

Inhaltsverzeichnis

1 Zusammenfassung	1
2 Einleitung	3
3 Experimenteller Aufbau	7
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
4 Anisotropie	15
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
5	Ultraschnelle Anregung von CHTCl₈	57
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
6	Detektion dunkler Zustände von Porphyrinen	77
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 An- isotropie	85
6.4	Diskussion	91
6.4.1	Tetratolyloporphyrin	91
6.4.2	Zink (II) Tetratolyloporphyrin	96
6.4.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	98
7	Ausblick	101
7.1	Theoretische Beschreibung der Anisotropie	101
7.2	CHTCl ₈	101
7.3	Porphyrine	102
A	Definitionen und Beweise zu Kap. 4	103
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 \mathbf{Q}_i	107
A.6.1 Grundlegende Beziehungen	107
A.6.2 Ableitung von Gl. (4.45) mit Hilfe der Gruppentheorie	108
B Anisotropie entarteter Zustände	111
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
C Synthesen und Spektroskopiedaten zu Kap. 5 und 6	123
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