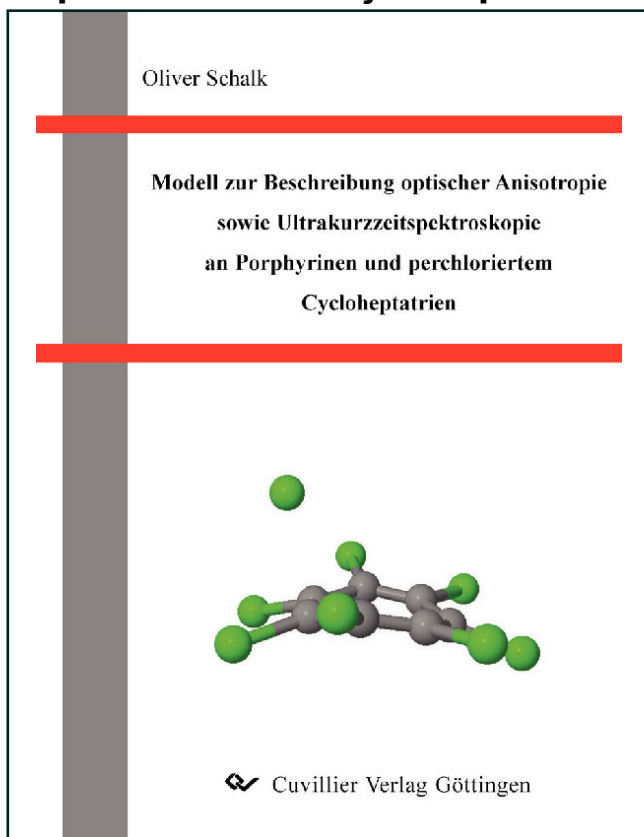




Oliver Schalk (Autor)

**Modell zur Beschreibung optischer Anisotropie  
sowie Ultrakurzzeitspektroskopie an Porphyrinen und  
perchloriertem Cycloheptatrien**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1544>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>7</b>
3.1	Aufbau der Lasersysteme . . . . .	7
3.1.1	Das Femtopower-System . . . . .	7
3.1.2	CPA 2210 . . . . .	8
3.2	Frequenzkonversionen . . . . .	9
3.2.1	Erzeugung höherer Harmonischer . . . . .	9
3.2.2	Nichtkollinear optisch parametrischer Verstärker . . . . .	9
3.3	Aufbau der Experimente . . . . .	10
3.3.1	Anregungs-Abfrage-Experimente . . . . .	10
3.3.2	Photolyse-Experimente . . . . .	12
<b>4</b>	<b>Anisotropie</b>	<b>15</b>
4.1	Einführung . . . . .	15
4.2	Anfangsanisotropie . . . . .	17
4.2.1	Grundlagen des Modells . . . . .	17
4.2.2	Die Perrin-Gleichung . . . . .	18
4.2.3	Mehrfachprozesse . . . . .	21
4.2.4	Anfangsanisotropie im entarteten Fall . . . . .	21
4.3	Rotationsdiffusion . . . . .	24
4.3.1	Brownsche Rotationsdiffusion . . . . .	24
4.3.2	Grundlagen des Stufenmodells . . . . .	27
4.3.3	Vergleich von Anisotropie und Orientierungskorrelation . . . . .	30
4.3.4	Multiphotonen-Experimente . . . . .	32
4.3.5	Monte-Carlo-Simulationen . . . . .	34
4.3.6	Erweiterung auf nichtsphärische Moleküle . . . . .	38
4.3.7	Vergleich mit der Literatur . . . . .	41
4.4	Anisotropie entarteter Systeme . . . . .	42
4.4.1	Anpassung an bisherige Modelle . . . . .	43
4.4.2	Vorstellung eines neuen Modells . . . . .	46

4.4.3	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	49
4.5	Anisotropie quasi-entarteter Systeme . . . . .	51
<b>5</b>	<b>Ultraschnelle Anregung von <math>\text{CHTCI}_8</math></b>	<b>57</b>
5.1	Einführung . . . . .	57
5.2	Durchführung der Experimente . . . . .	59
5.3	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	60
5.3.1	Statische Messungen . . . . .	60
5.3.2	Anregungs-Abfrage-Experimente . . . . .	60
5.3.3	Quantenchemische Rechnungen . . . . .	64
5.3.4	Anisotropie-Experimente . . . . .	68
5.3.5	Diskussion der fs-Experimente . . . . .	70
5.3.6	Photolyse-Experimente . . . . .	72
<b>6</b>	<b>Detektion dunkler Zustände von Porphyrinen</b>	<b>77</b>
6.1	Einführung . . . . .	77
6.2	Theoretische und experimentelle Grundlagen . . . . .	79
6.2.1	Modelle zur Beschreibung der Absorptionsspektren von Porphyrinen . . . . .	79
6.2.2	Quantenchemische Berechnungen . . . . .	80
6.2.3	Nano- und Femtosekunden-Experimente . . . . .	81
6.2.4	Synthese der Porphyrine . . . . .	82
6.2.5	Durchführung der Experimente . . . . .	83
6.3	Ergebnisse . . . . .	84
6.3.1	UV-Vis- und Fluoreszenzspektren . . . . .	84
6.3.2	Anregungs-Abfrage-Experimente und Messungen der transienten Anisotropie . . . . .	85
6.4	Diskussion . . . . .	91
6.4.1	Tetratolylporphyrin . . . . .	91
6.4.2	Zink (II) Tetratolylporphyrin . . . . .	96
6.4.3	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	98
<b>7</b>	<b>Ausblick</b>	<b>101</b>
7.1	Theoretische Beschreibung der Anisotropie . . . . .	101
7.2	$\text{CHTCI}_8$ . . . . .	101
7.3	Porphyrine . . . . .	102
<b>A</b>	<b>Definitionen und Beweise zu Kap. 4</b>	<b>103</b>
A.1	Anregung verschiedener Zustände . . . . .	103
A.2	Zerlegung der Anregung in Legendre-Polynome . . . . .	104
A.3	Beweis der Äquivalenz von $[n + m]$ - und $[m + n]$ -Experimenten . . . . .	105
A.3.1	Rotation . . . . .	105
A.3.2	Langzeitanisotropie im Fall entarteter angeregter Zustände . . . . .	106

A.4	Anisotropie im Fall zweifach entarteter Zustände . . . . .	107
A.5	Beweis von Gl. (4.34) . . . . .	107
A.6	Die Polynome $Q_i$ . . . . .	107
A.6.1	Grundlegende Beziehungen . . . . .	107
A.6.2	Ableitung von Gl. (4.45) mit Hilfe der Gruppentheorie . . . . .	108
<b>B</b>	<b>Anisotropie entarteter Zustände</b> . . . . .	<b>111</b>
B.1	Dichtematrixformalismus . . . . .	111
B.1.1	Grundlegende Eigenschaften . . . . .	111
B.1.2	Berechnung der Anisotropie im Dichtematrixformalismus . . . . .	113
B.2	Das Modell von Wynne und Hochstrasser . . . . .	115
B.3	Anisotropie im Haken-Reineker-Strobl-Modell . . . . .	116
B.3.1	Das Haken-Reineker-Strobl-Modell . . . . .	116
B.3.2	Anwendung des HRS-Modells auf die Anisotropie zweifach entarteter Systeme . . . . .	119
B.4	Das Modell von Razi Naqvi und Dale . . . . .	121
<b>C</b>	<b>Synthesen und Spektroskopiedaten zu Kap. 5 und 6</b> . . . . .	<b>123</b>
C.1	Synthese von perchloriertem Cycloheptatrien . . . . .	123
C.1.1	Darstellung von 1,2,3,3,4,4,5,6,7-Nonachlorobicyclo[3,2,0]hept-2-en . . . . .	123
C.1.2	Darstellung von Perchlor[3,2,0]hepta-2,6-dien . . . . .	123
C.1.3	Darstellung von Perchlorcycloheptatrien . . . . .	124
C.2	IR-Spektrum von perchloriertem Cycloheptatrien . . . . .	124
C.3	Anmerkungen zum Dipolmoment von 2,2,2-Trichlorethanol . . . . .	124
C.4	Analyse der Messdaten . . . . .	125
C.5	Modell zur Interpretation der Zeitkonstanten . . . . .	126
C.6	Photolyse-Experimente von Porphyrinen . . . . .	127
C.6.1	Tetratolylporphyrin . . . . .	128
C.6.2	Zink (II) Tetratolylporphyrin . . . . .	128