiten zwischen 250 fs und 1,5 ns. Der spektrale Bereich negativer Differenzabsorption um 500 nm ist dem Ausbleichen der Grundzustandsabsorption zuzuschreiben, die Region von 600 nm bis über 750 nm stimulierter Emission. Im Bereich der stimulierten Emission ist zu erkennen, dass das negative Signal bei sehr langen Verzögerungszeiten von einem positiven Beitrag überkompensiert wird. Die Region zwischen 525 nm und 600 nm lässt sich anhand der transienten Spektren kaum charakterisieren, wozu jedoch die Auswertung der Amplitudenspektren hilfreich ist.

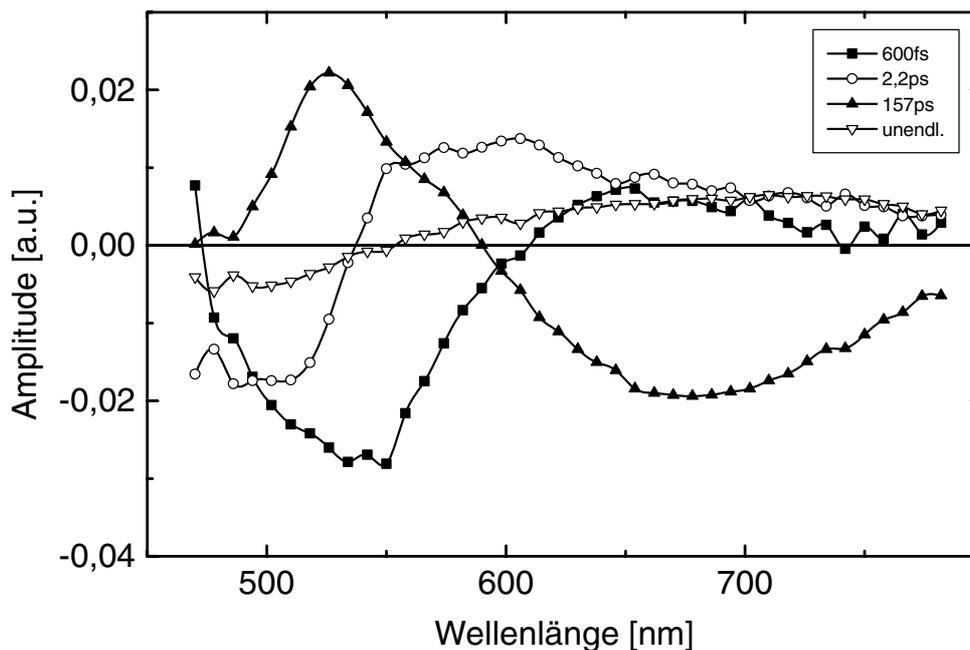


Abbildung 4.20: Amplitudenspektren; Alizarin/ $\text{ZrO}_2$

Die Analyse der Amplitudenspektren erweist sich in diesem Fall als Schlüssel zum umfassenden Verständnis der vorliegenden Reaktionsdynamik. Abbildung 4.20 zeigt die Spektren für eine Anpassung mit vier Zeitkonstanten. Die optimierten Zeiten liegen bei 600 fs, 2,2 ps, 157 ps und einem Langzeit-Offset, bezeichnet als Zeitkonstante „unendlich“. Von den vorzufindenden Signaturen ähneln die drei Spektren der Zeiten 600 fs, 2,2 ps und der „unendlich“-Zeit dem Fall Alizarin/ $\text{TiO}_2$ . Die Form der Spektren zeigt ein ausgeprägtes Minimum bei etwa 500 nm.

Auffallendstes Merkmal der Amplitudenspektren in Abbildung 4.20 ist aber die quasi spiegelsymmetrische Lage der Kurven für die 600-fs- und 157-ps-Komponente, besonders im Bereich zwischen 480 nm und 600 nm. Beide Spektren kreuzen sich fast genau auf der x-Achse zweimal, die Lage des jeweiligen Maximums beziehungsweise Minimums ist vergleichbar und die absolute Höhe der Extrema fast identisch. Für Wellenlängen zwischen 600 nm und 750 nm ist die absolute Höhe der 600-fs-Kinetik deutlich geringer, aber ebenfalls in Richtung langer Wellenlängen leicht abfallend.

#### ***Diskussion der 157-ps-Komponente:***

Die spektrale Charakteristik der 157-ps-Komponente hebt sich insofern von den anderen Komponenten stark ab, als im Gegensatz zu den übrigen drei Zeitkonstanten für Wellenlängen größer 600 nm negative Amplituden, für Wellenlängen kleiner 600 nm positive Amplituden zu erkennen sind. Zur Erklärung der negativen Bereiche des Amplitudenspektrums der 157-ps-Komponente, also einem Anwachsen der Absorption in diesem Bereich, kann eine

#### 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Wiederbesetzung des ausgebleichten Grundzustandes ausgeschlossen werden, da die Absorption des gekoppelten Alizarins bei Wellenlängen größer 650 nm verschwindet (Abbildung 4.3). Der spektrale Verlauf ähnelt jedoch sehr stark der stationären Fluoreszenz des gekoppelten Systems Alizarin/ $\text{ZrO}_2$  (siehe Abbildung 4.5, S. 113), die in ähnlicher Weise wie im Falle des freien Moleküls in Lösung auftritt. Der weitere Vergleich mit dem Amplitudenspektrum des freien Alizarins (Abbildung 4.12, S. 121) erlaubt es, im System Alizarin/ $\text{ZrO}_2$  die Wellenlängenbereiche über 600 nm der 157-ps-Komponente ebenfalls mit stimulierter Emission zu korrelieren. Das System Alizarin/ $\text{ZrO}_2$  befindet sich somit auf einer typischen Zeitskala von 157 ps im angeregten Zustand, von dem aus es strahlend in den Grundzustand relaxieren kann, in gleicher Weise wie freies Alizarin in Lösung. Die vorliegende 157-ps-Komponente des  $\text{ZrO}_2$ -Systems entspricht der 75-ps-Komponente des freien Alizarins also dem  $S_1$ - $S_0$ -Übergang. Die spektrale Verschiebung des Bereichs positiver Werte beim Vergleich der Amplitudenspektren des freien Alizarins sowie des Alizarins auf  $\text{ZrO}_2$  kann durch die unterschiedlichen Absorptionseigenschaften der angeregten Zustände erklärt werden.

Durch das geschilderte Modell lässt sich auch in direkter Weise die erhöhte Fluoreszenz des  $\text{ZrO}_2$ -Systems gegenüber dem freien Farbstoff erklären. Die 2-fach längere Verweildauer im angeregten Zustand des gekoppelten Systems führt proportional zu einer Erhöhung der Fluoreszenz-Quantenausbeute. Da, wie bereits mehrfach angesprochen, für freies Alizarin in Lösung unter Umständen eine Protontransfer-Reaktion vorliegen könnte (siehe Kapitel 2.3.3, S. 19 f.), welche den nichtstrahlenden  $S_1$ - $S_0$ -Übergang fördert, würde das Fehlen dieser Reaktion aufgrund der Kopplung eine Verlängerung der Lebensdauer des angeregten Zustandes verursachen.

##### ***Diskussion der 600-fs-Komponente:***

Ausgehend von der Grundzustands-Relaxation mit einer charakteristischen Zeitkonstante von 157 ps kann nun die quasi spiegelbildlich zur x-Achse verlaufende Kurve der 600-fs-Komponente interpretiert werden. Zwei gleiche Signaturen im Amplitudenspektrum, jedoch mit unterschiedlichen Vorzeichen, deuten auf eine Hin- und Rückreaktion, auf die Be- und anschließende Entvölkerung eines spektral charakteristischen Zustands hin. Da im hier vorliegenden Fall die 157-ps-Komponente bereits eindeutig mit dem Übergang vom angeregten in den Grundzustand identifiziert wurden, folgt für die Zeitkonstante mit 600 fs die Besetzung des angeregten Zustands. Da sich das System einige hundert Femtosekunden nach der Anregung nicht im elektronischen Grundzustand befinden kann, muss die Population des angeregten Zustandes mit der Zeitkonstante von 600 fs aus einem weiteren Energieniveau erfolgen. Auf die Existenz mindestens eines weiteren elektronischen Zustands wurde bereits in Folge der nicht einfach monoexponentiellen Zerfallskinetik des  $\text{ZrO}_2$ -Systems hingewiesen. Betrachtet man die für Wellenlängen über 600 nm annähernd flache, unstrukturierte

positive Signatur der 600-fs-Kinetik, lässt sich diese wiederum mit einem Zerfall der unstrukturierten Absorption eines Elektrons in einer quasi-kontinuierlichen Energiestruktur erklären. Diese unstrukturierte Absorption ist in den Amplitudenspektren aller Zeitkomponenten, ausgenommen der 157-ps-Kurve, zu finden.

Sowohl dieser Umstand als auch die Tatsache, dass im Fall des freien Alizarin-Moleküls eine dominant mono-exponentielle Relaxations-Kinetik zu beobachten ist, spricht für einen Zusammenhang der komplexen Kinetik mit der Kopplung an die  $\text{ZrO}_2$ -Nanopartikel. Die ultraschnelle Rückbesetzung des angeregten Zustandes legt nahe, dass es sich bei den zusätzlichen Akzeptor-Niveaus um an der Oberfläche lokalisierte Zustände handelt, welche sich in enger Umgebung um die Kopplungsstelle befinden. Durch die Nähe zum Molekül entsteht ein großer Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen zwischen dem LUMO des Kations sowie dem Donor-Zustand an der Halbleiteroberfläche, woraus eine hohe Wahrscheinlichkeit für die Rückbesetzung folgt. Das Alizarin-Molekül im angeregten Zustand kann also ein Elektron in Oberflächenzustände des Halbleiter-Nanopartikels injizieren, obwohl die Bandkante für den Volumen-Halbleiter energetisch über der des angeregten Zustandes liegt. Diese Oberflächenzustände sollten daher gegenüber der Leitungsbandkante abgesenkt sein. Inwieweit die Zustandsdichte dieser Niveaus diskret oder kontinuierlich ist, lässt sich anhand der spektralen Signatur nur schwer entscheiden, da die unspezifisch flache Absorption bei langen Wellenlängen wahrscheinlich vom Übergang in das Leitungsband des  $\text{ZrO}_2$  herrührt und daher sowieso spektral wenig strukturiert ist. Die vorübergehende Kation-Bildung des Alizarins erklärt die Abweichungen der Amplitudenspektren der 600-fs- von der 157-ps-Zeitkomponente. Da keine Be- und Entvölkerung des angeregten Zustands aus dem gleichen Niveau erfolgt, drückt sich die Differenz der stationären Absorption zwischen Alizarin und Alizarin-Kation in nicht perfekt symmetrischen Amplitudenspektren aus.

#### 4.2.4. Folgerungen: Energetisches Modell

Zur Interpretation und Erklärung der beobachteten Kinetiken soll folgendes, in Abbildung 4.21 skizzierte Modell vorgeschlagen werden:

##### *Alizarin/ZrO<sub>2</sub>*

Für das System Alizarin auf  $\text{ZrO}_2$  (Abbildung 4.21, rechts) liegt, wie bereits erläutert, die Leitungsbandkante über dem  $S_1$ -Energieniveau des Farbstoffs, wodurch keine Elektroneninjektion möglich ist. Die beobachtete komplexe Reaktionskinetik lässt sich durch einen Elektronentransfer in energetisch abgesenkte Oberflächenzustände auf einer Zeitskala von weniger als 100 fs erklären. Auf einer Zeitskala von etwa 600 fs beobachtet man eine

#### 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Rückbesetzung des angeregten Zustands des Alizarins mit einer Grundzustands-Relaxation in etwa 157 ps. Zu einem gewissen Anteil erfolgt kein Übergang in den neutralen Grundzustand und man beobachtet einen langlebigen, ladungstrennten Zustand. Die intensive Signatur stimulierter Emission spricht gegen das Vorliegen eines effektiven Systemübergangs (ISC<sup>1</sup>) in den Tripletzustand, wie er für TiO<sub>2</sub> mit adsorbierten Ruthenium-Farbstoff angenommen wird [201,202].

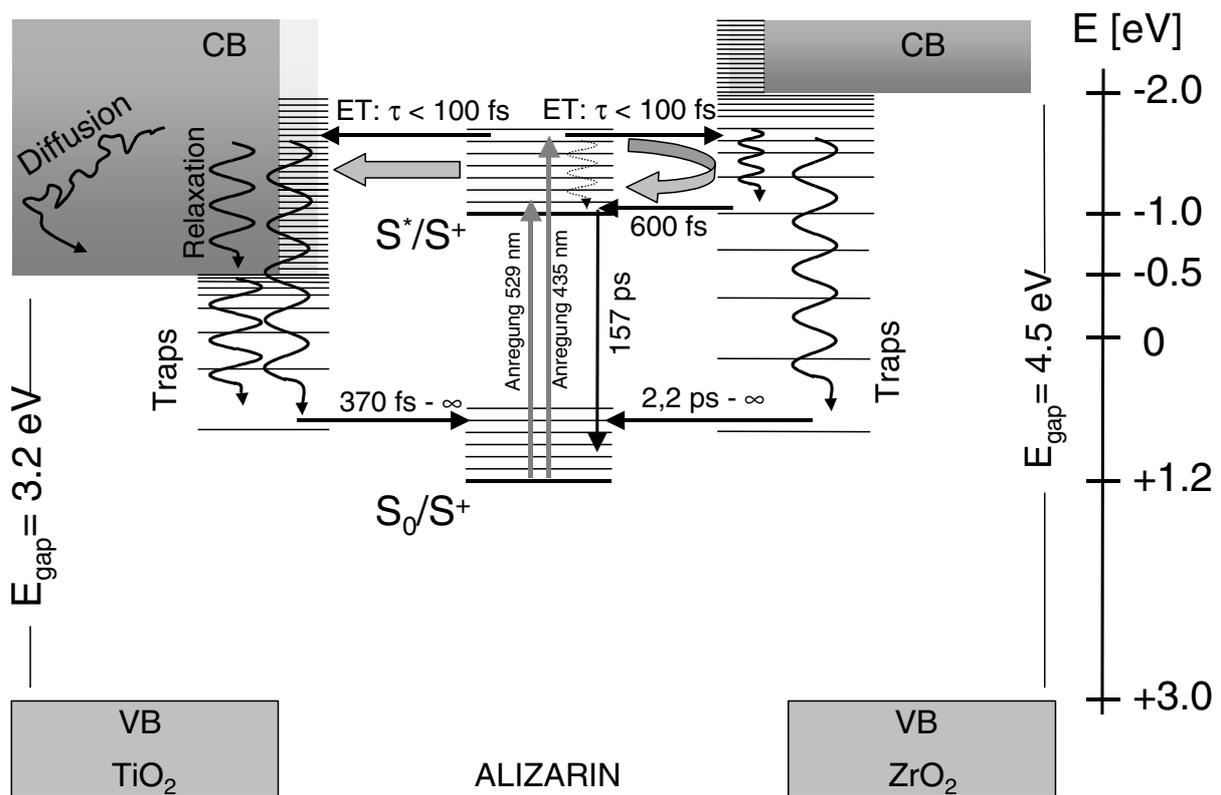


Abbildung 4.21 Energetisches Modell

Das aufgetragene energetische Modell stellt die Situation für die beiden Systeme Alizarin/TiO<sub>2</sub> sowie Alizarin/ZrO<sub>2</sub> gleichzeitig dar. Die absolute Energieeichung wurde aus Angaben in [46] abgeleitet. Die modellhafte Darstellung der abgesenkten Oberflächenzustände, vor allem deren Verteilung, ist wahrscheinlich auch auf eine Heterogenität der Proben zurückzuführen und variiert sicherlich von Kolloid zu Kolloid. Der als „Diffusion“ gekennzeichnete Pfeil drückt im unserem Fall des räumlich stark begrenzten Kolloids eher den wiederholten Einfang in abgesenkten Zuständen aus als eine klassische Drift- und Diffusionsbewegung.

<sup>1</sup> engl.: Inter System Crossing

***Alizarin/TiO<sub>2</sub>***

Aufgrund der bis zu dieser Stelle präsentierten Daten kann für die Kinetik am System Alizarin/TiO<sub>2</sub> (Abbildung 4.21 links) auf eine sehr schnelle Ladungstrennung mit einer Zeitkonstante kleiner 100 fs geschlossen werden, gefolgt von einer hochgradig nichtexponentiellen Rekombinations-Reaktion. Für die Rekombination werden in unserem Proben-System Zeitkonstanten von einigen hundert Femtosekunden bis weit über eine Nanosekunde gefunden. Dieses nichtexponentielle Verhalten der Rückreaktion ist auf effektive Trapping-Mechanismen zurückzuführen.

Auf einer Zeitskala von 2,2 ps beobachtet man den teilweisen Elektronentransfer aus Donor-Niveaus der Umgebung auf das Alizarin-Kation. Das Alizarin-Kation rekombiniert, jedoch nicht mit dem injizierten Elektron.

Die ausgesprochen schnellen Komponenten in der Dynamik der Rückreaktion auf einer Zeitskala von 370 fs können mit einer Rekombination mit dem injizierten Elektron aus lokalisierten Oberflächenzuständen in der Umgebung des Farbstoffs interpretiert werden, da hier ein ausreichend großer Überlapp der elektronischen Wellenfunktion gewährleistet ist.

***Ursprung energetisch abgesenkter Oberflächenzustände***

Bislang wurde anhand der Messdaten die Existenz energetisch abgesenkter Energieniveaus im Bereich der Koppelstelle abgeleitet, ohne genauer auf deren möglichen physikalischen Ursprung einzugehen. Dabei sei hervorgehoben, dass das Vorhandensein einer hohen Anzahl solcher Trap-States bei nanoskopischen Systemen seit langem bekannt ist und versucht wird, deren Zustandsdichte zu ermitteln. Experimentelle Hinweise auf Zustände mit einer Energieabsenkung von etwa 0,8 eV und einer Zustandsdichte von bis zu  $2 \cdot 10^{16}$  ( $1/\text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$ ) wurden anhand von Untersuchungen der Photoleitfähigkeit an TiO<sub>2</sub>-Filmen erbracht [203]. Neu an den in dieser Arbeit präsentierten Untersuchungen ist der direkte Zugang zur ultraschnellen Dynamik in diesen Niveaus.

Als mögliche Ursachen für das Auftreten energetisch abgesenkter Zustände unterhalb der Leitungsbandkante des Halbleiters kommen jegliche Störungen in der Kristallstruktur in Frage. Diese reichen von homogenen Fehlern im Kristallgitter (Schottky- und Frenkel-Defekt) über Verunreinigungen durch den Herstellungsprozess bis hin zur Verzerrung des Kristallgitters durch die Kopplung des Farbstoffmoleküls. Die abweichenden Bindungsverhältnisse eines koppelnden Oberflächenatoms können direkt zu einer Verzerrung des Kristallgitters führen.

Neben der Beeinflussung der Bänderstruktur des Halbleiters durch eine Gitterleerstelle oder das zusätzliche Vorhandensein eines Atoms ist die Halbleiter-Lösungsmittel-Grenzfläche prinzipiell mit einer Verzerrung des Leitungsbandes und dem zusätzlichen Ausbilden abgesenkter Energieniveaus verbunden. Das Verständnis der typischen Bänderstruktur eines

#### 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

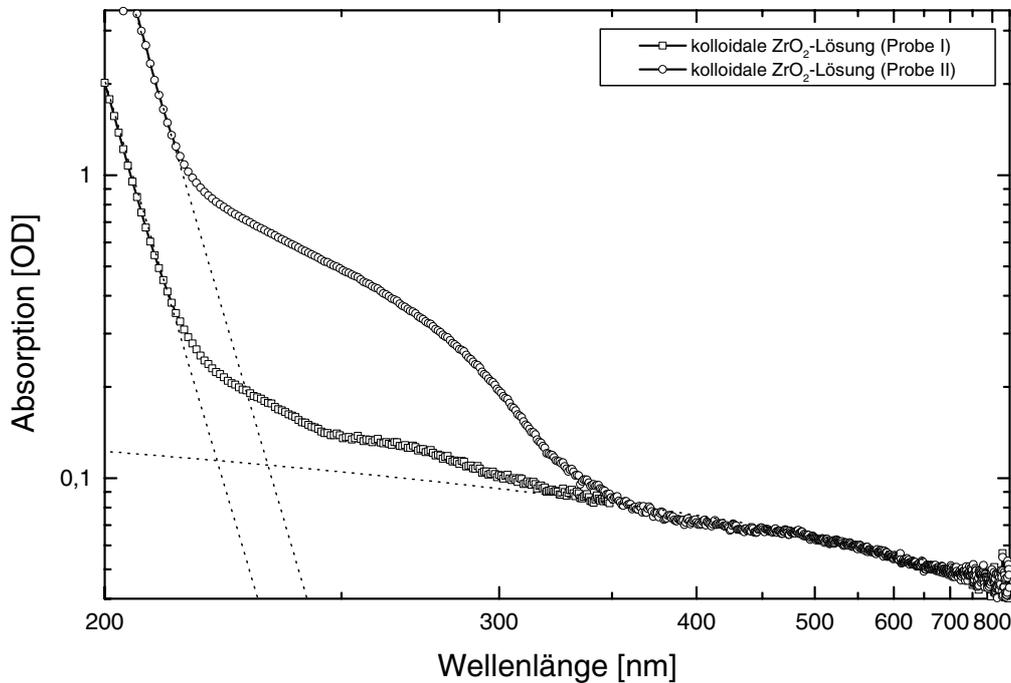
Festkörpers basiert auf dem Modell eines unendlich ausgedehnten periodischen Gitters, ist also eine Volumen- oder so genannte „Bulk“-Eigenschaft (siehe [204] Kapitel 7). Auf die Bänderstruktur an den Grenzflächen wird in der Regel nicht eingegangen. Arbeiten, die dieses Problem in gewissem Maße theoretisch erfassen, wurden in den Jahren 2000 und 2001 von R. A. Marcus und Mitarbeitern veröffentlicht [205,206]. Von besonderem Interesse ist dabei die Erkenntnis, dass an Halbleiter-Lösungsmittel-Grenzflächen Oberflächenzustände mit einer Energie von etwa 0,9 eV unter dem Leitungsband auftreten können [206], also für die in diesem Kapitel beschriebenen Akzeptor-Niveaus durchaus in Frage kommen würden.

Eine weitere Möglichkeit zur Erklärung deutlich abgesenkter Energieniveaus gegenüber dem Leitungsband wäre der Einfluss von Polaron-Effekten. Die Polarisierung und die Reaktion der Umgebung kann die energetischen Verhältnisse eines Elektrons signifikant verändern. Bekannt sind derartige Effekte aus dem „gelösten Elektron in Wasser“, dem solvatisierten Elektron, sowie Polaronen im Festkörper ([60], S. 71 ff.; [204], S. 317 ff.). Inwieweit sich so geartete Effekte an der Grenze zwischen polarem Lösungsmittel und Halbleiter auswirken könnten, kann an dieser Stelle nicht beurteilt werden, Messungen an gleichen Systemen in unterschiedlichen Lösungsmitteln könnten aber darüber Aufschluss geben.

##### ***Oberflächenzustände: Heterogenität der Probe***

Die bisher dargestellte Diskussion in Kapitel 4.2 wurde unter Annahme einer perfekt homogenen Probe geführt. Das heißt, es wurde davon ausgegangen, dass sowohl die Bänderstruktur als auch die energetische Situation an der Oberfläche der Koppelstellen aller Kolloide weitgehend identisch sind. Diese Annahme trifft im Allgemeinen für Nano-Partikel nur bedingt zu. Einzelmolekül-Fluoreszenz-Untersuchungen an Halbleiterkolloiden veranschaulichen den Einfluss inhomogener Effekte [207]. Neben einer Streuung der Größe und Morphologie der Kolloide sind auch Verunreinigungen aufgrund des Herstellungsprozesses denkbar. Abbildung 4.22 zeigt die Absorptionsspektren zweier Proben kolloidaler  $ZrO_2$ -Lösung aus der Gruppe Grätzel (Probe I und Probe II), welche nach gleichem Herstellungsverfahren angefertigt wurden. Die logarithmische Auftragung der Absorption über der Wellenlänge auf reziprokem Maßstab in Abbildung 4.22 zeigt im Bereich bis zu 215 nm für beide Proben einen Abfall in fast perfekt linearer Form, den so genannten Urbach-Ausläufer [208,209] (Linien, gepunktet). Ein solches Absorptionsverhalten wäre typisch für einen realen Halbleiter im Bereich der Bandkante. Bei Wellenlängen über 350 nm zeigen beide Proben identisches Absorptionsverhalten, das auf Rayleigh-Streuung der Kolloide, des Lösungsmittels und der Küvette zurückzuführen ist (Kurve, gepunktet). Zwischen 215 und 300 nm ist jedoch eine sehr ausgeprägte Abweichung der Absorption beider Proben zu verzeichnen. Die stark konvexe Kurvencharakteristik bei Probe II im beschriebenen Bereich ist bei Probe I höchstens ansatzweise zu erkennen. Die unterschiedliche Absorption der beiden Proben ist ein Hinweis

auf den Einfluss von Defektzuständen und verdeutlicht die nicht perfekte Reproduzierbarkeit der Probenparameter bei der Herstellung.



**Abbildung 4.22: Absorption zweier, nach gleichem Verfahren hergestellter, kolloidaler  $ZrO_2$ -Lösungen**

Es hat sich gezeigt, dass die Amplituden der komplexen fs-Dynamik im Zusammenhang mit den beobachteten Oberflächenzuständen sich für diese beiden Proben teilweise erheblich unterscheiden. Ohne auf die Unterschiede weiter einzugehen, soll anhand Abbildung 4.22 verdeutlicht werden, dass es sich bei den untersuchten Proben um nicht perfekt definierte Modellsysteme mit variierender Verteilung der Energieniveaus in jedem einzelnen Kolloid handeln dürfte. Aufgrund der unterschiedlichen Gestalt sollte neben der energetischen Situation der Kolloide auch die Umgebung einer Koppelstelle an der Halbleiteroberfläche gewissen Schwankungen unterliegen. Dies könnte ein Grund für die ausgeprägte Langzeitkomponente der  $ZrO_2$ -Systeme sein, da das Vorhandensein sehr tief liegender Trap-Zustände an der Oberfläche, wie in Abbildung 4.21 gezeichnet, eine effektive Repopulation des angeregten Zustands des Alizarins behindern würde. Es ist zu erwarten, dass nur bei einem Teil der gekoppelten Moleküle eine hohe Dichte sehr tiefer Trap-Zustände vorliegt und daher bei einem anderen Teil die Elektronen effektiv rekombinieren können. So ist die Reaktionsverzweigung im Schema der Abbildung 4.22 (rechts) hin zu sehr tief liegenden Trap-Zuständen wahrscheinlich auf heterogene Effekte zurückzuführen.

Es sei jedoch noch einmal hervorgehoben, dass die vorübergehende Entvölkerung und anschließende Wiederbesetzung des angeregten Zustandes bei einem erheblichen Teil der

Probenmoleküle vorgefunden wurde und diese Dynamik nicht durch heterogene Effekte der Probe erklärt werden kann. Der Einfluss energetisch abgesenkter Oberflächenzustände wirkt sich auf die Dynamik eines Großteils der Moleküle gleich aus.

### 4.2.5. Resümee

In Kapitel 4.2 konnte neben den Niveaus des Leitungsbands des Halbleiters eindeutig die Existenz zusätzlicher Akzeptor-Zustände nachgewiesen werden. Es lässt sich eine signifikante Population dieser Zustände nach Photoanregung des Alizarin-Moleküls mit anschließender Wiederbesetzung des angeregten Zustands des Farbstoffmoleküls beobachten. Die schnelle Kinetik für Hin- und Rückreaktion lässt auf Oberflächenzustände im Bereich der Koppelstelle des Moleküls schließen. Da diese Oberflächenzustände in analoger Weise den Elektronentransfer in  $\text{TiO}_2$ -Systemen beeinflussen sollten, ist deren Identifizierung und die weitere Charakterisierung von zentraler Bedeutung für Anwendungen wie der Grätzelzelle.

### 4.3. Dynamik der Elektronen-Injektion: 6-fs-Kinetik

Nachdem im vorhergehenden Kapitel 4.2 eine Analyse der Dynamik nach der eigentlichen Injektion des Elektrons erfolgte, soll in Abschnitt 4.3 die Elektrontransfer-Reaktion direkt adressiert werden. Es wird ein Datensatz bei einer Anregungswellenlänge von 495 nm diskutiert, aufgenommen am System Alizarin/TiO<sub>2</sub>. Abgetastet wurden Wellenlängen zwischen 350 nm und 650 nm. Abbildung 4.23 zeigt die Kreuzkorrelationsbreite bei den vorgestellten Messungen, bestimmt aus den reinen Lösungsmitteldaten, wie in Kapitel 3.5.1 beschrieben.

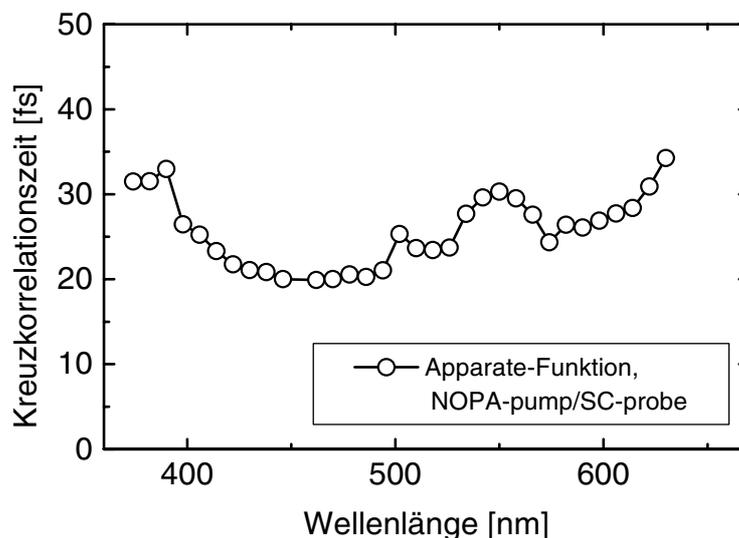


Abbildung 4.23: Kreuzkorrelationsdauern des Messaufbaus

Es ist zu erkennen, dass die Zeitauflösung fast im kompletten untersuchten Spektralbereich zwischen 20 und 30 fs liegt. Trotz dieser für Aufbauten mit Weißlicht-Abtastung hervorragenden Kreuzkorrelations-Breiten liegt die Elektroneninjektions-Kinetik an der Grenze der Nachweisbarkeit. Da die Zeitskala für den Elektronentransfer, wie sich später herausstellen wird, etwa 6 fs beträgt, ist für einen eindeutigen, sicheren Nachweis dieser Kinetik eine sorgfältige Entfaltung der Messdaten notwendig.

Die Diskussion wird daher in zwei Schritten zum einen die mathematische Verlässlichkeit und zum anderen die physikalische Plausibilität aufzeigen. Darüber hinaus werden sämtliche anzunehmenden Störquellen, Artefakte und sonstige Ursachen für das scheinbare Auftreten einer ultraschnellen Kinetik diskutiert und ausgeschlossen. Die Analyse in diesem Kapitel ist

in drei Abschnitte gegliedert, die jeweils eine unabhängige Bestätigung der gewonnenen Zeitkomponente bieten. In Abschnitt 4.3.4 werden dann die daraus folgenden physikalischen Modellvorstellungen für den Reaktionsmechanismus entwickelt.

### 4.3.1. Anpassungsprozedur an isosbestischem Punkt

Bei der Auswertung transientser Absorptionsänderungen stellt sich in der Regel unter anderem das Problem, dass bei den meisten Wellenlängenkanälen eine Überlagerung verschiedener sukzessiver Kinetiken mit sehr unterschiedlichen Amplituden vorzufinden ist. In dem hier vorgestellten System findet sich diesbezüglich zeitlich über viele Größenordnungen verteilt das transiente Signal der Rückreaktion  $S^+ + e^- \rightarrow S_0$ . In Kapitel 4.2 wurde gezeigt, dass diese Kinetik auf Zeitskalen von 100 fs bis weit über eine Nanosekunde die dominierende Dynamik darstellt.

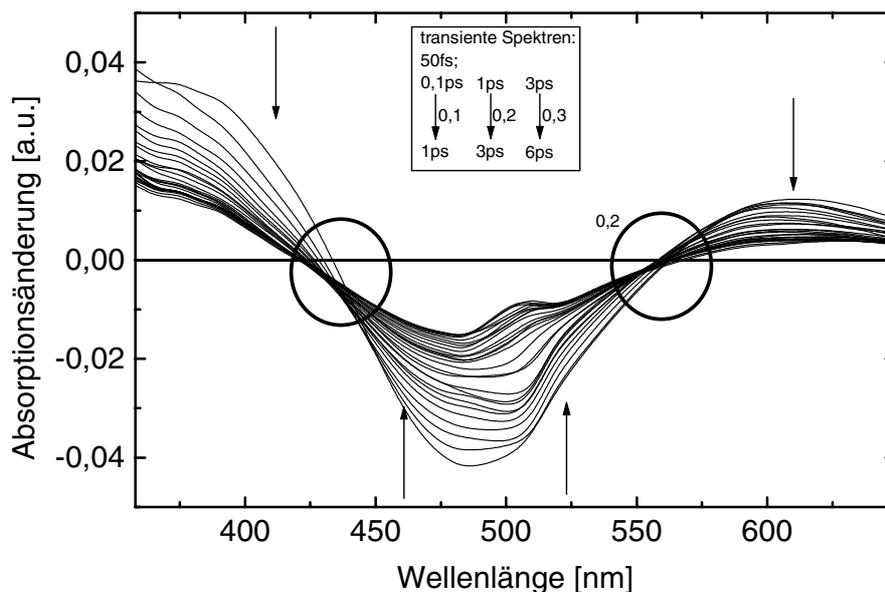


Abbildung 4.24: Isosbestische Punkte bei transienten Spektren der Probe Alizarin/TiO<sub>2</sub>

Eine Standard-Vorgehensweise bei der Analyse überlagerter Kinetiken ist die Auswertung an einer spektralen Position, an der nur die zu untersuchende Reaktion einen signifikanten Beitrag liefert. Im hier vorgestellten Fall wäre dies ein isosbestischer Punkt für die Rückreaktion  $S^+ + e^- \rightarrow S_0$ . Abbildung 4.24 zeigt transiente Spektren des hier diskutierten Datensatzes zwischen 50 fs und 6 ps. Man erkennt zwei ausgeprägte isosbestische Punkte bei Wellenlängen von 426 und 550 nm. An diesen spektralen Positionen ist die Grundzustands-Absorption in etwa gleich der Summe der Absorptionen des Alizarin-Kations und des Elektrons im

Leitungsband des Kolloids. Zur Beobachtung der eigentlichen Injektionsreaktion sollten sich diese Positionen besonders eignen.

In Abbildung 4.25 sind jeweils zwei Transienten um die beiden isosbestischen Punkte in unterschiedlichen Zeitfenstern aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass der Signalverlauf aller vier Kurven im Wesentlichen um den Zeitnullpunkt beschränkt ist und innerhalb weniger zehn Femtosekunden wieder gegen Null konvergiert. Bei genauerem Betrachten der Kurven in Abbildung 4.25 (links) fällt eine untergeordnete Kinetik mit einer wesentlich geringeren Amplitude auf, welche einer Zeitkomponente von etwa 160 fs entspricht. Auf diese Kinetik wird später noch eingegangen.

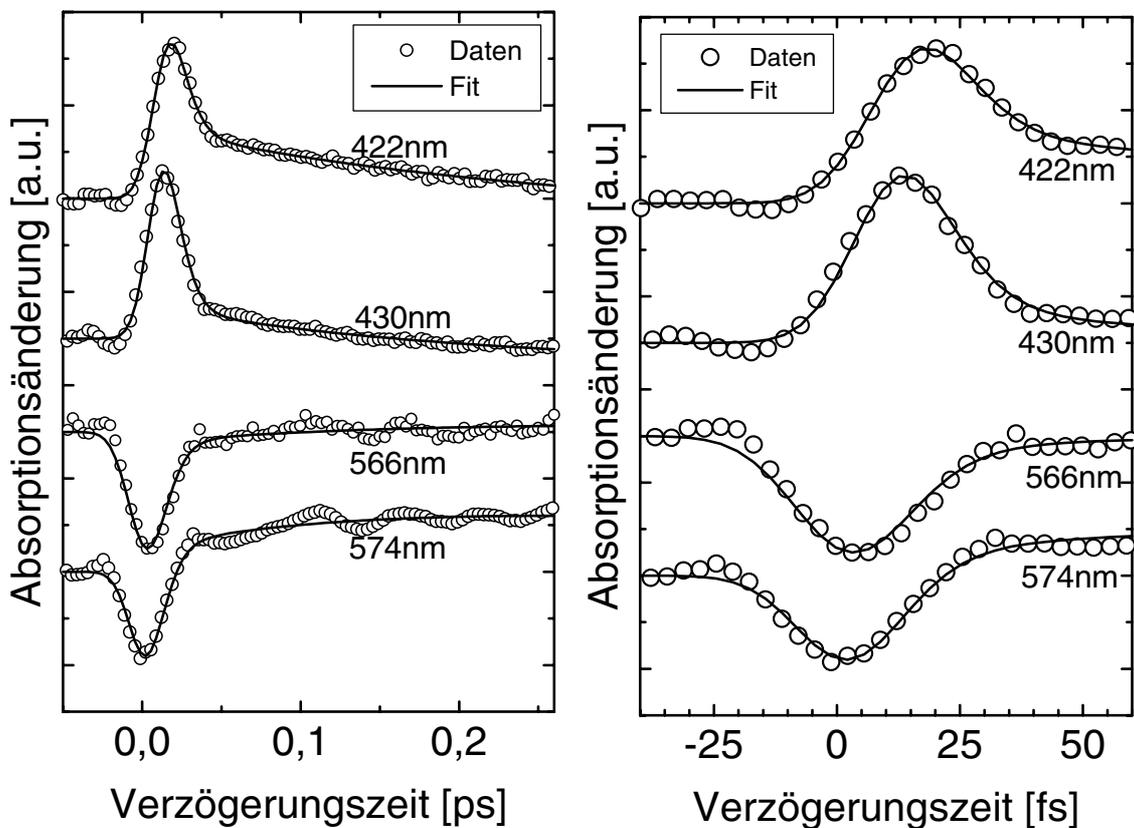
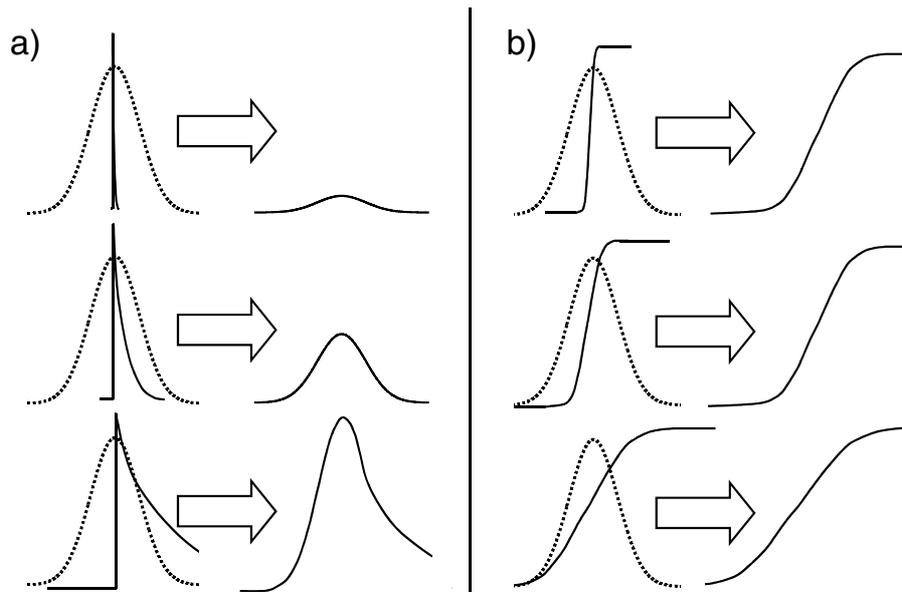


Abbildung 4.25: Transienten um 426 nm und 570 nm, Messdaten (Kreise) und Fitkurven (Linien)

Die Gestalt der gezeigten Kurven, mit den beinahe symmetrischen Flanken in Anstieg und Abfall, deutet auf eine Kinetik im Bereich der Kreuzkorrelationsdauer hin. Zur Erklärung der Entstehung von derartigen Signalen verdeutlicht Abbildung 4.26 den Zusammenhang zwischen gemessener Signalhöhe und Signalform bei exponentiell abklingenden Mess-Signalen auf Zeitskalen kürzer als die Dauer der Apparatefunktion. Es sind zwei unterschiedliche Situationen dargestellt. Auf der linken Seite „a“ liegt ein transientes Signal in Form

#### 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

eines exponentiellen Abfalls vor. Auf der rechten Seite „b“ stellt das Signal ein Anwachsen dar. In beiden Fällen ist auf der linken Seite jeweils ein angenommenes Mess-Signal (Linie, durchgezogen) sowie die Apparatfunktion (Gauß-Kurve, gestrichelt) eingezeichnet. Von oben nach unten nimmt die Zeitkonstante der zu messenden Kinetik kontinuierlich zu, das heißt, die Reaktion wird langsamer. Auf der rechten Seite ist jeweils das gemessene Signal unter Berücksichtigung der Apparatfunktion aufgetragen.



**Abbildung 4.26: Faltung zwischen Signalverlauf (durchgezogen) und Apparatfunktion (gestrichelt); ohne überlagerte Kinetik (links), mit überlageter Kinetik (rechts)**

Dargestellt ist der Zusammenhang zwischen einer realen Zerfallskinetik mit einer Zeitdauer kürzer als die Apparatfunktion und dem gemessenen Signalverlauf. Im Fall links liegt keine zusätzliche überlagerte Kinetik vor. Die dargestellte Situation würde in den hier beschriebenen Messung den Daten an den isosbestischen Punkten für die Rückreaktion entsprechen. Das Vorliegen einer ultraschnellen Dynamik ist in allen drei dargestellten Fällen eindeutig. Im Fall rechts liegt eine zusätzliche überlagerte Kinetik mit langsamerer Zeitkonstante vor. Die schnelle Kinetik ist am gemessenen Signalverlauf nicht mehr eindeutig zu identifizieren, die gemessenen Signalverläufe sind nahezu identisch.

Für eine Dynamik mit Zeitkonstanten deutlich unter der Kreuzkorrelationsdauer werden Signalverläufe entsprechend der Apparatfunktion gemessen. Es wird jedoch ein zentraler Unterschied zwischen den beiden Signalformen in „a“ und „b“ deutlich. Während bei der Messung eines ultraschnellen Anstiegs (Situation „b“) die gemessenen Signale weitgehend unabhängig von der eigentlichen Zeitkonstante des vorliegenden Systems sind, stellt man bei einem transienten Abfall eine Abhängigkeit der gemessenen Amplitude von der vorliegenden Reaktionskinetik fest. Dies stellt den entscheidenden Vorteil bei der Entfaltung der Kinetik am isosbestischen Punkt für die Rückreaktion dar. Bei der Beobachtung eines gaußförmigen Signalverlaufs wie in Abbildung 4.25 kann sicher auf das Vorliegen einer schnellen Dynamik

geschlossen werden. Des Weiteren können über die Abhängigkeit der gemessenen Amplitude Rückschlüsse auf die vorliegende Zeitkonstante gezogen werden, die genauere Diskussion einer derartigen Auswertung erfolgt in Abschnitt 4.3.3.

Entsprechend der vorhergehenden Erklärung kann der gemessene Signalverlauf durch die Anpassung einer geeigneten Modellfunktion rückentfaltet werden. Die Entfaltung wird über einen Fit-Algorithmus, wie in Kapitel 3.5.2 beschrieben, realisiert, welcher direkt die gewünschten Zerfallszeiten liefert. Die gezeigten Kurven wurden jeweils mit einer biexponentiellen Zerfallskinetik angepasst, wobei die zweite Zeitkonstante deutlich separiert bei etwa 160 fs lag und wie bereits angesprochen eine weit geringere Amplitude zeigt.

Werden die Daten jeweils eines der vier in Abbildung 4.25 gezeigten Kanäle gefittet, ergeben sich reproduzierbar Zeitkonstanten von etwa 6 fs ( $\pm 1$  fs). Die kleinste relative Abweichung  $\chi^2$ , also die beste Fitkurve, lässt sich für die Transiente bei 422 nm erreichen, da diese das beste Signal-Rauschverhältnis aufweist und darüber hinaus nur schwache oszillatorische Komponenten aufgrund von Wellenpaketsdynamik zeigt. Das Ergebnis der Anpassung bei 422 nm ist in Abbildung 4.27 dargestellt. Die absolut niedrigste Abweichung bei einer Variation der Anfangswerte liefert eine Zerfallskinetik mit einer Zeitkonstante von 6,4 fs. Bereits in der Abbildung ist die sehr gute Übereinstimmung der Messdaten (Kreuze) mit der Fitkurve (Linie, durchgezogen) zu erkennen.

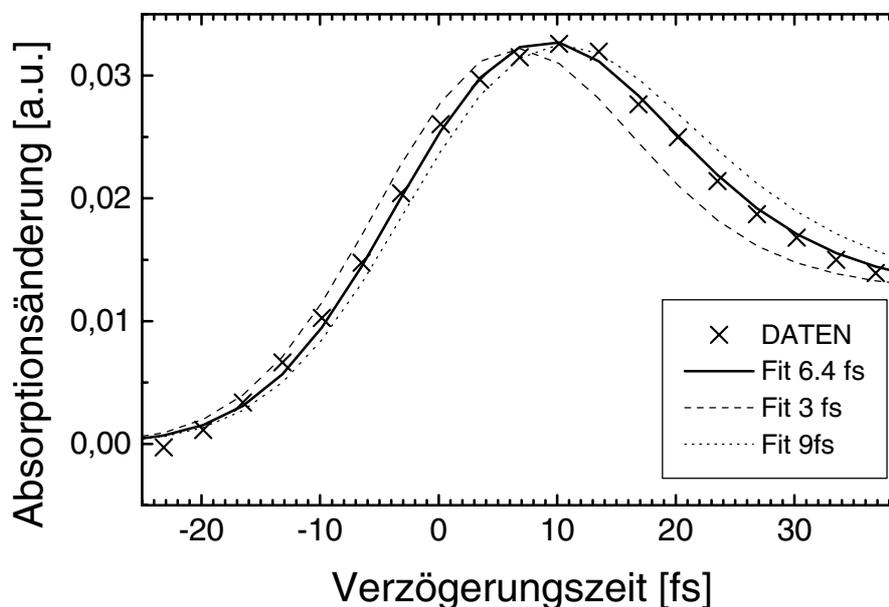


Abbildung 4.27: Einkanal-Anpassung bei 422 nm

Obwohl die nichtlinearen Anpassungsverfahren weitgehend unabhängig von den gewählten Startparametern durchweg auf Zeitkonstanten um 6,4 fs konvergieren, soll hier in keiner

## 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Weise eine Zeitbestimmung auf eine Dezimalstelle nach dem Komma durchgeführt werden, vielmehr steht eine zuverlässige Angabe einer oberen und unteren Schranke für die Elektroneninjektion im Zentrum des Interesses. In diesem Zusammenhang sind zur Veranschaulichung der Güte der Anpassungsprozedur in Abbildung 4.27 neben der eigentlichen Fitkurve modellierte Signalverläufe für Zerfallszeiten von 3 fs und 9 fs eingezeichnet. Es ist offensichtlich eine systematische Abweichung beider Kurven von den Messdaten zu erkennen, wodurch die beiden Zeiten als verlässliche untere und obere Grenze angesehen werden können. Des Weiteren zeigt die systematische Abweichung der 3- und der 9-fs-Kurve durchaus das Potential, mit Hilfe der präsentierten Messanordnung bei einer Kreuzkorrelationsdauer von 20 fs eine circa dreimal schnellere Dynamik nachzuweisen.

Es wurde somit gezeigt, dass an der spektralen Position des isosbestischen Punktes der Rekombinationsreaktion  $S^+ + e^- \rightarrow S_0$  eine transiente Absorption mit einer Zerfallskonstanten von etwa 6 fs gemessen werden kann. Die Identifikation dieser Zeitkomponente mit der Elektroneninjektionsreaktion  $S^* \rightarrow S^+ + e^-$  kann an dieser Stelle nur als Modellannahme gewertet werden. Die beiden folgenden Abschnitte befassen sich daher unter anderem mit der Verifizierung dieser Annahme sowie dem eindeutigen Ausschluss aller anzunehmenden Störeffekte, die eine solche Kinetik verursachen könnten.

### 4.3.2. Globale Anpassungsroutine

Wie in Kapitel 4.2 soll die Zuordnung der spektralen Signatur der gemessenen transienten Absorptionsänderung unter Zuhilfenahme von Amplitudenspektren erfolgen. Dabei soll an dieser Stelle bemerkt werden, dass entgegen den universellen Einsatzmöglichkeiten auf längeren Zeitskalen mit den üblicherweise stabil konvergierenden Zerfallszeiten, im Falle einer so kurzen Zeitkonstante wie in 4.3.1 der Fit-Algorithmus im Hinblick auf die resultierenden Zeitkomponenten unter Umständen weniger aussagekräftig ist als die Fitprozeduren bei den isosbestischen Punkten. Grund hierfür ist die mögliche Beeinflussung der Anpassung durch unzureichende Lösungsmittelkorrektur, kohärente Artefakte der Probe am Zeitnullpunkt, Wellenpaketsdynamik und ähnliche „Störungen“ mit artifizierlicher Dynamik auf vergleichbarer Zeitskala. Diese Störungen kommen für Zeitkonstanten unter der Kreuzkorrelationsdauer stärker zum Tragen, da die zu untersuchende Kinetik mit einer scheinbar kleineren Signalhöhe gemessen wird (siehe Abbildung 4.26). Darüber hinaus gestaltet sich die eindeutige Identifizierung der beteiligten Reaktanden über einen Vergleich mit den stationären Absorptions- und Emissionseigenschaften sicherlich problematisch, da auf einer Zeitskala von 10 fs keineswegs thermisch besetzte Zustände mit den entsprechenden spektralen Eigenschaften vorausgesetzt werden dürfen.

Trotz dieser Einschränkungen resultiert die globale Datenanpassung in einer Zerfallszeit von 6,5 fs in sehr guter Übereinstimmung mit der Einkanaladaptation bei 422 nm. Dies bestätigt wiederum die numerische Stabilität bei der Anpassung der Daten. Zur Beurteilung der hohen Qualität der angepassten Kurven ist der Datensatz inklusive der globalen Fitkurven in Anhang IV (6.1.4, S. 190 ff.) dargestellt. Wie im dazugehörigen Amplitudenspektrum in Abbildung 4.28 ersichtlich, tritt die ultraschnelle Reaktionsdynamik über den gesamten untersuchten Spektralbereich auf, ein Hinweis auf eine reale Reaktionskinetik.

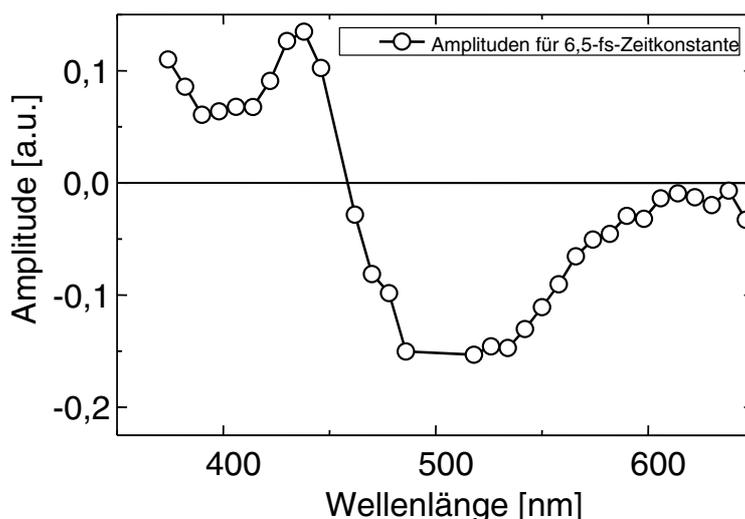


Abbildung 4.28: Amplitudenspektrum für 6,5-fs-Zeitkomponente

Bei der Zuordnung der verschiedenen spektralen Bereiche kann wiederum der unspezifische, fast flache Teil bei Wellenlängen über 600 nm der Absorption des injizierten Elektrons zugeordnet werden. Das negative Vorzeichen entspricht einem Absorptionsanstieg mit der 6,5 fs Zeitkonstante. Das ausgeprägte breite Minimum bei etwa 530 nm lässt sich bei Vergleich mit den stationären Spektren aus Abbildung 4.3 (S. 110) als anwachsende Kation-Absorption des Alizarins identifizieren. Der Bereich für Wellenlängen kürzer 450 nm mit positivem Vorzeichen wird durch die abnehmende Absorption des angeregten Zustandes  $S^*$  verursacht. Das leicht ausgeprägte Maximum bei etwa 430 nm könnte als Folge des Minimums der Absorption des Kations interpretiert werden, da sich die Absorption des angeregten Zustands und des Kations aufgrund ihrer unterschiedlichen Vorzeichen im Amplitudenspektrum gegenseitig teilweise kompensieren. Das leichte Abfallen des Amplitudenspektrums für Wellenlängen über 600 nm könnte als Beitrag der Löschung der stimulierten Emission gewertet werden. Das abnehmende Emissions-Signal spiegelt sich in einer negativen Amplitude wider.

Insgesamt lässt sich somit feststellen, dass der Verlauf des Amplitudenspektrums in Abbildung 4.28 über den kompletten untersuchten Spektralbereich der charakteristischen Signatur der erwarteten Elektronentransfer-Reaktion entspricht, eine weitere, zweite Bestätigung, dass es sich bei der gemessenen 6,5-fs-Dynamik um die Ladungstrennung und Elektroneninjektion in das Kolloid handelt.

### 4.3.3. Absorptionsverhalten des angeregten Zustands

Neben der direkten Analyse der Dynamik bei einem Wellenlängenkanal sowie deren spektraler Abhängigkeit in den beiden vorangegangenen Abschnitten soll in diesem Abschnitt eine weitere Bestätigung der beobachteten Kinetik über die Analyse der Amplitudenhöhen erfolgen. Das zugrunde liegende Prinzip ist in Abbildung 4.26 (S. 142) zu erkennen. Ist die zu messende Zeitkonstante eines exponentiellen Abfalls deutlich kleiner als die Kreuzkorrelationsdauer im Messaufbau, ist die gemessene Signalthöhe kleiner als die reale Signalthöhe (Abbildung 4.26 „a“, S. 142, oben und Mitte). Bei fester gemessener Signalthöhe wächst die Amplitude des realen Signals mit abnehmender Zerfallszeit an. Auf diese Weise ist es möglich, die Größenordnung der vorliegenden Zeitkonstante abzuschätzen und eine untere Schranke für die beobachtete Injektionszeit anzugeben.

Würde zum Beispiel dem gemessenen Signalverlauf in Abbildung 4.27 eine Zerfallskinetik mit einer Zeitkonstante von 1 fs zugrunde liegen, würde die Amplitude der realen Kinetik die der gemessenen um etwa einen Faktor 20 übersteigen. Der damit verbundene, circa 20-mal höhere Extinktions-Koeffizient des Zustands  $S^*$  im Vergleich zum Grundzustand des Alizarins kann als physikalisch unplausibel angesehen werden.

Eine präzisere Analyse der gemessenen Signalamplituden erlaubt neben der Abschätzung der vorliegenden Zeitkonstante eine weitere Verifizierung des aufgestellten Reaktionsmodells der Ladungstrennung  $S^* \rightarrow S^+ + e^-$  für die 6-fs-Kinetik. Dazu kann aus dem Amplitudenspektrum der 6-fs-Zeitkonstante über spektrale Subtraktion das Absorptionsverhalten des angeregten Zustands  $S^*$  im System Alizarin auf  $TiO_2$  berechnet werden. Dieses Spektrum wird anschließend mit dem  $S^*$  Spektrum des Systems Alizarin/ $ZrO_2$  verglichen und auf qualitative Übereinstimmung untersucht.

Zur Bestimmung des  $S^*$ -Spektrums für das System Alizarin/ $TiO_2$  wird von dem entfalteten transienten Spektrum zum Zeitpunkt  $t = 0$  nach der Anregung ausgegangen. Dieses Spektrum kann durch Aufsummieren aller Amplitudenspektren erhalten werden. In Abschnitt 3.5.2 wurde gezeigt, dass die Messdaten durch eine Summe aus Exponentialtermen gefaltet mit der Apparatefunktion angepasst werden können, wodurch sich die zeitabhängige Absorptionsänderung  $\Delta A$  zu

$$\Delta A_{\lambda}(t) = \sum_{i=1}^w a_{i,\lambda}(\tau_i) \cdot e^{\left(\frac{t_{cc,\lambda}^2}{4\tau_i^2} - \frac{t-t_{0,\lambda}}{\tau_i}\right)} \cdot \frac{1}{2} \left(1 + \operatorname{erf}\left(\frac{t-t_{0,\lambda}}{t_{cc,\lambda}} - \frac{t_{cc,\lambda}}{2\tau_i}\right)\right) \quad (4.3.1)$$

ergibt. Nimmt man nun an, dass alle Kinetiken durch eine exponentielle Zerfallscharakteristik ohne Zeitverzögerung ( $t_{0,\lambda} = 0$ ) vorliegen und lässt die Kreuzkorrelationsdauer  $t_{cc,\lambda}$  gegen 0 gehen, folgt

$$\lim_{t_{cc,\lambda} \rightarrow 0^+} \Delta A_{\lambda}(t) = \sum_{i=1}^w a_{i,\lambda}(\tau_i) \cdot e^{-\frac{t}{\tau_i}}, \quad (4.3.2)$$

womit sich für den Zeitnullpunkt  $t = 0$

$$\Delta A_{\lambda}(t = 0) = \sum_{i=1}^w a_{i,\lambda}(\tau_i) \quad (4.3.3)$$

ergibt. Dies entspricht somit der Absorptionsänderung, die bei unendlich hoher Zeitauflösung am Zeitnullpunkt gemessen würde. Geht man davon aus, dass die Photoanregung das gekoppelte Alizarinmolekül vom Grundzustand in den angeregten Zustand überführt, setzt sich die errechnete Absorptionsänderung bei  $t = 0$  aus drei Beiträgen zusammen: (i) Das Ausbleichen des Grundzustands führt zu einer negativen Differenzabsorption im Bereich der stationären Absorptionsbande des gekoppelten Alizarins. (ii) Die stimulierte Emission des angeregten Zustandes lässt einen negativen Beitrag bei Wellenlängen über der Anregungswellenlänge erwarten, (iii) die Absorption des angeregten Zustands  $S^*$  sollte hingegen positive Differenzabsorption aufweisen.

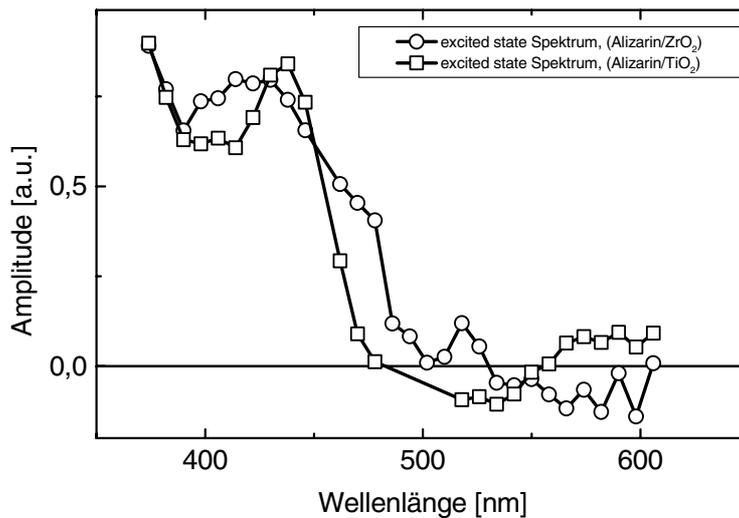


Abbildung 4.29: Excited-State-Absorption für Alizarin auf  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$

## 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Zur Berechnung des  $S^*$ -Spektrums wurden die stationären Beiträge des ausgebleichten Grundzustands und der stimulierten Emission von dem gewonnenen Differenzspektrum bei  $t = 0$  subtrahiert. Das resultierende Spektrum für das System Alizarin/ $TiO_2$  ist in Abbildung 4.29 dargestellt. Für die Berechnung des  $S^*$ -Spektrums am System Alizarin/ $ZrO_2$  wurde analog vorgegangen, jedoch mit dem Unterschied, dass in diesem Fall der signifikant populierte  $S^*$ -Zustand bei 1 ps vorzufinden ist und somit keine aufwendige Entfaltungsprozedur erfordert. Das errechnete Spektrum ist daher relativ verlässlich. Die Repopulation des kalten  $S_1$ -Zustandes im System Alizarin/ $ZrO_2$  wurde in Kapitel 4.2 detailliert diskutiert und eindeutig identifiziert.

Ein Vergleich der Spektren der angeregten Zustände beider Systeme in Abbildung 4.29 führt offensichtlich die sowohl qualitativ als auch quantitativ sehr gute Übereinstimmung beider Kurven vor Auge. Dabei soll mit der Charakterisierung als „quantitative Übereinstimmung“ auf die vergleichbare Höhe der Spektren sowie die Ähnlichkeit der Bandenlage abgezielt werden und keineswegs auf eine penible Übereinstimmung sämtlicher spektraler Merkmale. Die exakte Rekonstruktion des  $S^*$ -Spektrums wird vor allem durch zwei Effekte behindert. Zum einen kann, wie in Kapitel 3.4.2.1 (S. 86) erläutert, Wellenpaketspropagation auf der  $S_1$ -Potentialfläche zu einem spektral abhängig verzögerten Auftreten von Absorptions- und Emissions-Signalen führen. Zum anderen ist durch die schwache, schwer messbare stationäre Fluoreszenz im System Alizarin/ $TiO_2$  eine verlässliche Korrektur des Beitrags stimulierter Emission nicht möglich, wodurch sich die Bereiche unphysikalischer negativer Absorption in Abbildung 4.29 erklären lassen. Unter Berücksichtigung dieser Probleme kann die Übereinstimmung beider Spektren also durchaus als sehr gut bewertet werden. Folglich entspricht beim System Alizarin/ $TiO_2$  die vorgefundene 6-fs-Kinetik dem Zerfall des angeregten Zustandes  $S^*$  in Kation und Elektron. Diese Übereinstimmung kann als sehr starker Beweis für den angenommenen Reaktionsmechanismus  $S^* \rightarrow S^+ + e^-$  innerhalb von 6 fs gewertet werden und stellt somit eine dritte, unabhängige Bestätigung der Zeitkonstante sowie des Reaktionsschemas dar.

### 4.3.4. Ausschluss von Störeffekten

Trotz der Vielzahl an Beweisen für die Richtigkeit der Identifizierung der 6-fs-Kinetik als Ladungstrennungsschritt in den vorhergehenden Kapiteln, werden in diesem Abschnitt mögliche Effekte diskutiert und ausgeschlossen, die zu Artefakten ähnlich der beobachteten Dynamik führen könnten.

Ein möglicher Ursprung der transienten Absorption bei 422 nm in Abbildung 4.27 könnte eine Zweiquanten-Absorption eines Anreg- und eines Abtastphoton sein. Da jedoch bei einer

Wellenlänge von 566 nm dieselbe Kinetik mit negativem Vorzeichen, also transients Absorptionsabnahme, zu finden ist, kann man diesen Effekt ausschließen.

Des Weiteren könnte die beobachtete Kinetik auch durch ein *Raman-Loss-Signal* verursacht sein, das heißt dem Energieübertrag vom Anreglicht auf das Abtastlicht und umgekehrt [210]. Die zu erwartende spektrale Signatur des Amplitudenspektrums müsste in diesem Fall jedoch antisymmetrisch zur Anregungswellenlänge [79,117,210] sein und kann somit bei Betrachten des Amplitudenspektrums in Abbildung 4.28 ebenfalls ausgeschlossen werden. *Lösungsmittelsignale* als Ursache der beobachteten Kinetik kommen scheidet ebenfalls aus, da diese, wie in Kapitel 3.5.1 beschrieben, von dem Gesamtsignal subtrahiert wurden. Des Weiteren unterschritten im hier vorliegenden Fall die beobachteten Amplituden für die kohärenten Signale des Lösungsmittels ohne Probe bei weitem die beobachteten Signalhöhen im Proben-system, sodass auch eine mangelhafte Korrektur der Signale als Ursache für die 6-fs-Dynamik nicht in Betracht kommt.

Neben der durchweg konsistenten Analyse der Daten in den vorhergehenden Kapiteln und der damit verbundenen Identifizierung der beobachteten 6-fs-Kinetik als Ladungstrennung, können folglich auch alle anzunehmenden Störeffekte oder Artefakte ausgeschlossen werden.

### 4.3.5. Folgerungen: Mechanismus der Elektroneninjektion

Der eindeutige Nachweis der bisher in Kapitel 4.3 diskutierten 6-fs-Dynamik ist in drei Punkten von zentraler Bedeutung für die Physik der Ladungstrennung in den untersuchten Systemen.

(i) Zum einen stellt die beobachtete Ladungstrennung auf einer Zeitskala von 6 fs den schnellsten direkt spektroskopisch beobachteten intermolekularen Elektronentransfer dar und hebt somit die Besonderheit des Elektronentransfers an Farbstoff-Halbleiter-Grenzflächen hervor. (ii) Andererseits kann durch diese Beobachtung auf eindeutige Weise der zugrunde liegende Mechanismus der Ladungstrennung für Systeme mit extrem hoher elektronischer Kopplung nachgewiesen werden. Da für viele Farbstoff-Halbleiter-Systeme die Elektronen-Injektionsreaktion mangels ausreichender Zeitauflösung nicht direkt beobachtet werden kann, könnte bei stark koppelnden Systemen angenommen werden, dass die Photoanregung des Farbstoffs direkt zu einem Ladungstransfer in das Leitungsband des Kolloids führt. Der Mechanismus



#### 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

ist in Abbildung 4.30 (links) als Reaktionskanal „A“ eingezeichnet. Dieses Modell könnte im hier vorliegenden System durchaus plausibel erscheinen, da die ausgeprägte Rotverschiebung der stationären Absorptionsbande aufgrund der Kopplung, wie in den quantenchemischen Berechnungen in 4.1.1 dargestellt, auf einen veränderten elektronischen Übergang zurückzuführen ist. Im Falle des freien Alizarins handelt es sich bei der HOMO-LUMO-Anregung um einen  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang, wohingegen im Falle des gekoppelten Alizarins eine  $\pi \rightarrow d$ -Anregung vorliegt. In den Orbitaldarstellungen in Abbildung 4.2 (S. 108) ist zu erkennen, dass bei der Anregung des gekoppelten Systems bereits signifikant Elektronendichte auf das Titanatom an der Kopplungsstelle übertragen wird. Da in diesen Rechnungen das Kolloid als eine einzelne  $\text{TiO}_4$ -Gruppe modelliert wurde, würde im Realfall der direkte Übergang in das Leitungsband des Kolloids durchaus denkbar erscheinen. Die hier präsentierten Messungen mit der direkten Beobachtung der Anregung des Alizarin-Moleküls und der sukzessiven Elektronen-Injektion erlauben jedoch eindeutig, diesen Reaktionskanal für das System Alizarin/ $\text{TiO}_2$  auszuschließen. Es liegt, wie in der gesamten Arbeit beschrieben, das Reaktionsschema  $S_0 \rightarrow S^* \rightarrow S^+ + e^-$  vor.

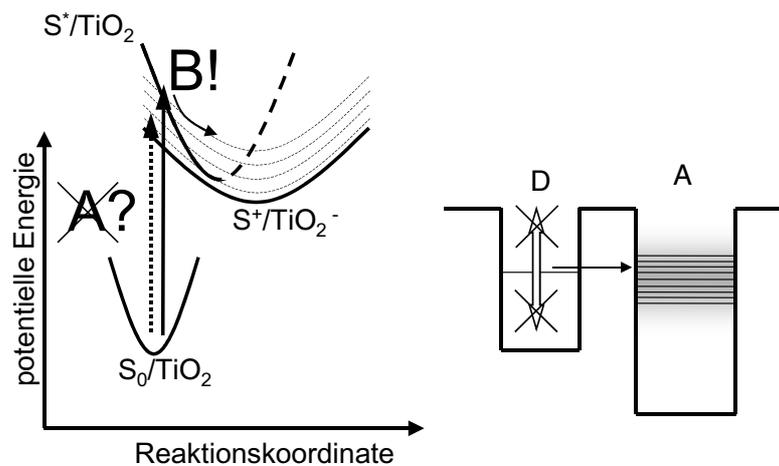


Abbildung 4.30: Reaktionsmodell für Elektronentransfer

In Abbildung 4.30 (links) ist diese Reaktion als Kanal „B“ dargestellt. Die Anregung führt zu einem elektronischen Übergang von der Potentialfläche des Grundzustands auf die des angeregten Zustands. Von dort aus erfolgt der Übergang auf eine der Potentialflächen des ladungstrennten Systems. Die große Anzahl an Potentialflächen für das ladungstrennte System ist, wie bereits erklärt, direkte Folge des energetisch breiten Leitungsbandes als Akzeptor. Die eingezeichneten Parabeln stellen dabei, wie üblich, ein eindimensionales Bild der potentiellen Energie des Systems in Abhängigkeit einer Reaktionskoordinate dar.

(iii) Als dritter Punkt im Hinblick auf die Bedeutung der beobachteten Transferreaktion kann hervorgehoben werden, dass das vorliegende System einen molekularen Elektronentransfer zeigt, der nicht an Molekülschwingungen gekoppelt ist. Da auf einer Zeitskala von 6,4 fs, entsprechend einer Wellenzahl von  $5200\text{ cm}^{-1}$ , keine relevante Schwingungsmode signifikante Propagation zeigt, kann jeglicher Zusammenhang zwischen Molekülschwingung und Elektronentransfer ausgeschlossen werden (Abbildung 4.30, rechts). Dies stellt von allem im Hinblick auf eine theoretische Erfassung eine grundlegende Erkenntnis dar. Wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben, basieren alle drei Standardtheorien für den molekularen Elektronentransfer von Marcus, Hopfield und Jortner auf der Annahme eines schwingungsvermittelten Elektronentunnelns und können daher im hier vorgestellten System als nicht adäquat angesehen werden.

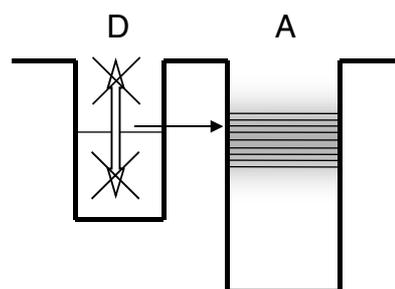
Nach der vorangegangenen Argumentation, welche in verlässlicher Weise die Existenz einer 6-fs-Kinetik sowie deren Identifikation als Elektroneninjektion belegen sollte, wird im Folgenden auf die Ursache der Beobachtung einer so ungewöhnlich schnellen molekularen Ladungstrennung eingegangen.

#### 4.3.6. Physikalische Interpretation der ultraschnellen Ladungstrennung

##### *Vergleich zum quantenmechanischen Zweiniveausystem*

Das Auftreten einer molekularen Ladungstrennung auf einer Zeitskala von deutlich unter 10 fs wirkt überraschend, da die bisher schnellsten bekannten Elektrontransfer-Reaktionen zwischen zwei Molekülen in der Größenordnung von etwa 50 fs lagen [211-214]. Die Ursache für die extrem hohe Transferrate im vorgestellten System Alizarin/TiO<sub>2</sub> ist auf Seiten des Akzeptors zu suchen. Da es sich hier um ein

Kontinuum möglicher Energiezustände handelt, ergibt sich im Bild der Potentialflächen, wie in Abbildung 4.30 skizziert, eine Vielzahl möglicher Akzeptor-Parabeln unterschiedlicher Energie. Vereinfacht ausgedrückt, kann das System bei gleichen Kernkoordinaten unterschiedliche Gesamtenergie besitzen, die Gleichgewichtslage, also die Minima der einzelnen Parabeln, sollte aber in erster Näherung identisch sein und die Kernpositionen des schwingungsrelaxierten Alizarin-Kations ausdrücken. Die verschiedenen Lagen der Parabeln des Gesamtsystems im ladungstrennten Zustand rühren somit von den verschiedenen möglichen Energien des injizierten Elektrons im Leitungsband her.



#### 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Wie bereits im vorhergehenden Abschnitt angesprochen, liegt kein schwingungsvermittelter Tunnelprozess vor, eine Anpassung der Energien durch Propagation auf der Potentialfläche ist nicht notwendig, wie in der Skizze angedeutet. Der Ladungstransfer kann prinzipiell an jeder Stelle der Potentialfläche des angeregten Zustandes auftreten. Aus diesem Grund sind, wie bereits angesprochen, die Standardtheorien für den molekularen Elektronentransfer von Marcus, Hopfield und Jortner für das hier vorliegende System wenig hilfreich.

Das im Folgenden präsentierte Modell soll daher auf der Basis elementarer quantenmechanischer Betrachtungsweisen die beobachtete Situation in einem einfachen, anschaulichen Bild darstellen. Ziel der folgenden Betrachtung ist nicht die quantitative theoretische Beschreibung der beobachteten ultraschnellen Ladungstrennung sondern die Angabe eines einfachen quantenmechanischen Bildes zum Verständnis der diskutierten Kinetik. Es soll gezeigt werden, dass ein intermolekularer Elektronentransfer auf der angesprochenen Zeitskala nicht unplausibel ist.

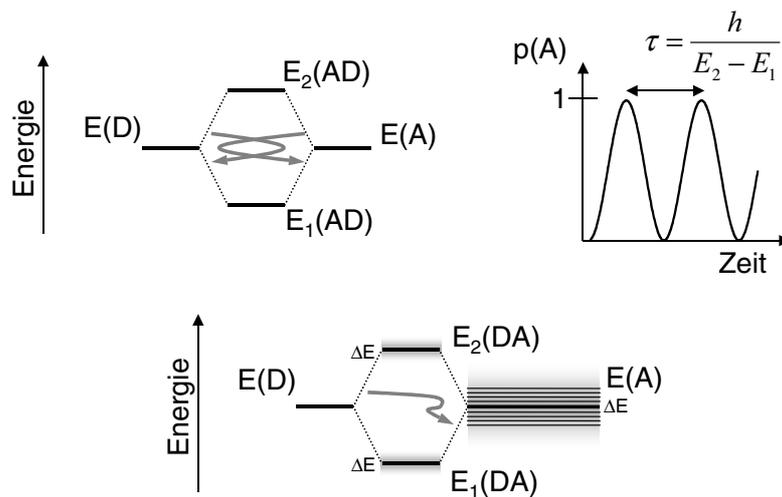


Abbildung 4.31: Dephasierung beim Elektronentransfer

Unter Vernachlässigung von Molekülschwingungen muss bei der Beschreibung des Transferprozesses in diesem Fall nur der elektronische Teil der Molekülwellenfunktion betrachtet werden. Ein entsprechendes Schema ist in Abbildung 4.31 dargestellt. Analog Grundlagenkapitel 2.1.3 (S. 8 ff.) erhält man ausgehend von den zwei ungestörten Zuständen des Donor-Orbitals ( $E(D)$ ) und des Akzeptor-Orbitals ( $E(A)$ ) im Falle einer Kopplung zwei neue, energetisch aufgespaltene Gesamtzustände (Abbildung 4.31, links oben). Der Zustand  $E(D)$  sei hier der Donor-Zustand des Alizarin-Moleküls, der Zustand  $E(A)$  ein Akzeptor-Zustand des  $\text{TiO}_2$ -Leitungsbandes. Betrachtet man die Photoanregung als einen Elektronenübertrag vom HOMO des Alizarin-Moleküls in dessen LUMO, stellt das LUMO den Donor-Zustand  $D$  in Abbildung 4.31 dar. Aufgrund der Wechselwirkung ist eine in  $D$  lokalisierte

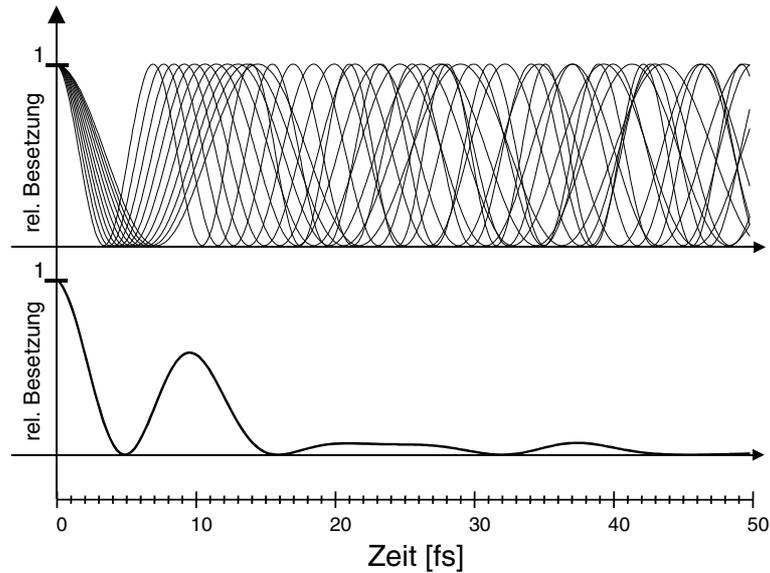
Wellenfunktion kein Energieeigenzustand des gekoppelten Systems mehr, sondern eine Überlagerung der Zustände  $E_1$  und  $E_2$ . Die Anregung in das Donor-Orbital D, also das LUMO des Alizarins, führt zu einer Superposition zweier energetisch unterschiedlicher Zustände, welche aufgrund ihrer Energiedifferenz zu einer zeitabhängig oszillierenden Besetzungswahrscheinlichkeit des Zustandes D führen. Der Ursprung dieser Rabi-Oszillationen oder „Quantum Beats“ ist im Grundlagenkapitel 2.1.3 (S. 8 ff.) erläutert. Die Wahrscheinlichkeit das System, also das Elektron im Zustand D beziehungsweise A, anzutreffen, oszilliert mit einer Periodendauer von  $\tau = \frac{h}{(E_2 - E_1)}$ . Im klassischen Bild würde somit das Elektron zwischen

Alizarin-Molekül und  $\text{TiO}_2$ -Kolloid hin- und herlaufen. Es soll für das folgende Modell in Anlehnung an den aus der Mulliken-Hush-Gleichung berechneten Wert (siehe Grundlagenkapitel 2.3.4) eine elektronische Kopplung von  $3000 \text{ cm}^{-1}$  für das vorliegende System angenommen werden. Dabei sei betont, dass die Abschätzung mit der Mulliken-Hush-Gleichung die Kopplung des Alizarin-Grundzustands mit dem CT-Zustand charakterisiert und nicht die relevante Kopplung des angeregten Zustands an das Leitungsband des  $\text{TiO}_2$ . Trotzdem sollte aufgrund vergleichbarer geometrischer Abstände ein Wert von  $3000 \text{ cm}^{-1}$  zumindest die Größenordnung der Kopplung widerspiegeln. Die Periodendauer der Rabi-Oszillationen beträgt bei einem elektronischen Kopplungs-Matrixelement von  $\approx 3000 \text{ cm}^{-1}$  etwa 10 fs.

Die Beobachtung eines Nettoladungstransfers kann nun durch Dephasierungs-Effekte der elektronischen Wellenfunktion erklärt werden. In Gasen wird die Dephasierung von Atomen oft dynamisch als Stoß mit anderen Atomen erklärt, im Festkörper und Lösung durch Wechselwirkung mit Molekülschwingungen und Phononen ([215], S. 301). Beide Effekte sollten auf einer Zeitskala von 6 fs keine wesentliche Rolle spielen, jedoch kann die Kopplung des Alizarin-Moleküls an das energetisch breite Leitungsband des  $\text{TiO}_2$  als Ursache für die Dephasierung gesehen werden.

Da im hier vorliegenden Fall das Akzeptor-Niveau endliche Breite zeigt, also ein kontinuierliches Spektrum besitzt oder, anschaulich ausgedrückt, verschmiert ist, sind folglich auch die Gesamtzustände  $\Delta DA_1$  und  $\Delta DA_2$  energetisch unscharf (Abbildung 4.31 unten). Die Unschärfen in den Energien  $\Delta E$  führen direkt zu einer Unsicherheit in der Rabi-Frequenz, welche durch den energetischen Abstand zwischen  $E_1$  und  $E_2$  bestimmt ist. Die Konsequenzen sind in Abbildung 4.32 skizziert. Modellhaft dargestellt ist eine Schar harmonischer Schwingungen mit leichter Frequenzstreuung von  $\pm 30\%$ . Diese Streuung entspricht bei  $3000 \text{ cm}^{-1}$  etwa  $\pm 1000 \text{ cm}^{-1}$  und würde der Annahme entsprechen, die Verbreiterung der stationären Absorptionsbande von  $2000 \text{ cm}^{-1}$ , beschrieben in Kapitel 4.1.2 (S. 109), sei eine ausschließlich homogene Verbreiterung aufgrund der Dephasierung durch die Kopplung des Alizarins.

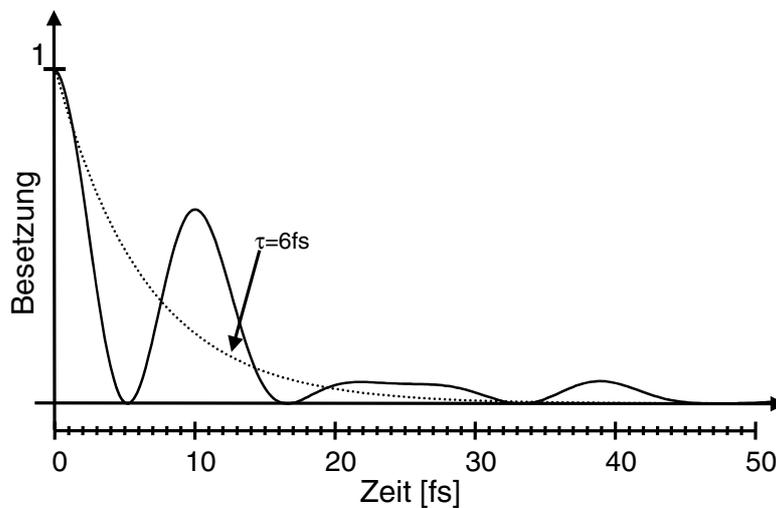
#### 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION



**Abbildung 4.32: Einfluss von Dephasierungseffekten auf den Elektronentransfer**

Dargestellt ist die Besetzungsdynamik im Ausgangszustand bei unterschiedlichen Rabi-Frequenzen entsprechend den verschiedenen Energieabständen (oben). Die resultierende Besetzung bei einer Überlagerung der verschiedenen Komponenten (unten) verdeutlicht den schnellen Nettoladungstransfer aufgrund der starken Dephasierung.

Die Überlagerung der Quantenschwebungen mit den verschiedenen Frequenzen in Abbildung 4.32 (oben) lässt erkennen, dass bereits nach wenigen Perioden die Wellenzüge außer Phase gelaufen sind. Die effektive relative Besetzung in Abbildung 4.32 (unten) würde der Besetzung des Donor-Zustandes entsprechen, welcher auf einer Zeitskala der Periodendauer von 10 fs entvölkert wird.



**Abbildung 4.33: Vergleich mit gemessener Zeitkonstante**

Für eine weitere Beurteilung soll die diskutierte Dynamik in Bezug zu den gemessenen Transienten gestellt werden. Abbildung 4.33 zeigt die erwartete Population aufgrund einer Dephasierung der Rabi-Oszillationen sowie eine Zerfallskinetik mit 6 fs wie sie im Experiment gemessen wurde. Es ist zu erkennen, dass die Zerfallskinetik mit einer Zeitkonstante von 6 fs die theoretisch erwartete Kurve qualitativ gut anpasst. Aufgrund der Apparatefunktion mit einer zeitlichen Breite von etwa 20 fs konnten die einzelnen Oszillationen im Experiment nicht beobachtet werden.

An dieser Stelle sei noch einmal betont, dass sowohl das elektronische Kopplungs-Matrixelement als auch die Abschätzung der Dephasierungsstärke nur als Modellannahme ohne weiteren Beweis getroffen wurde. Die qualitativ gute Übereinstimmung der präsentierten Abschätzung mit der gemessenen Zeitkonstante soll nicht als Bestätigung des gemessenen Transferrate dienen, sondern die Möglichkeit des Auftretens einer so schnellen Injektionsdynamik veranschaulichen. Darüber hinaus sei bemerkt, dass Dephasierungsprozesse in der Regel effizient im so genannten Dichtematrixformalismus behandelt werden können, wo die abnehmende Quantenkohärenz zwischen verschiedenen Zuständen über das Verschwinden der Außerdiagonalelemente beschrieben wird.

#### ***Abschätzung der Bandenbreite der stationären Absorption***

Zum Abschluss der Diskussion über die gemessene Transferzeit soll eine Betrachtung der stationären Daten erfolgen, um einen möglichen Widerspruch im Hinblick auf die Bandenbreiten der Proben auszuschließen. Aus der Lebensdauererweiterung aufgrund der Energie-Zeit-Unschärfe eines quantenmechanischen Zustandes  $\Delta E \cdot \Delta \tau \geq \hbar$  ([215], S. 301; [216], S. 269 f.) ergibt sich durch Entwicklung nach Wellenlängen

$$\Delta \lambda \cdot \Delta \tau \geq \frac{1}{2 \cdot c \cdot \pi} \cdot \frac{\lambda_0^2}{\Delta \lambda}. \quad (4.3.5)$$

Dabei ist  $\Delta \tau$  die Lebensdauer einer Linie mit der spektralen Breite  $\Delta \lambda$  bei der Wellenlänge  $\lambda_0$ . Ein Vergleich zur Formel (2.4.19), dem Zeit-Bandbreite-Produkt für Laser-Impulse, in Kapitel 2.4.4 ergibt einen Unterschied um etwa einen Faktor  $\pi$ . Daher können die folgenden Werte für Transferzeiten und Energie-Unschärfen auch anhand der Zeit-Bandbreite Diagramme in Anhang II (S. 183) abgelesen werden.

Aus der Bandenbreite des stationären Absorptionsspektrums von 95 nm für das gekoppelte System ergibt sich aus Gleichung (4.3.5) eine *Lebensdauer von 1,4 fs. Dieser Wert steht somit in keinem Widerspruch zur gemessenen 6,4-fs-Zeitkonstante.* Die Breite der Absorptionsbande des gekoppelten Systems reicht aus, um eine Lebensdauer von 6 fs im angeregten Zustand zu erlauben.

## 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Nun soll das System im Vergleich zum freien Alizarin betrachtet werden. Es sei angenommen, dass die inhomogene Verbreiterung in beiden Fällen gleich ist und ausschließlich die schnellere Phasen- beziehungsweise Besetzungsrelaxation des angeregten Zustandes im gekoppelten System zu einer weiteren Verbreiterung des Absorptionsspektrums führt. Es seien

$$FWHM_{Alizarin, frei}^2 + FWHM_{Lebensdauererbreiterung}^2 = FWHM_{Alizarin, gekoppelt}^2 \quad (4.3.6)$$

mit den Bandenbreiten des freien Alizarins ( $FWHM_{Alizarin, frei}$ ), der Verbreiterung aufgrund der Kopplung ( $FWHM_{Lebensdauererbreiterung}$ ) und der Bandenbreite des gekoppelten Systems ( $FWHM_{Alizarin, gekoppelt}$ ). Die spektrale Breite des gekoppelten Systems ergebe sich also aus der Bandenbreite des freien Alizarins gefaltet mit der Lebensdauererbreiterung. Es ergibt sich eine Lebensdauererbreiterung von  $\approx 2000 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Breite würde einer Lebensdauer von 2,7 fs entsprechen. *Der Wert liegt wiederum deutlich unter der gemessenen Zeitkonstante von 6,4 fs und steht somit in keinem Widerspruch zur gemessenen Kinetik.* Die Bandenbreite ist also nicht maßgeblich durch den Zerfall des angeregten Zustands bestimmt, wodurch die beobachtete, ähnliche spektrale Breite im  $\text{ZrO}_2$  System ebenfalls in keinem Widerspruch steht.

### 4.3.7. Resümee

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die in Kapitel 4.3 präsentierten Messungen in eindeutiger Weise den ***intermolekularen Elektronentransfer auf einer Zeitskala von 6 fs am System Alizarin/TiO<sub>2</sub> bestätigen.*** Dies stellt damit die schnellste spektroskopisch direkt nachgewiesene intermolekulare Elektronentransfer-Reaktion dar, wobei die spektralen Signaturen aller beteiligten Reaktionspartner eindeutig zugeordnet werden konnten. Der Nachweis, dass es sich selbst bei dem stark koppelnden System Alizarin auf  $\text{TiO}_2$  um keine direkte Photoanregung in das Leitungsband des Halbleiterkolloids handelt, stellt somit sicher, dass auch für diese Systeme die Eigenschaften des elektronischen Dipolübergangs, der für die Lichtabsorption verantwortlich ist, eine reine Eigenschaft des Farbstoffmoleküls ist. Dies weist darauf hin, dass ***für die Absorption und die primäre Ladungsinjektion in Systemen wie der Grätzelzelle vornehmlich die Eigenschaften des Farbstoffmoleküls eine Rolle*** spielen und die Beschaffenheit der Halbleiterelektrode nur über die Ausprägung der in Kapitel 4.2 diskutierten Oberflächenzustände Einfluss nimmt.

Nachdem in Abschnitt 4.3 die eigentliche Elektronentransfer-Reaktion detailliert untersucht wurde, also der quantenmechanische Tunnelvorgang des elektronischen Anteils der Molekülwellenfunktion, sollen im folgenden Abschnitt 4.4 die Kohärenzeffekte des Kernanteils der Wellenfunktion während des Ladungstransfers analysiert werden.

## 4.4. Wellenpaketsdynamik

In Kapitel 2.2 (S. 13 ff.) wurde bereits darauf eingegangen, dass den transienten Absorptionsänderungen aufgrund elektronischer Übergänge im Probenmolekül mit den typischerweise exponentiellen Zerfallscharakteristiken oftmals oszillatorische Komponenten, verursacht durch Kernbewegungen, überlagert sind. Bei der elektronischen Anregung mit sehr kurzen, spektral ausreichend breiten Laserpulsen können Mischzustände aus den Schwingungseigenmoden des Moleküls präpariert werden, die mit einer klassischen Oszillation oder Schwingung der Atomkerne im Potential der Elektronenverteilung des Moleküls korrespondieren.

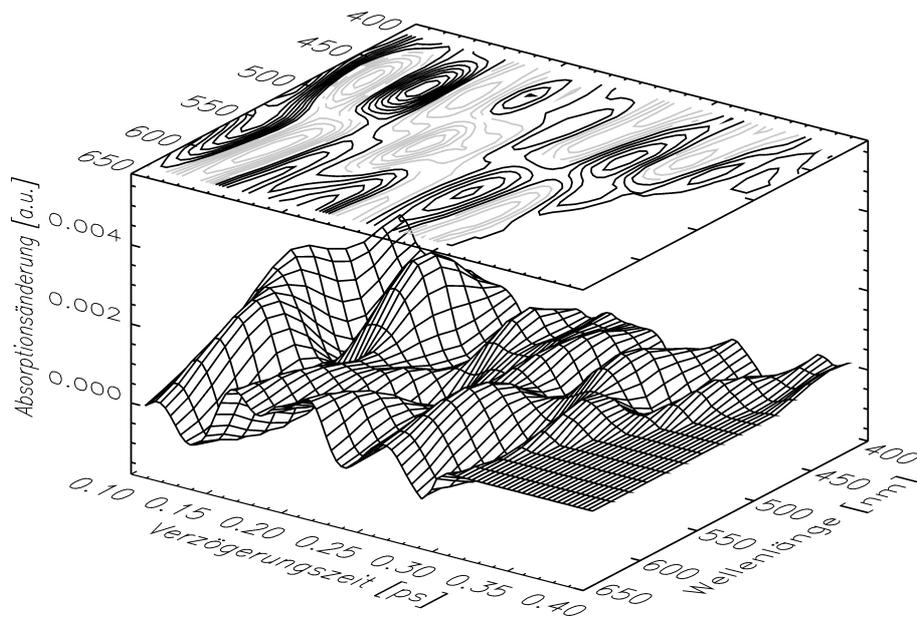
Die Diskussion der am System Alizarin/TiO<sub>2</sub> beobachteten oszillatorischen Komponenten soll in drei Schritten erfolgen. (i) Zu Beginn soll gezeigt werden, dass die beobachteten Oszillationsresiduen auf Wellenpaketsbewegungen des Probenmoleküls zurückzuführen sind und keine Artefakte darstellen. (ii) Des Weiteren erfolgt die Zuordnung der gemessenen Oszillationen zu den jeweiligen beteiligten Reaktionspartnern mittels spektraler Analyse der Oszillationsresiduen und deren globaler Fourier-Transformierten bezüglich Phasenverhalten sowie Amplitudenverlauf. Es soll zwischen Grundzustands-Oszillationen, Oszillationen im angeregten Zustand und im ladungstrennten Zustand unterschieden werden. (iii) Abschließend soll versucht werden, die beobachteten vibratorischen Moden auf ihre Beteiligung an der eigentlichen Elektroneninjektion hin zu untersuchen und dabei eine Zuordnung zu der jeweiligen Normalmode zu geben. Die Diskussion soll wiederum über den Vergleich der Probensysteme Alizarin auf TiO<sub>2</sub> sowie Alizarin auf ZrO<sub>2</sub> geführt werden, um den Einfluss der Elektroneninjektion auf die beobachteten Schwingungskohärenzen klar herauszustellen. Eine knappe Verallgemeinerung auf andere Farbstoff-Halbleiter-Systeme erfolgt abschließend anhand der Daten für Cumarin 343 auf TiO<sub>2</sub> beziehungsweise ZrO<sub>2</sub>.

### 4.4.1. Identifizierung der oszillatorischen Komponenten als Wellenpaketsbewegung

Abbildung 4.34 zeigt eine Oberflächendarstellung der Oszillationsresiduen am System Alizarin/TiO<sub>2</sub>. Die Daten wurden, wie in Kapitel 3.5.3 beschrieben, aufbereitet. Das gezeigte Zeitfenster beginnt bei 100 fs nach der Anregung, um jeglichen Beitrag scheinbarer Oszillationen aufgrund elektronischer Kohärenzen auszuschließen (Lösungsmittelsignal, Kapitel 3.4.2.3, S. 88 ff.). Es ist deutlich zu erkennen, dass sich über den gesamten untersuchten

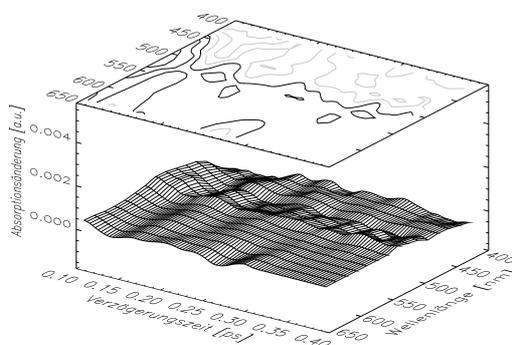
#### 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Spektralbereich ausgeprägte Oszillationen beobachten lassen. Da bei den gezeigten Datensätzen die Rauschamplituden für den größten Teil des untersuchten Spektrums bei etwa  $2 \cdot 10^{-5}$  lagen, die in Abbildung 4.34 erkennbaren Signale jedoch über  $10^{-3}$  betragen, kann davon ausgegangen werden, dass sämtliche gezeigten oszillatorischen Komponenten reale Proben-signale darstellen.



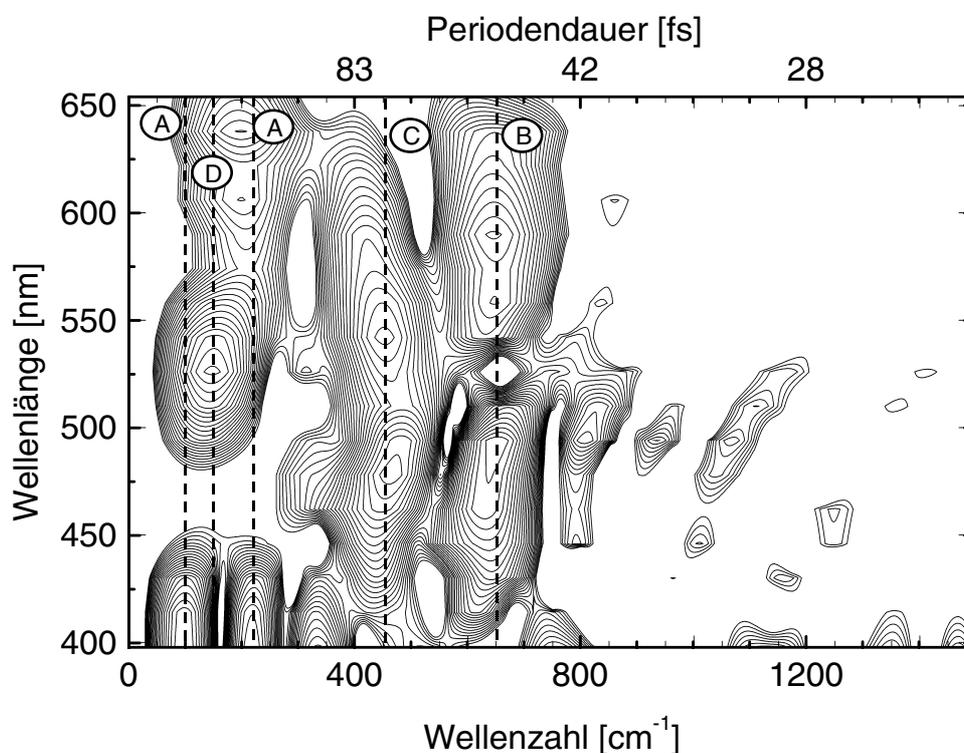
**Abbildung 4.34: Oszillationsresiduen (geglättet); Alizarin/TiO<sub>2</sub>; schräg verlaufende Grenze des Messbereichs aufgrund der Nullpunktskorrektur**

Vergleichsmessungen an einer kolloidalen Lösung ohne adsorbierten Farbstoff (Abbildung 4.35) zeigen, dass oszillatorische Komponenten aufgrund impulsiver stimulierter Raman-Streuung (ISRS, Kapitel 2.2) am reinen Lösungsmittel beziehungsweise den Kolloiden zu vernachlässigen sind. Die periodischen Signalverläufe in Abbildung 4.34 sind folglich eindeutig auf das Probensystem Alizarin/TiO<sub>2</sub> zurückzuführen.



**Abbildung 4.35: Oszillationsresiduen; Lösungsmittel**

Zur Identifizierung des Signalverlaufs als Kernwellenpaketsbewegung gibt die Konturdarstellung in Abbildung 4.34 (Deckfläche) Aufschluss. Positive Absorptionsänderungen sind durch schwarze Konturlinien dargestellt, negative durch graue. In Abschnitt 2.2 wurde gezeigt, dass eine kohärente Bewegung der Kerne im Potential eines definierten elektronischen Zustands eines Moleküls meist zu einer periodischen Verschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden führt. Diese zeitabhängige Verschiebung ist im Konturplot der Abbildung 4.34 im Bereich zwischen 450 und 570 nm deutlich zu erkennen. Es ist zu beachten, dass zeitgleich an den jeweiligen komplementären spektralen Positionen ein transientes Absorptions-Minimum sowie ein -Maximum gegenphasig auftreten müssen, in Abbildung 4.34 in gleicher Weise durch die konzentrischen Konturlinien zu erkennen. *Die periodische spektrale Verschiebung lässt somit aufgrund ihrer Signatur auf eine echte Wellenpaketsbewegung schließen.*

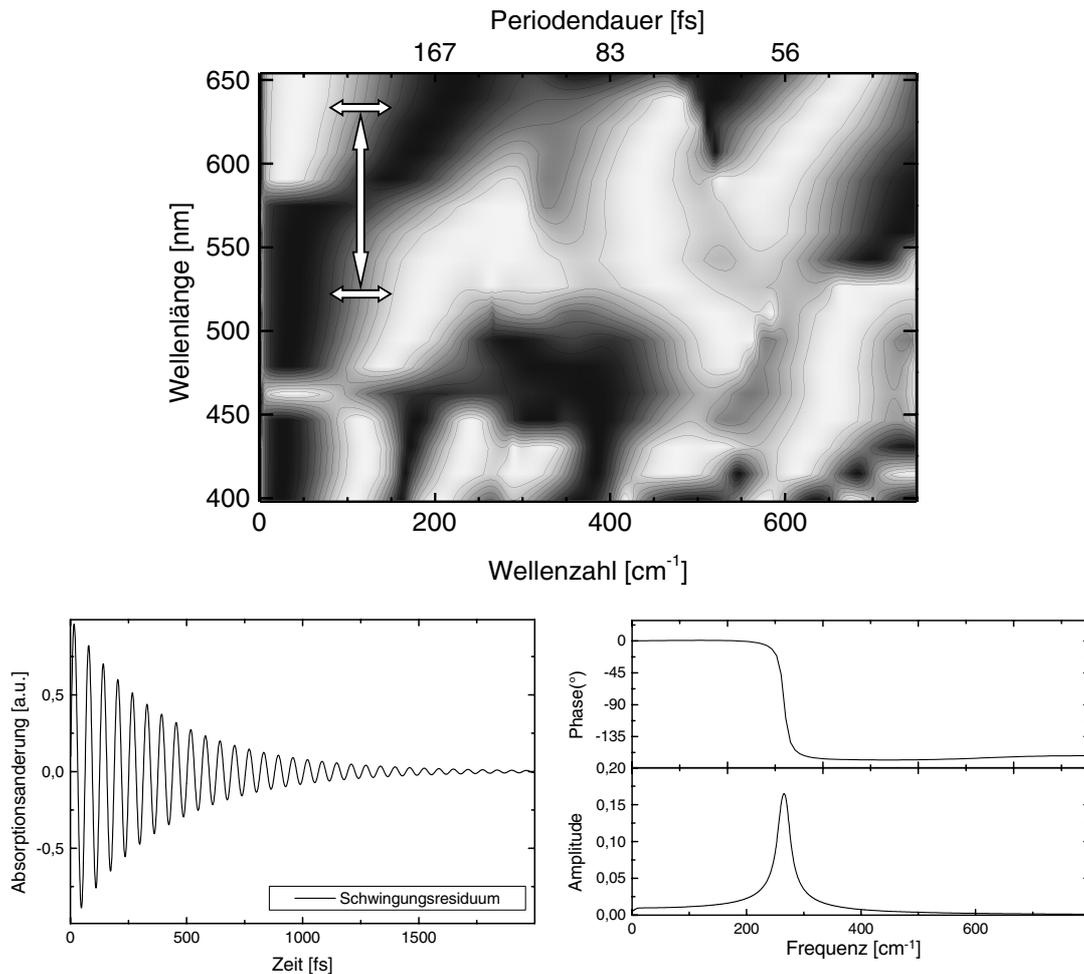


**Abbildung 4.36: Globale Fourier-Spektren; Alizarin/TiO<sub>2</sub>; Frequenzlage von 5 charakteristischen Banden durch vertikale Linien gekennzeichnet**

Zur genaueren Betrachtung der Oszillationsstrukturen soll eine globale Fourier-Analyse aller Spektralkanäle herangezogen werden. Abbildung 4.36 zeigt eine Konturdarstellung des Betrags der Amplituden der jeweiligen Fourier-Transformierten. Die fünf vertikal verlaufenden gestrichelten Linien mit den Buchstabencodes „A“ bis „D“ dienen der Kennzeichnung verschiedener Oszillationsmoden für die folgende Diskussion.

#### 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Anschaulich ausgedrückt skizzieren die Signaturen in Abbildung 4.36, welche Schwingungsfrequenz mit welcher Amplitudenhöhe bei den verschiedenen Wellenlängenkanälen vertreten ist. Wie im Grundlagenkapitel 2.2 (S. 13 ff.) erläutert, ist zu erwarten, dass im Bereich der Flanken von Absorptions- und Emissionsbanden die höchsten Schwingungsamplituden nachgewiesen werden, da an diesen Stellen im Bild einer Bandenverschiebung die höchsten Transmissionsänderungen zu erwarten sind. Zur Zuordnung zweier korrespondierender Maxima, also der zwei Umkehrpunkte des Wellenpaktes einer bestimmten Mode, kann neben der Amplitudenanalyse die Phasenlage der Oszillationen herangezogen werden.



**Abbildung 4.37: Phasenverhalten; Alizarin/TiO<sub>2</sub> (oben); Einkanalschnitt, Modell (unten)**

Die Analyse des Phasenverhaltens erlaubt die Identifizierung korrelierender Maxima in den Amplitudenverläufen (Pfeile, oben). Wie im Grundlagenkapitel 2.2 erläutert, müssen die Oszillationen an den spektralen Umkehrpunkten jeweils gegenphasig auftreten (Pfeil vertikal, oben). Des Weiteren muss zur eindeutigen Identifizierung einer Schwingung ein Phasensprung mit der Frequenz zu beobachten sein (unten rechts).

Im Folgenden soll exemplarisch das Vorgehen bei der Analyse der Fourier-Daten anhand der Phaseninformation vorgestellt werden. Abbildung 4.37 (oben) zeigt eine grauskalierte

Darstellung der Phasenlage der jeweiligen Frequenzkomponenten in Abhängigkeit von Frequenz und Wellenlänge. Zum Verständnis ist das Phasenverhalten bei der Fourier-Transformation einer gedämpften Sinusschwingung anhand der beiden Diagramme in Abbildung 4.37 (unten) skizziert. Der Grauton in der 2-D-Darstellung in Abbildung 4.37 (oben) entspricht dem Betrag des Funktionswerts des Phasenverlaufs. Der Farbcode der Konturdarstellung ist zyklisch gewählt, das heißt, die Phasenbeträge  $-2\pi$  und  $+2\pi$  haben gleichen Kontrast. Dadurch kommt der Einfluss der Phasensprünge von  $+2\pi$  nach  $-2\pi$ , der ohne physikalische Bedeutung ist, nicht zum Tragen. Die Auswertung der Phasenlage ist nur für niedrige Frequenzen sinnvoll, da für hohe Frequenzen geringe Abweichungen in der Nullpunktsbestimmung zu einer erheblichen Unsicherheit der Phase führen, weswegen das Diagramm nur im Bereich bis  $800\text{ cm}^{-1}$  aufgetragen ist. Ein korrelierendes Paar zweier Maxima im Amplitudendiagramm muss in der Phasendarstellung gegenläufige Phasen an den beiden unterschiedlichen spektralen Positionen sowie eine Änderung der Phase um  $\pi$  in Abhängigkeit der Frequenz zeigen (siehe Abbildung 4.37, unten). Eine derartige Korrelation ist durch die eingezeichneten Pfeile verdeutlicht und soll zur Veranschaulichung der Phasenanalyse der Fourier-Spektren dienen. In der Praxis erfolgt die Identifizierung korrelierender Maxima in der Regel über die Auswertung der einzelnen Phasenverläufe für die jeweiligen Wellenlängenkanäle im Vergleich.

Für die weitere Analyse ist eine Zuordnung der Kernschwingungen zu den auftretenden Reaktanden erforderlich. *Da, wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt, das Reaktionsschema  $S_0 \rightarrow S^* \rightarrow S^+ + e^-$  vorliegt, können die beobachteten Oszillationen durch das Alizarin-Molekül im Grundzustand, im angeregten Zustand oder in Form des Kations hervorgerufen werden. Des Weiteren sind Gitterschwingungen des  $\text{TiO}_2$ -Kolloids denkbar.* Es wird im Folgenden gezeigt, dass in den beobachteten oszillatorischen Signalen alle vier der aufgezählten Mechanismen Beiträge liefern.

#### 4.4.2. Zuordnung der Schwingungsbanden

Zur eindeutigen Zuordnung der Schwingungsmoden in den transienten Signalen des Alizarin/ $\text{TiO}_2$ -Systems soll der Vergleich zu einer Probe mit  $\text{ZrO}_2$  herangezogen werden. Abbildung 4.38 zeigt die Oszillationsresiduen für das System Alizarin/ $\text{ZrO}_2$ . Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die vorliegenden Signale signifikant von denen des  $\text{TiO}_2$ -Systems (Abbildung 4.34, S. 158) unterscheiden. Die Amplitudenhöhe fällt geringer aus, ist stärker gedämpft und spektral weniger strukturiert.

#### 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

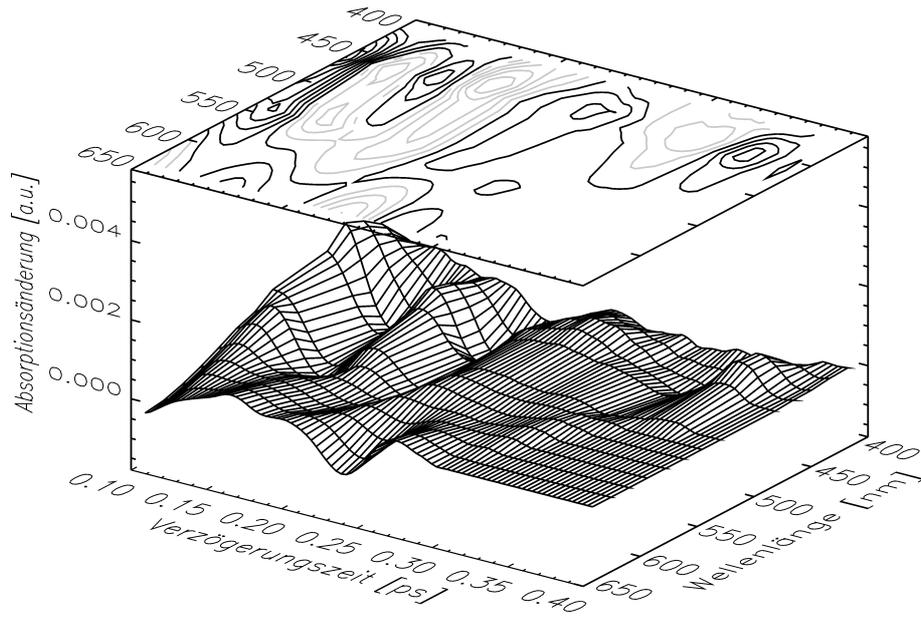


Abbildung 4.38: Oszillationsresiduen (geglättet); Alizarin/ZrO<sub>2</sub>

In den dazugehörigen Fourier-Spektren in Abbildung 4.39 zeigen die gestrichelten vertikalen Linien die Lagen der dominanten Banden des TiO<sub>2</sub>-Systems an. Auch in dieser Abbildung ist zu erkennen, dass ein Großteil der Schwingungsmoden des TiO<sub>2</sub>-Systems bei ZrO<sub>2</sub> nicht mehr oder spektral verschoben auftritt (Moden „B“, „C“, „D“).

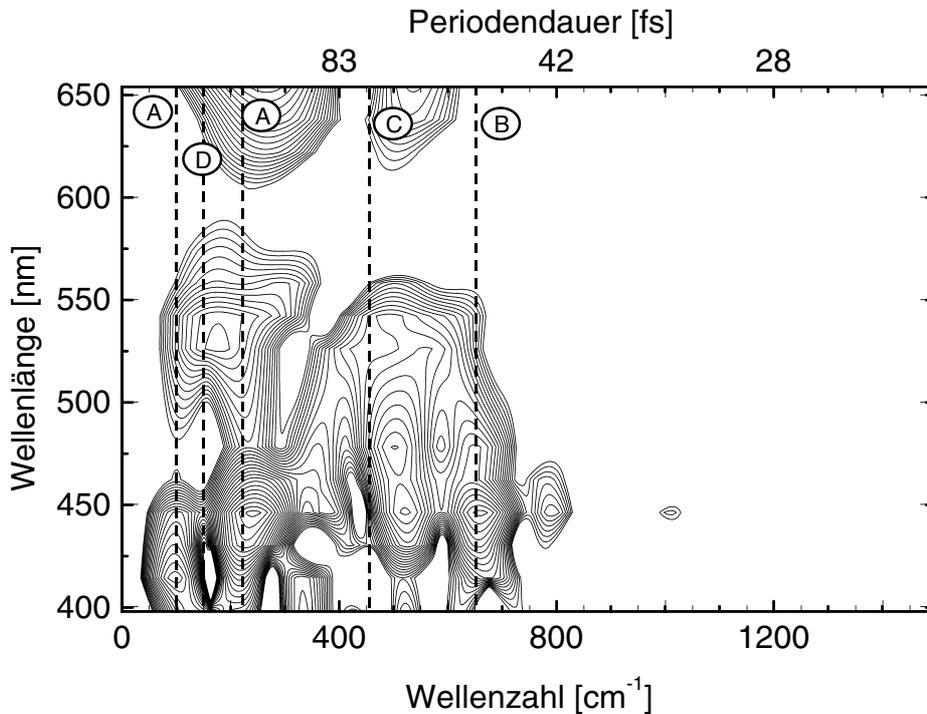


Abbildung 4.39: Globale Fourier-Spektren; Alizarin/ZrO<sub>2</sub>; Frequenzlage der 5 charakteristischen Banden aus Abbildung 4.36 (gestrichelte Linien)

Für die folgende Zuordnung der beobachteten Schwingungsmoden zu den jeweiligen Reaktanden soll eine Unterscheidung in vier Kategorien mit den Buchstabenkennzeichnungen „A“, „B“, „C“ und „D“ getroffen werden, wie in den Fourier-Spektren in Abbildung 4.36 (S. 159) und Abbildung 4.39 markiert. Abbildung 4.40 fasst die vier zu unterscheidenden Beiträge zusammen. Oszillationen des Typs „A“ sind Molekülschwingungen des Alizarins im Grundzustand, ausgelöst durch impulsive stimulierte Raman-Streuung (ISRS) des ultrakurzen Anreg-Impulses (Grundlagenkapitel 2.2 (S. 13 ff.)). Typ „B“ bezeichnet Wellenpaketsbewegungen, verursacht durch die Photoanregung mit dem ultrakurzen Pump-Impuls beim Übergang in den elektronisch angeregten Zustand  $S^*$ . Im Falle des  $ZrO_2$ -Systems handelt es sich dabei im untersuchten Zeitbereich um Oszillationen des angeregten Zustands des gekoppelten Alizarins, im Falle des  $TiO_2$ -Systems aufgrund des ultraschnellen Ladungstransfers um Kation-Schwingungen. Diese Schwingungen des Kations sollen unterschieden werden von Kation-Schwingungen des Typs „C“, welche nicht durch die Photoanregung, sondern durch die Ladungstrennung und die damit verbundene Kation-Formation angeregt werden.<sup>1</sup> Die Kennzeichnung „D“ soll ebenfalls für Schwingungen stehen, die durch die Elektronen-Injektion ausgelöst werden, sich aber als Gitterschwingungen der  $TiO_2$ -Kristallstruktur äußern.

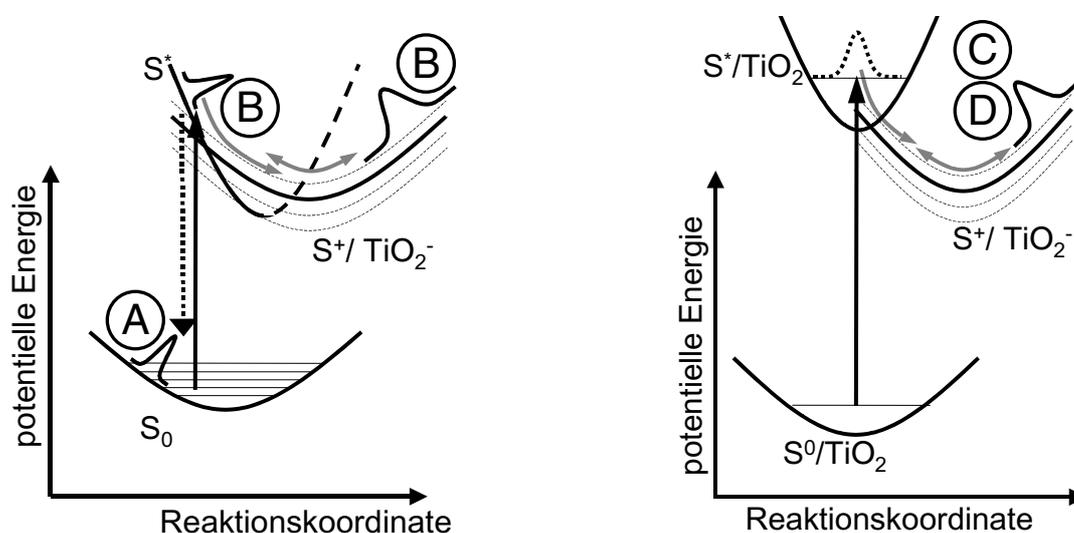


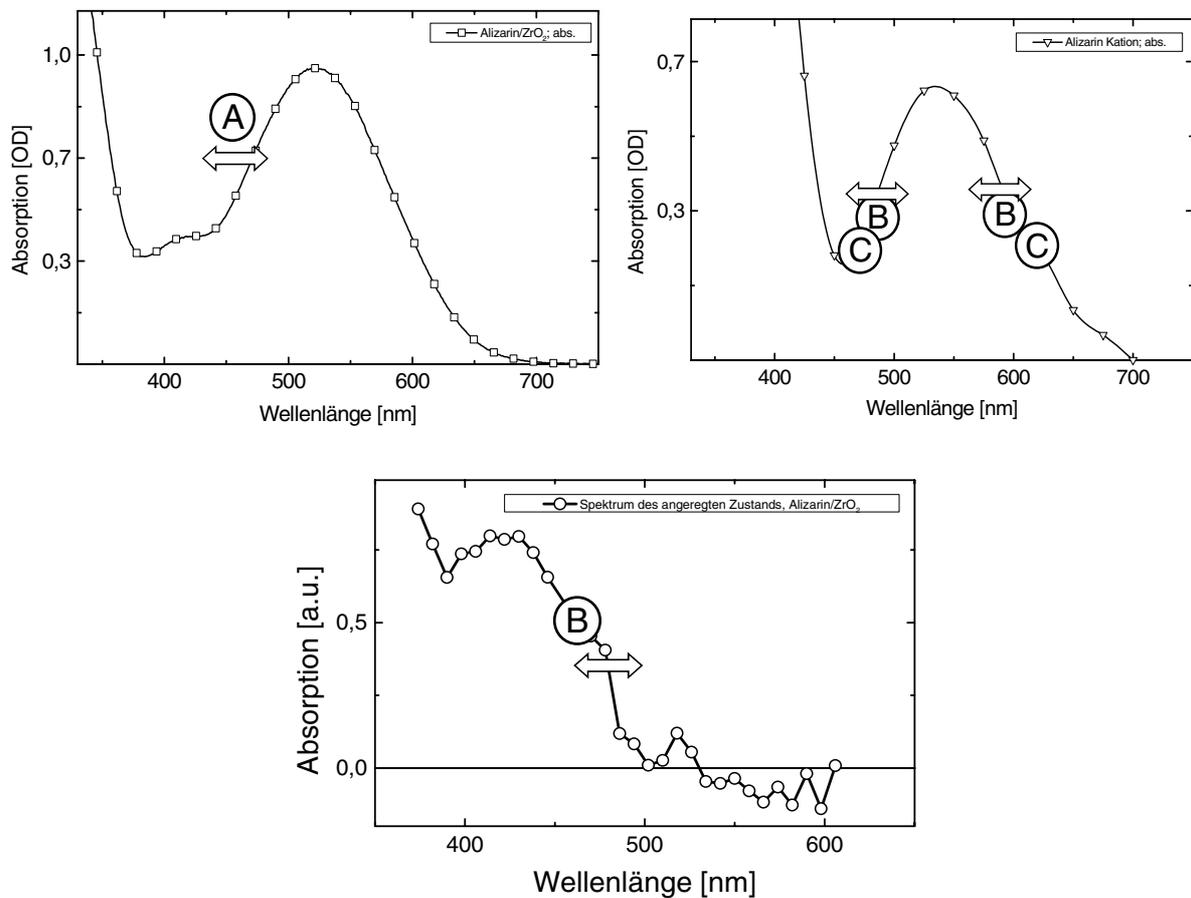
Abbildung 4.40: Zuordnung der Wellenpaketsbewegung (Potentialschema)

Zur Veranschaulichung der Entstehung der oszillatorischen Signale der jeweiligen Typen im transienten Absorptionsexperiment sind in Abbildung 4.41 die zugehörigen

<sup>1</sup> Bem.: Voraussetzung für die Beobachtung einer Wellenpaketsbewegung ist hier ebenfalls die Anregung durch einen ultrakurzen Laserimpuls, jedoch ist für das Auftreten einer Propagation, d.h. einer Dynamik, die Elektronen-Transfer-Reaktion verantwortlich.

#### 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bandenverschiebungen eingezeichnet. Die vier beschriebenen Mechanismen sollten im Wesentlichen alle hier auftretenden Effekte repräsentieren, die zu den beobachteten Schwingungs-Residuen führen können. Aufgrund der in Abschnitt 4.3 beobachteten Injektionskinetik auf einer Zeitskala von 6 fs kann eine stufenweise Elektroneninjektion (engl.: „stepwise electron transfer“), wie sie von Ramakrishna und Mitarbeitern in anderen Farbstoff-Halbleiter-Systemen [217] gefunden wurde, als Grund für oszillatorische Signalbeiträge ausgeschlossen werden, da keine Molekülschwingung auf einer Zeitskala von 6 fs ausgeprägte Evolution zeigt.



**Abbildung 4.41: Oszillationen, korrelierte Bandenverschiebungen; Alizarin/ZrO<sub>2</sub> (links oben), Alizarin-Kation (rechts oben), angeregter Zustand des Alizarins (unten)**

Die alphabetische Kennzeichnung drückt wiederum den Typ der Oszillation aus. Die Doppelpfeile korrelieren mit den Verschiebungen der Banden, die zu den jeweiligen oszillatorischen Absorptionsänderungen führen könnten.

**Grundzustands-Schwingungen: „A“**

Vorab sollen Oszillationsmoden des Grundzustandes, wie sie bei der Anregung mit ultrakurzen Laserpulsen durch den Effekt impulsiver stimulierter Raman-Streuung (ISRS) hervorgerufen werden, identifiziert werden. Sie stehen nicht in direktem Zusammenhang mit der eigentlichen Elektrontransfer-Reaktion und sind in der Regel durch stationäre Raman-Messungen bei weitem besser zugänglich. Zur Identifizierung von Molekülschwingungen des Typs „A“ kann der Vergleich zu den Daten des  $\text{ZrO}_2$ -Systems herangezogen werden. Da die stationäre Absorption für beide Systeme nahezu identisch ist (Abbildung 4.3), kann davon ausgegangen werden, dass sowohl Grundzustand als auch angeregter Zustand ähnliche Potentialflächen aufweisen. Die Anregung eines Wellenpakets im Grundzustand aufgrund von ISRS sollte bei Alizarin/ $\text{TiO}_2$  und Alizarin/ $\text{ZrO}_2$  identisch sein. Daher müssten Schwingungsmoden des Typs „A“ in beiden Systemen auftreten und identische Frequenzen bei gleicher Wellenlänge besitzen. Darüber hinaus sollten sie signifikante Intensität im Resonanz-Raman-Signal zeigen.

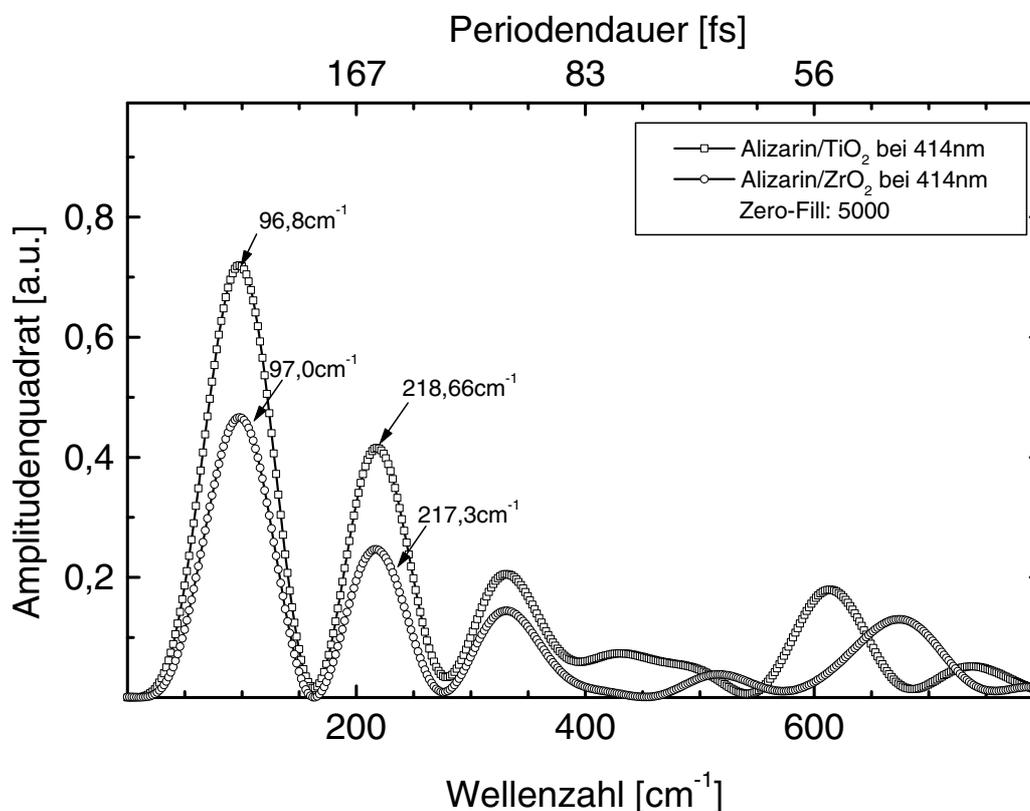
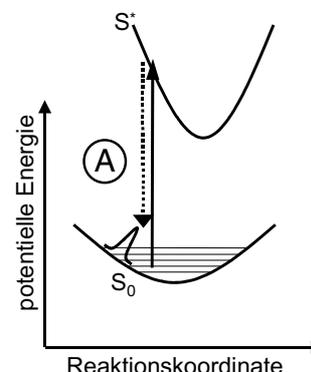


Abbildung 4.42 Einkanal-Fourier-Transformierte bei 414 nm

#### 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Typische Vertreter dieser Bedingungen sind die beiden mit „A“ gekennzeichneten Moden in Abbildung 4.36 (S. 159) und Abbildung 4.39 (S. 162) bei  $97$  und  $218\text{ cm}^{-1}$  im Wellenlängenbereich von  $400\text{-}450\text{ nm}$ . Man erkennt, dass die beiden Moden in diesem Wellenlängenbereich sowohl für  $\text{TiO}_2$  als auch für  $\text{ZrO}_2$  sehr ähnliche Signatur besitzen. Ein Einkanalschnitt bei  $414\text{ nm}$  in Abbildung 4.42 zeigt darüber hinaus, dass beide Moden praktisch identische Frequenzen besitzen. Im Resonanz-Raman-Spektrum in Abbildung 4.43 lässt sich, wie zu erwarten, eine Bande bei etwa  $220\text{ cm}^{-1}$  abgrenzen. Die niederfrequente Schwingung bei  $97\text{ cm}^{-1}$  kann nicht mehr nachgewiesen werden, da sie außerhalb des Messbereichs liegt.

Zur Veranschaulichung der Entstehung des oszillatorischen Signals im transienten Absorptionsexperiment ist in Abbildung 4.41 (links oben) die mögliche Bandenverschiebung für diese Mode eingezeichnet. Aufgetragen ist die stationäre Absorption für das  $\text{ZrO}_2$ -System, da hier die Absorptionsflanke der Halbleiter-Bandkante nicht störend auftritt.

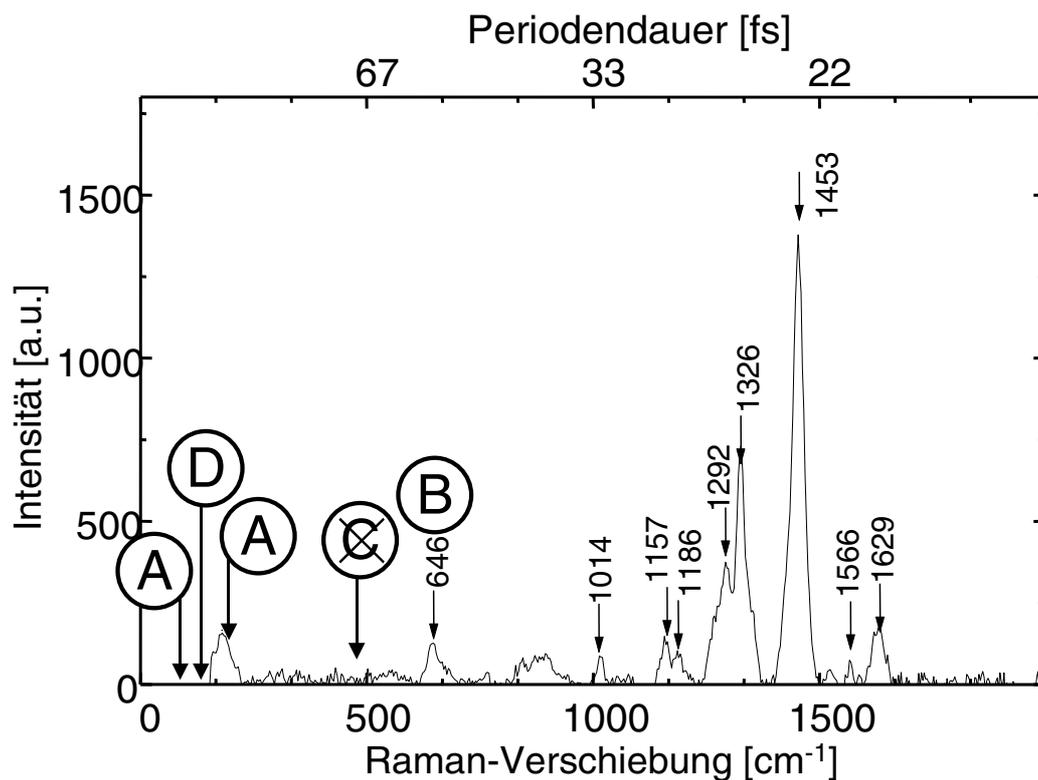


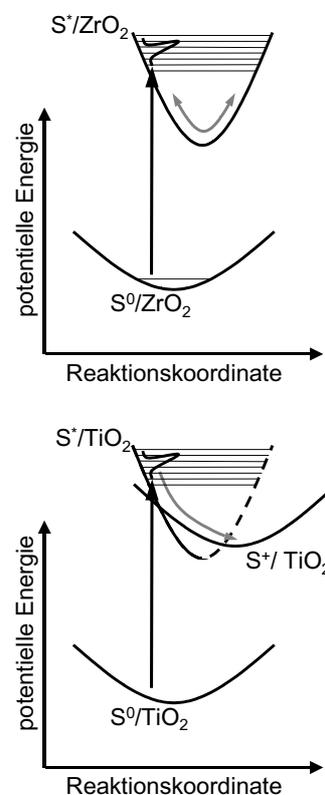
Abbildung 4.43: Raman-Spektrum; Alizarin/ $\text{TiO}_2$

#### 4.4.2.1. *Schwingungen ausgelöst durch Anrempuls: „B“*

Nach der Identifizierung von Wellenpaketsbewegungen im Grundzustand werden in diesem Abschnitt Molekülschwingungen betrachtet, welche durch den Anrempuls im Zustand  $S^*$  hervorgerufen werden. Im Falle des  $ZrO_2$ -Systems stellen diese Schwingungen Oszillationen im Zustand  $S^*$  des Alizarin-Moleküls dar, im Falle des  $TiO_2$ -Systems, aufgrund des ultraschnellen Elektronentransfers, werden Schwingungen des Kations beobachtet. Die beiden zugrunde liegenden Prozesse sind schematisch in den Skizzen rechts dargestellt. Es soll noch einmal hervorgehoben werden, dass die hier betrachteten Schwingungen des Kations („B“) durch die Photoanregung ausgelöst werden und den Elektronentransferprozess gewissermaßen überleben, jedoch nicht an der Transfer-Reaktion beteiligt sind. Die Schwingungen werden somit bereits vor der Ladungstrennung angeregt und bleiben bei der Elektroneninjektion erhalten.

Für die weiteren Betrachtungen soll davon ausgegangen werden, dass sich die Normalmoden des angeregten Zustands und des Kations nicht wesentlich unterscheiden und es durch die Kation-Bildung nur zu einer begrenzten Verschiebung der Frequenzen kommt. Diese Annahme ist durchaus gerechtfertigt, da, wie aus Abbildung 4.44 (S. 171) ersichtlich, die Geometrie des neutralen Alizarins nicht wesentlich von der des Kations abweicht, also Bindungslängen und Struktur grundsätzlich erhalten bleiben. Die Geometrie des angeregten Zustands sollte sich ebenfalls nicht elementar von der des Grundzustands unterscheiden, da, wie in Kapitel 4.1.1 (S. 107 ff.) beschrieben, der HOMO-LUMO-Übergang durch eine  $\pi \rightarrow d$ -Anregung repräsentiert wird, die sich kaum auf bindenden Orbitale innerhalb der Ringstrukturen auswirkt (Abbildung 4.2, S. 108). Aus einer ähnlichen Molekülgeometrie kann aufgrund gleichbleibender Überlappverhältnisse der bindenden Orbitale auf ähnliche Kraftkonstanten und damit auf ähnliche Schwingungsfrequenzen geschlossen werden.

Aufgrund dieser Überlegungen sollte ein charakteristisches Merkmal der Schwingungen des Typs „B“ die Existenz von Schwingungsmoden ähnlicher Frequenz in den beiden Systemen  $ZrO_2$  und  $TiO_2$  sein. Die spektralen Regionen, in welchen diese Oszillationen mit hoher Amplitude nachzuweisen sind, müssen im Falle des  $TiO_2$ -Systems der Flanken der Kation-Bande, im Falle des  $ZrO_2$  Systems der Flanken der Absorptionsbande des angeregten



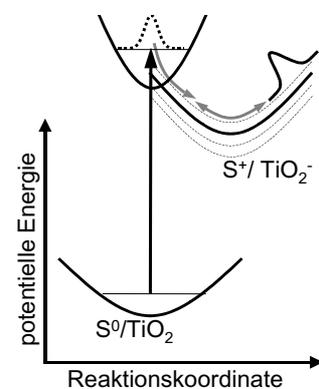
## 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Zustands entsprechen. In Abbildung 4.41 (S. 164) sind die spektralen Positionen dargestellt, an denen ausgeprägte Oszillationssignale zu erwarten sind. Die Kation-Bande (oben rechts) sollte für Schwingungen des  $\text{TiO}_2$ -Systems verantwortlich sein, die Absorption des angeregten Zustandes (unten) für die des  $\text{ZrO}_2$ -Systems. Ein weiteres Kennzeichen für Molekülschwingungen des Typs „B“ sollte wiederum signifikante Intensität im Resonanz-Raman-Signal sein, da zueinander verschobene Minima der Potentialflächen des Grund- sowie des angeregten Zustands in der Regel gleichzeitige Voraussetzung für die Präparation eines Wellenpakets und für Intensität im Resonanz-Raman-Spektrum sind.

Die beschriebenen Eigenschaften werden von der in Abbildung 4.36 (S. 159) mit „B“ gekennzeichneten Mode bei  $647\text{ cm}^{-1}$  erfüllt. Diese Frequenzangabe stellt den Mittelwert der beiden Maxima bei  $478\text{ nm}$  ( $644,4\text{ cm}^{-1}$ ) sowie bei  $590\text{ nm}$  ( $649,4\text{ cm}^{-1}$ ) dar. Die spektrale Lage der beiden Maxima korreliert sehr gut mit den Flanken der Kation-Absorption (Abbildung 4.41, oben rechts). Im  $\text{ZrO}_2$ -System in Abbildung 4.39 liegt die maximale Amplitude der korrespondierenden Mode mit  $659\text{ cm}^{-1}$  bei  $446\text{ nm}$ . Die Abweichung von nur  $12\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zur betrachteten Bande des  $\text{TiO}_2$ -Systems lässt diese Zuordnung der Mode äußerst plausibel erscheinen. Die spektrale Signatur im Bereich zwischen  $420$  und  $520\text{ nm}$  korreliert sehr gut mit der Absorption des angeregten Zustandes aus Abbildung 4.41 (unten) und zeigt damit die erwartete spektrale Verschiebung. Im Raman-Spektrum ist, wie gefordert, die betrachtete Mode „B“ bei einer Frequenz von  $646,9\text{ cm}^{-1}$  zu finden, in wiederum sehr guter Übereinstimmung mit den transienten Daten, wodurch das Modell der Wellenpaketbewegung im angeregten Zustand beziehungsweise des Kations, ausgelöst durch die Photoanregung, weiter bekräftigt wird.

### 4.4.2.2. *Schwingungen ausgelöst durch Ladungstrennung: „C“*

Nach den in den vorhergehenden Kapiteln besprochenen Wellenpaketbewegungen, welche direkt durch den eingestrahlten Laserimpuls angeregt wurden, werden im folgenden Abschnitt Molekülschwingungen behandelt, die durch die eigentliche Ladungstrennung hervorgerufen werden. Der Mechanismus dieser Anregung ist schematisch in der Abbildung rechts skizziert. Betrachtet wird eine Schwingungsmode, deren Potentialfläche  $S^*$  kaum gegenüber derjenigen des Grundzustandes verschoben ist. Diese Mode kann somit weder durch einen kurzen Laserimpuls angeregt werden, noch sollte sie eine starke Resonanzüberhöhung im Raman-Signal zeigen. Läge das System ohne effizienten Mechanismus zur Ladungstrennung



vor, würde keine Wellenpaketspropagation im angeregten Zustand zu beobachten sein. Man würde bei Photoanregung in erster Näherung eine stationäre Besetzung der untersten Schwingungsmoden des angeregten Zustandes ohne Zeitentwicklung vorfinden. Findet nun der Übergang auf die Potentialfläche des ladungstrennten Zustands statt, welche ein in dieser Koordinate verschobenes Potentialminimum aufweist, kann durch den Prozess der Ladungstrennung selbst ein kohärentes Wellenpaket des Kations präpariert werden.

Bildlich kann diese Situation wie folgt beschrieben werden: Das Molekül, vorstellbar als Atome verbunden über elastische Federn, befindet sich im angeregten Zustand im Kräftegleichgewicht, also in Ruhe. Ändern sich nun durch die Kation-Bildung die jeweiligen Federkonstanten, ergeben sich neue Ruhelagen der einzelnen Schwingungsmoden. Da die jeweiligen Atome hinsichtlich dieser neuen Gleichgewichtslagen ausgelenkt sind, kommt es zu Schwingungsbewegungen.

Zentrale Voraussetzung für die Beobachtung molekularer Schwingungen dieser Art ist ein gegenüber der beobachteten Schwingungsdauer schneller Elektronentransfer. Für die in Abbildung 4.36 (S. 159) dargestellten Fourier-Spektren im Bereich bis  $1500\text{ cm}^{-1}$  ist dies bei einer Elektronentransfer-Zeit von circa 6 fs für alle Moden gegeben. Charakteristisches Merkmal einer Wellenpaketsbewegung des Typs „C“ ist, dass sie weder im Raman-Spektrum noch im nichtreaktiven  $\text{ZrO}_2$ -System signifikante Amplitude zeigen sollten. Dominante oszillatorische Komponenten sollten ausschließlich beim Probensystem Alizarin/ $\text{TiO}_2$  auftreten, die maximalen Amplituden sollten an den Flanken des Kation-Spektrums zu beobachten sein. Eine solche Mode des Typs „C“ mit dominanter Signatur ist in Abbildung 4.36 (S. 159) im Bereich von etwa  $460\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, wobei die spektrale Verteilung wiederum gut mit den Flanken der Kation-Absorption korreliert (siehe Abbildung 4.41, oben rechts). Wie in Abbildung 4.39 zu erkennen, hat diese Mode bei  $460\text{ cm}^{-1}$  keinerlei Entsprechung im  $\text{ZrO}_2$ -System und zeigt keine Intensität im Resonanz-Raman-Spektrum (Abbildung 4.43, S. 166, gestricheltes Symbol „C“). Somit erscheint es sehr wahrscheinlich, dass im System Alizarin/ $\text{TiO}_2$  die beobachtete Schwingung bei  $460\text{ cm}^{-1}$  durch die Ladungsinjektion und die damit verbundene Kation-Bildung angeregt und nicht direkt bei der Photoanregung erzeugt wird.

Es soll noch einmal hervorgehoben werden, dass der Anregungsmechanismus der hier beschriebenen Molekülschwingung sich in bemerkenswerter Weise von den üblicherweise beobachteten kohärenten vibratorischen Zuständen unterscheidet. Während bei der Beobachtung von vibratorischen Kohärenzen in der Regel die Besetzungsverteilung des Grundzustandes durch Photoanregung in den angeregten Zustand auf die  $S_1$ -Potentialfläche projiziert wird und es durch die phasenrichtige Überlagerung der beteiligten Schwingungsmoden des Moleküls zu einer Propagation des Wellenpakets kommt, ist in diesem Fall der zentrale Mechanismus zur Präparation des beobachteten Wellenpakets die Elektronentransfer-Reak-

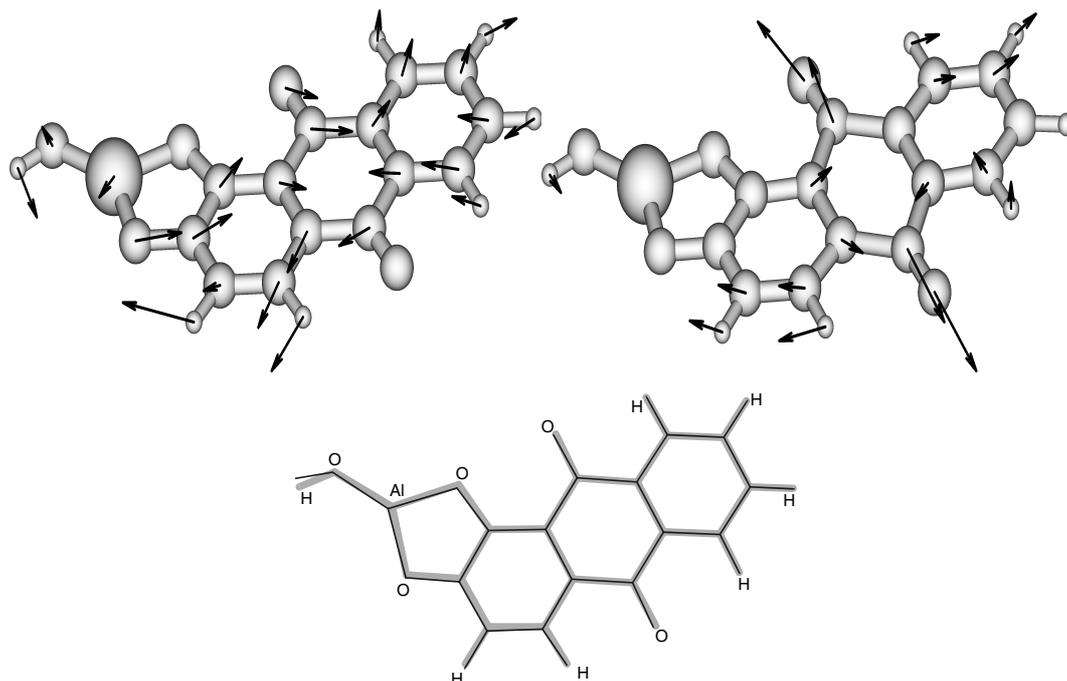
#### 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

tion und die damit verbundene Kation-Bildung. Es wird somit durch den Elektronentransfer die Population des angeregten Zustandes auf die Potentialfläche des ladungstrennten Zustandes projiziert und dadurch im Kation-System eine kohärente Überlagerung der Schwingungsmoden präpariert.

##### ***Zuordnung zu Normalmoden – Oszillation bei $460\text{ cm}^{-1}$ :***

Da die ausschließlich im  $\text{TiO}_2$ -System beobachtete Mode bei  $460\text{ cm}^{-1}$  sich aufgrund ihres Anregungsmechanismus, wie oben diskutiert, besonders auszeichnet, soll im Folgenden eine Zuordnung zu den jeweils in Frage kommenden Normalmoden gegeben werden. Die Analyse der Resultate der präsentierten Rechnungen soll dabei nicht auf maximale Verlässlichkeit sowie Diskussion und Fehlerabschätzung im Sinne theoretischer Quantenchemie erfolgen, sondern vielmehr eine anschauliche Beschreibung der vorliegenden Reaktionskinetiken zur Verbesserung des Verständnisses der Injektionsreaktion bieten. Die folgende Diskussion basiert auf einem Vergleich der experimentell gewonnenen Daten mit den Ergebnissen einer Modenanalyse des Alizarins mit dem Programmpaket Gaussian (S. 61).

Zur verlässlichen Zuordnung der gemessenen Schwingungsmoden bei  $460\text{ cm}^{-1}$  werden die vier am nächsten liegenden, theoretisch errechneten Moden betrachtet. Diese liegen bei 414, 442, 478 und  $492\text{ cm}^{-1}$  und decken einen Bereich von mehr als  $60\text{ cm}^{-1}$  um die zu untersuchende Schwingung bei  $460\text{ cm}^{-1}$  ab. Eine Unterscheidung dieser Moden kann aufgrund des vorliegenden Anregungsmechanismus getroffen werden. Wie bereits diskutiert, wird die Schwingung bei  $460\text{ cm}^{-1}$  durch den Prozess der Elektroneninjektion und der damit verbundenen Bildung des Kations angeregt. Eine Auswertung der unterschiedlichen Gleichgewichtslagen beziehungsweise -Geometrien für das neutrale sowie das geladene Alizarin-System ermöglicht daher eine weitere Differenzierung. Im Prinzip müssten die Ruhelage des Alizarin-Moleküls im, rechnerisch schwer zugänglichen, angeregten Zustandes mit der des Kations verglichen werden. Da jedoch die Periodendauer der Molekülschwingung mit circa 80 fs bei  $445\text{ cm}^{-1}$  lange gegenüber der Injektionszeit von 6 fs ist, befindet sich das System bezüglich dieser Mode nach Photoanregung und Elektronentransfer immer noch in der Geometrie des Grundzustandes. Damit ist gerechtfertigt, die Molekülschwingung bei  $460\text{ cm}^{-1}$  als Schwingung der Kerne um die Gleichgewichtslage des Kation-Zustands zu betrachten, wobei die Anfangsauslenkung durch die Gleichgewichtslage der Kerne im Grundzustand des neutralen Moleküls gegeben ist.



**Abbildung 4.44: Normalmoden für Elektrontransfer-induzierte Schwingungsmoden**

Auslenkungen der Kerne für die Normalmoden bei  $442\text{ cm}^{-1}$  (links oben) und  $478\text{ cm}^{-1}$  (rechts oben); unten: Struktur des gekoppelten Alizarins neutral (grau, dick) und als Kation (schwarz, dünn). Die Kopplung wurde über die Bindung an eine AlOH-Gruppe modelliert.

In Abbildung 4.44 (unten) sind die Gleichgewichtsgeometrien des neutralen Systems im Grundzustand (grau, dick) sowie des geladenen Systems (schwarz, dünn) dargestellt. Das System sollte also nach der Kation-Bildung um die neue Gleichgewichtslage des Kations (grau) mit der Anfangsauslenkung der Geometrie ungeladenen Zustands (schwarz) oszillieren. Da beide Geometrien planar sind und folglich die Rückstellkräfte in der Molekülebene liegen, können nur Schwingungen in der Molekülebene angeregt werden. Biegeschwingungen mit Auslenkungen der Kerne aus der Molekülebene, so genannte „out-of-plane“-Schwingungen, kommen nicht in Frage. Aus diesem Grund kann eine Identifizierung der gemessenen Schwingung bei  $460\text{ cm}^{-1}$  mit den berechneten Schwingungsmoden bei  $414\text{ cm}^{-1}$  sowie bei  $492\text{ cm}^{-1}$  ausgeschlossen werden, da es sich bei diesen beiden Moden um reine „out-of-plane“-Schwingungen handelt.

Eine Unterscheidung zwischen den Schwingungsmoden bei  $442\text{ cm}^{-1}$  und  $478\text{ cm}^{-1}$  kann ebenfalls aufgrund der Differenz der Geometrien zwischen neutralem Alizarin und Kation erfolgen. Es ist zu erkennen, dass bei nahezu deckungsgleicher Lage des Ringelements der Chinon-Struktur (mittlerer Ring) die beiden doppelt gebundenen Sauerstoffatome einen signifikanten Verkippungswinkel in der Kation-Struktur aufweisen. Des Weiteren ist eine starke Auslenkung im Bereich der Ankergruppen, hier des AlOH, zu erkennen, welche eine

#### 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Rotation der Ringstruktur am Aluminiumatom bewirkt. Beide der angeführten geometrischen Merkmale lassen sich bei der Normalmode mit  $442\text{ cm}^{-1}$  wiederfinden, bei der mit  $478\text{ cm}^{-1}$  nicht. Charakteristisch für die Mode bei  $478\text{ cm}^{-1}$  ist die Streckung des mittleren Ringes, jedoch keine Verkippung der doppelt gebundenen O-Atome. Ebenso ist keine ausgeprägte Amplitude im Bereich des Aluminiumatoms zu erkennen. Es scheint daher durchweg plausibel, die in Abbildung 4.36 (S. 159) beobachtete Wellenpaketsbewegung mit einer Frequenz von  $460\text{ cm}^{-1}$  mit der in Abbildung 4.44 (S. 171) dargestellten berechneten Normalmode bei  $442\text{ cm}^{-1}$  zu identifizieren.

##### 4.4.2.3. *Gitterschwingungen des $\text{TiO}_2$ : „D“*

Bis an diese Stelle zielten sämtliche Betrachtungen auf kohärente Molekülschwingungen ab. Es wurde diskutiert, inwieweit der Elektronentransfer bestimmte Normalmoden des Alizarin-Moleküls anregt. Neben der Untersuchung von Molekülschwingungen des Donor-Moleküls ist auch das Verhalten des  $\text{TiO}_2$ -Kolloids von Interesse. Es stellt sich die Frage, inwieweit der Prozess der Elektroneninjektion Gitterschwingungen im Halbleiterkristall verursacht. Im Grundlagenkapitel 2.2 wurde bereits erläutert, dass auch im Falle einer im Wellenlängenbereich des Abtastlichts transparenten Probe bei spektral aufgelösten Absorptions-Messungen Molekülschwingungen nachgewiesen werden können. Das Auftreten einer modulierten Absorptionsänderung im sichtbaren Spektralbereich aufgrund von Gitterschwingungen der  $\text{TiO}_2$ -Kristallstruktur wäre somit denkbar, wobei in diesem Fall keine eindeutige Zuordnung von Bereichen maximaler Schwingungsamplitude in den FFT-Darstellungen zu Flanken in den stationären Absorptions- oder Emissions-Spektren möglich wäre.

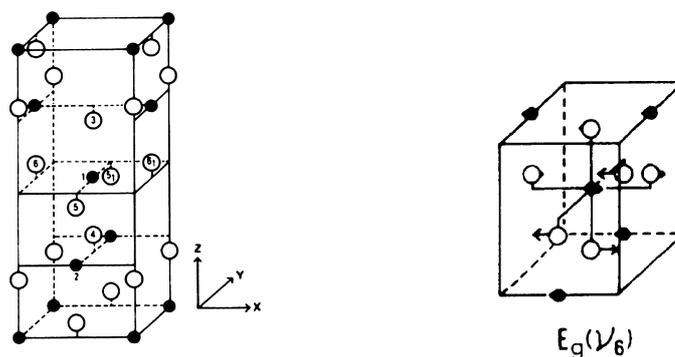


Abbildung 4.45: Anatas-Einheitszelle (links); Raman-aktive Gitterschwingungen in Anatas (rechts) [218]

Titanatome sind als gefüllte Kreise dargestellt, Sauerstoffatome als Ringe. Eine detailliertere Darstellung der geometrischen Verhältnisse der Anatas-Einheitszelle ist in Anhang II (S. 183) gegeben.

Wie im Grundlagenkapitel 2.3.4 in Abbildung 2.14 (S. 25) dargestellt, zeigen elektronenmikroskopische Aufnahmen an  $\text{TiO}_2$ -Kolloiden, die nach dem in [171] beschriebenen Verfahren hergestellt wurden, das auch zur Präparation unserer Kolloide zur Anwendung kam, dass die Kolloide in ihrem Kern eine Anatas-Kristallstruktur aufweisen. Abbildung 4.45 sowie Abbildung 4.46 zeigen Grafiken aus einer Publikation von Ohsaka und Mitarbeitern [218], in der Raman-Untersuchungen an monokristallinem Anatas durchgeführt wurden. Abbildung 4.45 verdeutlicht die Anordnung der Atome in der Einheitszelle sowie eine der optisch aktiven Gitterschwingungen. Wie zu erkennen, ist der Anatas-Kristall aus oktaedrischen  $\text{TiO}_6$ -Einheiten aufgebaut [219]. Die Pfeillänge in Abbildung 4.45 (rechts) drückt das Produkt aus Schwingungsamplitude und Wurzel der Atommasse aus. Die gezeigte Gitterschwingung  $E_g(v_6)$  ist an dieser Stelle von besonderem Interesse. Ohsaka und Mitarbeiter berechneten die zugehörige Frequenz mit  $144 \text{ cm}^{-1}$ , welche exakt mit der mit Abstand stärksten Bande im Raman-Spektrum korreliert (Abbildung 4.46). Diese dominante Bande wurde auch von Parker und Siegel an  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln gefunden [220], bei wiederum exakt  $144 \text{ cm}^{-1}$ .

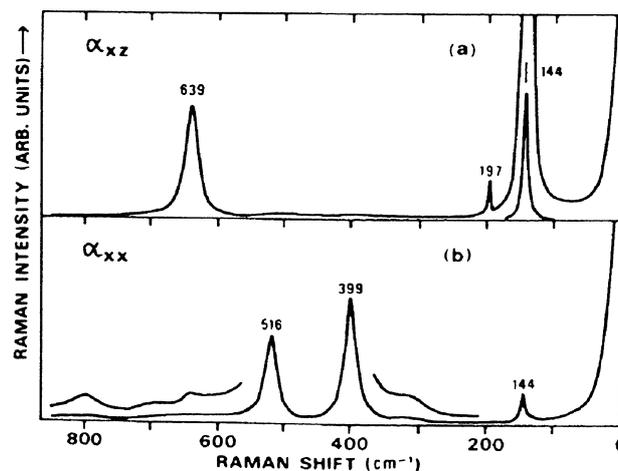


Abbildung 4.46: Raman-Spektrum  $\text{TiO}_2$  (Anatas) [218]

Im Folgenden soll erörtert werden, ob und inwieweit diese Gitterschwingung in den hier präsentierten transienten Daten abgegrenzt werden kann. Bei einer Analyse der Amplitudendarstellung der Fourier-Spektren in Abbildung 4.36 (S. 159) fällt im spektralen Bereich zwischen 500 und 550 nm ein dominantes Maximum bei etwa  $150 \text{ cm}^{-1}$  auf. Eine genauere Charakterisierung der spektralen Signatur der Mode des Typs „D“ gestaltet sich schwierig, da in diesem Fall kein korrelierendes Paar zweier Maxima eindeutig abgegrenzt werden kann. Die beobachtete Struktur kann nicht durch die stationären Absorptions- und Emissions-Eigenschaften des Alizarins erklärt werden.

#### 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Zur genaueren Untersuchung inwieweit diese oszillatorische Komponente in Zusammenhang mit der diskutierten Gittermode  $E_g(v_6)$  steht, ist in Abbildung 4.47 das Energiespektrum der Fourier-Transformierten des im System Alizarin/TiO<sub>2</sub> gefundenen Oszillationsresiduums bei einer Abtastwellenlänge von 510 nm aufgetragen (Kreise), entsprechend einem Einkanal-schnitt aus Abbildung 4.36 (S. 159). Eine numerische Anpassung der angesprochenen Bande ergibt eine exakte Lage des Maximums bei  $142,04\text{ cm}^{-1}$ , in sehr guter Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert im Raman-Signal aus Abbildung 4.46. Die beobachtete Mode könnte somit von einer Schwingung der TiO<sub>2</sub>-Gitterstruktur der Kolloide stammen.

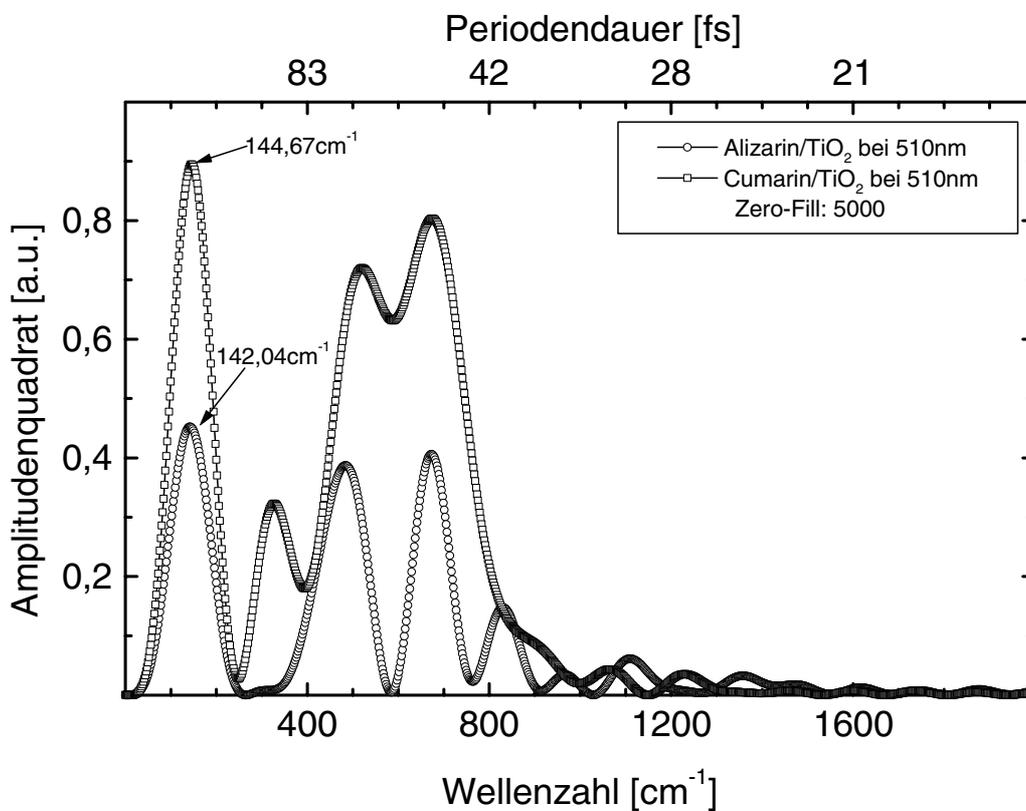


Abbildung 4.47: Fourier-Spektren unterschiedlicher TiO<sub>2</sub>-Proben

Um auszuschließen, dass es sich bei dieser Schwingung um eine Molekülschwingung handelt, sollen zunächst die theoretisch gewonnenen Werte für die Schwingungsfrequenzen des Moleküls herangezogen werden. Die Modenberechnungen mit Gaussian liefern in unserem Fall für das gekoppelte Alizarin-Molekül benachbarte Moden bei  $131\text{ cm}^{-1}$  sowie  $137\text{ cm}^{-1}$ . Die übernächsten Nachbarmoden mit  $96\text{ cm}^{-1}$  sowie  $241\text{ cm}^{-1}$  sollen als zu weit abgelegen im Folgenden nicht mehr betrachtet werden. Da, wie aus Abbildung 4.39 ersichtlich, im ZrO<sub>2</sub>-System im gesamten Spektralbereich keine vergleichbare Mode zu erkennen ist, müsste die beobachtete Molekül-Schwingung durch den Elektronentransfer ausgelöst werden. Aus

diesem Grund kann die theoretisch berechnete Mode bei  $137\text{ cm}^{-1}$  ausgeschlossen werden, da es sich bei ihr um eine „out-of-plane“-Mode handelt, die nach der Diskussion in Kapitel 4.4.2.2 durch den Ladungstransferprozess nicht angeregt werden kann. Die Mode bei  $131\text{ cm}^{-1}$  zeigt starke Amplituden in der Auslenkung der gesamten AlOH-Gruppe und liegt somit im realen Fall aufgrund der höheren Masse des Titan-Atoms der Koppelstelle beziehungsweise des  $\text{TiO}_2$ -Kolloids bei deutlich niedrigeren Frequenzen, was ebenfalls gegen diese Mode als Grund für das Signal bei  $144\text{ cm}^{-1}$  spricht. Die gemessene Mode bei  $144\text{ cm}^{-1}$  kann daher keiner berechneten Molekülschwingung des Alizarins zugeordnet werden.

Neben den theoretischen Betrachtungen gibt der Vergleich der experimentellen Daten zwischen den beiden Farbstoffen Alizarin und Cumarin Aufschluss über den Ursprung der gemessenen Oszillation bei  $142\text{ cm}^{-1}$ . In Abbildung 4.47 ist neben den Alizarin-Daten auch die Fourier-Transformierte für Cumarin bei derselben Wellenlänge dargestellt. Das Cumarin-System zeigt bei  $144,67\text{ cm}^{-1}$  unter noch besserer Übereinstimmung mit den  $144\text{ cm}^{-1}$  der Gittermode  $E_g(\nu_6)$  eine dominante Schwingungsbande. Die nächstliegenden theoretisch berechneten planaren Moden für Cumarin liegen in sehr großem Abstand bei  $96\text{ cm}^{-1}$  sowie bei  $209\text{ cm}^{-1}$ , weshalb eine Molekülschwingung als Ursache für die beobachtete Mode unwahrscheinlich ist.

Darüber hinaus konnte in den beiden Systemen Alizarin sowie Cumarin 343 auf  $\text{ZrO}_2$  wiederum keine Schwingungsmode im Bereich um  $144\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Die Tatsache, dass zwei unterschiedliche Farbstoff- $\text{TiO}_2$ -Systeme Wellenpaketsbewegung bei  $144\pm 2\text{ cm}^{-1}$  zeigen, bei vergleichbaren Systemen mit  $\text{ZrO}_2$  als Halbleiter jedoch keine derartige Mode zu beobachten ist, lässt darauf schließen, dass es sich bei der gemessenen Frequenzkomponente in der Tat um Gitterschwingungen der  $\text{TiO}_2$ -Kristallstruktur handelt. Da in kolloidaler  $\text{TiO}_2$ -Lösung ohne Farbstoff keine derartige Wellenpaketsbewegung erkennbar ist (Abbildung 4.35, S. 158), kann davon ausgegangen werden, dass die beobachtete Gitterschwingung durch den Elektrontransferprozess hervorgerufen werden. Die auf der Zeitskala dieser Schwingung instantane Elektroneninjektion führt zu einer Störung im Gitter und im Zuge der Reorganisation werden Phononen erzeugt. Diese Wechselwirkung scheint vor allem aufgrund des stark polaren Charakters der  $\text{TiO}_2$ -Kristallstruktur sehr wahrscheinlich. Die hohe Differenz der Elektronegativitäten zwischen Ti und O von 2,2 legt einen Vergleich mit den sehr hohen Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten typischer Ionenkristalle (z.B. KBr, AgCl) nahe. Die Anregung von Gitterschwingungen im  $\text{TiO}_2$ -Kolloid durch die ultraschnelle Elektroneninjektion scheint somit durchaus plausibel.

### 4.4.3. Vergleich zu Daten der Cumarin-Systeme

Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wird die Diskussion und Analyse der Wellenpaketsbewegung in den Cumarin-Systemen möglichst knapp gehalten und nur im Hinblick auf eine Bestätigung der im vorhergehenden Kapitel aufgestellten Modelle behandelt. In Abbildung 4.48 und Abbildung 4.49 sind die Oszillationsresiduen der jeweiligen TiO<sub>2</sub>- beziehungsweise ZrO<sub>2</sub>-Systeme dargestellt.

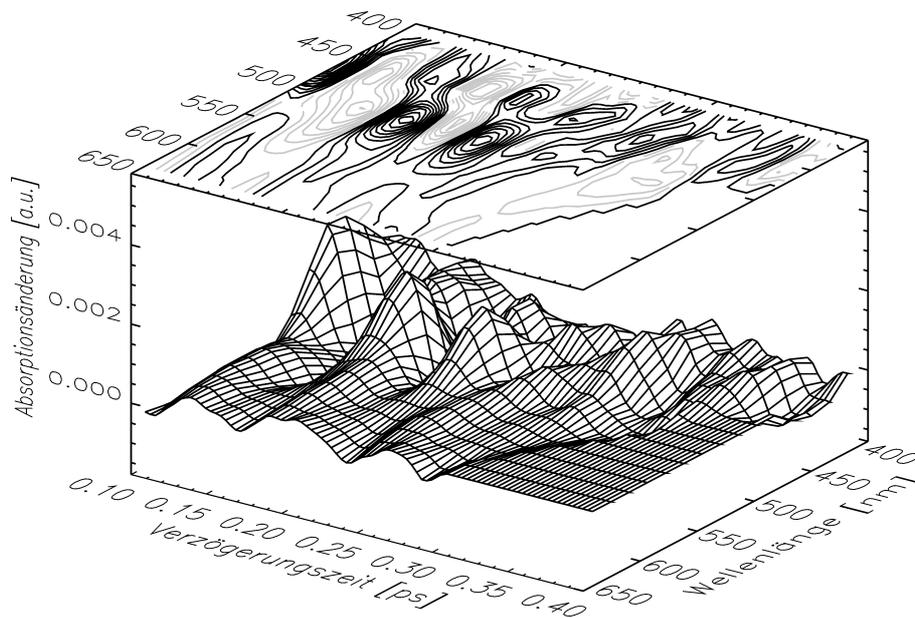
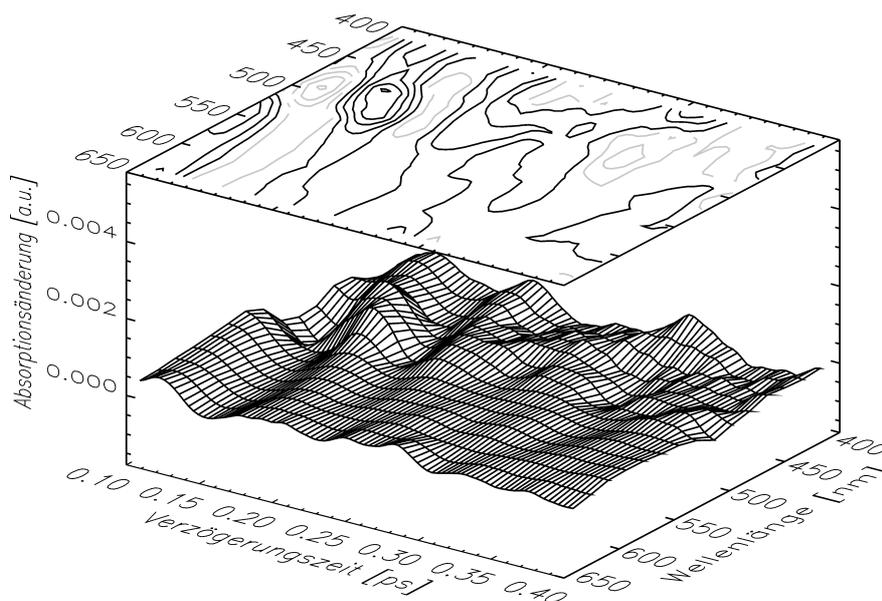


Abbildung 4.48: Oszillationsresiduen; Cumarin 343/TiO<sub>2</sub>

Am Konturplot in Abbildung 4.48 lässt sich im Bereich zwischen 450 und 550 nm eine ausgeprägte periodische Verschiebung erkennen, die wiederum das für Wellenpaketsbewegungen typische Hin-und-her-Laufen eines Absorptionsmaximums beziehungsweise -minimums zeigt. Im Vergleich dazu zeigt das System Cumarin/ZrO<sub>2</sub> in Abbildung 4.49 nur schwach ausgeprägte oszillatorische Komponenten, trotz identischer Anregungsbedingungen und vergleichbarem Absorptionsverhalten. Dies kann wiederum als sehr starker Hinweis auf den Zusammenhang der Wellenpaketsbewegung mit der Elektroneninjektion gewertet werden. Es ist eine weitere Bestätigung des Modells, dass ein Teil der Molekülschwingungen durch den ultraschnellen Elektronentransfer ausgelöst wird.

Abbildung 4.49: Oszillationsresiduen; Cumarin 343/ZrO<sub>2</sub>

#### 4.4.4. Resümee

In Abschnitt 4.4 wurden die im transienten Absorptions-Experiment beobachteten oszillatorischen Komponenten eindeutig auf kohärent überlagerte Schwingungszustände des Alizarin-Moleküls, so genannte Wellenpakete, zurückgeführt. Anhand des Vergleichs des TiO<sub>2</sub>-Systems mit dem ZrO<sub>2</sub>-System sowie mit Resonanz-Raman-Daten konnten vier Typen von Wellenpaketsdynamik nachgewiesen werden: (i) Wellenpaketsdynamik im Grundzustand, (ii) Wellenpaketsdynamik des Kations (TiO<sub>2</sub>-System) beziehungsweise des angeregten Zustands (ZrO<sub>2</sub>-System) ausgelöst durch die Photoanregung, (iii) Wellenpaketsdynamik des Kations aufgrund der Ladungstrennung sowie (iv) Gitterschwingungen der TiO<sub>2</sub>-Kristallstruktur, welche ebenfalls durch den Elektronentransfer verursacht wurden. Die Korrelation der experimentellen Daten mit quantenchemischen Rechnungen erlaubte es darüber hinaus, eine durch die Injektionsreaktion ausgelöste Molekülschwingung einer Normalmode zuzuordnen und dadurch als reale dynamische Verzerrung des Moleküls im Raum zu erfassen. Ebenso konnte anhand eines Vergleichs zu bekannten Raman-Daten an TiO<sub>2</sub> eine Zuordnung der beobachteten Phononschwingung zu einer bestimmten Gittermode der Anatas-Struktur getroffen werden.

Im Gegensatz zu bisherigen Untersuchungen, in denen Molekülschwingungen praktisch immer durch den Anregungsimpuls ausgelöst wurden, stellt eine Wellenpaketsdynamik aufgrund einer molekularen Elektrontransfer-Reaktion eine bemerkenswerte Beobachtung dar. Die direkte Beobachtung der Erzeugung von Festkörper-Phononen durch eine molekulare Elektrontransfer-Reaktion nimmt ebenfalls einen besonderen Stellenwert ein.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit behandelt Elektrontransfer-Reaktionen zwischen organischen Farbstoffmolekülen und Halbleiter-Nanopartikeln. Da es sich hierbei um den Übergang eines Elektrons aus den diskreten Energiezuständen des Donor-Moleküls in das kontinuierliche Akzeptor-Band des Halbleiters handelt, stellen die untersuchten Systeme einen zentralen Schnittpunkt zwischen den Gebieten der Molekül- und der Festkörperphysik dar. Erst seit kurzem werden Versuche unternommen, eine weitreichende theoretische Beschreibung dieser Systeme zu gewinnen und somit nimmt die Erfassung und Interpretation experimenteller Daten dieser Elektrontransfer-Reaktionen einen besonders hervorgehobenen Stellenwert ein. Vor allem die Entwicklung vielversprechender Photovoltaikzellen, welche den elementaren Schritt der Ladungstrennung auf der Basis von Farbstoff-Halbleiter-Systemen realisieren, haben im Verlauf der letzten Jahre zu einem gewaltigen Anwachsen forschersicher Anstrengungen auf diesem Gebiet geführt, da die angesprochenen Solarzellen durch ihren hohen Wirkungsgrad bei niedrigen Herstellungskosten als möglicher Beitrag zur Lösung der weltweiten Energieproblematik angesehen werden.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit standen zeitaufgelöste Untersuchungen am Farbstoff Alizarin gekoppelt auf die Oberfläche des Halbleiters Titandioxid. In Hinblick auf die zu erwartenden ultraschnellen Prozesse wurde ein neuartiger Anreg-/Abtast-Aufbau zur Messung transientser Absorptionsänderungen auf kürzesten Zeitskalen verwirklicht:

(i) Im Bereich der Anregungsimpulse wurde eine verbesserte nichtkollineare optisch-parametrische Verstärker-Anordnung (NOPA) entwickelt, die es aufgrund des Einsatzes von Kalziumfluorid zur Erzeugung des Seed-Weißlichts erlaubt, bei überlegenen Strahlparametern eine beispiellos robuste, abstimmbare Quelle für Lichtimpulse zwischen 15 und 20 fs zur Verfügung zu stellen und dabei einen routinemäßigen Einsatz zu spektroskopischen Zwecken ermöglicht. Quanteneffizienz, Komprimierbarkeit, Abstimmbereich, Impulsenergie und Einzelschussrauschen sind herkömmlichen NOPA-Anordnungen überlegen.

(ii) Im Weißlicht-Abtastzweig wurde durch eine konsequente Optimierung aller relevanter Parameter die Realisierung bestmöglicher Zeitauflösung im transienten Absorptionsexperiment sichergestellt. Es wurden Kreuzkorrelationsbreiten von 20-30 fs vom ultravioletten bis in den nah-infraroten Spektralbereich bei einem Signal-Rauschverhältnis bis zu  $10^5$  erreicht.

Die Auswertung und Interpretation der Daten erbrachte fundamentale neue Erkenntnisse über den vorliegenden Elektrontransfer-Mechanismus in drei unabhängigen Bereichen:

- (i) Vergleichsuntersuchungen zwischen den Systemen Alizarin/TiO<sub>2</sub> sowie Alizarin/ZrO<sub>2</sub> erlaubten Rückschlüsse auf die Existenz energetisch abgesenkter Oberflächenzustände und ihrer Funktion als primärer Elektronen-Akzeptor. Nachdem derartige Zustände bisher in diesen Systemen wenig beachtet wurden, sie aber für den Transferprozess von entscheidender Bedeutung sein können, stellt die Untersuchung der Dynamik inklusive Besetzungs- und Entvölkerungszeitkonstanten eine wichtige Erkenntnis für das Verständnis der vorliegenden Reaktionskinetiken dar.
- (ii) Eine sorgfältige Entfaltung verbunden mit der Rekonstruktion der Spektren aller beteiligten Reaktanden erlaubte erstmals die direkte Beobachtung der Elektroneninjektion bei stark gekoppelten Farbstoff-Halbleiter-Systemen. Mit der dabei bestimmten Zeitkonstante für den Elektronentransfer von 6 fs stellt dies den schnellsten direkt über Anreg-/Abtast-Spektroskopie beobachteten intermolekularen Elektronentransfer dar. Durch die Zeitauflösung der Elektronentransfer-Reaktion konnte einerseits das für ähnliche Systeme vorgeschlagene Modell einer direkten Photoanregung in das Leitungsband abgeschlossen und darüber hinaus die Entkopplung von Kernschwingung und Elektroneninjektion für dieses System nachgewiesen werden.
- (iii) Die Analyse residueller oszillatorischer Komponenten in den transienten Absorptionssignalen über globale Fourier-Transformation mit Diskussion des Amplituden- sowie des Phasen-Verhaltens erlaubte die Identifikation und Unterscheidung verschiedener Molekülschwingungen. Es konnte zwischen Moden, die unabhängig vom Elektronentransfer die Ladungstrennung ohne Dephasierung überleben, und Moden, welche durch den Elektronentransferprozess angeregt wurden, unterschieden werden. Darüber hinaus konnten Gitterschwingungen der TiO<sub>2</sub>-Kristallstruktur identifiziert werden, welche ebenfalls durch die Elektronentransfer-Reaktion ausgelöst wurden. Anhand von im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten quantenchemischen „ab initio“-Rechnungen sowie stationären Raman-Messungen konnten die beobachteten Schwingungsmoden realen geometrischen Auslenkungen im Raum zugeordnet werden.

Basierend auf den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen wären weitere Untersuchungen an den beschriebenen Systemen denkbar. Ein mögliche 2-D-Bewegung der Elektronen in den beschriebenen Oberflächenzuständen könnte über gleichzeitige Adsorption einer Kombination aus definierten Donor- und Akzeptor-Molekülen untersucht werden. Das Verhalten der

## *5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK*

Injektionskinetik in Abhängigkeit von der elektronischen Kopplung sowie der Zustandsdichte des Leitungsbandes wäre durch eine Variation der Farbstoffmoleküle sowie der Größe der Halbleiterkolloide denkbar. Transiente Untersuchungen im Spektralbereich des mittleren Infrarot könnten Aufschluss über die Ladungsträgerkinetik im Leitungsband geben und die indirekte Untersuchung höherfrequenter Schwingungsmoden erlauben. Nicht zuletzt steht zu diesem Zeitpunkt aber sicherlich die Notwendigkeit der umfassenderen theoretischen Beschreibung sowie der numerischen Simulation an den vorgestellten Systemen im Vordergrund.

# 6. Anhang

## I. Funktionsweise der „Grätzel-Zelle“

Dye sensitized Nanocrystalline Solar Cell (DYSC)

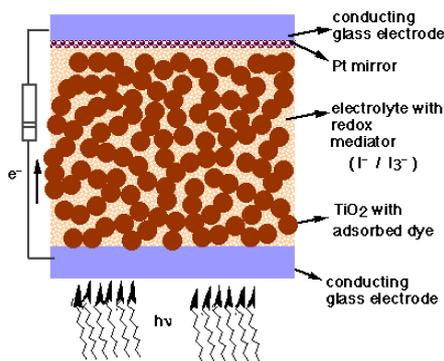


Abbildung 6.1: Schemazeichnung der Grätzelzelle; [105]

Zentrale Bestandteile der Grätzelzelle sind (von unten) eine lichtdurchlässige Glasscheibe mit transparenter leitender Beschichtung ( $\text{SnO}_2$ ), eine poröse Elektrode aus gesinterten  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln mit adsorbierten Farbstoffmolekülen sowie eine rückseitige Platinelektrode. Die Photoanregung der adsorbierten Farbstoffmoleküle führt zu einer Ladungsinjektion in die  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel. Über anschließende Diffusion wandern die Elektronen in Richtung der leitenden  $\text{SnO}_2$ -Elektroden, werden dort gesammelt und einem Verbraucher zugeführt. Über die rückwärtige Platinelektrode werden die Elektronen an einen  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ -Redoxmediator in der Funktion eines Elektronentransport-Systems abgegeben und den Farbstoff-Kationen wieder zugeführt.

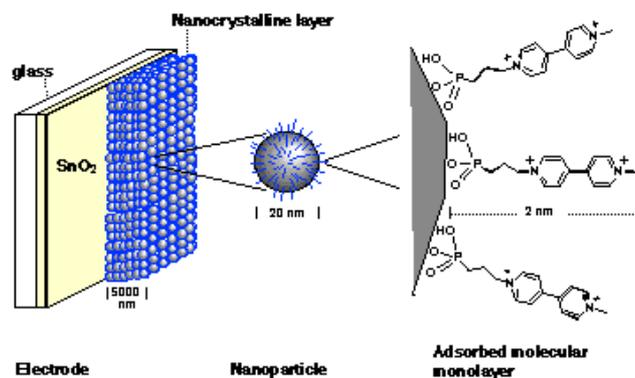
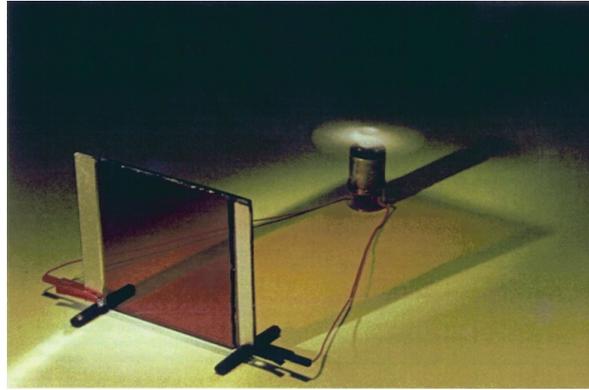


Abbildung 6.2: Aufbau der Photoelektrode in der Grätzelzelle; [105]

Rechts: Die Photoelektrode zur Absorption des einfallenden Lichts wird aus  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln gefertigt, welche in einem Sinterprozess leicht miteinander verschmolzen werden. Dabei bleibt eine poröse Struktur erhalten, wodurch eine sehr große effektive Oberfläche entsteht (Vergrößerung der Oberfläche um etwa Faktor

## 6. ANHANG

2000). Die große Oberfläche erlaubt es, durch die adsorbierten Farbstoffmoleküle eine ausreichende Absorption zu gewährleisten. Rechts: Der Schlüsselprozess der gesamten Anordnung, die eigentliche Absorption eines Lichtquants mit der anschließenden Ladungstrennung, erfolgt analog den in dieser Arbeit untersuchten Systemen durch ein auf die  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche aufgekoppeltes Farbstoffmolekül.



**Abbildung 6.3: Funktionsfähige Grätzelzelle; [105]**

Es wurden Zellen mit Energiekonversionsraten bis zu 10 % gefertigt. Hauptvorteil dieser Anordnungen wären die geringen Materialkosten sowie die niedrige Toxizität im Hinblick auf einen Masseneinsatz.

## II. TiO<sub>2</sub>-Kristall: Daten

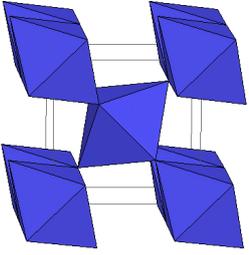
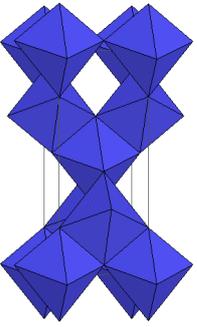
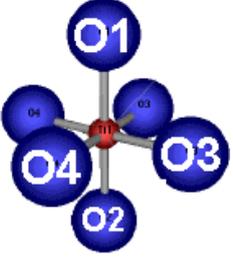
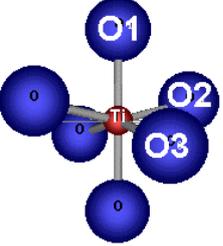
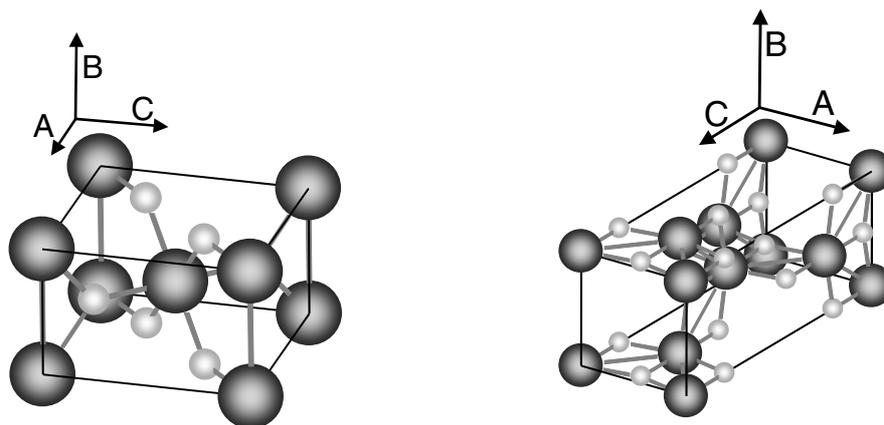
Kristallstrukturen	Rutil 	Anatas 
Schmelzpunkt [°C]	1830-1850	
Siedepunkt [°C]	2500-3000	
Molgewicht [g/mol]	79,890	
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	4,2743	3,895
Molvolumen [cm <sup>3</sup> /mol]	18,693	20,156
<b>Einheitszelle</b>		
Gitter	tetragonal	
TiO <sub>2</sub> pro Einheitszelle	2	4
a [Å]	2,9533	3,7842
c [Å]	4,5845	9,5146
Vol. d. Einheitsz. [Å <sup>3</sup> ]	62,07	136,25
Einheitszelle		
Koordination der Ti-Atome		
Winkel [°]	O1-Ti-O3/O4: 90 O2-Ti-O3: 98,93 O3-Ti-O4: 81,07	O1-Ti-O2: 77,69 O1-Ti-O3: 102,31 O2-Ti-O3: 92,60
Abstände [Å]	Ti-O1/O2: 1,9834 Ti-O3/O4: 1,9461	Ti-O1: 1,9656 Ti-O2/O3: 1,9370

Tabelle 8: TiO<sub>2</sub>-Kristalldaten; Werte und Abbildungen aus [172-175]



**Abbildung 6.4: atomarer Aufbau der Einheitszellen, Rutil (links), Anatas (rechts) [221];  
Ti-Atome groß, O-Atome klein**

Anatas und Rutil stellen die häufigsten Modifikationen des  $\text{TiO}_2$  dar. Neben diesen beiden Modifikationen ist die Brookit-Struktur von untergeordneter Bedeutung. Die Rutil-Struktur ist die am weitesten verbreitete und besten erforschte Modifikation von  $\text{TiO}_2$ , wobei Anatas durch Erhitzen in Rutil umgewandelt werden kann. In reaktiven kolloidalen Systemen liegt meist eine Mischung beider Strukturen vor, jedoch ist aufgrund der teilweise höheren Reaktivität oft ein möglichst hoher Anatas-Anteil erwünscht. Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systemen kann vom überwiegenden Vorliegen der Anatas-Struktur ausgegangen werden [171].

### III. Zeit-Bandbreite-Produkt / Lebensdauer- Linienbreite

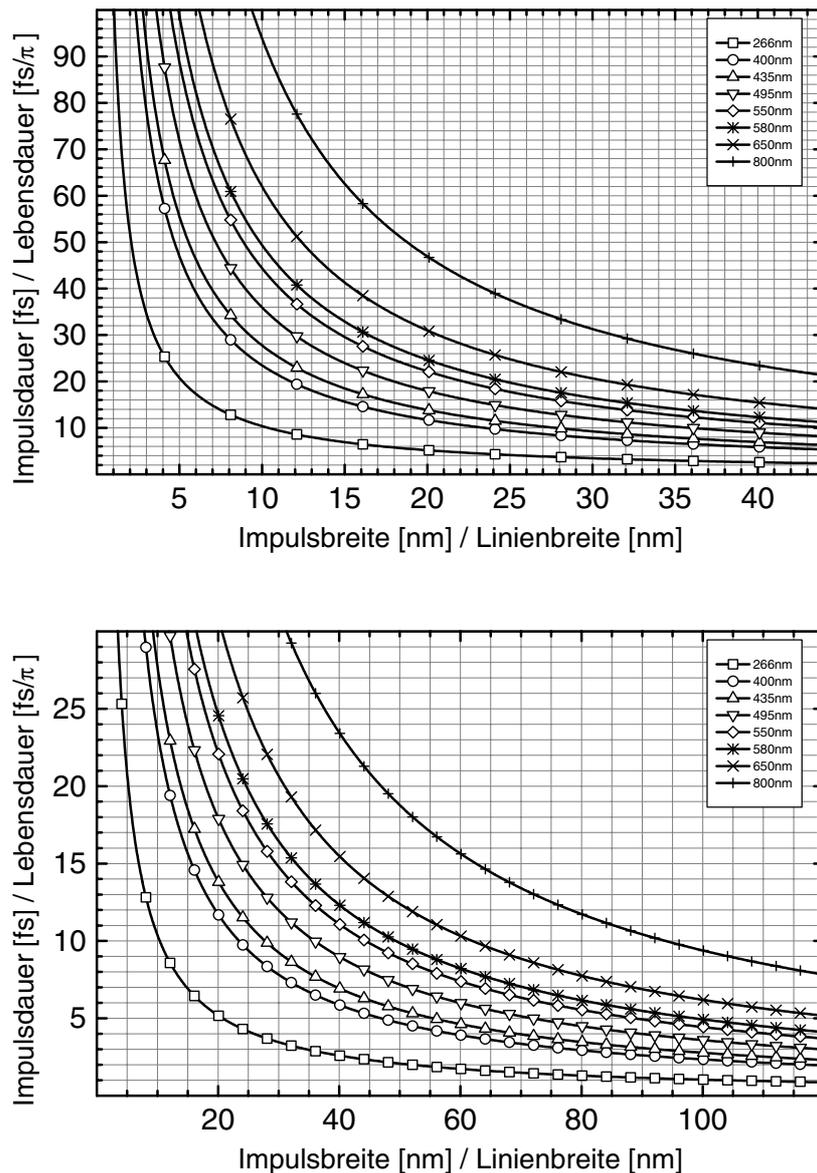


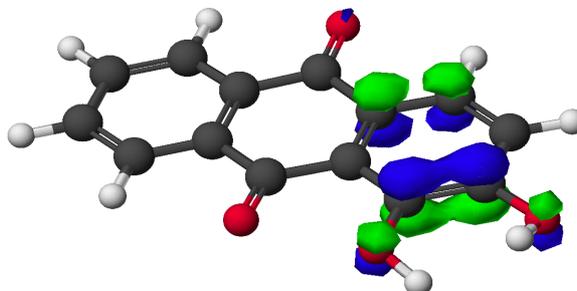
Abbildung 6.5: Zeit-Bandbreite-Produkt

In den Diagrammen ist das Zeit-Bandbreite-Produkt für Laserimpulse bei verschiedenen Zentralwellenlängen dargestellt, wie sie typischerweise in Anreg-/Abtast-Experimenten zur Anwendung kommen. Für die Abschätzung einer Lebensdauer aus der spektralen Breite einer Linie muss der angegebene Wert durch etwa  $\pi$  geteilt werden.

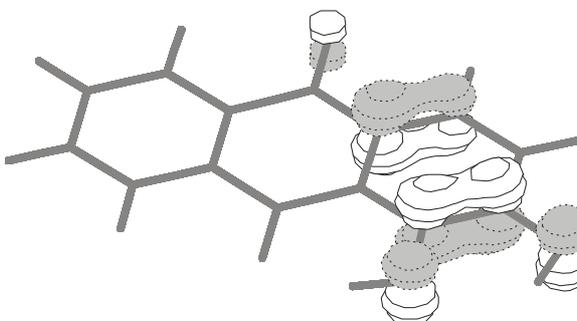
## IV. Orbitalrechnungen: Vergleich

Alizarin: HOMO

ZINDO:

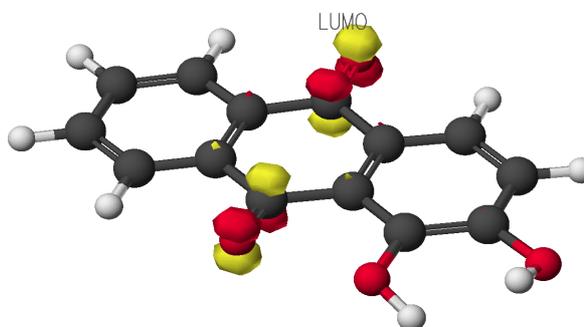


Gaussian:



Alizarin: LUMO

ZINDO:



Gaussian:

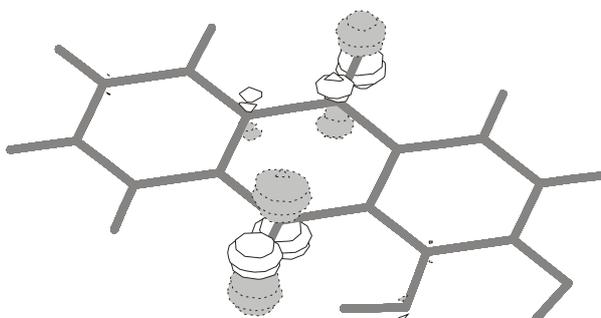


Abbildung 6.6: Quantenchemische Berechnung der Molekül-Orbitale mit verschiedenen Verfahren; semiempirisch: ZINDO, Parametersatz INDO/1 (Gruppe Grätzel); „ab initio“: Gaussian 98, DFT-„Becke’s 3-Parametersatz“

## V. Globale Datenanpassung: Einzelkurven

### 6.1.1. Globale Fitkurven: Alizarin in MeOH

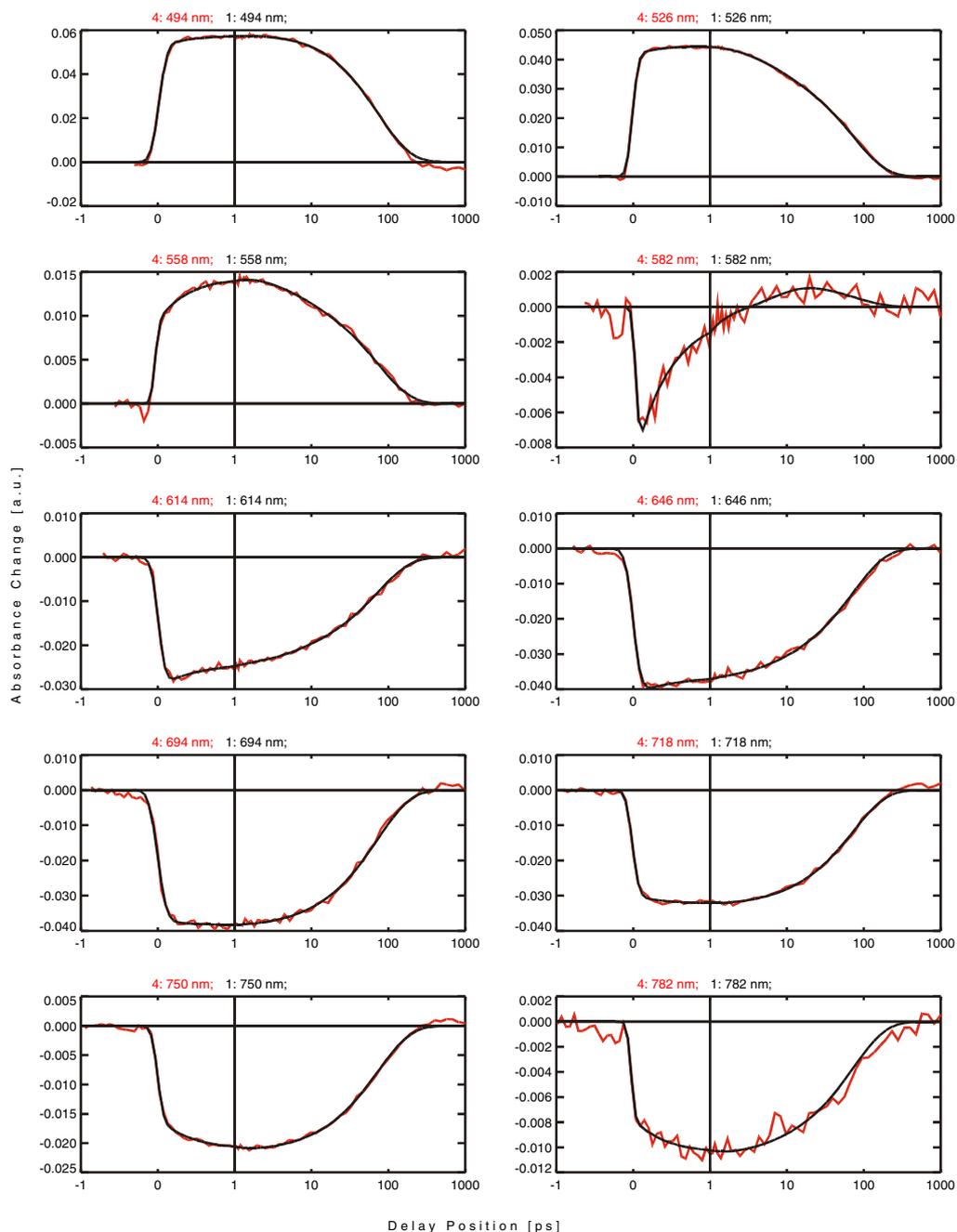


Abbildung 6.7: Alizarin in MeOH bei 435-nm-Anregung

Für freies Alizarin in Lösung können die Messdaten des transienten Absorptionsexperiments sehr gut mit Hilfe dreier Exponentialzerfälle angepasst werden. Die Relaxation ist nahezu vollständig und nach einigen hundert Pikosekunden abgeschlossen.

## 6.1.2. Globale Fitkurven: Alizarin/TiO<sub>2</sub>

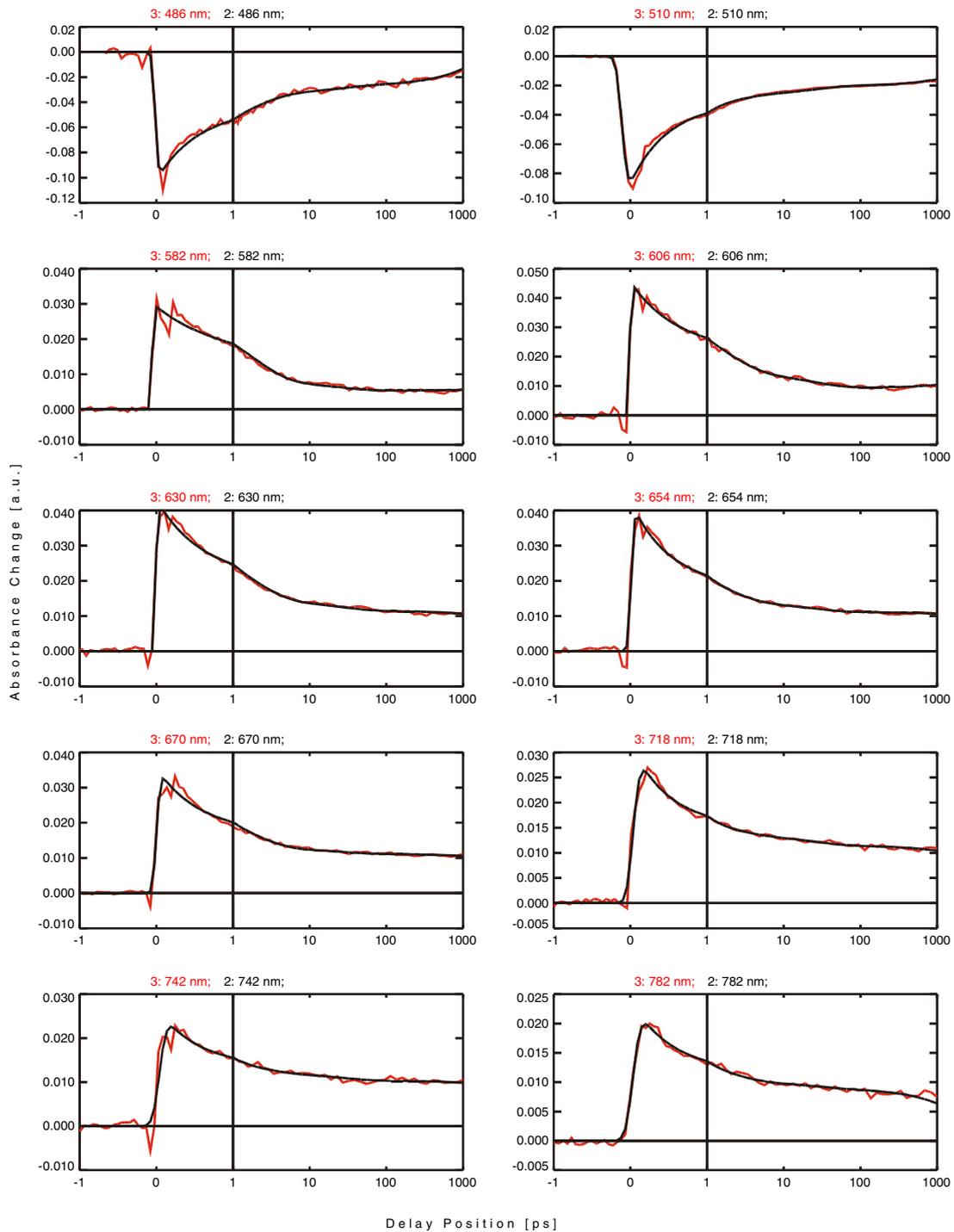


Abbildung 6.8: Alizarin/TiO<sub>2</sub> bei 435-nm-Anregung

### 6.1.3. Globale Fitkurven: Alizarin/ZrO<sub>2</sub>

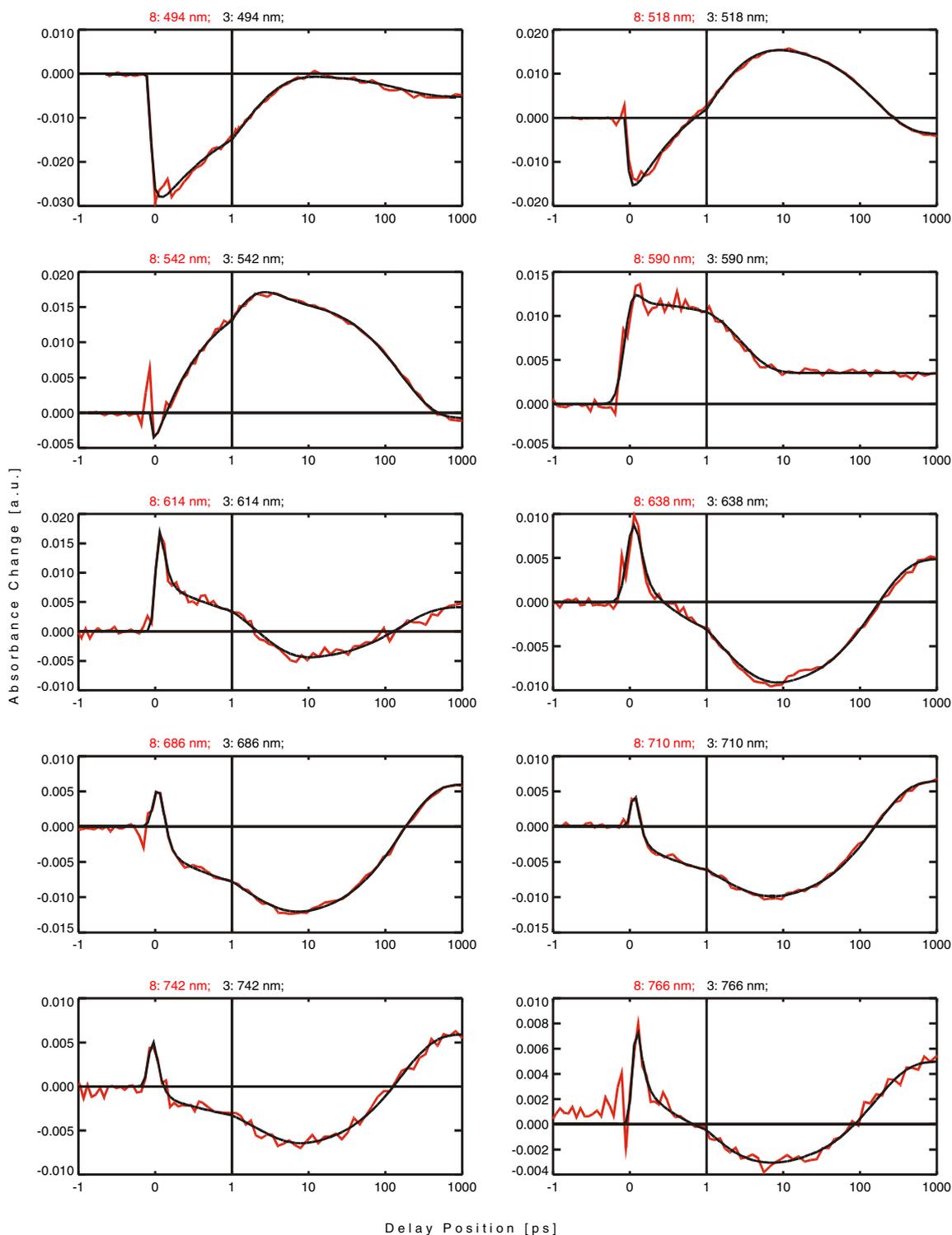


Abbildung 6.9: Alizarin/ZrO<sub>2</sub>, bei 435-nm-Anregung

Trotz der komplexen Kinetik ist eine Anpassung mit 4 globalen Zeiten möglich. Man erkennt die durchweg sehr gute systematische Übereinstimmung der Messdaten mit den Anpassungskurven.

### 6.1.4. Globale Fitkurven mit 6-fs-Kinetik

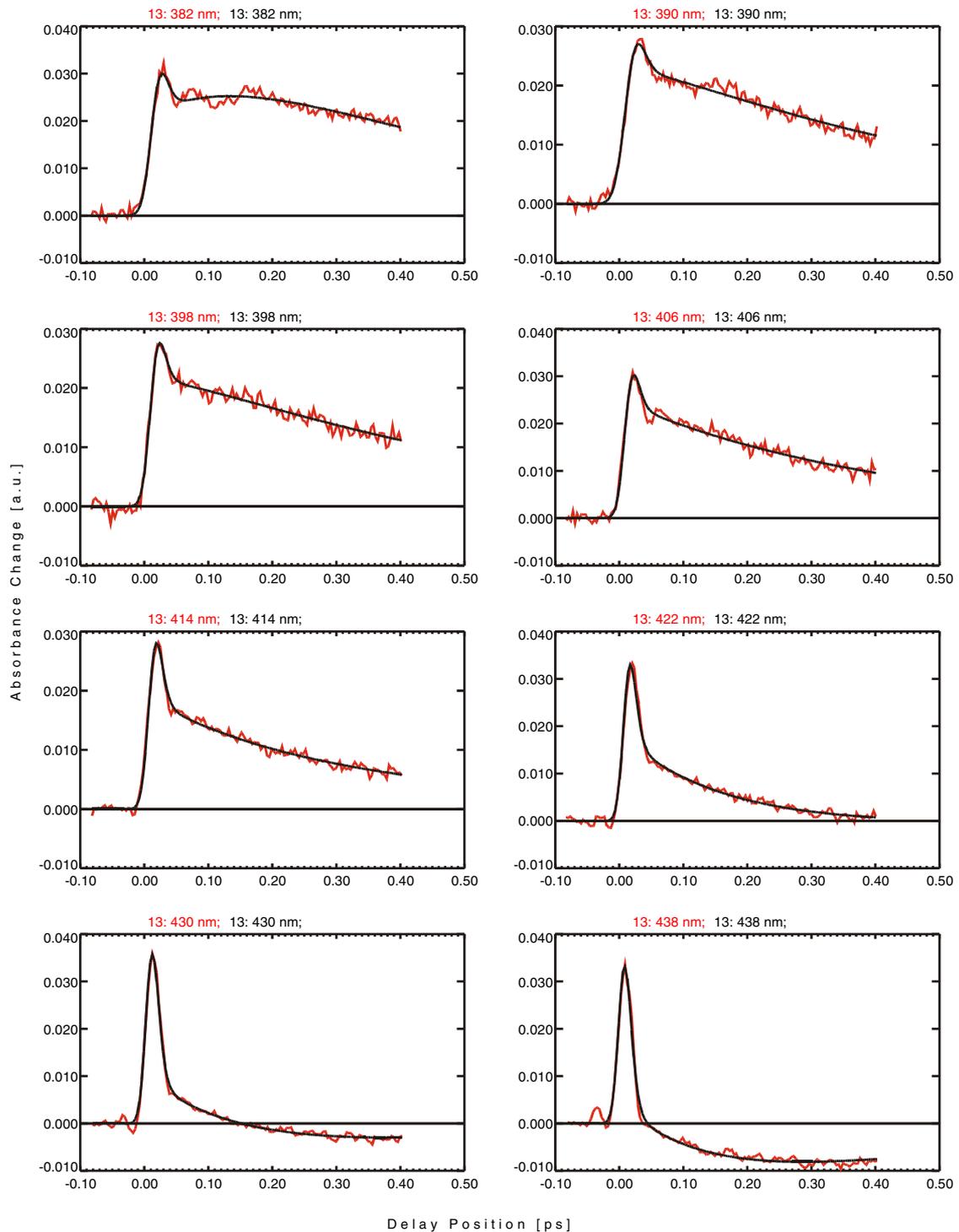


Abbildung 6.10: Einzelkurven; globale Anpassung für 6-fs-Kinetik

Das systematische Auftreten ein und derselben ultrakurzen Zeitkomponente in allen Wellenlängenkanälen, jedoch mit verschiedenem Vorzeichen, erlaubt Artefakte wie IRSR oder Zweiquantenabsorption auszuschließen.

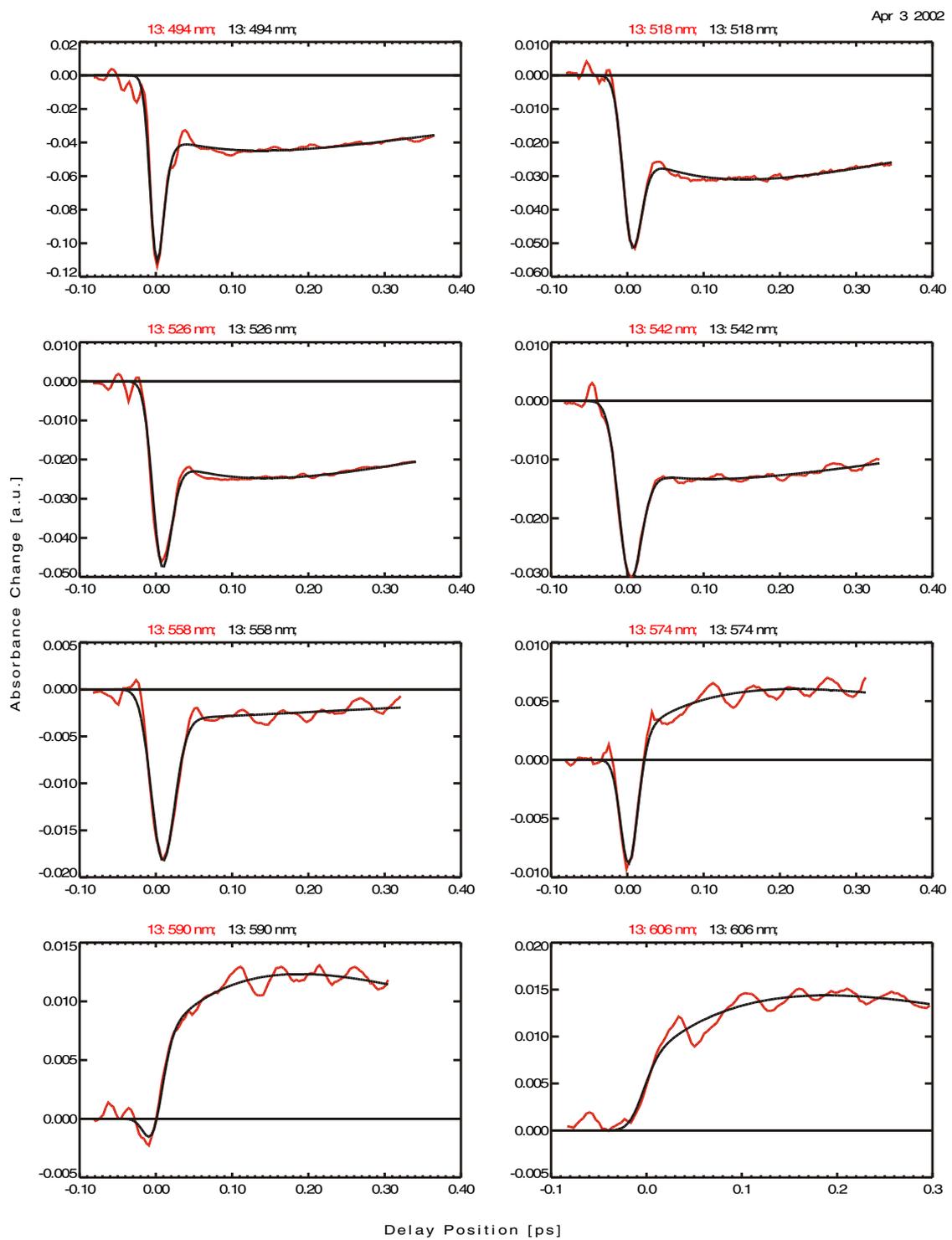


Abbildung 6.11: Einzelkurven; globale Anpassung für 6-fs-Kinetik

Trotz ausgeprägter oszillatorischer Signalkomponenten ist eine praktisch perfekte Anpassung der Daten möglich.

## VI. Oszillations-Residuen: Alizarin/TiO<sub>2</sub>

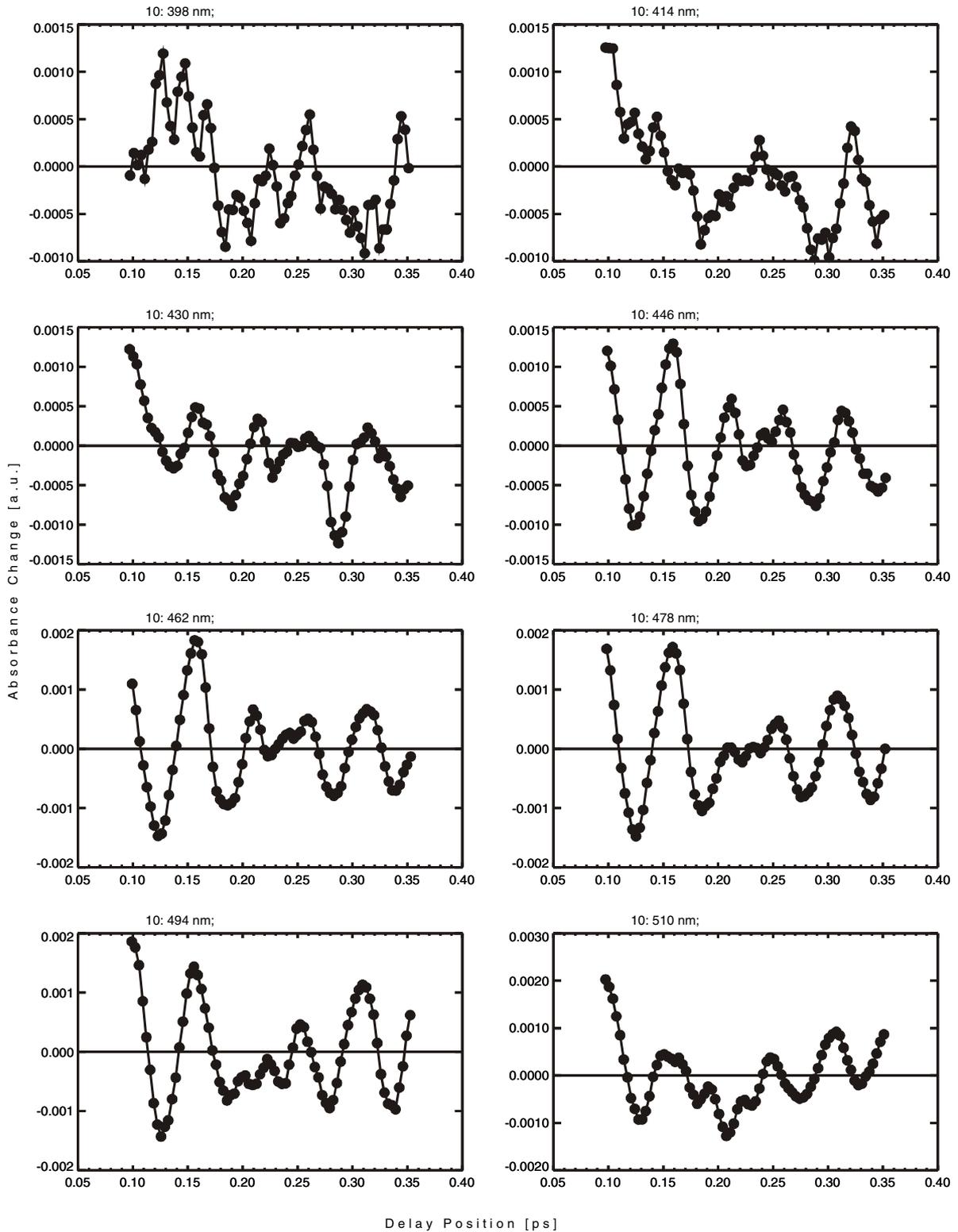


Abbildung 6.12: Oszillationsresiduen; Alizarin/TiO<sub>2</sub>

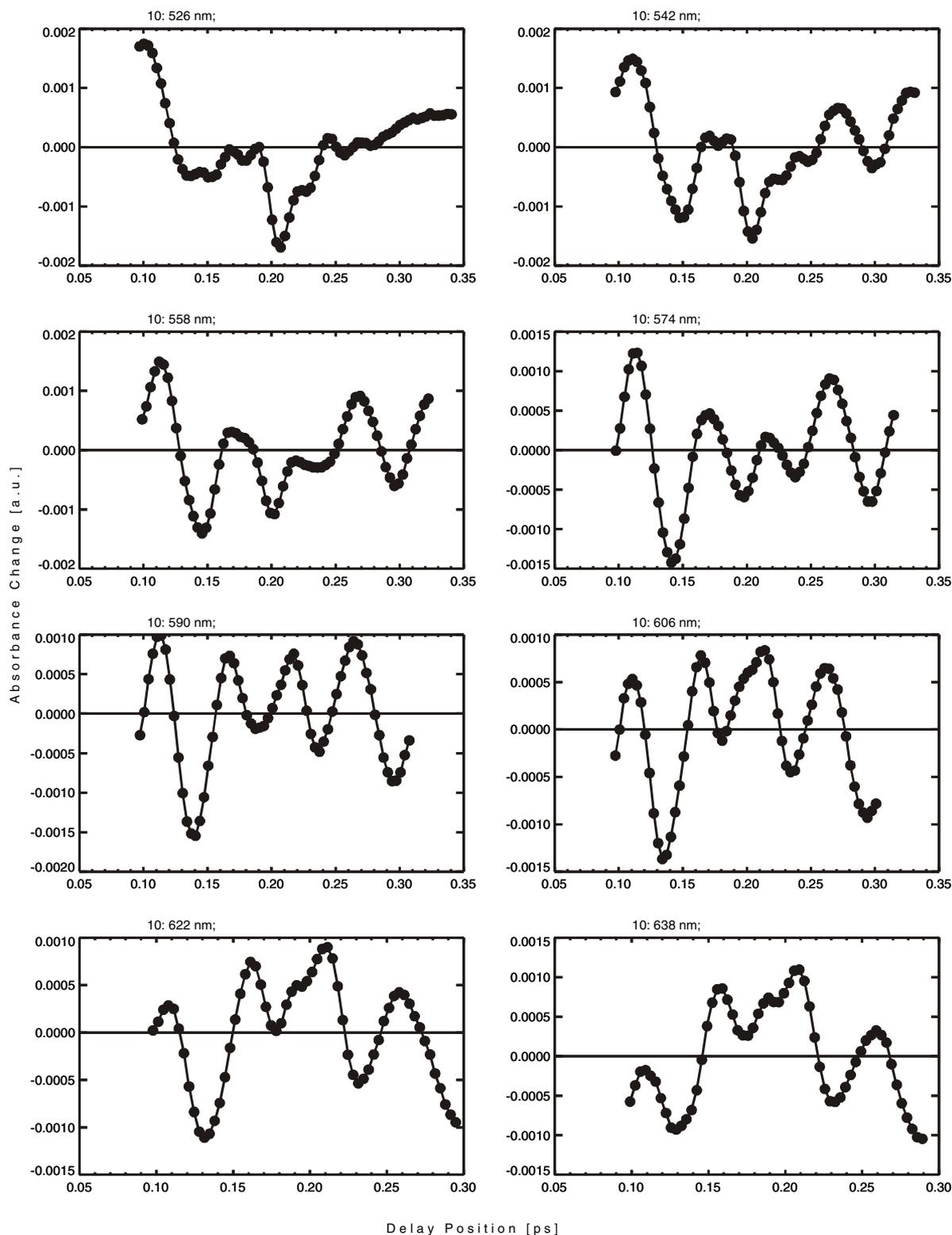


Abbildung 6.13: Oszillationsresiduen; Alizarin/TiO<sub>2</sub>

Die Rohdaten der Oszillationsresiduen verdeutlichen das Potential des vorgestellten Messaufbaus. Bei 398 nm Abtastwellenlänge sind deutlich mehr als 3 Vollperioden einer Schwingung innerhalb von 50 fs zu erkennen. Schwingungsamplituden bis zu  $10^{-4}$  OD können noch eindeutig aufgelöst werden, die beobachteten Schwingungen erstrecken sich über den gesamten untersuchten Spektralbereich.

## VII. Automatisierte Verschiebevorrichtung für $\text{CaF}_2$ -Plansubstrat

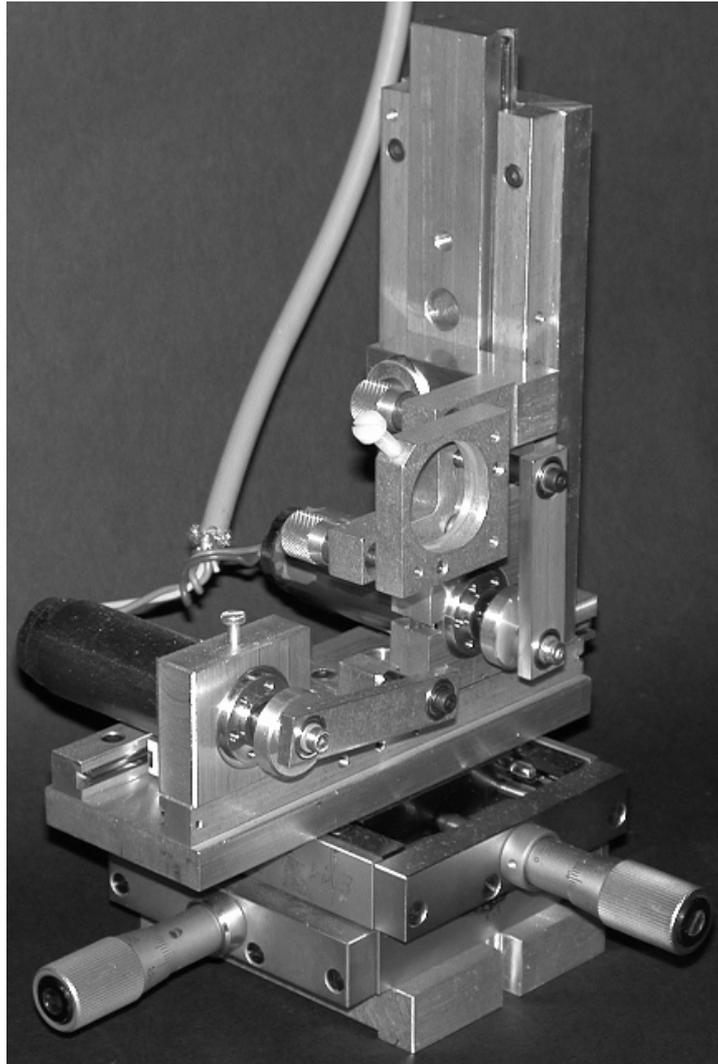


Abbildung 6.14:  $\text{CaF}_2$ -Verschiebevorrichtung

Eine optimierte mechanische Translationsvorrichtung gewährleistet die präzise parallele Ausrichtung der Oberfläche des  $\text{CaF}_2$ -Plansubstrates zur x-y-Bewegungsrichtung der Verschiebeeinheit. Eventuelle verbleibende Instabilitäten können durch die unabhängige Synchronisation der x- sowie der y-Bewegung auf die Dauer der Aufnahme eines Messdatenpunktes vollständig unterdrückt werden.

# Veröffentlichungen

Folgende Veröffentlichungen stehen im Zusammenhang mit dieser Arbeit:

J. Wachtveitl, R. Huber, S. Spörlein, J.E. Moser, M. Graetzel, Ultrafast photoinduced electron transfer in coumarin 343 sensitized TiO<sub>2</sub>-films, *J. Photoenerg.* 1, 153-156, (1999)

R. Huber, S. Spörlein, J. E. Moser, M. Graetzel, J. Wachtveitl, The Role of Surface States in the Ultrafast Photoinduced Electron Transfer from Sensitizing Dye Molecules to Semiconductor Colloids, *J. Phys. Chem B* 104, 8995-9003, (2000)

R. Huber, S. Spörlein, J.E. Moser, M. Grätzel, J. Wachtveitl. Surface states control ultrafast electron injection in dye/semiconductor colloidal systems. Springer Ser. Chem. Phys. (Ultrafast Phenomena XII) 66: 456-458, (2000)

R. Huber, H. Satzger, W. Zinth, J. Wachtveitl, Noncollinear optical parametric amplifiers with output parameters improved by the application of a white light continuum, generated in CaF<sub>2</sub>, *Opt. Comm.* 194, 443-448, (2001)

R. Huber, J. E. Moser, M. Graetzel, J. Wachtveitl, Observation of photoinduced electron transfer in dye/semiconductor colloidal systems with different coupling strengths, *Chem. Phys.*, in Druck, (2002)

R. Huber, J. E. Moser, M. Grätzel, J. Wachtveitl, Photoinduced electron transfer in dye/semiconductor systems on a sub-10-fs time scale, Springer Ser. Chem. Phys. (Ultrafast Phenomena XIII): angenommen, (2002)

R. Huber, J.E. Moser, M. Grätzel, J. Wachtveitl, Real time Observation of Photoinduced Adiabatic Electron Transfer in Strongly Coupled Dye/Semiconductor Colloidal Systems with a 6 Femtosecond Time Constant, *J. Phys. Chem. B*, in Druck, (2002)

# Literaturverzeichnis

- 1 S. Wen, J. C. Zhao, G. Y. Sheng, J. M. Fu, and P. A. Peng, *Chemosphere* 46, 871-877 (2002).
- 2 A. A. Ajmera, S. B. Sawant, V. G. Pangarkar, and A. A. C. M. Beenackers, *Chem. Eng. Technol.* 25, 173-180 (2002).
- 3 T. C. An, X. H. Zhu, and Y. Xiong, *Chemosphere* 46, 897-903 (2002).
- 4 G. Colon, M. C. Hidalgo, and J. A. Navio, *Langmuir* 17, 7174-7177 (2001).
- 5 M. R. Dhananjeyan, V. Kandavelu, and R. Renganathan, *J. Mol. Catal. A* 158, 577-582 (2000).
- 6 Z. Ding, G. Q. Lu, and P. F. Greenfield, *J. Phys. Chem.* 104, 4815-4820 (2000).
- 7 G. A. Epling and C. Lin, *Chemosphere* 46, 937-944 (2002).
- 8 I. K. Konstantinou, V. A. Sakkas, and T. A. Albanis, *Appl. Catal. B* 34, 227-239 (2001).
- 9 X. Z. Li, H. L. Liu, F. B. Li, and C. L. Mak, *J. Env. Sci. Heal. A* 37, 55-69 (2002).
- 10 G. M. Liu, J. C. Zhao, and H. Hidaka, *J. Photochem. Photobiol.* 133, 83-88 (2000).
- 11 M. Muneer and D. Bahnemann, *Appl. Catal. B Env.* 36, 95-111 (2002).
- 12 D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, and J. V. Weber, *Appl. Surf. Sci.* 167, 51-58 (2000).
- 13 N. San, A. Hatipoglu, G. Kocturk, and Z. Cinar, *J. Photochem. Photobiol. A* 146, 189-197 (2002).
- 14 C. M. So, M. Y. Cheng, J. C. Yu, and P. K. Wong, *Chemosphere* 46, 905-912 (2002).
- 15 A. Hagfeldt, U. Björkstén, and M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* 100, 8045-8048 (1996).
- 16 B. O'Regan and D. T. Schwartz, *J. Appl. Phys.* 80, 4749-4754 (1996).
- 17 U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, and M. Grätzel, *Nature* 395, 583-585 (1998).
- 18 O. Enea, J. Moser, and M. Grätzel, *J. Electroanal. Chem.* 259, 59-65 (1989).
- 19 M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 115, 6382-6390 (1993).

- 20 M. Nazeeruddin, P. Liska, J. Moser, N. Vlachopoulos, and M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta* 73, 1788-1803 (1990).
- 21 B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature* 353, 737-740 (1991).
- 22 B. O'Regan, J. Moser, M. Anderson, and M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* 94, 8720-8726 (1990).
- 23 J. Moser, M. Grätzel, D. K. Sharma, and N. Serpone, *Helv. Chim. Acta* 24, 1686-1690 (1985).
- 24 J. Moser and M. Grätzel, *J. Am Chem. Soc.* 106, 6557-6564 (1984).
- 25 M. Hilgendorff and V. Sundström, *J. Phys. Chem.* 102, 10505-10514 (1998).
- 26 M. Hilgendorff and V. Sundström, *Chem. Phys. Lett.* 287, 5-6 (1998).
- 27 T. A. Heimer and E. J. Heilweil, *J. Phys. Chem.* 101, 10990-10993 (1997).
- 28 H. N. Ghosh, J. B. Asbury, Y. Weng, and T. Lian, *J. Phys. Chem.* 102, 10208-10215 (1998).
- 29 H. N. Ghosh, J. B. Asbury, and T. Lian, *J. Phys. Chem.* 102, 6482-6486 (1998).
- 30 R. J. Ellingson, J. B. Asbury, S. Ferrere, H. N. Ghosh, J. R. Sprague, T. Lian, and A. J. Nozik, *J. Phys. Chem.* 102, 6455-6458 (1998).
- 31 Y. Tachibana, J. E. Moser, M. Grätzel, D. R. Klug, and J. R. Durrant, *J. Phys. Chem.* 100, 20056-20062 (1996).
- 32 T. Hannappel, B. Burfeindt, and W. Storck, *J. Phys. Chem.* 101, 6799-6802 (1997).
- 33 T. Hannappel, C. Zimmermann, B. Meissner, B. Burfeindt, W. Storck, and F. Willig, *J. Phys. Chem.* 102, 3651-3652 (1998).
- 34 B. Burfeindt, T. Hannappel, W. Storck, and F. Willig, *J. Phys. Chem.* 100, 16463-16465 (1996).
- 35 R. Huber, S. Spörlein, J. E. Moser, M. Grätzel, and J. Wachtveitl, *J. Phys. Chem.* 104, 8995-9003 (2000).
- 36 R. Huber, S. Spörlein, J. E. Moser, M. Grätzel, and J. Wachtveitl, *Ultrafast Phenomena XII*, 456-458, ISBN: 3-540-41211-5; (Springer Verlag, Berlin / Heidelberg / New York, 2000).
- 37 J. Wachtveitl, R. Huber, S. Spörlein, J. E. Moser, and M. Grätzel, *J. Photoenerg.* 1, 153-156 (1999).
- 38 P. V. Kamat, *Prog. React. Kin.* 19, 277-316 (1994).

## LITERATURVERZEICHNIS

- 39 R. Argazzi, C. A. Bignozzi, T. A. Heimer, F. N. Castellano, and G. J. Meyer, *J. Phys. Chem.* 101, 2591-2597 (1997).
- 40 I. Martini and G. V. Hartland, *J. Phys. Chem.* 100, 19764-19770 (1996).
- 41 I. Martini, J. H. Hodak, and G. V. Hartland, *J. Chem. Phys.* 107, 8064-8072 (1997).
- 42 I. Martini, J. H. Hodak, and G. V. Hartland, *J. Phys. Chem.* 102, 607-614 (1998).
- 43 J. B. Asbury, E. Hao, Y. Wang, H. N. Ghosh, and T. Lian, *J. Phys. Chem.* 105, 4545-4557 (2001).
- 44 J. B. Asbury, E. Hao, Y. Wang, and T. Lian, *J. Phys. Chem.* 104, 11957-11964 (2000).
- 45 J. B. Asbury, R. J. Ellingson, H. N. Ghosh, S. Ferrere, A. J. Nozik, and T. Q. Lian, *J. Phys. Chem.* 103, 3110-3119 (1999).
- 46 J. M. Rehm, G. L. McLendon, Y. Nagasawa, K. Yoshihara, J. Moser, and M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* 100, 9577-9578 (1996).
- 47 A. F. Nogueira, M. A. De Paoli, and I. Montanari, *J. Phys. Chem. B* 105, 7517-7524 (2001).
- 48 Y. Tachibana, I. V. Rubtsov, I. Montanari, K. Yoshihara, D. R. Klug, and J. R. Durrant, *J. Photochem. Photobiol.* 141, 215-220 (2001).
- 49 Y. Tachibana, S. A. Haque, I. P. Mercer, J. E. Moser, D. R. Klug, and J. R. Durrant, *J. Phys. Chem.* 105, 7424-7431 (2001).
- 50 G. Ramakrishna, H. N. Ghosh, A. K. Singh, D. K. Palit, and J. P. Mittal, *J. Phys. Chem.* 105, 12786-12796 (2001).
- 51 J. Moser, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* 38, 343-345 (1995).
- 52 J. Moser and M. Grätzel, *Chem. Phys.* 176, 493-500 (1993).
- 53 S. A. Haque, Y. Tachibana, D. R. Klug, and J. R. Durrant, *J. Phys. Chem.* 102, 1754 (1998).
- 54 S. G. Yan and J. T. Hupp, *J. Phys. Chem.* 101, 1493-1495 (1997).
- 55 R. A. Marcus, *Angew. Chem. (Int. Ed.)* 32, 1111-1121 (1993).
- 56 J. Hopfield, *Proc. 29th Int. Congr. Societe Chimie Physique* (1976).
- 57 J. Jortner, *J. Chem. Phys.* 64, 4860 (1976).
- 58 P. Huppmann, Dissertation, LMU-München, Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Sektion Physik (2000).
- 59 URL: <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1992/> (2002).

- 60 A. M. Kuznetsov and J. Ulstrup, *Electron Transfer in Chemistry and Biology*, ISBN 0-471-96749-1, (Wiley, London, **1999**).
- 61 W. Zinth, P. Huppmann, T. Arlt, and J. Wachtveitl, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 356, 465-476 (**1998**).
- 62 S. Schenkl, S. Spörlein, W. Zinth, W. J., F. Müh, H. Witt, and W. Lubitz, *Biochem. Biophys. Acta*, angenommen (**2002**).
- 63 P. Huppmann, T. Arlt, H. Penzkofer, S. Schmidt, M. Bibikova, B. Dohse, J. Wachtveitl, D. Oesterhelt, and W. Zinth, *Biophys. J.*, angenommen (**2002**).
- 64 S. Franzen and S. G. Boxer, *J. Phys. Chem.* 97, 6304-6318 (**1993**).
- 65 R. A. Goldstein, L. Takiff, and S. G. Boxer, *Biochim. Biophys. Acta* 934, 253-263 (**1988**).
- 66 A. Ogrodnik, M. Volk, R. Letterer, R. Feick, and M. E. Michel-Beyerle, *Biochim. Biophys. Acta* 936, 361-371 (**1988**).
- 67 J. Ortega, P. Mathis, J. Williams, and J. Allen, *Biochem.* 35, 3354-3361 (**1996**).
- 68 H. Penzkofer, Diplomarbeit, LMU-München, Institut für Medizinische Optik, Sektion Physik (**1995**).
- 69 L. Takiff and S. Boxer, *Biochim. Biophys. Acta* 932, 325-334 (**1988**).
- 70 I. Bloch, T. W. Hänsch, and T. Esslinger, *Nature* 403, 166-170 (**2000**).
- 71 W. Hansel, P. Hommelhoff, T. W. Hänsch, and J. Reichel, *Nature* 413, 498-501 (**2001**).
- 72 URL: <http://www.nobel.se/physics/laureates/2001/index.html> (**2001**).
- 73 P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, ISBN 3-527-25913-9, (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1990**).
- 74 L. D. Landau and E. M. Lifschitz, *Theoretische Physik kurzgefaßt: Quantentheorie*, ISBN 3-446-12040-8, (Carl Hanser Verlag, Wien, **1975**).
- 75 F. Schwabl, *Quantenmechanik*, ISBN 3-540-56812-3, (Springer Verlag, Berlin, **1993**).
- 76 W. Nolting, 5. *Quantenmechanik, Teil 2: Methoden und Anwendungen*, ISBN 3-922410-27-8, (Zimmermann-Neufang, Ulmen, **1993**).
- 77 W. Nolting, 5. *Quantenmechanik, Teil 1: Grundlagen*, ISBN 3-922410-25-1, (Zimmermann-Neufang, Ulmen, **1992**).
- 78 T. Mayer-Kuckuk, *Atomphysik*, ISBN 3-519-33042-2, (Teubner, Stuttgart, **1994**).

## LITERATURVERZEICHNIS

- 79 S. A. Kovalenko, A. L. Dobryakov, J. Ruthmann, and N. P. Ernsting, *Phys. Rev. A* 59, 2369-2384 (1999).
- 80 T. Brixner, N. H. Damrauer, P. Niklaus, and G. Gerber, *Nature* 414, 57-60 (2001).
- 81 M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, M. Strehle, and G. Gerber, *J. Phys. Chem. A* 103, 10381-10387 (1999).
- 82 S. Lochbrunner, A. J. Wurzer, and E. Riedle, *J. Chem. Phys.* 112, 10699-10702 (2000).
- 83 K. Stock, T. Bizjak, and S. Lochbrunner, *Chem. Phys. Lett.* 354, 409-416 (2002).
- 84 K. Tominaga and G. C. Walker, *J. Photochem. Photobiol.* 87, 127-133 (1995).
- 85 B. P. Changenet, C. T. Choma, E. F. Gooding, W. F. DeGrado, and R. M. Hochstrasser, *J. Phys. Chem.* 104, 9322-9329 (2000).
- 86 F. V. R. Neuwahl, R. Righini, A. Adronov, P. R. L. Malenfant, and J. M. J. Frechet, *J. Phys. Chem.* 105, 1307-1312 (2001).
- 87 G. A. Reynolds and K. H. Drexhage, *Opt. Commun.* 13, 222-225 (1975).
- 88 URL: <http://omlc.ogi.edu/spectra/PhotochemCAD/html/coumarin343.html> (2002).
- 89 C. C. Chen, X. Z. Li, W. H. Ma, J. C. Zhao, H. Hidaka, and N. Serpone, *J. Phys. Chem. B* 106, 318-324 (2002).
- 90 C. Miliani, A. Romani, and G. Favaro, *Spectr. Chimi. Act. A* 54, 581-588 (1998).
- 91 C. Miliani, A. Romani, and G. Favaro, *J. Phys. Org. Chem.* 13, 141-150 (2000).
- 92 A. Holmgren, W. Liuming, and F. Willis, *Spectrochim. Act.* 55, 1721-1730 (1998).
- 93 L. M. Wu, W. Forsling, and A. Holmgren, *J. Coll. Int. Sci.* 224, 211-218 (2000).
- 94 F. Kuhlwein, K. Polborn, and W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 623, 1931-1944 (1997).
- 95 G. M. Liu, T. X. Wu, J. C. Zhao, H. Hidaka, and N. Serpone, *Env. Sci. Techn.* 33, 2081-2087 (1999).
- 96 N. S. Allen and J. F. McKellar, *J. Photochem.* 5, 317 (1976).
- 97 T. P. Smith, K. A. Zaklika, K. Thakur, G. C. Walker, K. Tominaga, and P. F. Barbara, *J. Phys. Chem.* 95, 10465-10475 (1991).
- 98 S. Y. Arzhantsev, S. Takeuchi, and T. Tahara, *Chem. Phys. Lett* 330, 83-90 (2000).
- 99 J. Jethwa, D. Ouw, K. Winkler, N. Hartmann, and P. Vöhringer, *Z. Phys. Chem.* 214, 1367-1381 (2000).

- 100 F. V. R. Neuwahl, L. Bussotti, R. Righini, and G. Buntinx, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 1277-1283 (2001).
- 101 URL: <http://www.tu-harburg.de/b/hapke/farbstof.html> (2002).
- 102 M. C. Zerner, *semiempirisches Quantenchemie-Programmpaket, MSI*.
- 103 J. E. Moser, *EPFL, Schweiz* - Daten zur Verfügung gestellt (1998).
- 104 C. Creutz, M. D. Newton, and N. Sutin, *J. Photochem. Photobiol. A* 82, 47-59 (1994).
- 105 URL: <http://dcwww.epfl.ch/icp/ICP-2/solarcellE.html> (2002).
- 106 H. Zimmermann and R. Boyn, *Physica Status Solidi B* 139, 533-545 (1987).
- 107 V. N. Soloviev, A. Eichhöfer, D. Fenske, and U. Banin, *J. Am. Chem. Soc.* 122, 2673-2674 (2000).
- 108 T. Becker, J. von Zanthier, E. Peik, and C. Tamm, *Phys. J. (dt.)* 3, 47-53 (2002).
- 109 J. A. F. Plateau, *Ann. Chim. Phys.* 53, 304 (1833).
- 110 C. Wheatstone, *Phil. Mag.* 6, 61 (1851).
- 111 A. Töpler, *Ann. Physik u. Chemie* 128, 108-139 (1866).
- 112 A. Töpler, *Ann. Physik u. Chemie* 131, 33-55 (1867).
- 113 A. Töpler, *Ann. Physik u. Chemie* 131, 180-215 (1867).
- 114 R. Bartels, S. Backus, I. Christov, H. Kapteyn, and M. Murnane, *Chem. Phys.* 267, 277-289 (2001).
- 115 M. Hentschel, R. Kienberger, C. Spielmann, G. A. Reider, N. Milosevic, T. Brabec, P. Corkum, U. Heinzmann, M. Drescher, and F. Krausz, *Nature* 414, 509-513 (2001).
- 116 A. Scrinzi, M. Geissler, and T. Brabec, *Phys. Rev. Lett.* 86, 412-415 (2001).
- 117 M. Lorenc, M. Ziolk, R. Naskrecki, J. Karolczak, J. Kubicki, and A. Maciejewski, *Appl. Phys. B* 74, 19-27 (2002).
- 118 A. Weichert, C. Riehn, H. D. Barth, G. Lembach, M. Zimmermann, B. Brutschy, and D. Podenas, *Rev. Scien. Instr.* 72, 2697-2708 (2001).
- 119 J. A. Valdmanis, R. L. Fork, and J. P. Gordon, *Opt. Lett.* 10, 131-133 (1985).
- 120 R. L. Fork, C. H. Cruz, P. C. Becker, and C. V. Shank, *Opt. Lett.* 12, 483-485 (1987).
- 121 R. L. Fork, O. E. Martinez, and J. P. Gordon, *Opt. Lett.* 9, 150-152 (1984).
- 122 U. Morgner, F. X. Kärtner, S. H. Cho, Y. Chen, H. A. Haus, J. G. Fujimoto, E. P. Ippen, V. Scheuer, G. Angelow, and T. Tschudi, *Opt. Lett.* 24, 411-413 (1999).

## LITERATURVERZEICHNIS

- 123 L. Xu, G. Tempea, A. Poppe, M. Lenzner, C. Spielmann, F. Krausz, A. Stingl, and K. Ferencz, *Appl. Phys. B* 65, 151-159 (1997).
- 124 D. H. Sutter, G. Steinmeyer, L. Gallmann, N. Matuschek, F. Morier-Genoud, U. Keller, V. Scheuer, G. Angelow, and T. Tschudi, *Opt. Lett.* 24, 631-633 (1999).
- 125 I. D. Jung, F. X. Kärtner, N. Matuschek, D. H. Sutter, F. Morier-Genoud, Z. Shi, V. Scheuer, M. Tilsch, T. Tschudi, and U. Keller, *Appl. Phys. B* 65, 137-150 (1997).
- 126 I. D. Jung, F. X. Kärtner, N. Matuschek, D. H. Sutter, F. Morier-Genoud, G. Zhang, U. Keller, V. Scheuer, M. Tilsch, and T. Tschudi, *Opt. Lett.* 22, 1009-1011 (1997).
- 127 M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, G. Tempea, C. Spielmann, G. A. Reider, P. B. Corkum, and F. Krausz, *Science* 291, 1923-1927 (2001).
- 128 E. Hertz, N. A. Papadogiannis, G. Nersisyan, C. Kalpouzos, T. Halfmann, D. Charalambidis, and G. D. Tsakiris, *Phys. Rev. A* 64, Art. Nr. 051801 (2001).
- 129 N. A. Papadogiannis, C. Kalpouzos, E. Goulielmakis, G. Nersisyan, D. Charalambidis, F. Auge, F. Weihe, and P. Balcou, *Appl. Phys. B* 73, 687-692 (2001).
- 130 P. M. Paul, E. S. Toma, P. Breger, G. Mullot, F. Auge, P. Balcou, H. G. Muller, and P. Agostini, *Science* 292, 1689-1692 (2001).
- 131 D. T. Reid, *Science* 291, 1911-1913 (2001).
- 132 R. F. Service, *Science* 292, 1627-1628 (2001).
- 133 Y. Silberberg, *Nature* 414, 494-495 (2001).
- 134 J. Squier, F. Salin, G. Mourou, and D. Harter, *Opt. Lett.* 16, 324-326 (1991).
- 135 C. P. J. Barty, C. L. Gordon, and B. E. Lemoff, *Opt. Lett.* 19, 1442-1444 (1994).
- 136 N. Matuschek, L. Gallmann, D. H. Sutter, G. Steinmeyer, and U. Keller, *Appl. Phys. B* 71, 509-522 (2000).
- 137 D. H. Sutter, L. Gallmann, N. Matuschek, F. Morier-Genoud, V. Scheuer, G. Angelow, T. Tschudi, G. Steinmeyer, and U. Keller, *Appl. Phys. B* 70, 5-12 (2000).
- 138 R. R. Alfano and S. L. Shapiro, *Phys. Rev. Lett.* 24, 592-594 (1970).
- 139 R. R. Alfano, ed., *The Supercontinuum Laser Source*, ISBN: 0-387-96946-2, (Springer Verlag, New York, 1989).
- 140 E. Tokunaga, Q. Terasaki, and T. Kobayashi, *Opt. Lett.* 18, 370-372 (1992).
- 141 W. H. Knox, M. C. Downer, R. L. Fork, and C. V. Shank, *Opt. Lett.* 9, 552-554 (1984).
- 142 K. W. DeLong, R. Trebino, and D. J. Kane, *J. Opt. Soc. Am. B* 11, 1595-1608 (1994).

- 143 P. Di Trapani, A. Andreoni, C. Solcia, G. P. Banfi, R. Danielius, A. Piskarskas, and P. Foggi, *J. Opt. Soc. Am. B* 14, 1245-1248 (1997).
- 144 P. Di Trapani, A. Anderoni, P. Foggi, C. Solcia, R. Danielius, and A. Piskarskas, *Opt. Commun.* 119, 327-332 (1995).
- 145 S. R. Greenfield and M. R. Wasielewski, *Appl. Opt.* 34, 2688-2691 (1995).
- 146 V. Petrov, F. Seifert, and F. Noack, *Appl. Opt.* 33, 6988-6991 (1994).
- 147 V. Petrov, F. Seifert, O. Kittelmann, J. Ringling, and F. Noack, *J. Appl. Phys.* 76, 7704-7712 (1994).
- 148 A. Laubereau, A. Fendt, A. Seilmeier, and W. Kaiser, *Picosecond phenomena*, 89-95, ISBN: 3-540-09054-1; (Springer Verlag, Berlin, 1978).
- 149 A. Fendt, W. Kranitzky, A. Laubereau, and W. Kaiser, *Opt. Commun.* 28, 142-146 (1979).
- 150 A. Seilmeier, K. Spanner, A. Laubereau, and W. Kaiser, *Opt. Commun.* 24, 237-242 (1978).
- 151 A. Laubereau, L. Greiter, and W. Kaiser, *Appl. Phys. Lett.* 25, 87-89 (1974).
- 152 R. Laenen, K. Simeonidis, and A. Laubereau, *Las. Phys.* 9, 234-238 (1999).
- 153 R. Laenen, K. Simeonidis, and A. Laubereau, *J. Opt. Soc. Am.* 15, 1213-1217 (1998).
- 154 A. Laubereau, Vorlesungsskript: Quantenoptik, TU-München, Physik-Department E11 (1999).
- 155 T. Wilhelm, Dissertation, LMU-München, Institut für Medizinische Optik, Sektion Physik (1998).
- 156 E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein, and W. Zinth, *Appl. Phys. B* 71, 457-465 (2000).
- 157 I. N. Ross, P. Matousek, M. Towrie, A. J. Langley, and J. L. Collier, *Opt. Commun.* 144, 125-133 (1997).
- 158 T. Wilhelm, J. Piel, and E. Riedle, *Opt. Lett.* 22, 1494-1496 (1997).
- 159 S. Reisner and M. Gutmann, *J. Opt. Soc. Am. B* 16, 1801-1813 (1999).
- 160 G. Cerullo, M. Nisoli, and S. De Silvestri, *Appl. Phys. Lett.* 71, 3616-3618 (1997).
- 161 G. Cerullo, M. Nisoli, S. Stagira, and S. De Silvestri, *Opt. Lett.* 23, 1283-1285 (1998).
- 162 G. Cerullo, M. Nisoli, S. Stagira, S. De Silvestri, G. Tempea, F. Krausz, and K. Ferencz, *Opt. Lett.* 24, 1529-1531 (1999).

## LITERATURVERZEICHNIS

- 163 G. M. Gale, M. Cavallari, and F. Hache, *J. Opt. Soc. Am. B* 15, 702-714 (1998).
- 164 G. M. Gale, M. Cavallari, T. J. Driscoll, and F. Hache, *Opt. Lett.* 20, 1562-1564 (1995).
- 165 S. Lochbrunner, T. Wilhelm, J. Piel, S. Spörlein, and E. Riedle, *Advanced Solid State Lasers. OSA Trend in Optics and Photonics Series* 26 (1999).
- 166 J. Piel, Diplomarbeit, LMU-München, Institut für Medizinische Optik, Sektion Physik (1998).
- 167 A. Shirakawa, I. Sakane, M. Takasaka, and T. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.* 74, 2268-2270 (1999).
- 168 A. Shirakawa, I. Sakane, and T. Kobayashi, *Opt. Lett.* 23, 1292-1294 (1998).
- 169 A. Shirakawa and T. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.* 72, 147-149 (1998).
- 170 J. Piel, M. Beutter, and E. Riedle, *Opt. Lett.* 25, 180-182 (2000).
- 171 J. E. Moser and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 105, 6547-6555 (1983).
- 172 URL: <http://phycomp.technion.ac.il/~ira/types.html#TiO2> (2002).
- 173 URL: <http://nanobox.umeche.maine.edu/~crystal/Anatase/index.htm> (2002).
- 174 URL: <http://www.mindat.org/show.php?name=Anatase> (2002).
- 175 URL: <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html> (2002).
- 176 I. Gaussian, *Gaussian 98, User's Reference*, ISBN 0-9636769-7-0, (Gaussian Inc., Pittsburgh, 1999).
- 177 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98, 5648-5652 (1993).
- 178 I. Lutz, Dissertation, LMU-München, Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Sektion Physik (2001).
- 179 S. Spörlein, Dissertation, LMU-München, Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Sektion Physik (2001).
- 180 A. E. Siegman, *Lasers*, ISBN 0-935702-11-3, (University Science Books, Mill Valley, 1986).
- 181 R. Huber, H. Satzger, W. Zinth, and J. Wachtveitl, *Opt. Commun.* 194, 443-448 (2001).
- 182 M. Beutter, Dissertation, LMU-München, Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Sektion Physik (2001).
- 183 T. Kobayashi and A. Shirakawa, *Appl. Phys. B* 70, 239-246 (2000).

- 184 P. Tzankov, I. Buchvarov, and T. Fiebig, *Opt. Comm.* 203, 107-113 (2002).
- 185 A. Baltuska, T. Fuji, and T. Kobayashi, *Phys. Rev. Lett.* 88, Art. Nr. 133901 (2002).
- 186 K. Midorikawa, H. Kawano, A. Suda, C. Nagura, and M. Obara, *Appl. Phys. Lett.* 80, 923-925 (2002).
- 187 H. Huber, M. Meyer, T. Nägele, I. Hartl, H. Scheer, W. Zinth, and J. Wachtveitl, *Chem. Phys.* 197, 297-305 (1995).
- 188 T. Nägele, R. Hoche, W. Zinth, and J. Wachtveitl, *Chem. Phys. Lett.* 272, 489-495 (1997).
- 189 C. H. B. Cruz, J. P. Gordon, P. C. Becker, R. L. Fork, and C. V. Shank, *IEEE J. Quant. Elect.* 24, 261-266 (1988).
- 190 M. Rasmusson, A. N. Tarnovsky, E. Akesson, and V. Sundström, *Chem. Phys. Lett.* 335, 201-208 (2001).
- 191 M. Ziolk, R. Naskrecki, M. Lorenc, J. Karolczak, J. Kubicki, and A. Maciejewski, *Opt. Comm.* 197, 467-473 (2001).
- 192 E. Riedle, persönliche Mitteilung, LMU-München, Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Sektion Physik (2002).
- 193 I. Hartl, Praktikumsarbeit, LMU-München, Institut für Medizinische Optik, Sektion Physik (1993).
- 194 W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, *Numerical recipes in pascal*, ISBN 0-521-37516-9, (Cambridge University Press, 1992).
- 195 M. L. Horng, J. A. Gardecki, A. Papazyan, and M. Maroncelli, *J. Phys. Chem.* 99, 17311-17337 (1995).
- 196 J. Gardecki, M. L. Horng, A. Papazyan, and M. Maroncelli, *J. Mol. Liq.* 65, 49-57 (1995).
- 197 Y. Tachibana, S. A. Haque, I. P. Mercer, J. R. Durrant, and D. R. Klug, *J. Phys. Chem.* 104, 1198-1205 (2000).
- 198 S. A. Haque, Y. Tachibana, R. L. Willis, J. E. Moser, M. Grätzel, D. R. Klug, and J. R. Durrant, *J. Phys. Chem.* 104, 538-547 (2000).
- 199 J. Nelson, *Phys. Rev. B.* 59, 15374-15380 (1999).
- 200 A. V. Barzykin and M. Tachiya, *J. Phys. Chem.* 106, 4356-4363 (2002).
- 201 G. Benkö, J. Kallioinen, J. E. I. Korppi-Tommola, A. P. Yartsev, and V. Sundström, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 489-493 (2002).

## LITERATURVERZEICHNIS

- 202 J. Kallioinen, G. Benkö, V. Sundström, J. E. I. Korppi-Tommola, and A. P. Yartsev, *J. Phys. Chem.* 106, 4396-4404 (2002).
- 203 S. A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, *Semicond. Sci. Technol.* 13, 1383-1391 (1998).
- 204 C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, ISBN 3-486-23843-4, (Oldenburg Verlag, München, Wien, 1999).
- 205 Y. Q. Gao and R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* 113, 6351-6360 (2000).
- 206 Y. Q. Gao, Y. Georgievskii, and R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* 112, 3358-3369 (2000).
- 207 F. Koberling, A. Mews, and T. Basche, *Phys. Rev. B* 60, 1921-1927 (1999).
- 208 H. Tang, F. Levy, H. Berger, and P. E. Schmid, *Phys. Rev. B* 52, 7771-7774 (1995).
- 209 F. Urbach, *Phys. Rev.* 92, 1324 (1953).
- 210 Q. An, W. Zinth, and P. Gilch, *Opt. Comm.* 202, 209-216 (2002).
- 211 I. V. Rubtsov, H. Shirota, and K. Yoshihara, *J. Phys. Chem.* 103, 1801-1808 (1999).
- 212 M. Seel, S. Engleitner, and W. Zinth, *Chem. Phys. Lett.* 275, 363-369 (1997).
- 213 S. M. Engleitner S, Zinth W, *J. Phys. Chem.* 103, 3013-3019 (1999).
- 214 E. Baigar, P. Gilch, W. Zinth, M. Stockl, P. Harter, T. von Feilitzsch, and M. E. Michel-Beyerle, *Chem. Phys. Lett.* 352, 176-184 (2002).
- 215 H. Haken and H. C. Wolf, *Atom- und Quantenphysik*, ISBN 3-540-61237-8, (Springer Verlag, Berlin, 1996).
- 216 W. Zinth, *Optik, Quantenphänomene und Aufbau der Atome*, ISBN 3-486-24054-4, (Oldenburg Verlag, München, Wien, 1998).
- 217 S. Ramakrishna, F. Willig, and V. May, *J. Chem. Phys.* 115, 2743-2756 (2001).
- 218 T. Ohsaka, I. Fujio, and Y. Fujiki, *J. Raman Spectrosc.* 7, 321-324 (1978).
- 219 M. Lazzeri, A. Vittadini, and A. Selloni, *Phys. Rev. B* 63, Art. Nr. 155409 (2001).
- 220 J. C. Parker and R. W. Siegel, *J. Mater. Res.* 5, 1246-1252 (1990).
- 221 W. Kraus and G. Nolze, *PowderCell for Windows*, Programmpaket, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin (1999).

# Danksagung

Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. **Josef Wachtveitl**, für die engagierte Betreuung dieser Arbeit, die reibungslose Weiterführung während seines Umzugs nach Frankfurt und die offene Art Forschung zu betreiben.

Herrn Prof. **Wolfgang Zinth**, für die Möglichkeit an diesem Institut meine Arbeit durchzuführen, den scharfsinnigen Blick auf meine Ergebnisse und die immer guten Ratschläge bei Laborproblemen.

Herrn Dr. **Jacques Moser** und Herrn Prof. **Michael Grätzel**, für die problemlose und erfolgreiche internationale Zusammenarbeit.

Herrn Prof. **Eberhard Riedle**, für die nicht selbstverständliche Zeit auf alle Fragen auch abseits des Themas „NOPA“ hilfreich und kompetent einzugehen.

Dr. **Peter Gilch** und Dr. **Stefan Lochbrunner**, für zeitintensive Erklärungen und Diskussionen über Molekülphysik.

Dr. **Sebastian Spörlein** und Dr. **Ingo Lutz**, für die vorbildliche Einarbeitung im Labor, die gute Zusammenarbeit beim Aufbau der regenerativen Verstärkereinheit sowie für die Implementierung aller erdenklichen Programmvorschlüsse und -änderungen an Mess-Software-Modulen und Auswerte-Skripten.

**Erik Baigar**, dem Labornachbarn, für die unzähligen Ratschläge und Hilfestellungen während der experimentellen Arbeit.

**Helmut Satzger**, für die weitere Pflege der unabdingbaren Betriebssoftware.

**Arne Sieg, Ingmar Hartl, Matthias Beutter, Vincent de Waele** und **Peter Baum**, für den gemeinsamen Kampf gegen und mit den Computern.

## *DANKSAGUNG*

Den Bürokollegen **Arne Sieg** und **Tobias Schrader**, für die unerschöpfliche Hilfsbereitschaft im Zusammenhang mit dem Frankfurt-Umzug.

Den **Theoretikern**, vor allem **Gerald Mathias** und **Heiko Carstens**, für die bereitgestellte Rechenzeit, die Hilfe beim Umgang mit Gaussian und die Interpretation der Ergebnisse.

**Rudolf Schwarz**, **Christian Hausmann** und **Alfons Stork**, den Werkstattmitarbeitern, für die schnelle Erledigung aller Mechanikprobleme während der Aufbauphase.

**Sebastian Spörlein**, **Kai Stock**, **Helmut Satzger**, **Martin Lenz**, **Tobias Schrader**, **Stefan Lochbrunner**, **Peter Gilch** und **Kathrin Hofmann**, für das Korrekturlesen und für Verbesserungsvorschläge.

**Allen** am Lehrstuhl, für die durchwegs gute Stimmung.

Meiner **Mutter** und meinem **Bruder**, für die weisen Lebensratschläge.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten:

Name:	Robert Alexander Huber
Geburtsdatum:	14.02.1973
Geburtsort:	München
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	ledig

## Ausbildung:

1979-1983	Grundschule Schnaitsee
1983-1992	Luitpoldgymnasium, Wasserburg am Inn
Juni 1992	Allgemeine Hochschulreife
November 1992	Beginn des Studienganges Physik-Diplom an der LMU-München
April 1994	Vordiplom Physik
Januar 1998	Diplom
Seit Juli 1998	Doktorand am Lehrstuhl für BioMolekulare Optik