

Kapitel 2

Einleitung

Eine der grundlegenden Fragen in der Naturwissenschaft lautet: Was passiert mit einem Molekül oder exakter, einem Ensemble an Molekülen in kondensierter Phase nach elektronischer Anregung? Welches sind die zugrundeliegenden Prozesse, die ein Molekül zurück in den Grundzustand führen? Und welche Effekte lassen sich dabei beobachten?

Eine grobe Übersicht über die verschiedenen Prozesse findet sich bereits 1935 bei A. Jabłoński.¹ Wird ein Molekül photolytisch angeregt, behält es seine Kernkonfiguration in guter Näherung während des elektronischen Übergangs bei (Franck-Condon-Prinzip).²⁻⁴ Oft relaxiert das Molekül anschließend in den Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten Niveaus* (S_1), von dem aus verschiedene Reaktionskanäle offen sind:

- (i) Rückkehr in den Grundzustand unter Abgabe eines Photons (Fluoreszenz). Das Maximum des emittierten Lichts ist dabei gegenüber dem absorbierten Licht zu niedrigerer Energie verschoben (Stokes-Shift).⁶
- (ii) Rückkehr in den Grundzustand über eine innere Konversion. Dabei wird die elektronische Energie des Moleküls in Schwingungsenergie umverteilt.
- (iii) Intersystem crossing. Dabei gelangt das Molekül in einen Triplett-Zustand (oft T_1), wonach die Rückkehr in den Grundzustand unter Abgabe eines Photons erfolgt. Dieser Prozess ist meist deutlich langsamer als der in (i) beschriebene. Man spricht dabei in der Regel von Phosphoreszenz.
- (iv) Energietransfer (Anregungstransfer) auf andere Moleküle.⁷⁻⁹
- (v) Chemische Reaktionen.

Die Lebensdauer des S_1 -Zustands hängt im wesentlichen von der Geschwindigkeit der inneren Konversion ab, da auch chemische Reaktionen, von wenigen Ausnahmen, wie etwa dem Protontransfer,¹⁰ abgesehen, durch Rückkehr in den elektronischen Grundzustand ablaufen.

*Lichtemission aus höheren Zuständen wird meistens nicht beobachtet (Kashas Regel),⁵ da die innere Konversion aus höher angeregten Zuständen sehr schnell ist, oftmals im Bereich < 100 fs

Die wichtigste Rolle spielt dabei das Auftreten nicht-adiabatischer Effekte wie schwach vermiedene Kreuzungen oder konische Überschneidungen zwischen dem Grund- und dem ersten angeregten Zustand. Die Existenz solcher Überschneidungen zweier Potentialenergiehyperflächen (PES) wurde erstmals von J. v. Neumann und E. Wigner postuliert¹¹ und schon bald als Ursache für eine schnelle Rückkehr des angeregten Moleküls in den Grundzustand akzeptiert.¹²⁻¹⁴ Dabei ging man zunächst davon aus, dass sich die Potentialflächen berühren.¹⁵ H. E. Zimmerman¹⁶ und R. C. Dougherty¹⁷ lieferten in diesem Rahmen eine Umformulierung der Woodward-Hoffmann Regeln,¹⁸ die sie durch eine Berührung der PES auf einem symmetrieverbotenen Pfad der perizyklischen Reaktion interpretierten. Dadurch konnten sie die unterschiedlichen Reaktionspfade nach thermischer und photochemischer Anregung erklären. Später postulierte J. Michl die bis heute gängige Vorstellung einer konischen Überschneidung als „Trichter“ und bemerkte, dass am Punkt der Überschneidung oftmals ein Biradikal vorliegt.¹⁹ Eine Berührung zweier Potentialflächen ist demnach äußerst selten, meist handelt es sich in diesem Fall um mehr oder weniger vermiedene Übergänge (z. B. Landau-Zener-Übergänge²⁰⁻²²), bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Abstand der PES abnimmt.^{23,24} Das Auftreten konischer Überschneidungen beschränkt sich dabei nicht auf die Anwesenheit von Symmetrien im Molekül²⁵⁻²⁷ und kommt häufiger vor, als lange Zeit angenommen. Aktuelle Übersichten zum Stand der theoretischen Untersuchungen finden sich in Lit. 28 und 29. Ohne das Auftreten nicht-adiabatischer Effekte erhöht sich Lebensdauer des S_1 -Zustands merklich und die Fluoreszenz- bzw. Phosphoreszenzquantenausbeute nimmt zu.

Neben der Relaxationsdynamik, die oftmals durch die Populationsdynamik widerspiegelt wird, treten in Molekülen und Molekülensembles Kohärenzen auf, die durch die Nebendiagonalelemente einer Dichtematrix ausgedrückt werden können³⁰ (s. auch Kap. B.1). Kohärenzen entstehen in einem Molekül allgemein zwischen zwei Zuständen, wenn die Wellenlänge des eingestrahlten Lichts der Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen entspricht. Neben der Anregung des Moleküls emittiert die Probe dann zusätzlich eine Polarisationswelle. Beide Effekte tragen zur Absorption des eingestrahlten Lichts bei und machen sich in der Form der Spektrallinien³¹⁻³³ und in zeitabhängigen Untersuchungen, wie beispielsweise Photon-Echo-Experimenten^{34,35} oder Messungen der transienten Anisotropie,³⁶⁻³⁸ bemerkbar. Der Zerfall der Kohärenzen wird durch Wechselwirkung mit dem Medium verursacht und als Dephasieren bezeichnet. Dephasieren ist dabei immer schneller als die Populationsrelaxation.^{30,39}

Bei der Beschreibung der Relaxationsdynamik angeregter Moleküle gibt es nach wie vor ungelöste Fragen. Eine ist die Lokalisierung und Modellierung konischer Überschneidungen. Auf der theoretischen Seite ergibt sich das Problem, dass das Versagen der Born-Oppenheimer-Näherung die Rechnungen so aufwendig macht, dass mehratomige Moleküle nicht mit hinreichend guter Genauigkeit beschrieben werden können; auf der experimentellen Seite ist es bisher noch nicht gelungen, eine konische Überschneidung direkt zu beobachten. Oftmals sind die einzigen spektroskopischen Daten, die zur Verfügung stehen, die Lebensdauern der angeregten Zustände. 2005 wurden von Hippler *et al.*⁴⁰ Ultrakurzzeitmessungen der

transienten Anisotropie der [1, 7]-Wasserstoffatomverschiebung von Cycloheptatrien (CHT) vorgestellt. Dabei fanden die Autoren anomal hohe Werte, die sie auf eine konische Überschneidung im Franck-Condon-Bereich zwischen einem optisch hellen und einem optisch dunklen Zustand und somit einem partiellen Mischen der beiden Zustände zurückführten. Diesen Effekt bezeichneten sie als „Quasientartung“. Damit war es erstmals möglich, eine konische Überschneidung direkt im Experiment zu beobachten. Ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit beruht auf der theoretischen und experimentellen Weiterführung dieser Untersuchungen. In Kapitel 4 wird ein Modell zur Berechnung der Anisotropie vorgestellt. Da quasientartete Zustände ein System aus partiell entarteten Zuständen darstellen, muss ein Modell zur Beschreibung der Anisotropie in der Lage sein, die Grenzfälle der Nichtentartung und der Entartung angeregter Zustände zu beschreiben. Da kein bisher gängiges Modell beide Grenzfälle behandeln kann, wurde dazu ein neuer Ansatz entwickelt. Neben der Beschreibung der Quasientartung ist er in der Lage, weitere Probleme der Polarisationsdynamik zu behandeln. In Kap. 5 werden Messungen an perchloriertem CHT (CHTC1_8) vorgestellt. Dieses System ist dem CHT ähnlich und zeigt lediglich aufgrund der höheren Masse des Chlors eine langsamere Dynamik. Daraus können Rückschlüsse auf das Verhalten von CHT gezogen werden.

Eine weitere Frage, die noch immer nicht abschließend beantwortet werden kann, ist die nach dem Einfluss spektroskopisch dunkler Zustände auf das Relaxationsverhalten angeregter Moleküle. So verdanken die Woodward-Hofmann-Regeln, wie bereits erwähnt, ihre Gültigkeit gerade diesen nicht direkt beobachtbaren Zuständen. Beispiele stellen die [1, 7]-sigmatropen, suprafacialen Atomverschiebungen in CHT und CHTC1_8 dar; aber auch Konkurrenzreaktionen, wie die [4, 5]-Elektrozyklisierung im Fall von CHT, laufen beim Übergang vom dunklen in den elektronischen Grundzustand ab. Damit bestimmt die Topologie der entsprechenden Potentialfläche die Produktausbeuten der Photoreaktion. Auch viele Relaxationsprozesse, die ohne chemische Reaktion ablaufen, lassen sich ohne die Existenz dunkler Zustände nicht erklären. Ein wichtiges Beispiel stellen Porphyrine dar. Nach Anregung in den S_2 -Zustand wird eine Relaxation über einen oder mehrere dunkle Zustände postuliert, die das Molekül entweder in den S_1 -Zustand oder direkt in den schwingungsangeregten Grundzustand bringt.⁴¹⁻⁴³ Allerdings ist weder die exakte Lage dieser Zustände bekannt noch deren Existenz experimentell gesichert. Deshalb werden in Kap. 6 Experimente vorgestellt, in denen diese Zustände durch zeitaufgelöste VIS-Anregungs-NIR-Abfragespektroskopie direkt angeregt und durch Rekonstruktion transienter Spektren lokalisiert werden konnten.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

Die hier vorgestellten Experimente wurden mit zwei verschiedenen Lasersystemen durchgeführt, (i) einem Kerr-Linsen modengekoppelten Laser, der durch ein Multipasssystem verstärkt wurde und (ii) einem Erbium dotierten Faserlaser (SErFTM) mit regenerativem Verstärker. Beide Systeme sind auf passiv schwingungsgedämpften Tischen („Honeycomb“, Fa. Melles Griot bzw. Newport) aufgebaut. Im folgenden sollen sie zusammen mit dem Aufbau der Experimente vorgestellt werden. Das Kapitel ist wie folgt gegliedert: Abschnitt 3.1 liefert eine kurze Beschreibung der Funktionsweise der beiden Lasersysteme. Da es für Experimente von fundamentaler Bedeutung ist, die Wellenlänge der Laserpulse auf das zu messende System einstellen zu können, widmet sich Abschnitt 3.2 den in der Arbeit verwendeten Möglichkeiten der Frequenzkonversion. Der komplette Aufbau der Femtosekunden-Experimente und der übrigen durchgeführten Untersuchungen findet sich abschließend in Abschnitt 3.3

3.1 Aufbau der Lasersysteme

Da die Erzeugung⁴⁴⁻⁴⁹ und die Verstärkung⁴⁹⁻⁵¹ von Femtosekundenpulsen in der Literatur bereits ausführlich beschrieben wurden, soll in der Folge nur eine kurze Übersicht über die beiden verwendeten Lasersysteme gegeben werden. Eine detailliertere Beschreibung findet sich u.a. in Lit. 52.

3.1.1 Das Femtopower-System

Das System Femtopower compact Pro der Fa. Femtolasers besteht aus einem Ti:Sa (Titan-Saphir)-Oszillator und einer Multipaßverstärkung, die mit einem Nd:YLF (Neodym: Yttrium-Lithium-Fluorid)-Laser gepumpt wird. Zur Erzeugung der Femtosekundenpulse wird der Ti:Sa-Kristall, welcher als sogenanntes Kerr-Medium fungiert,⁴⁹ mit einem dioden-gepumpten Nd:YVO₄-Laser (Verdi, Fa. Coherent) angeregt. Als dispersive Elemente dienen phasenmodulierte Spiegel,⁵³ die in der Lage sind, die Dispersion zweiter und dritter Ordnung zu kompensieren. Der Oszillator erzeugt Pulse mit einer Länge von 10-11 fs (sech²-Form) bei einer Repetitionsrate von 77 MHz.⁴⁸ Die Einkopplung in den Multipassverstärker erfolgt über einen Faraday-Isolator (Fa. Gsänger), der Rückreflexe in den Oszillator verhindert.

Eine Pockels-Zelle (Fa. Lasermetrics) dient zur Pulsselektion. Beide Instrumente fungieren neben einem Glasblock durch ihre Dispersion gleichzeitig zur Pulsstreckung.

Der Verstärkerkristall, ebenfalls ein Ti:Sa-Kristall, wird durch den gütegeschalteten, frequenzverdoppelten Nd:YLF-Laser mit einer Zentralwellenlänge von 527 nm angeregt. Die Ausgangsleistung dieses Lasers beträgt 9 W bei einer Pulslänge von 100 - 500 ns und einer Repetitionsrate von 1 kHz. Der fs-Puls des Oszillators wird mit einer Linse in den Kristall fokussiert und insgesamt neun mal leicht versetzt hindurchgeführt. Ein Signal des Anregungspulses wird über einen Schmitt-Trigger an die Pockels-Zelle weitergeleitet, die daraufhin den Seed-Puls so polarisiert, dass er von einem anschließend im Strahlengang stehenden Glan-Taylor-Prisma entweder durchgelassen oder blockiert wird. Die Pockels-Zelle wird nach dem vierten Umlauf durch den Verstärkerkristall durchlaufen. Dieser Aufbau ermöglicht eine effektive Verstärkung der Ausgangspulse um einen Faktor von etwa 150.000.

Die anschließende Pulskompression wird mit einem System aus Prismen und phasenmodulierten Spiegeln erreicht und liefert Pulsdauern von etwa 30 fs (Gauß) bei einer maximalen Energie von 1 mJ/Puls und einer Zentralwellenlänge von 795 nm.

3.1.2 CPA 2210

Der CPA 2210 der Fa. Clark-MXR besteht aus einem ringförmigen Faseroszillator zur Generierung der Femtosekundenpulse, die anschließend in einem regenerativen Verstärker verstärkt werden. Der Kern der Faser hat einen Durchmesser von $2,5 \mu\text{m}$. Als aktives Medium dient eine 1,13 m lange Standard-ZBLAN-Faser (ZBLAN: $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$), die mit Er^{3+} -Ionen dotiert ist und eine positive Dispersion von $(0, 100 \pm 0, 010) \text{ ps}^2/\text{m}$ aufweist. Zur Dispersionskontrolle wird eine 3,37 m lange Standardfaser mit einer negativen Dispersion von $-0,022 \text{ ps}^2/\text{m}$ verwendet. Der Unterschied des Brechungsindex zwischen Kern und Mantel beträgt 0,035. Ein polarisationssensitiver Isolator mit einem 5,3 mm langen YIG-Kristall (YIG: Yttrium-Eisengranat, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) sorgt dafür, dass sich die Pulse nur in eine Richtung in der Ringfaser ausbreiten können; ein Satz Wellenplättchen stellt die Polarisation des propagierenden Lichts ein. Die dotierte Faser wird von einem MOPA („master-oscillator/power amplifier“) mit einer Wellenlänge von 982 nm und einer Ausgangsleistung von 0,9 W gepumpt, dessen Licht über einen WDM-Koppler („wavelength division multiplex coupler“) aus einer Flexcor-1060-Faser in den Resonator gelangt. Die Auskopplung geschieht mit einem 90/10-Faser-Koppler. Eine 169 cm lange Corning-SMF28-Faser dient anschließend zur Pulskompression. Die Zentralwellenlänge des ausgekoppelten Pulses liegt bei 1550 nm und wird in einem KTP-Kristall (KTP: Kaliumtitanylphosphat, KTiOPO_4) auf 775 nm frequenzverdoppelt. Eine ausführliche Beschreibung findet sich in Lit. 54 und 47.

Nach Streckung mit Reflexionsgittern wird der Seedpuls über zwei Glan-Taylor Polarisatoren in den regenerativen Verstärker^{49,55} eingekoppelt. Der Verstärker ist ein Resonator mit einem von einem gütegeschalteten, frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser (Ausgangsleistung 10,7 W) gepumpten Ti:Sa-Kristall als Verstärkungsmedium. Nach mehreren Umläufen wird die Polarisation des verstärkten Pulses durch eine Pockels-Zelle so gedreht, dass er durch

den Polarisator aus dem Resonator ausgekoppelt wird. Ein zweiter Polarisator sorgt dafür, dass nur jeweils ein Puls im Resonator umläuft. Die Kompression des Pulses erfolgt über ein Transmissionsgitter (Fa. Kaiser Optical Systems). Das Lasersystem liefert eine Ausgangsenergie von 2 mJ/Puls bei einer Repetitionsrate von 1074 Hz, einer Zentralwellenlänge von 775 nm und einer Pulslänge von 160 fs unter Annahme eines sech^2 -Profils.

3.2 Frequenzkonversionen

3.2.1 Erzeugung höherer Harmonischer

Für die Experimente in perchloriertem Cycloheptatrien werden eine Anregungswellenlänge von 263 und eine Abfragewellenlänge von 397 nm benötigt, was der zweiten (2ω) und dritten (3ω) Harmonischen des Femtopower compact Pro-Lasers entspricht. Die zweite Harmonische wird in einem β -Barium-Borat-Kristall ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, Fa. Castech) erzeugt, der in einem Winkel von $29,2^\circ$ (Typ I SHG: „second harmonic generation“) zur optischen Achse geschnitten ist. Dabei werden zwei in die gleiche Richtung polarisierte Photonen des Laserpulses in ein senkrecht dazu polarisiertes Photon der doppelten Frequenz konvertiert ($\omega + \omega = 2\omega$). Die Erzeugung der dritten Harmonischen (THG: „third harmonic generation“) erfolgt in einem BBO-Kristall, der im Winkel von $44,3^\circ$ geschnitten ist (Typ I SFG: „sum frequency generation“). Dabei werden die Fundamentale und die zweite Harmonische in gleicher Polarisierung im Kristall überlagert. Die dritte Harmonische ist senkrecht zu den beiden einlaufenden Strahlen polarisiert ($\omega + 2\omega = 3\omega$).

3.2.2 Nichtkollinear optisch parametrischer Verstärker

Eine Möglichkeit der Frequenzkonversion, die nicht auf die höheren Harmonischen beschränkt ist, liegt in der selektiven Verstärkung eines Weißlichts, was mit Hilfe eines nichtkollinear optisch parametrischen Verstärkers (NOPA) realisiert werden kann.^{56–59} Die für die Arbeit verwendeten Systeme bestehen aus zwei separaten Stufen (s. Abb. 3.1). Dabei werden von der Fundamentalen zunächst etwa 2 % abgetrennt (ST1), mit einem Gradientenfilter (WE a) und einer Iris (WE b) abgeschwächt und zur Erzeugung eines Weißlichtkontinuums in ein Saphirplättchen (WE d) fokussiert (WE c). Der übrige Teil des Strahls wird in einem BBO-Kristall (BBO 1) frequenzverdoppelt und durch einem Strahlteiler (ST 2) für die beiden Stufen getrennt. In der ersten Stufe wird ein Teil der zweiten Harmonischen vor einem BBO-Kristall (BBO 2, $29,2^\circ$) fokussiert und in diesem mit dem Weißlichtkontinuum nichtkollinear zeitlich und räumlich überlagert. Je nach Einstellung der optischen Achse und des Winkels der beiden einlaufenden Strahlen wird dabei selektiv eine spektrale Komponente des Kontinuums verstärkt (Signalwelle). Zusätzlich bildet sich aufgrund der Energieerhaltung eine zweite Komponente im IR (Idlerwelle), so dass $\omega_{\text{pump}} = \omega_{\text{signal}} + \omega_{\text{idler}}$. In der zweiten Stufe werden wahlweise Signal- oder Idlerwelle ein weiteres Mal in einem BBO-Kristall (BBO 3) verstärkt. Anschließend wird der Laserpuls mit Hilfe von Prismen zeitlich komprimiert (SF10 im sichtbaren Spektralbereich bzw. synthetischem Quarzglas („fused silica“) im