

Spektroskopische Untersuchungen zur  
Charakterisierung niederenergetischer  
Zustände in Carotinoiden

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur  
Erlangung des Doktorgrades der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von  
Dipl.-Chem. Oliver Wissdorf  
aus Neuss

Düsseldorf  
Oktober 2001

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Priv.-Doz. Dr. H. Bettermann

Korreferent: Prof. Dr. H.-D. Martin

Tag der mündliche Prüfung: 17.12.2001

# Danksagung

Ich möchte Herrn Priv.-Doz. Dr. Hans Bettermann für die Aufnahme in den Arbeitskreis und die Betreuung meiner Arbeit danken. Er hatte immer ein offenes Ohr für Probleme aller Art und hat sich stets um ein Vorwärtstreben und Weiterkommen gesorgt - für die Arbeit und darüber hinaus.

Prof. Dr. Hans-Dieter Martin möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachtens danken. Durch die Zusammenarbeit unseres Arbeitskreises mit Herrn Martin, hat er die hier vorgestellten Untersuchungen schon in den letzten Jahren kritisch verfolgt.

Dipl.-Chem. Sonja Köhn und Dipl.-Chem. Gabriele Domnick danke ich für die Bereitstellung der Carotinoide C18 und Mini7.

Herrn Rolf Linder möchte ich für die Aufnahme der tieftemperatur Infrarot-Spektren danken.

Dr. Daniel Spangenberg danke ich für das Programmieren der beiden Programme *corrDiff* und *g94tofreq*.

Klaus Kelbert war stets zur Stelle elektronische Probleme aller Art binnen kürzester Zeit zu lösen und übernahm die Anfertigung einiger Zeichnungen, wofür ich mich bei ihm bedanken möchte.

Duro Gerban danke ich für die Unterstützung beim Aufbau einer neuen Meßwertaufnahme und das zur Verfügustellen des Programmes *asyst*.

Meine Arbeitskreiskollegen Dipl.-Chem. Claus Peter Jellen und Dr. Lars Ulrich haben mit Kritik und Unterstützung am Fortschritt dieser Arbeit teilgehabt.

Andrea Tylus, Massimo de La Riva und Claus Peter Jellen danke ich für die gründliche Durchsicht dieser Arbeit.

Dem leider viel zu früh verstorbenen Dr. Camilo de La Riva (sen.) möchte ich für die vielen Diskussionen danken, die mir den disziplinenübergreifenden Weg der Wissenschaften klargemacht haben und mir den Weg dahin gewiesen haben, wo ich jetzt bin.

Ganz besonderen Dank gilt meiner Familie, besonders Andrea Tylus und meinen Eltern, die mich fortwährend unterstützt haben und mir diese Arbeit ermöglicht haben.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Vorwort</b>	<b>8</b>
1.1	Einleitung . . . . .	8
1.2	Experimenteller Überblick . . . . .	9
1.2.1	Singulett-Zustände in Carotinoiden . . . . .	9
1.2.2	Triplett-Zustände in Carotinoiden . . . . .	10
<b>2</b>	<b>Elektronische Struktur der Carotinoide</b>	<b>12</b>
2.1	Symmetrie-Gruppe $C_{2h}$ . . . . .	12
2.2	Elektronische Zustände der Carotinoide . . . . .	15
2.3	Herzberg-Teller-Kopplung . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Untersuchte Moleküle</b>	<b>19</b>
3.1	C18 . . . . .	19
3.2	$\beta$ -Carotin . . . . .	22
3.3	Mini7-Carotin . . . . .	24
3.4	Photochemische Stabilität . . . . .	26
3.4.1	Photostabilität des C18 . . . . .	27
3.4.2	Photostabilität des $\beta$ -Carotin . . . . .	33
3.4.3	Photostabilität des Mini7 . . . . .	35
<b>4</b>	<b>Quantenmechanische Rechnungen</b>	<b>40</b>
4.1	Hartree-Fock-Näherungsverfahren . . . . .	40
4.1.1	Schrödinger Gleichung . . . . .	40
4.1.2	Born-Oppenheimer-Näherung . . . . .	41
4.1.3	Das Ritzsche Variationsprinzip . . . . .	42
4.1.4	Heisenberg-Slater-Determinanten . . . . .	42
4.1.5	Hartree-Fock-Gleichungen . . . . .	43

---

4.2	Normalkoordinatenanalyse . . . . .	44
4.3	Durchführung der Rechnungen . . . . .	47
4.4	Rechnungen an C18 . . . . .	47
4.4.1	Semiempirische Rechnungen an C18 . . . . .	48
4.4.2	Ab-initio-Rechnungen an C18 . . . . .	49
4.5	Rechnungen an $\beta$ -Carotin . . . . .	53
4.5.1	Semiempirische Rechnungen an $\beta$ -Carotin . . . . .	53
4.5.2	Ab-initio Rechnungen an $\beta$ -Carotin . . . . .	55
4.6	Rechnungen an Mini7 . . . . .	60
4.6.1	Semiempirische Rechnungen an Mini7 . . . . .	60
4.6.2	Ab-initio-Rechnungen an Mini7 . . . . .	61
<b>5</b>	<b>Infrarot-Spektroskopie</b> . . . . .	<b>66</b>
5.1	IR-Spektren des C18 . . . . .	67
5.2	IR-Spektren des $\beta$ -Carotin . . . . .	71
5.3	IR-Spektren des Mini7 . . . . .	74
<b>6</b>	<b>Ramanspektroskopie</b> . . . . .	<b>78</b>
6.1	Ramanstreuung . . . . .	79
6.2	Aufbau der Apparatur . . . . .	82
6.3	Durchführung der Messungen . . . . .	84
6.3.1	Ramanspektrum des C18 . . . . .	84
6.3.2	Ramanspektrum des $\beta$ -Carotin . . . . .	87
6.3.3	Ramanspektrum des Mini7 . . . . .	89
<b>7</b>	<b>Fluoreszenz-Spektroskopie</b> . . . . .	<b>91</b>
7.1	Fluoreszenz des C18 . . . . .	91
7.2	Fluoreszenz des $\beta$ -Carotin . . . . .	95
7.3	Fluoreszenz des Mini7 . . . . .	96
<b>8</b>	<b>Intracavity-Laserabsorption</b> . . . . .	<b>101</b>
8.1	Resonatorinterne Absorptionsspektroskopie . . . . .	101
8.2	Aufbau der Apparatur . . . . .	104
8.2.1	Farbstofflaser . . . . .	105
8.2.2	tuning wedge . . . . .	106
8.2.3	Laseraktives Medium . . . . .	107
8.3	Probenvorbereitung . . . . .	109
8.4	Bearbeitung der Spektren . . . . .	110
8.5	Nicht-total-symmetrische Schwingungen des angeregten Zustands . . . . .	114

---

8.6	C18 Intracavity-Spektren . . . . .	117
8.6.1	$S_0 - S_1$ -Übergang von C18, Coumarin 7 . . . . .	118
8.6.2	$S_0 - T_2$ -Übergang von C18, Rhodamin 6G . . . . .	127
8.6.3	$S_0 - T_1$ -Übergang von C18, Rhodamin 101 . . . . .	133
8.7	$\beta$ -Carotin Intracavity-Spektren . . . . .	138
8.7.1	$S_0 - T_2$ -Übergang von $\beta$ -Carotin, Pyridin 2 . . . . .	138
8.8	Mini7 Intracavity-Spektren . . . . .	144
8.8.1	$S_0 - S_1$ -Übergang von Mini7, Coumarin 102 . . . . .	144
8.8.2	$S_0 - T_2$ -Übergang von Mini7, Coumarin 7 . . . . .	150
8.8.3	$S_0 - T_1$ -Übergang von Mini7, Rhodamin 6G und Rhodamin 110 . . . . .	155
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b> . . . . .	<b>163</b>
9.1	Bestimmung der $A_g - A_g$ -Übergänge . . . . .	164
9.2	Bestimmung des $A_g - B_u$ -Übergangs . . . . .	165
9.3	Prognosen und Intersystem Crossing . . . . .	166
9.3.1	Prognosen: $S_0 - T_1$ -Übergang von $\beta$ -Carotin und C22 . . . . .	166
9.3.2	Intersystem-Crossing-Raten und Energiedifferenz . . . . .	168
<b>A</b>	<b>Optimierte Geometrien der Moleküle</b> . . . . .	<b>174</b>
A.1	C18 . . . . .	174
A.2	$\beta$ -Carotin . . . . .	176
A.3	Mini7 . . . . .	178

# Kapitel 1

## Vorwort

### 1.1 Einleitung

In unserer Umwelt nehmen wir ständig Farben wahr, die durch Farbstoffe in unserer Natur entstehen. Leben wäre auf unserem Planeten ohne diese Farbstoffe und ihre photobiologischen, biochemischen sowie physiologischen Reaktionen nicht möglich. Im Laufe der Evolution entwickelten sich die Farbstoffe mit speziellen Aufgaben, wie z.B. das Sammeln und Einfangen von Licht oder der Transport von Elektronen, um die Strahlungsenergie der Sonne zu nutzen.

Eine Klasse dieser Farbstoffe sind die Carotinoide. Sie unterstützen im Vorfeld der Photosynthese die Umwandlung von Lichtenergie in biologisch verwertbare Energie, da sie Licht sammeln und verhindern, daß z.B. Chlorophyllmoleküle zerstört werden [1]. Dieser Schutz wird durch das Quenchen des sehr reaktiven Singulett-Sauerstoffs [2] und die Umwandlung der Chlorophyll-Triplett-Zustände in Grundzustände erreicht. Carotinoide sind ein Teil des Light-Harvesting-Komplexes, ein Photosystem in Pflanzen und Bakterien, welches das Sammeln von Licht und die Weiterleitung der absorbierten Energie über schnelle Energietransferprozesse zum Reaktionszentrum übernimmt [3]. Dabei ergänzen die Carotinoide den Absorptionsbereich der Chlorophylle, indem sie eine Absorptionslücke schliessen [4].

Das Sammeln von Licht durch die Carotinoide ist mit einem zweiten Schritt, dem Transfer von Energie zwischen Carotinoid und Chlorophyll, verbunden. Für diesen Energietransfer kommen sowohl der erste angeregte Singulett-Zustand  $S_1$ , als auch der zweite angeregte Singulett-Zustand  $S_2$ , der für die

Farbigkeit der Carotinoide, Pflanzen, Früchte und Tiere, verantwortlich ist, in Frage. Der genaue Mechanismus ist jedoch trotz intensiver Forschung noch nicht geklärt. Eine Ursache dafür ist, daß die niederenergetischen Elektronenzustände ( $T_1$ ,  $T_2$  und  $S_1$ ) der Carotinoide noch nicht bzw. sehr ungenau bekannt sind.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Aufklärung dieser Zustände an ausgewählten Carotinoid-Molekülen.

## 1.2 Experimenteller Überblick

### 1.2.1 Singulett-Zustände in Carotinoiden

Absorptionsspektren langkettiger Polyene und Carotinoide werden von einem sehr starken Übergang im sichtbaren Spektralbereich geprägt, was zuerst in den Pionierarbeiten von L. Zechmeister [5] dokumentiert wurde. Es verging einige Zeit bis B. S. Hudson und B. E. Kohler [6][7] 1972 einen zusätzlichen energetisch tiefer liegenden angeregten Zustand in Diphenyl-Polyenen entdeckten. Verantwortlich für die intensive  $S_2 - S_0$ -Fluoreszenz ist das *energy gap law* [8], das besagt, daß für große Energiedifferenzen zwischen zwei elektronischen Zuständen die internal-conversion-Rate abnimmt, was zu einer Verletzung der Kasha-Regel führt [9][10]. Die biologische Relevanz von Carotinoiden wurde anhand dieser Ergebnisse an kürzeren Polyenen und Carotinoidanalogen durchgeführt [11][12].

Die experimentellen Schwierigkeiten diesen Zustand zu bestimmen wird durch die Symmetrie der Polyene und Carotinoide verursacht. Im Fall einer idealen  $C_{2h}$ -Symmetrie, die man symmetrisch substituierten all-trans-Polyenen zuschreiben kann, werden die ersten beiden angeregten Zustände als  $2^1A_g(S_1)$  und  $1^1B_u(S_2)$  bezeichnet. Übergänge zwischen Zuständen mit *gerader* und *ungerader* Symmetrie, indiziert mit den Suffixen g und u, sind erlaubt, während Übergänge zwischen *gerade* und *gerade* dipolverboten, wie im Fall des  $S_0 - S_1$  ( $1^1A_g - 2^1A_g$ ) Übergangs, sind [13][14].

Daher kann dieser symmetrieverbotene Übergang nur mittels Ein-Photonen-Spektroskopie detektiert werden, falls es zu Kopplungen von promoting Moden mit den passenden  $b_u$  kommt [15]. Andererseits kann aufgrund anderer Auswahlregeln mit Hilfe der Zwei-Photonen-Spektroskopie der  $S_0 - S_1$ - ( $1^1A_g - 2^1A_g$ )-Übergang direkt gemessen werden [16].

Im folgenden gab es verschiedene Meßmethoden, um den  $S_0 - S_1$ -Übergang in Polyenen zu messen. Man erhielt spektroskopische Daten von Gasphasen Fluoreszenz, Fluoreszenzanregung [17], REMPI Messungen [18] sowie von

Tieftemperatur-Experimenten [19] [20]. In letzter Zeit wurden Experimente der transienten Absorption durchgeführt um die dipolerlaubte  $S_1 - S_2$ -Absorption von Zeaxanthin und Violaxanthin zu messen [21].

Der  $S_0 - S_1$ -Übergang von  $\beta$ -Carotin wurde zuerst von R. J. Trash, H. L. B. Fang und G. E. Leroi untersucht [22] [23]. Sie veranschlagten den elektronischen Ursprung des Übergangs bei  $17230 \text{ cm}^{-1} \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ . Später wurde der (0-0)-Übergang mit Resonanz-Raman Spektren bei  $14670 \text{ cm}^{-1}$  [24] erhalten. Außerdem wurde aus der prearesonanten Anregung von  $\beta$ -Carotin Einzelkristallen die (0-0)-Übergangsenergie bei  $13600 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt [25]. Trotz der geringen Quantenausbeute des  $S_1 - S_0$  Übergangs wurden auch Fluoreszenzsignale beobachtet [26] [27] [28]. S. L. Bondarev und V. N. Knyukshto bestimmten die Energie des  $S_1(2^1A_g)$  bei  $13200 \text{ cm}^{-1} \pm 300 \text{ cm}^{-1}$ . Eigene Messungen im Zuge einer Promotionsarbeit aus unserem Arbeitskreis bestätigen diese Fluoreszenzmessungen [29]. Andererseits wurden aufgrund der vibronischen Struktur von Fluoreszenzspektren in  $CS_2$  Lösungen der (0-0)-Übergang bei  $14500 \text{ cm}^{-1}$  erhalten [12]. Es gab auch die Beobachtung einer starken Absorptionsbande bei  $14200 \text{ cm}^{-1}$  in Zeoliten mit der Methode der Reflektionsspektroskopie bei 4,2 K [30].

### 1.2.2 Triplett-Zustände in Carotinoiden

Verglichen mit den Singulett-Zuständen gibt es über die Triplett-Zustände von Polyenen und Carotinoiden wenig experimentellen Daten, was unter anderem auf die fehlende Existenz von Phosphoreszenz zurückzuführen ist [13]. Erste direkte Beobachtungen von  $S_0 - T_1$ -Absorptionen gelangen Evans [31][32][33] mittels Sauerstoff-Perturbations-Technik zur Verstärkung der Absorption an Ethylen, Butadien, Hexatrien und Octatetraen sowie Octatrienal, Decatetraenal und Dodecapentaenal. Die Arbeit an den Aldehyden wurde von Raubach und Guzzo [34] auf Retinal erweitert.

Mittels Elektronen-Impact-Spektroskopie [35][36] erhielt man ergänzende Daten über tiefer liegende angeregte Triplett-Zustände in kurzen Polyenen.

Indirekte Messungen und Extrapolationen wurden angewandt, um die  $T_1$ -Energien von Carotinoiden in photosynthetischen Systemen zu bestimmen [37][38][1]. Extrapoliert man jedoch mit den vorhandenen Daten und der Anzahl der Doppelbindungen, erhält man z. B. für die  $T_1$ -Energie von  $\beta$ -Carotin einen Wert von 6200 bis 6800  $\text{cm}^{-1}$ . Detaillierte Quenchemperimente [38] legen den  $T_1$ -Zustand von  $\beta$ -Carotin jedoch isoenergetisch mit dem Singulett-Sauerstoff  $1^1\Delta_g$  auf ca. 7900  $\text{cm}^{-1}$ .

Bachilo [39] benutzte Transiente-Absorptions-Spektroskopie, um den schwachen  $T_1 - T_n$ -Übergang von  $\beta$ -Carotin bei 8100  $\text{cm}^{-1}$  zu bestimmen.

Marston [40] berichtete von einer  $\beta$ -Carotin Phosphoreszenz im nahen IR,

die mit Hilfe einer Fourier-Transformations-Technik ermittelt wurde. Diese Phosphoreszenz hatte jedoch eine vibronische Struktur bzw. Progression von  $500\text{ cm}^{-1}$ , was den bisher beobachteten Frequenzen der C-C- und der C=C-Streckschwingung, sowohl bei  $S_0 - S_1$ - als auch bei  $S_0 - T_1$ -Übergängen [31][32][36] nicht entspricht.

# Kapitel 2

## Elektronische Struktur der Carotinoide

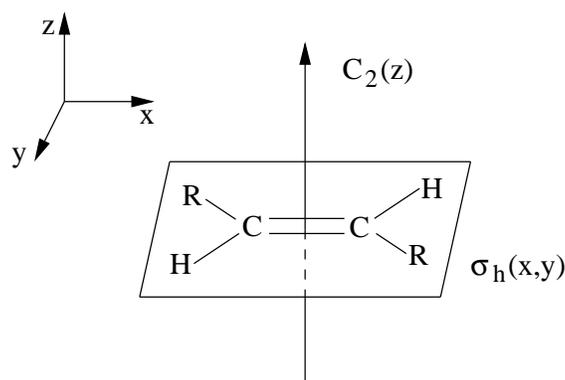
### 2.1 Symmetrie-Gruppe $C_{2h}$

Lineare Polyene und Carotinoide mit gleichen Endgruppen haben  $C_{2h}$ -Symmetrie [41]. Daraus resultieren die Raman-aktiven  $A_g$ - und  $B_g$ -Moden und die IR-aktiven  $A_u$ - und  $B_u$ -Moden. Die Punktgruppe  $C_{2h}$  beinhaltet eine  $C_2$ -Drehachse, eine Spiegelebene  $\sigma_v$  senkrecht zu dieser Achse, ein Inversionszentrum  $i$  und die Identitätsoperation  $E$  (s. Tab.2.1). Ein Beispiel ist in Abb. 2.1 anhand eines symmetrisch substituierten trans-Ethen gegeben.

Betrachtet man z.B. 15-cis- $\beta$ -Carotin, so liegt die Symmetriegruppe  $C_{2v}$  vor. Die Moden, die nach  $A_1$  und  $B_1$  transformieren sind IR-aktiv und als Raman-aktive Moden erhält man  $A_2$  und  $B_2$ . Bei weiterer Reduktion der Symmetrie, z.B. bei einer Verdrillung um die Bindung 15-15', hat man  $C_2$ -Symmetrie. In dieser Gruppe wird nur nach den Rassen A und B unterschieden. Befindet sich das konjugierte  $\pi$ -System nicht mehr in einer Ebene, ist die Symmetriegruppe  $C_i$  vorhanden, in der zwischen  $A_g$  und  $A_u$  Moden unterschieden wird.

Aus der Punktgruppe läßt sich auch ableiten, ob ein elektronischer Übergang Dipol-erlaubt oder Dipol-verboten ist:

$C_{2h}$	E	$C_2$	i	$\sigma_h$	
$A_g$	1	1	1	1	$R_z$
$B_g$	1	-1	1	-1	$R_x, R_y$
$A_u$	1	1	-1	-1	$T_z$
$B_u$	1	-1	-1	1	$T_x, T_y$

Tabelle 2.1: Charaktertafel der Gruppe  $C_{2h}$ , [42]Abbildung 2.1: trans-Ethen, Beispiel für  $C_{2h}$ 

Nach dem einfachsten (Maxwellschen) Bild betrachtet man elektromagnetische Strahlung als aus zwei zueinander senkrecht stehenden Wechselfeldern zusammengesetzt: Eines davon ist ein elektrisches, das andere ein magnetisches Feld. Beide Felder liegen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Strahlung. Die einleuchtendste Art und Weise, wie eine derartige Strahlung mit Materie in Wechselwirkung treten kann, ist deshalb eine Wechselwirkung mit einem dieser beiden Felder. Bezogen auf das elektrische Übergangsmoment oder das magnetische Übergangsmoment sind die zu beobachtenden Übergänge dann erlaubt.

Die Intensität eines Übergangs ist proportional zum Quadrat des Übergangsmomentes  $|R_v|^2$ , wobei gilt:

$$R_v = \int \Psi_v'^* \mu \Psi_v'' dq \quad (2.1)$$

mit  $v, q$ : Normalkoordinate;  $\Psi'_v$ : Wellenfunktion des angeregten Zustands und  $\Psi''_v$ : Wellenfunktion des Grundzustands

Das Übergangsmoment ist ein Vektor und kann in seine Komponenten  $R_{v,x}$ ,  $R_{v,y}$  und  $R_{v,z}$  zerlegt werden:

$$\begin{aligned} R_{v,x} &= \int \Psi_v'^* \mu_x \Psi_v'' dq \\ R_{v,y} &= \int \Psi_v'^* \mu_y \Psi_v'' dq \\ R_{v,z} &= \int \Psi_v'^* \mu_z \Psi_v'' dq \end{aligned} \quad (2.2)$$

Dabei gilt:

$$|R_v|^2 = (R_{v,x})^2 + (R_{v,y})^2 + (R_{v,z})^2 \quad (2.3)$$

Ein Übergang  $v' - v''$  ist erlaubt, wenn eine der Komponenten  $R_{v,x}$ ,  $R_{v,y}$  und  $R_{v,z}$  von Null verschieden ist. Es gilt:

$$\begin{aligned} R_v &= 0 && \text{für einen verbotenen Übergang} \\ R_n &\neq 0 && \text{für einen erlaubten Übergang} \end{aligned}$$

Anhand von Symmetrieüberlegungen kann man auch feststellen, ob das Übergangsmoment von Null verschieden und damit der Übergang erlaubt ist. Dazu multipliziert man die irreduziblen Darstellungen  $\Gamma_{x,y,z}$  (s. Tab. 2.1), der jeweiligen Zustände miteinander und erhält einen resultierenden Zustand. Sind die Symmetrierassen von End- und Zielzustand identisch, liefert deren direktes Produkt im Falle eindimensionaler Rassen die irreduzible Darstellung, die der totalsymmetrischen Darstellung entspricht. Ist die irreduzible Darstellung des Übergangsmomentes nicht-totalsymmetrisch, ergibt sich aus deren direkten Produkten eine nicht-totalsymmetrische Darstellung. Dies bedeutet, daß das Übergangsmoment Null ist.

$$\Gamma(\Psi'_v) \times \Gamma(\mu) \times \Gamma(\Psi''_v) = \Gamma_{res} \quad (2.4)$$

z.B:

$$A_g \times B_u \times A_g = B_u \quad (2.5)$$

## 2.2 Elektronische Zustände der Carotinoide

Das Hauptstrukturmerkmal der Carotinoide ist das konjugierte Polyengerüst. Die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen ist verantwortlich für die charakteristischen Elektronenspektren, die photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften dieser Moleküle [43].

Die elektronischen Zustände und ihre Symmetrien sind in Abb.2.2 wiedergegeben.

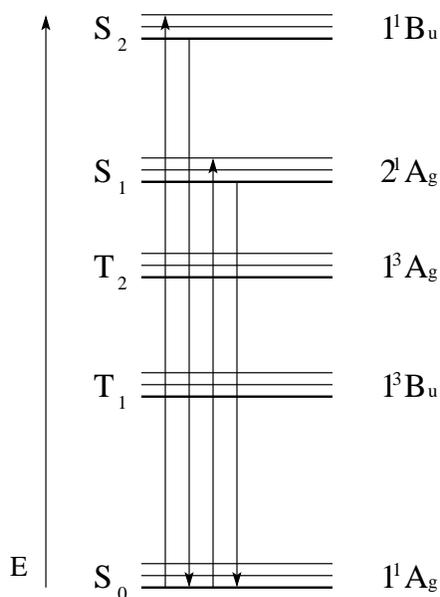


Abbildung 2.2: Elektronische Zustände der Carotinoide

Der Übergang von  $S_0$  nach  $S_1$  ist dipolverboten (s. Kap.2.1) und somit spektroskopisch nur sehr schwer zu erfassen. Dieses Übergangsverbot wird jedoch durch die Herzberg-Teller-Kopplung teilweise aufgehoben. Dabei wird durch vibronische Kopplung des  $2^1A_g$ -Zustands ( $S_1$ ) mit dem  $1^1B_u$ -Zustand ( $S_2$ ) über induzierende nicht-total-symmetrische promoting  $b_u$ -Moden das Übergangsverbot partiell gemindert und ist damit für entsprechend empfindliche Methoden (wie z.B. die intracavity-Laser-Absorptionspektroskopie) detektierbar.

## 2.3 Herzberg-Teller-Kopplung

Vibronische dipolerlaubte Übergänge werden mit dem Integral des Übergangsmomentes beschrieben:

$$\mu(\Psi_{1^1B_u/1^1A_g}) = \int \Psi_{1^1B_u}^*(Q) \hat{\mu}_{1^1A_g} \Psi_{1^1A_g}(Q) d\tau \quad (2.6)$$

mit  $1^1A_g$ : Grundzustand,  $1^1B_u$ : angeregter Zustand,  $Q$ : Normalkoordinate und  $\hat{\mu}_{1^1A_g}$ : elektrischer Dipolmomentsoperator des Grundzustands

Dies ist zum Beispiel bei den Carotinoiden mit dem  $S_0 - S_2$ -Übergang ( $1^1A_g - 1^1B_u$ ) gegeben. Es gibt jedoch auch Übergänge, die dipolverboten sind, z.B. der  $S_0 - S_1$ -Übergang ( $1^1A_g - 2^1A_g$ ) der Carotinoide. Das teilweise Herabsenken des Verbotes dieser Übergänge wird mit der *vibronischen Kopplung* erklärt, die die Wechselwirkung von Elektronen- und Schwingungsbewegungen beschreibt. Im Falle adiabatischer Kopplung wird dieser Effekt durch die Herzberg-Teller-Kopplung [15], [44], [45] beschrieben.

Bei der Herzberg-Teller-Kopplung wird das Übergangsverbot abgeschwächt, da eine  $b_u$ -Mode die Geometrie des  $1^1A_g$ -Zustands beeinflusst und somit das Molekülgerüst verzerrt und der elektronische  $A_g$  Zustand teilweise den Charakter eines  $B_u$ -Zustands annimmt. Die Intensität eines vibronischen Übergangs ist abhängig von der Mischung der elektronischen Zustände. Solange die Mischung nicht zu stark ist, ist es möglich diese Mischung mit Hilfe der Störungstheorie 1. Ordnung zu beschreiben. Betrachtet man einen Satz elektronischer und harmonischer Schwingungs-Wellenfunktionen nullter Ordnung ohne den Effekt der vibronischen Kopplung, lautet die Schrödinger Gleichung:

$$\hat{H}_e^0 \Psi_e^0 = E_e \Psi_e^0 \quad (2.7)$$

Der elektronische Hamilton-Operator läßt sich in einer Taylor-Reihe abhängig von den Normalkoordinaten entwickeln:

$$\hat{H}_e = \hat{H}_e^0 + \sum_i \left( \frac{\delta H_e^0}{\delta Q_i} \right)_{Q_i=0} Q_i + \dots \quad (2.8)$$

Betrachtet man nun nur den linearen Term der Taylor-Entwicklung, erhält man folgenden Störoperator:

$$\hat{H}' = \sum_i \left( \frac{\delta H_e^0}{\delta Q_i} \right)_{Q_{i=0}} Q_i \quad (2.9)$$

Die Wellenfunktion des angeregten Zustands  $\Psi_f^0$  wird mit einer weiteren elektronischen Wellenfunktion  $\Psi_k^0$  über den Störoperator gekoppelt und man erhält die Wellenfunktion des gekoppelten Zustands:

$$\Psi_{e'} = \Psi_f^0 + \sum_{k \neq f} c_k \Psi_k^0 \quad (2.10)$$

mit

$$c_k = \frac{\langle \Psi_k^0 | \hat{H}' | \Psi_f^0 \rangle}{E_f^0 - E_k^0} \quad (2.11)$$

Der Mischungsgrad beider Wellenfunktionen wird durch den Betrag des vibronischen Kopplungs-Matrix-Elementes  $\langle \Psi_k^0 | \hat{H}' | \Psi_f^0 \rangle$  und der Energiedifferenz  $E_f^0 - E_k^0$  der beiden koppelnden Zustände bestimmt.

Das vibronische Kopplungs-Matrix-Element kann ausgedrückt werden als:

$$\langle \Psi_k^0 | \hat{H}' | \Psi_f^0 \rangle = \langle \Psi_k^0 | \left( \frac{\delta H_e}{\delta Q_i} \right)_{Q_{i=0}} Q_i | \Psi_f^0 \rangle \quad (2.12)$$

Das Integral des Übergangsmomentes eines gekoppelten Zustands wird nun:

$$\begin{aligned} M_{e'e''} &= \int \Psi_{e'}^* \hat{\mu} \Psi_{e''} d\tau \\ &= \int \Psi_f^{0*} \hat{\mu} \Psi_{e''}^0 d\tau + \sum c_k \int \Psi_k^{0*} \hat{\mu} \Psi_{e''}^0 d\tau_e \end{aligned} \quad (2.13)$$

Betrachtet man einen verbotenen Übergang der Carotinoide bezogen auf eine  $b_u$ -Mode mit dem entsprechenden  $A_g$ -Zustand, erhält man als resultierende gekoppelte Wellenfunktion:

$$\Psi_{A_g/b_u}(Q) = \Psi_{A_g} + \frac{\langle \Psi_{B_u} | \frac{\delta H}{\delta Q} Q | \Psi_{A_g} \rangle}{E_{A_g} - E_{B_u}} \Psi_{B_u} \quad (2.14)$$

# Kapitel 3

## Untersuchte Moleküle

### 3.1 6,11-Dimethyl-2,2,15,15-tetramethoxyhexadeca-4,6,8,10,12-pentaen-3,14-dion (C18)

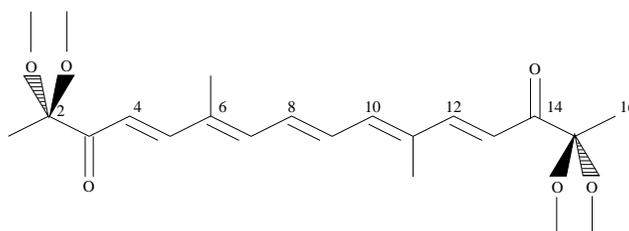


Abbildung 3.1: C18,  $M(C_{22}H_{32}O_6)=392,49 \frac{g}{mol}$ ,  $\epsilon_{433/CHCl_3} = 64.000 \frac{l}{mol \cdot cm}$

C18 ist ein synthetisches Carotinoid, das im *Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie I an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf* hergestellt wurde [46]. Im Gegensatz zu den beiden anderen untersuchten Molekülen besitzt es zwei Keto-Gruppen und vier endständige Methoxy-Gruppen. C18 weist fünf C=C-Doppelbindungen auf.

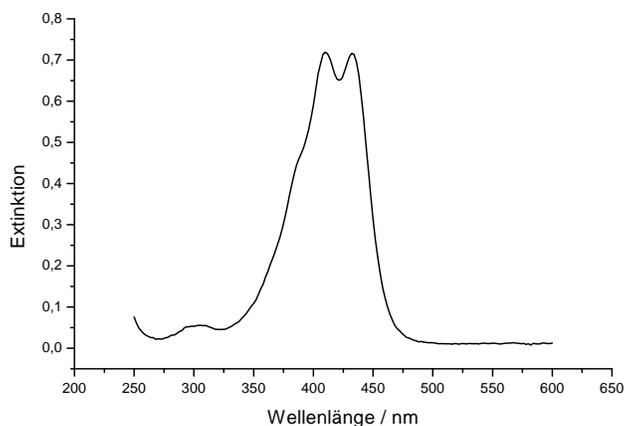
Der stärkste Übergang im UV/VIS-Spektrum ist auf die  $S_0 - S_2$ -Absorption zurückzuführen [47]. Im Bild des Ein-Elektron-Übergangs entspricht diese Absorption einem  $\pi - \pi^*$ -Übergang, bei dem ein bindendes  $\pi$ -Elektron des

Lösungsmittel	Brechungs- index $n_{D/293K}$	$\lambda_{max}$
$CHCl_3$	1,444	302 nm 410 nm 432 nm
EtOH	1,359	296 nm 406 nm 428 nm

Tabelle 3.1: Absorptionsmaxima von C18

konjugierten Doppelbindungssystem in ein unbesetztes antibindendes  $\pi^*$ -Orbital angeregt wird.

Die Struktur des Spektrums hat ihren Ursprung in der Schwingungsfeinstruktur, die aber im Gegensatz zu reinen Polyenen nicht sehr deutlich ist. Diese Struktur der Hauptabsorptionsbande ist eine Schwingungsprogression, die auf  $1512\text{ cm}^{-1}$  bestimmt wurde [47]. Diese Progression ist in  $CHCl_3$  ausgeprägter als in EtOH. Die Lagen der Absorptionsmaxima sind in Tab.3.1 zu sehen. Man erkennt eine Differenz in Spektren verschiedener Lösungsmittel von 4-6 nm zwischen den Absorptionsmaxima. Diese spektrale Verschiebung liegt an der unterschiedlichen Polarisierbarkeit und den unterschiedlichen Brechungsindizes der jeweiligen Lösungsmittel [47]. Bei steigendem Brechungsindex findet eine bathochrome Verschiebung von  $\lambda_{max}$  statt (s. Tab.3.1 und Tab.3.2). Die Brechungsindizes sind aus [48] entnommen.

Abbildung 3.2: C18, UV/VIS-Spektrum,  $CHCl_3$

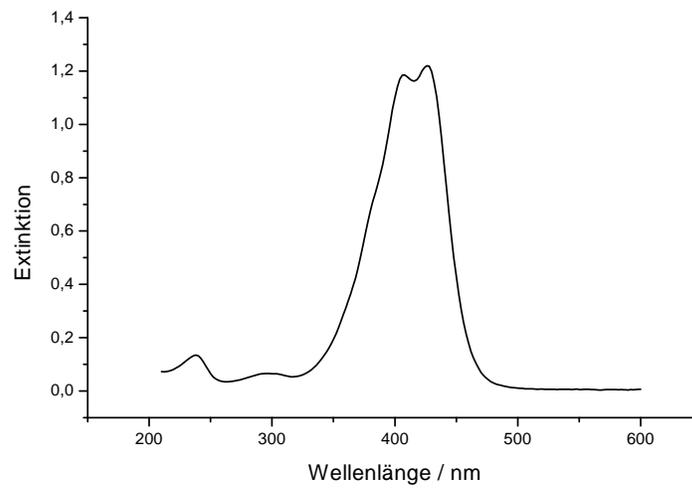


Abbildung 3.3: C18, UV/VIS-Spektrum, EtOH

## 3.2 1,18-Bis(2,6,6-trimethyl-cyclohexanyl)-3,7,12,16-tetramethyl-1,3,5,7,9,13,15,17-octadecanonen ( $\beta$ -Carotin)

$\beta$ -Carotin ist das bekannteste Molekül der Carotinoide. Es hat die Summenformel  $C_{40}H_{56}$ , ein Molekulargewicht von  $536,88 \frac{g}{mol}$  und neun konjugierte Doppelbindungen in der Polyenkette und zwei in den Ionon-Ringen.

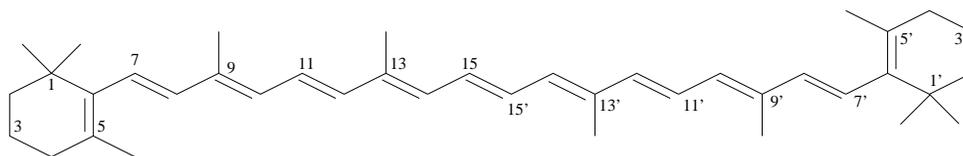


Abbildung 3.4:  $\beta$ -Carotin,  $M(C_{40}H_{56})=536,88 \frac{g}{mol}$ ,  $\epsilon_{465/CHCl_3} = 128.500 \frac{l}{mol \text{ cm}}$

Es wurde erstmals von H. Wackenroder isoliert [49] und die erste Synthese wurde 1950 durchgeführt (z.B. [50]). Heute wird  $\beta$ -Carotin im großtechnischen Maßstab hergestellt, da es als Farbstoff für Lebensmittel benötigt wird.  $\beta$ -Carotin kommt sowohl in tierischen Organismen vor, wo es in zwei Moleküle Vitamin A gespalten und daher auch als Provitamin A bezeichnet wird, als auch in pflanzlichen Organismen, z.B. in grünen Blättern neben Chlorophyll und Xanthophyllen.

Im UV/VIS-Spektrum ist deutlich eine Struktur zu erkennen. Die Lage der Peaks ist in Tab.3.2 zusammengestellt. Vergleicht man das Spektrum mit dem Spektrum des Lycopin (s. Abb.3.5) ( $\Psi, \Psi$ -Carotin) [47][13], stellt man fest, daß die Schwingungsfeinstruktur im UV/VIS-Spektrum bei ( $\Psi, \Psi$ )-Carotin deutlicher ist. Die Erklärung läßt sich darauf zurückführen, daß der Ionon-Ring an der C5-C6-Doppelbindung aufgrund der sterischen Hinderung zwischen der Methylgruppe an C5 und dem Proton an C8 aus der Ebene gedrückt wird. Dadurch wird die Orbitalüberlappung verringert und die C5-C6-Doppelbindung als Chromophor abgeschwächt. Diese Geometrie wird auch in der Kristallstrukturanalyse [51] und in quantenmechanischen Rechnungen [52] [53] bestätigt.

Die Kristalle von  $\beta$ -Carotin sind monoklin (Raumgruppe:  $P2_1/c$ , Punktgruppe:  $2/m$ ) mit den Elementarzellendimensionen  $a=7,51 \text{ \AA}$ ,  $b=9,51 \text{ \AA}$  und

$c=24,8 \text{ \AA}$  sowie  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 105,3^\circ$  und zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Polyenkette ist hauptsächlich planar, mit einer leichten Drehung aus der Ebene. Der  $\beta$ -Ionon-Ring ist s-cis bezüglich der C(7)-C(6)-Bindung und unterbricht dadurch die all-trans-Struktur [51].

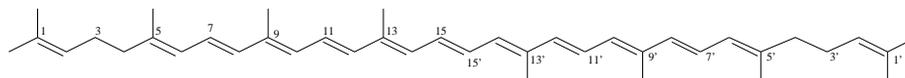


Abbildung 3.5: Lycopin ( $\Psi, \Psi$ -Carotin),  $M(C_{40}H_{56})=536,88 \frac{g}{mol}$ ,  $\epsilon_{465/Benzol} = 180.600 \frac{l}{mol \text{ cm}}$ ,  $\lambda_{max/Benzol}=487 \text{ nm}$

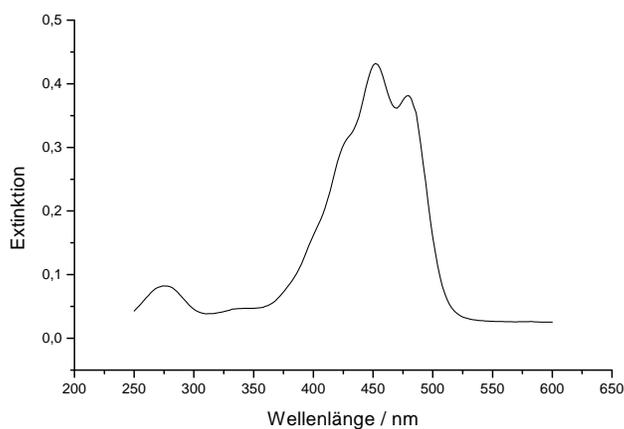


Abbildung 3.6:  $\beta$ -Carotin, UV/VIS-Spektrum, EtOH

Lösungsmittel	Brechungs- index $n_{D/293K}$	$\lambda_{max}$
$CHCl_3$	1,444	433 nm 457 nm 484 nm
EtOH	1,359	423 nm 444 nm 473 nm

Tabelle 3.2: Absorptionsmaxima von  $\beta$ -Carotin

### 3.3 1,10-bis(2,6,6-trimethyl-cyclohexenyl)-3,8-dimethyl-1,3,5,7,9-decapentaen (Mini7-Carotin)

Diese Verbindung wurde im *Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie I an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf* von Dipl.-Chem. Sonja Köhn nach einer Anleitung von [54] hergestellt. Mini7-Carotinoid hat die Summenformel  $C_{30}H_{44}$  (s.a. Abb.3.7) und ein Molekulargewicht von  $404,68 \frac{g}{mol}$ . Es ist ein homologes Molekül zu  $\beta$ -Carotin, da beide Strukturen bis auf Kettenlänge und Anzahl der konjugierten Doppelbindungen gleich sind (s. Abb.3.7 und Abb.3.4). Aus der Homologenreihe der Mini-Carotinoide ist Mini7-Carotin das einzige Molekül, bei dem die Methylgruppenpositionen denen des  $\beta$ -Carotins entsprechen.

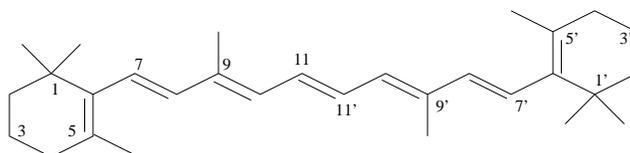


Abbildung 3.7: Mini7,  $M(C_{30}H_{44})=404,68 \frac{g}{mol}$ ,  $\epsilon_{382}/CHCl_3 = 66.686 \frac{l}{mol \cdot cm}$

In den UV/VIS-Spektren fällt auf, daß keine Schwingungsprogression bzw. Schwingungsfeinstruktur zu sehen ist. Dieses Verhalten läßt sich durch den in Kap.3.2 beschriebenen Effekt der sterischen Hinderung erklären, der bei kürzerer Kettenlänge eine größere Wirkung zeigt und das Spektrum noch breitbandiger macht[47].

Die Regel, daß mit steigendem Brechungsindex eine bathochrome Verschiebung stattfindet, erfährt beim Mini7 eine Ausnahme. Die Differenz von 4 nm (2 nm) zwischen den Spektren, die aus n-Hexan- (n-Dodecan-) und  $CHCl_3$ -Lösungen aufgenommen wurden, widerspricht dieser Regel, da der Brechungsindex von n-Hexan um  $1,310^{-2}$  ( $6,310^{-2}$ ) kleiner ist, als der von EtOH .

Lösungsmittel	Brechungs- index $n_{D/293K}$	$\lambda_{max}$
$CHCl_3$	1,444	382 nm
n-Dodecan	1,422	374 nm
n-Hexan	1,372	372 nm
EtOH	1,359	376 nm

Tabelle 3.3: Absorptionsmaxima Mini7

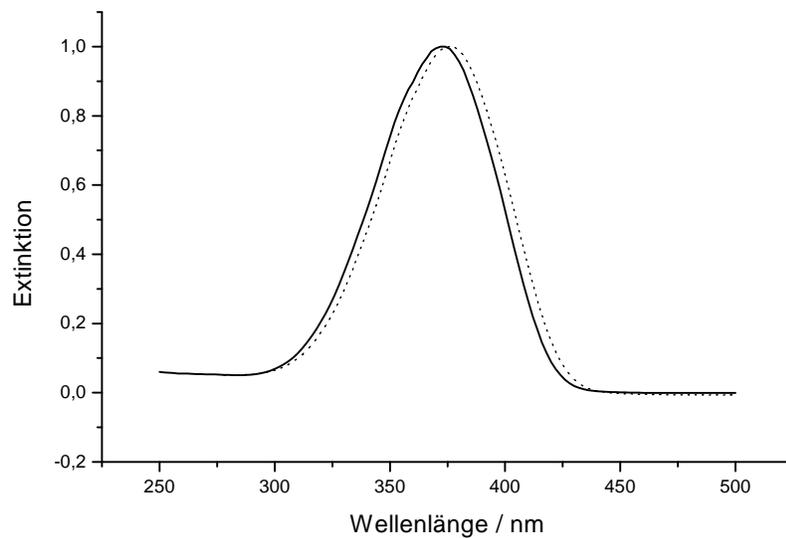


Abbildung 3.8: Mini7, UV/VIS-Spektrum, n-Hexan (durchgezogen) und EtOH (gestrichelt)

### 3.4 Photochemische Stabilität

Carotinoide sind in der Lage, photochemische Reaktionen durchzuführen. Dabei kann es z.B. zu cis-trans-Isomerisierungen oder Oxidationen kommen. Um zu gewährleisten, daß solche Reaktionen nicht während der spektroskopischen Untersuchungen dazu führen, Reaktionsprodukte anstatt der gewünschten Moleküle zu messen, wurden die Carotinoide auf ihre photochemische Stabilität getestet.

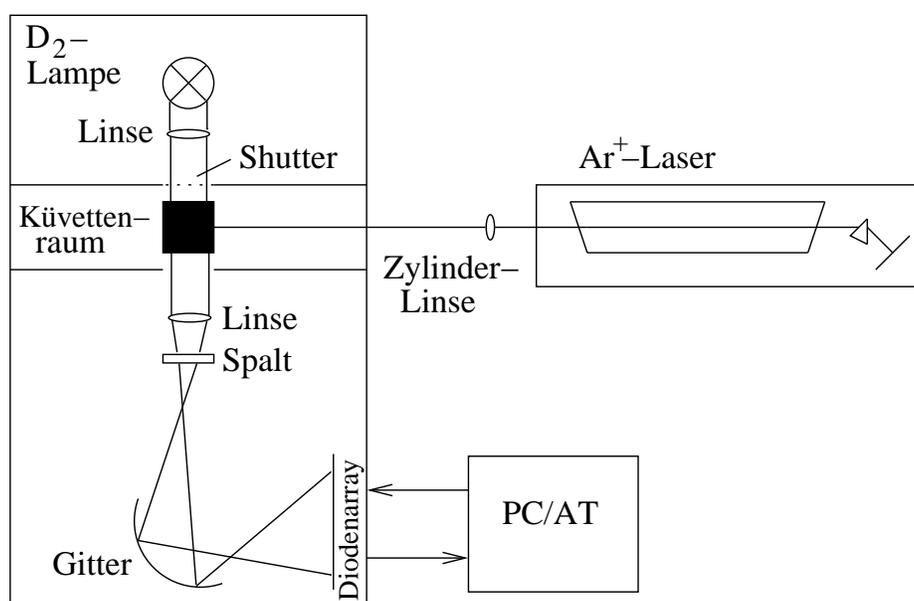


Abbildung 3.9: Meßaufbau der Kinetikmessungen

Die Messungen wurden an dem Dioden-Array-Spektrometer *HP 8452 A* von Hewlett Packard durchgeführt (s. Abb.3.9). Der Vorteil eines Dioden-Arrays gegenüber einer dispersiven Apparatur ist, daß der gesamte spektrale Bereich gleichzeitig aufgenommen wird und so die Spektren unabhängig von der Registriergeschwindigkeit sind. Dies ist besonders bei der Beobachtung von Reaktionen bzw. kinetischen Messungen von Nutzen. Der spektral zugängliche Wellenlängenbereich beträgt 190 - 820 nm bei einer spektralen Auflösung von 2 nm. Senkrecht zur polychromatischen Bestrahlung wurde die Probe mit einem  $Ar^+$ -Laser angeregt. Der Laserstrahl wurde mit einer Zylinderlinse aufgeweitet, damit die gesamte Fläche der Küvette bestrahlt wurde.

Die Küvettenhalterung wurde so modifiziert, daß es möglich war, die Probenlösung während der Messung zu rühren. Das war nötig, um eine

gleichmäßige Umsetzung der Edukte zu gewährleisten. Die Meßlösungen wurden vor den Messungen mehrere Minuten mit Stickstoff gespült und bei Raumtemperatur vermessen. Diese Bedingungen entsprachen auch den anderen Experimenten in der kondensierten Phase.

### 3.4.1 Photostabilität des C18

Exemplarisch für die Messungen an C18 ist in Abb.3.10 der Verlauf der Reaktionen der Verbindung, gelöst in  $CHCl_3$ , bei einer Bestrahlung mit 457,9 nm dargestellt. Die Messungen wurden innerhalb einer Gesamtzeit von 3600 s durchgeführt. In dieser Zeit wurde alle 60 s ein Spektrum, beginnend beim Zeitpunkt  $t=0$  s, aufgenommen.

Die Konzentration bei 434 nm nimmt während der 3600 s um 98,65 % ab. Während diese Bande abnimmt, entsteht eine neue Bande bei 322 nm. Diese Bande wird als *cis-Peak* bezeichnet (s. Abb.3.11) [47].

Das Entstehen dieser Bande deutet daraufhin, daß aus der all-trans-Verbindung eine oder mehrere cis-Verbindungen entstanden sind. Die kinetischen Messungen wurden mit verschiedenen Bestrahlungswellenlängen durchgeführt, die in das UV/VIS-Spektrum von C18 (s. Abb.3.11) eingetragen sind.

In Abb.3.12 und Abb.3.13 sind die Ergebnisse der Messungen bei den verschiedenen Bestrahlungswellenlängen dargestellt. Auf der Ordinate ist die relative Konzentrationsabnahme aufgetragen. Diese Größe wurde durch die Normierung der Startkonzentrationen auf eins bei 434 nm ermittelt, ausgehend von der Extinktion über das Lambert-Beer-Gesetz. Man erkennt, daß die photochemische Umsetzung zunimmt, je mehr die Bestrahlungswellenlänge in den  $S_0 - S_2$ -Übergang hineinstrahlt. Die Ergebnisse sind in Tab.3.4 zusammengefaßt.

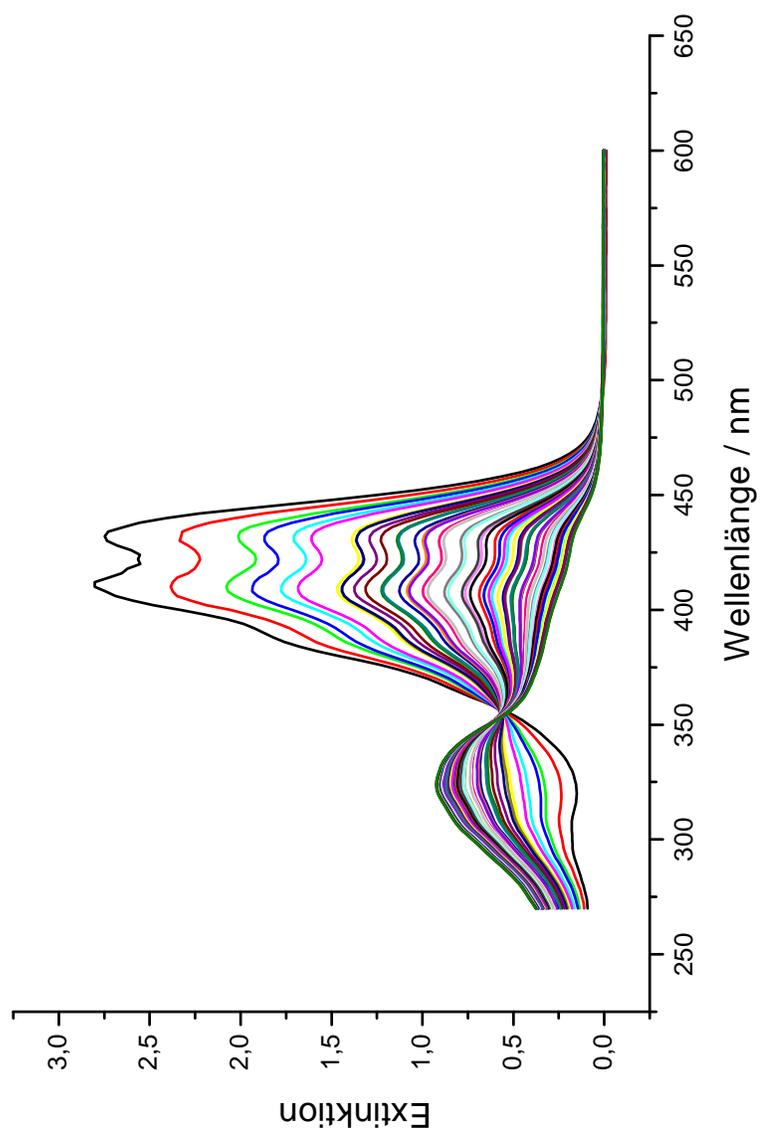


Abbildung 3.10: C18, UV/VIS-Spektrum,  $CHCl_3$ ; Anregung: 457,9 nm,

Ausgangskonzentration:  $4,3 \cdot 10^{-5} \frac{mol}{l}$

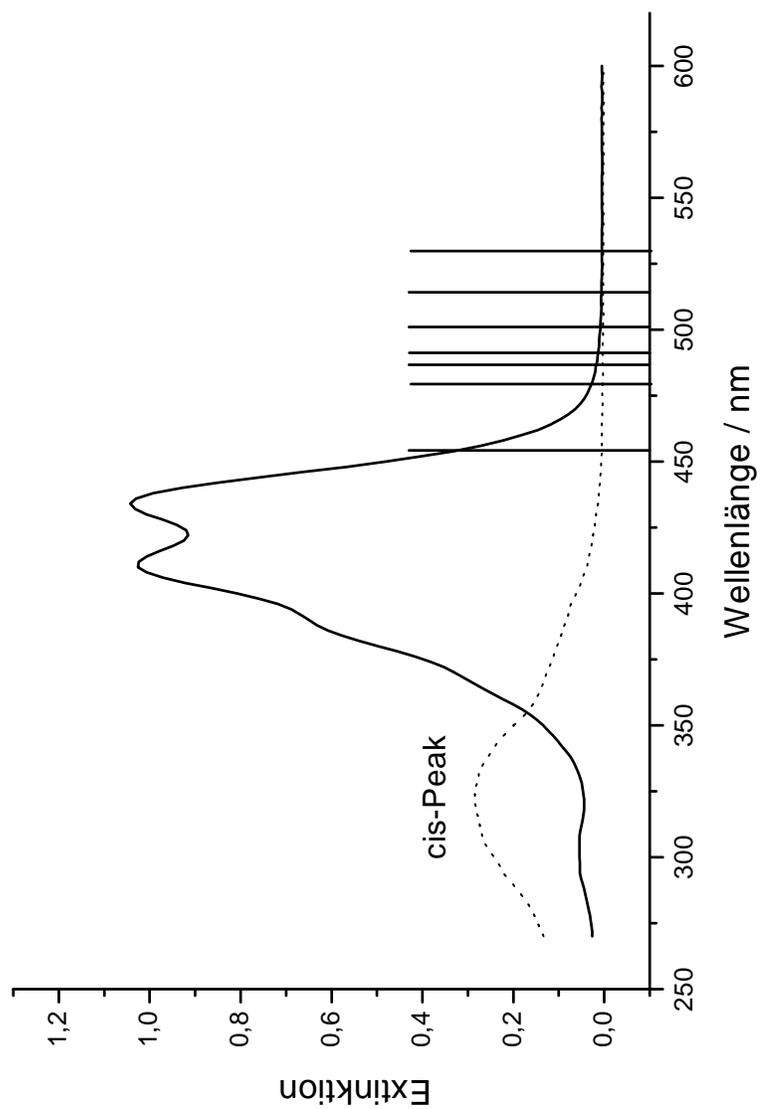


Abbildung 3.11: C18 UV/VIS-Spektrum (durchgezogene Kurve),  $CHCl_3$ ; cis-Peak (gestrichelte Kurve) und Anregungswellenlängen des  $Ar^+$ -Lasers (senkrechte Linien)

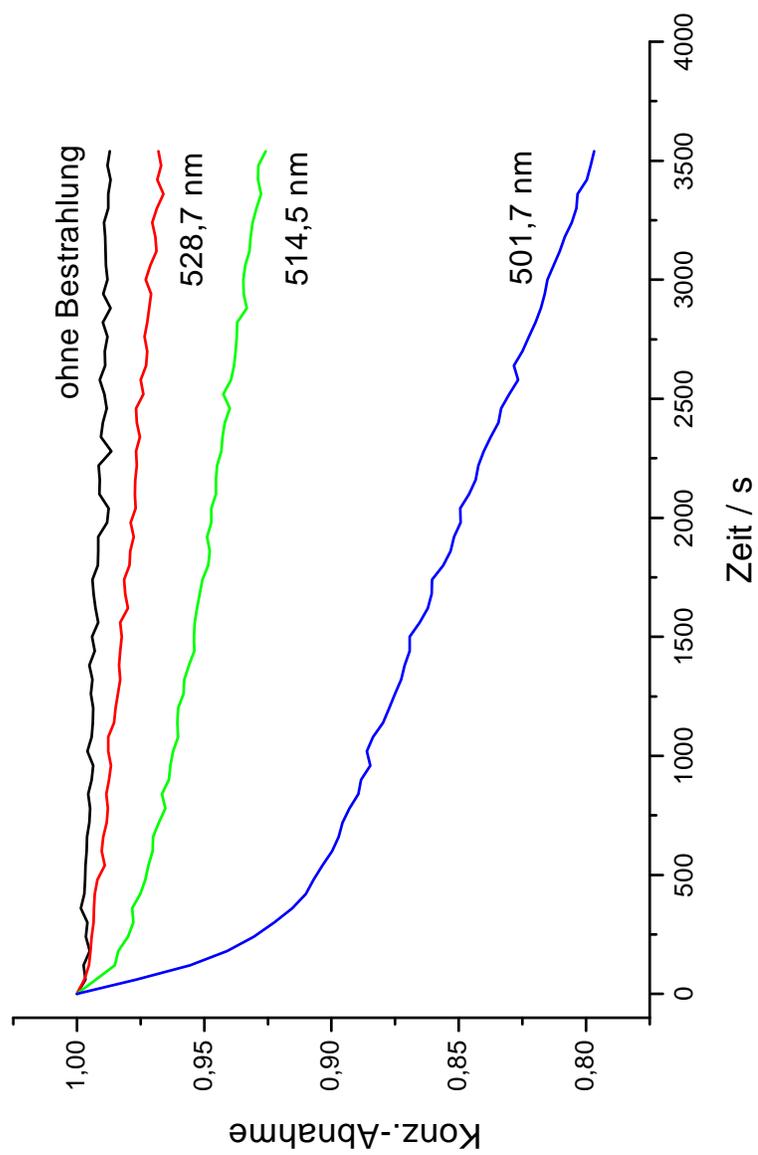


Abbildung 3.12: Abbau von C18 in  $CHCl_3$  bei verschiedenen Anregungswellenlängen in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer (1)

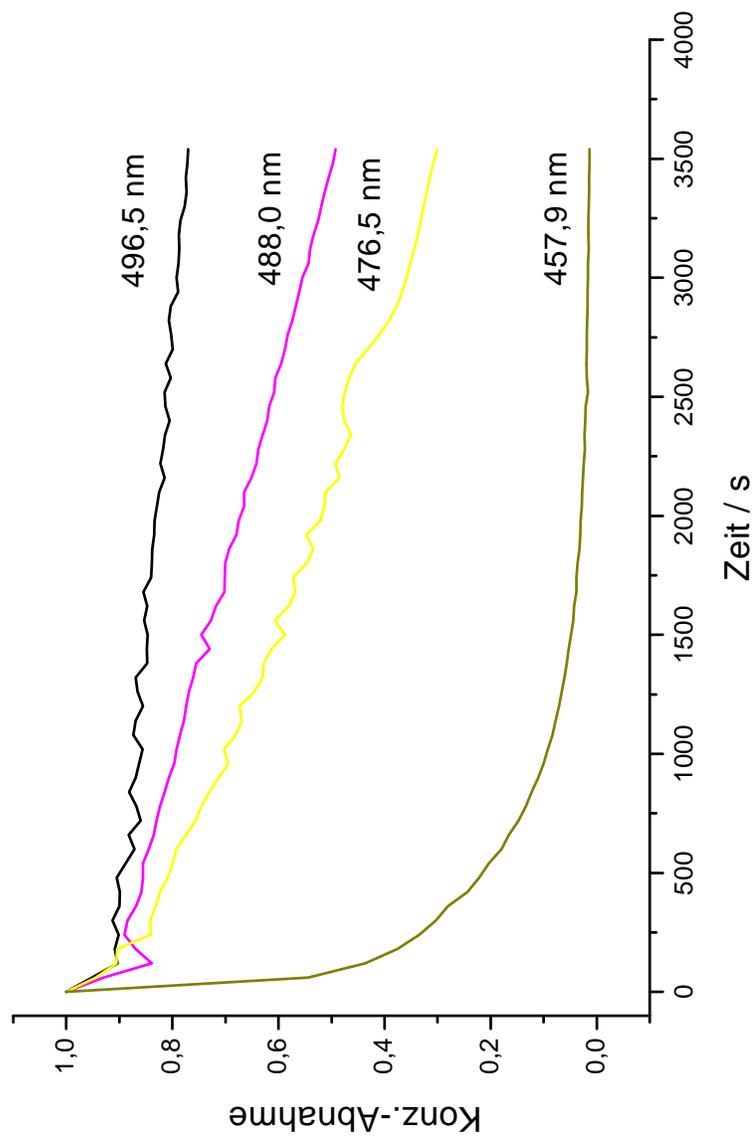


Abbildung 3.13: Abbau von C18 in  $CHCl_3$  bei verschiedenen Anregungswellenlängen in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer (2)

Bestrahlung	30 min [%]	60 min [%]	Bestrahlung	30 min [%]	60 min [%]
keine	0,6	1,3	496,5 nm	15,3	23,0
528,7 nm	1,8	3,2	488,0 nm	25,5	50,8
514,5 nm	4,6	7,4	476,5 nm	41,2	69,9
501,7 nm	13,1	20,3	457,9 nm	95,1	98,7

Tabelle 3.4: Abnahme der Konzentration von C18 bei  $\lambda_{max} = 434$  nm nach verschiedenen Bestrahlungszeiten in  $CHCl_3$

### 3.4.2 Photostabilität des $\beta$ -Carotin

$\beta$ -Carotin ist das Carotinoid, das bei den verwendeten Anregungswellenlängen am geringsten abgebaut wird. Wie man an den Werten ohne Bestrahlung sieht, ist der Abbau nicht unbedingt abhängig von der Anregung. Da in  $CHCl_3$  Radikale vorliegen können, sind diese eventuell verantwortlich für den Abbau der Substanz. Die größte Abnahme von 10,5 % findet bei 457,9 nm nach 60 min statt (s. Tab.3.5). Aufgrund dieser geringen Abnahme ist kein cis-Peak zu sehen. Bezogen auf die Meßbedingungen, von Raman- und intracavity-Messungen, ist  $\beta$ -Carotin die stabilste Verbindung.

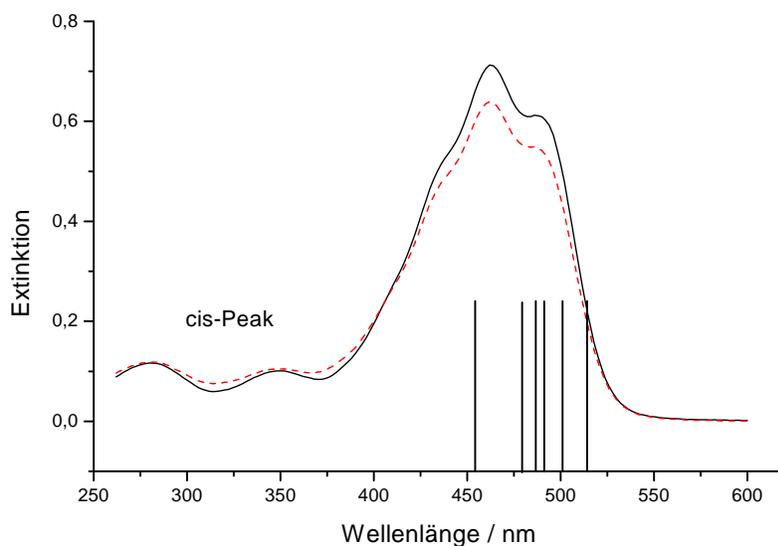


Abbildung 3.14:  $\beta$ -Carotin UV/VIS-Spektren in  $CHCl_3$ ; Anregungswellenlängen des  $Ar^+$ -Lasers (senkrechte Linien)

Bestrahlung	30 min [%]	60 min [%]
keine	4,7	9,0
514,5 nm	1,6	5,2
488,0 nm	0,3	6,4
476,5 nm	0,8	5,2
457,9 nm	4,5	10,5

Tabelle 3.5: Abnahme der Konzentration von  $\beta$ -Carotin bei  $\lambda_{max} = 364$  nm nach verschiedenen Bestrahlungszeiten in  $CHCl_3$

### 3.4.3 Photostabilität des Mini7

Da im Gegensatz zu den anderen Carotinoiden die Absorption des Mini7 sehr hypsochrom verschoben ist, wurde die Linie bei 363,8 nm (s. Abb.3.15) zu den Untersuchungen hinzugenommen. Bei der Anregung mit dieser Linie findet ein starker Abbau der Substanz statt (s. Abb.3.17 und Abb.3.18). Verwendet man n-Dodecan als Lösungsmittel, stellt man fest, daß der Abbau geringer ist als in  $CHCl_3$  (s. Tab.3.6 und Tab.3.6). Dies kann daran liegen, daß n-Dodecan in etwa gleich groß ist wie Mini7 und somit die Solvathülle für eine Separation der Moleküle sorgt, so daß z.B. radikalische Reaktionen erschwert werden.

Während sich Mini7 bei den Anregungswellenlängen von 514,5 - 457,9 nm nur sehr gering abbaut (11,4 % in  $CHCl_3$  und 3,0 % in n-Dodecan), ist bei Anregung von 363,8 nm fast die ganze Substanz nach 60 min umgesetzt. In Abb.3.16 ist kein isosbetischer Punkt zu sehen, was auf eine nicht einheitliche Reaktion zurückzuführen ist.

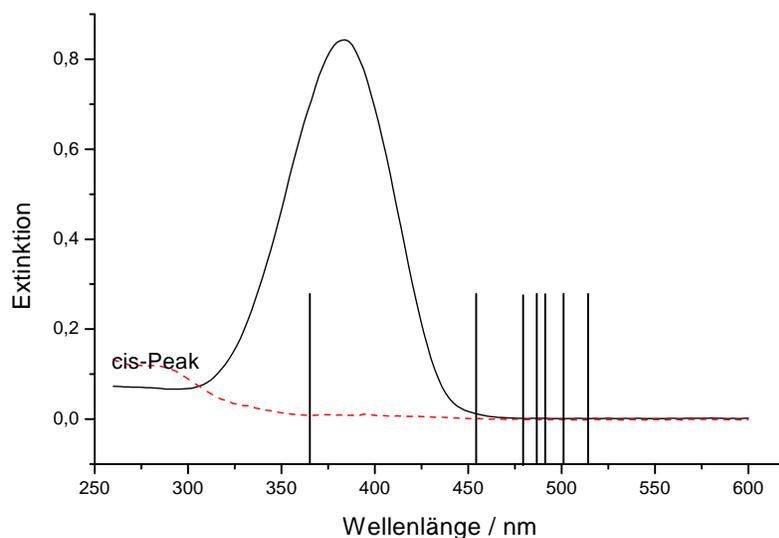


Abbildung 3.15: Mini7 UV/VIS-Spektrum (durchgezogene Kurve),  $CHCl_3$ ; cis-Peak (gestrichelte Kurve) und Anregungswellenlängen des  $Ar^+$ -Lasers (senkrechte Linien)

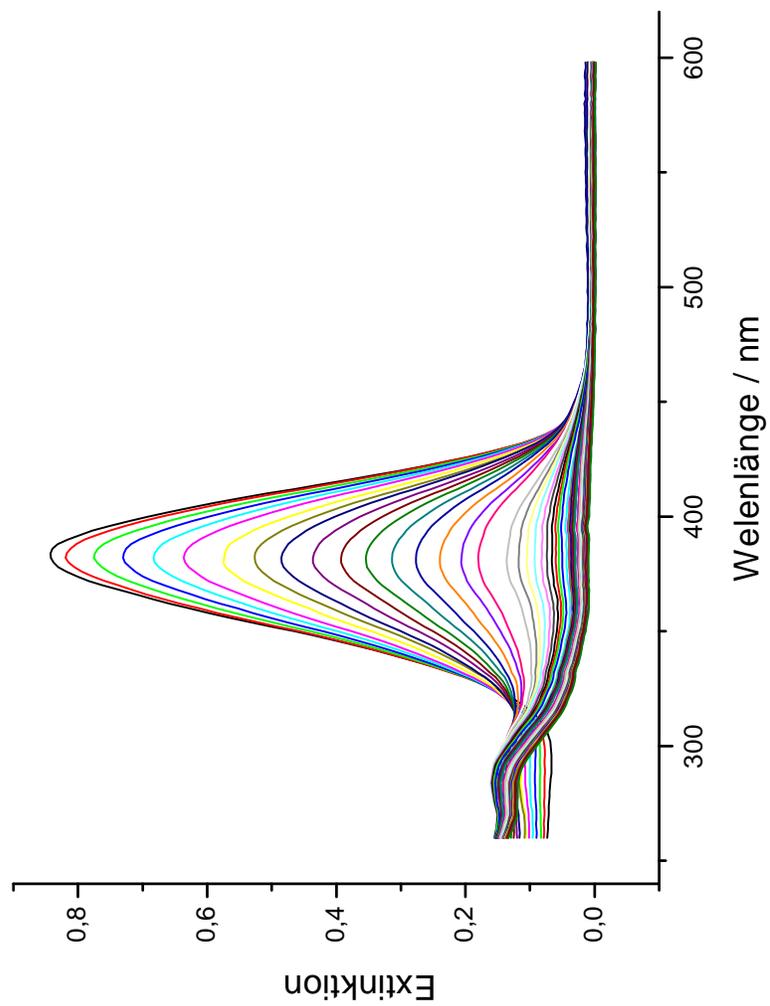


Abbildung 3.16: Mini7, UV/VIS-Spektrum,  $CHCl_3$ ;  $\lambda = 363,8$  nm Ausgangskonzentration:  $1,3 \cdot 10^{-5} \frac{mol}{l}$

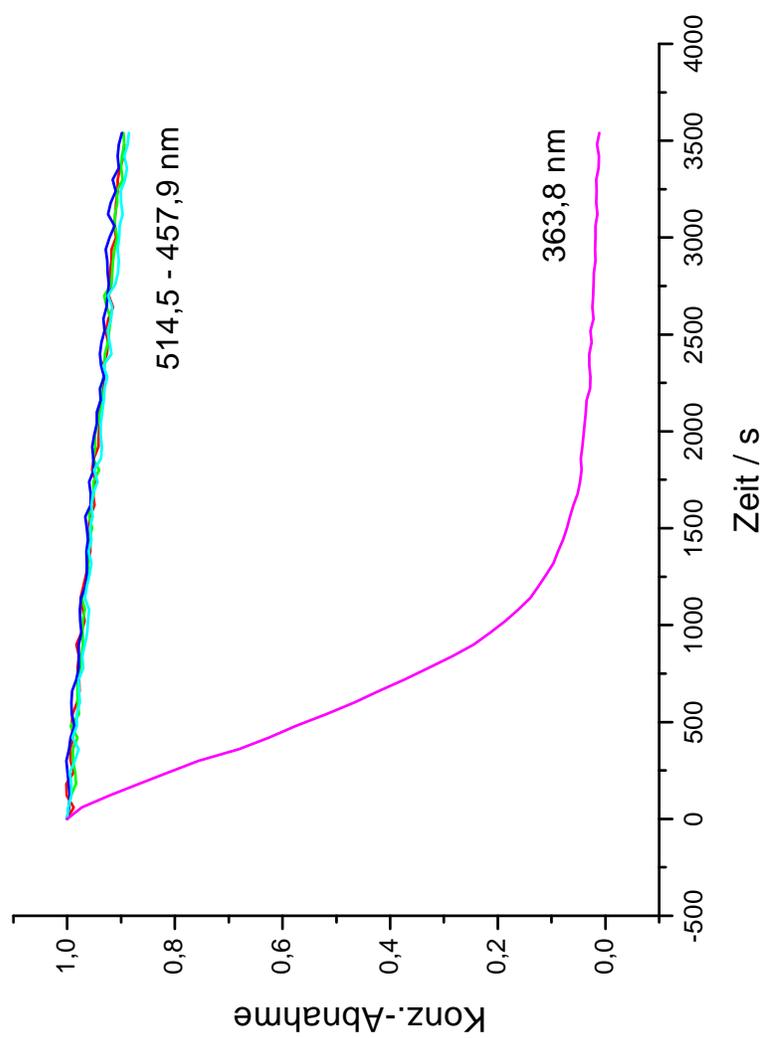


Abbildung 3.17: Abbau von Mini7 in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer in  $CHCl_3$

Bestrahlung	30 min [%]	60 min [%]
keine	4,2	9,8
514,5 nm	4,6	10,6
488,0 nm	5,9	10,4
476,5 nm	4,9	10,1
457,9 nm	5,0	11,4
363,8 nm	95,6	98,9

Tabelle 3.6: Konzentrationsabnahme von Mini7 bei  $\lambda_{max}= 382$  nm in  $CHCl_3$ 

Bestrahlung	30 min [%]	60 min [%]
keine	1,0	1,2
514,5 nm	1,2	1,4
488,0 nm	1,2	1,9
476,5 nm	0,5	1,1
457,9 nm	1,6	3,0
363,8 nm	70,9	94,9

Tabelle 3.7: Konzentrationsabnahme von Mini7 bei  $\lambda_{max}= 374$  nm in n-Dodecan

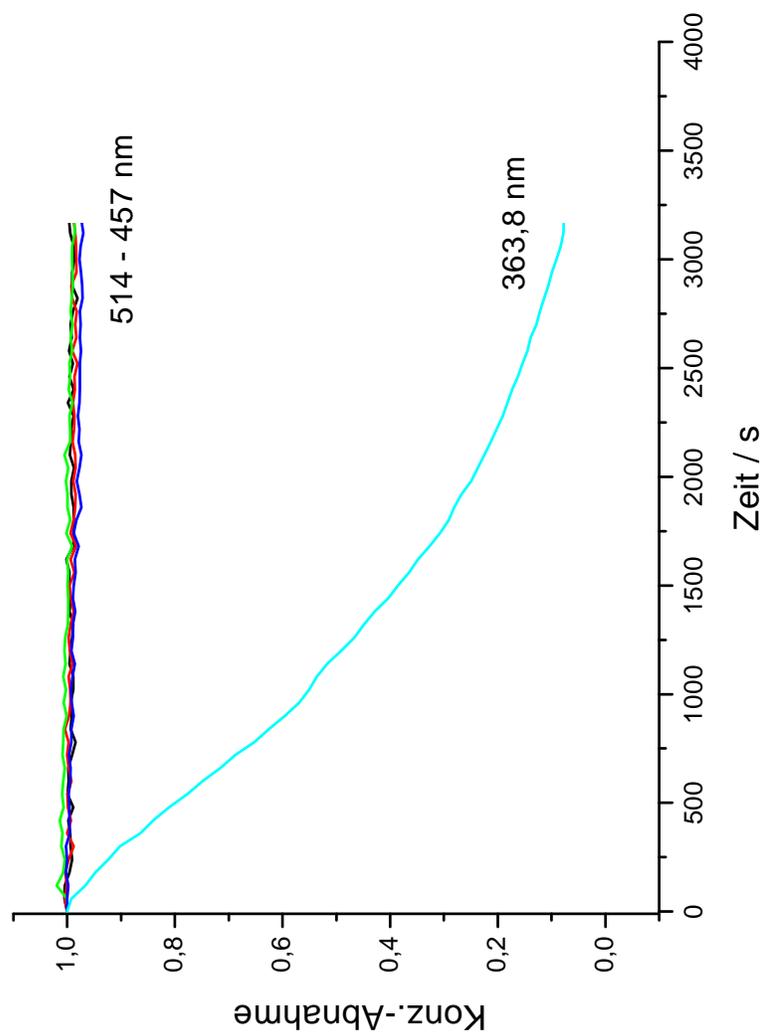


Abbildung 3.18: Abbau von Mini7 in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer in n-Dodecan

# Kapitel 4

## Quantenmechanische

## Rechnungen

### 4.1 Hartree-Fock-Näherungsverfahren

Zur quantenmechanischen Berechnung von Molekülen und deren elektronischen Eigenschaften werden Näherungsverfahren eingesetzt, die auf Kosten der Genauigkeit gehen. Durch die Berücksichtigung von Elektronenwechselwirkungen und der Optimierung von Basiswellenfunktionen wurden diese Modelle jedoch immer weiter verbessert. Alle Näherungsverfahren sind Variationsprobleme mit Ein- bzw. Mehrelektronenintegralen, deren Lösungen berechnet werden.

#### 4.1.1 Schrödinger Gleichung

Die Grundlage der Quantenmechanik bildet die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung für Mehrelektronensysteme [45][55]:

$$H\Psi = E\Psi \tag{4.1}$$

mit  $\mathbf{H}$ : Hamiltonoperator,  $\Psi$ : Elektronen-Wellenfunktion und  $\mathbf{E}$ : Gesamtenergie.

Unter Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkungsterme  $\sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}$  und der Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung hat  $\mathbf{H}$  folgende Gestalt:

$$\begin{aligned}
 H = & \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_{i,j}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_i^N \sum_\alpha^M \frac{Z_\alpha}{|R_\alpha - r_i|}}_{H_{el}} \\
 & + \underbrace{\sum_{\alpha,\beta}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} - \frac{1}{2} \sum_\alpha^M \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2}_{\text{kernabhängiger Teil}} \quad (4.2)
 \end{aligned}$$

$N$ :	Anzahl der Elektronen	$r$ :	Ortsvektor eines Elektrons
$M$ :	Anzahl der Kerne	$R$ :	Ortsvektor eine Kerns
$i,j; i<j$ :	Indizes der Elektronen	$M_\alpha$ :	Masse des Kerns $\alpha$
$\alpha, \beta; \alpha < \beta$ :	Indizes der Kerne	$Z_\alpha$ :	Kernladungszahl

### 4.1.2 Born-Oppenheimer-Näherung

Wie man aus Gleichung 4.2 ersehen kann, besteht der Hamiltonoperator aus zwei Teilen: Der erste Teil hängt nur von den Elektronenkoordinaten und der zweite Teil nur von den Kernkoordinaten ab. Die Born-Oppenheimer-Näherung ist die Trennung der Kern- und der Elektronenbewegung. Diese Separation erfolgt durch einen Produktansatz. Man erhält eine elektronenabhängige Schrödingergleichung, die für die jeweilige Kernkonfiguration gelöst werden muß.

$$\left( -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_{i,j;i<j}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_i^N \sum_\alpha^M \frac{Z_\alpha}{|R_\alpha - r_i|} \right) = E_{el} \Psi_{el} \quad (4.3)$$

### 4.1.3 Das Ritzsche Variationsprinzip

Der Ritz-Koeffizient stellt für alle Funktionen  $\Psi$  eine obere Schranke für den Grundzustandsenergiewert zum Hamiltonoperator dar. Die Energie beschreibt die Bewegung mehrerer Elektronen in einem Feld ruhender Kerne.

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_{el} \quad (4.4)$$

Funktionen, die bei sehr geringer Variation der Ritz-Koeffizienten konstant bleiben, sind identisch mit den Lösungen der Schrödingergleichung.

### 4.1.4 Heisenberg-Slater-Determinanten

Zur konkreten Berechnung von  $\Psi$  verwendet man ein antisymmetrisches Produkt von Einelektronenwellenfunktionen bezüglich der Vertauschung der Koordinaten. Dieses Produkt ist die Heisenberg-Slater-Determinante :

$$\Psi(1, 2, \dots, 2n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1)\alpha(1) & \Psi_1(1)\beta(1) & \Psi_2(1)\alpha(1) & \dots & \Psi_n(1)\beta(1) \\ \Psi_1(2)\alpha(2) & \Psi_1(2)\beta(2) & \Psi_2(2)\alpha(2) & \dots & \Psi_n(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(2n)\alpha(2n) & \Psi_1(2n)\beta(2n) & \Psi_2(2n)\alpha(2n) & \dots & \Psi_n(2n)\beta(2n) \end{vmatrix} \quad (4.5)$$

Die  $\Psi$  stellen die jeweiligen Ortsfunktionen dar,  $\alpha$  und  $\beta$  stehen für die beiden möglichen Spinfunktionen, womit das Pauli-Prinzip erfüllt ist. Falls eine Spinbahnfunktion zweimal vorkommt, z.B.  $\Psi_1 = \Psi_2$ , verschwindet  $\Psi(1, 2, \dots, 2n)$ , da die ersten beiden Spalten identisch sind und somit die Determinante Null wird. Durch die Produkte  $\Psi(i)\alpha(i)$  werden die Spinorbitale des Moleküls gebildet, wobei  $N$  den Normierungsfaktor der Determinante darstellt. Die Indizierung geht bis  $2n$ , da es sich um einen closed-shell Zustand handelt.

Die Orbitale  $\Psi_n$  werden als orthogonal vorausgesetzt, so daß gilt:

$$S_{ij} = \int \Psi_i(1)\Psi_j(1)d\tau_1 = \delta_{ij} \quad (4.6)$$

mit  $\delta_{ij}$ : Kronecker-Symbol

### 4.1.5 Hartree-Fock-Gleichungen

Man erhält schließlich die Energie in folgender kompakter Form :

$$E = 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (4.7)$$

mit  $H_{ij} = \langle \Psi_i | h | \Psi_j \rangle$  ;  $h$ : Einelektronen Hamiltonoperator,

$$J_{ij} = \langle \Psi_i(1)\Psi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_j(1)\Psi_i(2) \rangle$$

und  $K_{ij} = \langle \Psi_i(1)\Psi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_i(1)\Psi_j(2) \rangle$

Hierbei bezeichnet  $H_{ij}$  als Einelektronenintegral die Energie in Form der Coulombwechselwirkung des Elektrons  $p$  im Orbital  $\Psi_i$  mit dem Potential  $\frac{Z_A}{r_{Ap}}$  am festgehaltenen Kern  $A$ . Das Zweielektronenintegral  $J_{ij}$  beschreibt die Coulombabstoßung zwischen den Elektronen in den Orbitalen  $\Psi_i$  und  $\Psi_j$  mit der gegebenen Ladungsdichte. Das Zweielektronenintegral  $K_{ij}$  beinhaltet die energetische Auswirkung beim Austausch eines Elektrons mit einem anderen [56].

Durch Variation der  $\Psi_i$  erhält man nach dem Variationsprinzip ein Energieminimum. Diese Variation erfolgt über die Hartree-Fock-Gleichungen [57][58]:

$$F\Psi_i = \sum_j \lambda_{ij}\Psi_{ij}; \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (4.8)$$

mit  $\lambda_{ij}$  als Lagrange-Parameter

Der Fock-Operator  $F$  schreibt sich nun explizit als

$$F_i = -\frac{1}{2}\Delta_p - \sum \frac{Z_A}{r_{Ap}} + \sum (2J_i - K_i) \quad (4.9)$$

und beschreibt die Wechselwirkungen eines Elektrons mit den anderen Kernen und Elektronen.  $J_i$  und  $K_i$  sind Coulomb- bzw. Austauschoperator.

Die Hartree-Fock-Gleichungen sind nicht geschlossen lösbar. Daher bedient man sich eines Näherungsverfahrens. Diese Methode ist iterativ, d.h. sollten sich die Ergebnisse, in diesem Fall die  $\Psi_i$ , in aufeinanderfolgenden Durchläufen innerhalb einer gewissen Toleranzgrenze nicht mehr unterscheiden, ist die Selbstkonsistenz erreicht. Man nennt dieses Verfahren auch SCF-Methode (Self-Consistent-Field).

Eine explizitere Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen erhält man durch die Hartree-Fock-Roothaan-Methode. Dabei handelt es sich um eine LCAO-Methode (Linear Combination of Atomic Orbitals). Das bedeutet, daß ein Molekülorbital  $\Psi_i$  als eine Linearkombination der entsprechenden Atomorbitale bzw. Funktionen  $\Phi_i$  angesehen wird.

Die Hartree-Fock-Roothaan-Gleichungen sehen folgendermaßen aus:

$$\sum_{\nu=1}^N F_{\mu\nu} c_{i\nu} = E_i \sum_{\nu=1}^N S_{\mu\nu} c_{i\nu} \quad (4.10)$$

$F_{\mu\nu}$ : Fock-Matrix     $S_{\mu\nu}$ : Überlappungsintegral der Funktionen  $\Phi_\mu$   
 $c_i$ : Eigenwerte        und  $\Phi_\nu$

Es handelt sich verallgemeinert um ein NxN-Matrix-Eigenwertproblem mit der Fock-Matrix.

## 4.2 Normalkoordinatenanalyse

Um Schwingungsspektren verstehen zu können, sind Normalkoordinatenanalysen unentbehrlich. In der Normalkoordinatenanalyse werden Molekülschwingungen unter der Annahme, daß alle Wechselwirkungspotentiale harmonisch sind, beschrieben. Die in dieser Arbeit verwendeten Programme benutzen diesen klassischen Ansatz. Sind molekulare Geometrien, Atommassen und Kraftkonstanten bekannt, können die unterschiedlichen Bewegungsformen sowie Schwingungsfrequenzen eines Moleküls berechnet werden [59]. Die Normalkoordinatenanalyse setzt folgende Näherungen voraus:

1. harmonische Näherung der potentiellen Energie

2. klassisch-mechanische Behandlung eines Systems von Massenpunkten
3. Separation von Translations-, Schwingungs- und Rotationsbewegungen

Die potentielle Energie kann in einer Reihenentwicklung dargestellt werden:

$$\begin{aligned}
 V(x_i) = V_0 + \sum_i^{3N} \left( \frac{dV}{dx_i} \right)_0 x_i + \frac{1}{2} \sum_{i<j}^{3N} \left( \frac{d^2V}{dx_i dx_j} \right)_0 x_i x_j \\
 + \frac{1}{3!} \sum_{i<j<k}^{3N} \left( \frac{d^3}{dx_i dx_j dx_k} \right)_0 x_i x_j x_k + \dots
 \end{aligned} \tag{4.11}$$

Entsprechend dem Hookschen Gesetz  $F = -kx$  kann mit  $V = \frac{1}{2}kx^2$  die harmonische Näherung der potentiellen Energie angesetzt werden [60]:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i<j}^{3N} \left( \frac{d^2V}{dx_i dx_j} x_i x_j \right) = \frac{1}{2} \sum_{i<j}^{3N} k_{ij} x_i x_j \tag{4.12}$$

mit  $k_{ij} = \left( \frac{d^2V}{dx_i dx_j} \right)_0$

Mit dem Newtonschen Kraftgesetz  $F = m \frac{d^2x}{dt^2}$  erhält man ein gekoppeltes System linearer Differentialgleichungen:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + \sum_{j=1}^{3N} k_{ij} x_j = 0 \tag{4.13}$$

Mit dem Lösungsansatz  $x_i = A_i \sin(\omega_i t)$  und  $\frac{d^2x_i}{dt^2} = -\omega_i^2 A_i \sin(\omega_i t)$  erhält man:

$$-m\omega_i^2 A_i + \sum_{j=1}^{3N} k_{ij} A_j = 0 \tag{4.14}$$

woraus sich folgende Determinante ergibt:

$$\begin{vmatrix} k_{1,1} - m_1\omega_1^2 & k_{1,2} & \dots & k_{1,3N} \\ k_{2,1} & k_{2,2} - m_2\omega_2^2 & \dots & k_{2,3N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ k_{3N,1} & k_{3N,2} & \dots & k_{3N,3N} - m_{3N}\omega_{3N}^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (4.15)$$

Zur Lösung dieses Eigenwertproblems transformiert man die kartesischen Verschiebungskoordinaten  $x_i$  in massengewichtete kartesische Koordinaten  $q_i = \sqrt{m_i}x_i$  [44] und man erhält die Kraftkonstanten  $f_{ij}$ :

$$f_{ij} = \left( \frac{d^2V}{dq_i dq_j} \right)_0 = \frac{k_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}} \quad (4.16)$$

## 4.3 Durchführung der Rechnungen

Das Ziel der durchgeführten Rechnungen waren die Schwingungsanalysen, um die gemessenen vibronischen Übergänge zuordnen zu können. Durch die Symmetrie der berechneten Schwingungen konnte eine Zuordnung der aus den Messungen in Frage kommenden induzierenden Moden vorgenommen werden. Da diese Moden  $b_u$ -Charakter haben müssen, kommen nur solche Moden in Frage, die sich in der x-y-Ebene, d.h. in der Polyenebene (ip = in plane), befinden. Weiterhin werden nur Schwingungen, die das Polyengerüst betreffen, in Betracht gezogen, da nur sie eine Verzerrung der Geometrie hervorrufen, im Gegensatz zu Schwingungen, die sich auf z.B. den Ionon-Ring lokalisieren.

Die ab-initio-Rechnungen wurden mit dem Programm *Gaussian 94* und die semiempirischen Rechnungen mit dem Programm *Mopac 6.07* durchgeführt. Beschreibungen und Anwendung dieser Programme sind [61] [62] [63] zu entnehmen.

## 4.4 Rechnungen an C18

Zunächst wurden die Geometrie von C18 optimiert. Als Startmatrix wurde die in Abb.4.1 dargestellte Geometrie verwendet. Wie man erkennen kann, ist diese symmetrisch aufgebaut, was die Rechenzeit erheblich verkürzt.

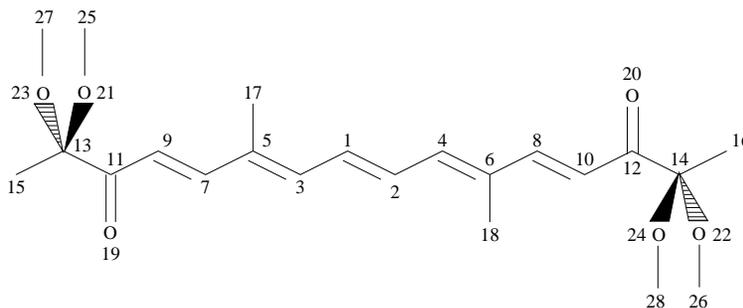


Abbildung 4.1: Darstellung der Nummerierung der Z-Matrix von C18

### 4.4.1 Semiempirische Rechnungen an C18

#### Geometrieoptimierung von C18

In Abb.4.2 ist die optimierte Geometrie von C18 nach der PM3-Rechnung zu sehen (SCFCRT= $10^{-10}$ , GNORM= $10^{-4}$ , SYMMETRY). Der Kern der Polyenkette ist linear, während man an den Endgruppen die für Carotinoide typische S-Form [53] erkennt. Die Endgruppen sind zur Polyenenbene verdreht, jedoch zum Inversionszentrum symmetrisch angeordnet, so daß man dem Molekül  $C_{2h}$ -Symmetrie zuordnen kann.

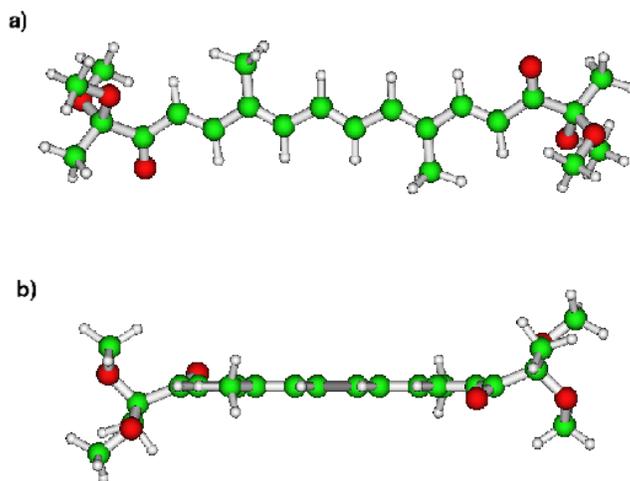


Abbildung 4.2: optimierte Geometrie von C18 mit PM3 : a) verdrehte, symmetrische Anordnung der Methoxygruppen ; b) lineare Polyenkette

Die Daten der Bindungen und Winkel sind Anhang A.1 zu entnehmen.

### Abschätzung der elektronischen Zustände von C18

Die Bestimmung elektronischer Zustände mit der Hilfe von quantenmechanischen Programmen liefert immer zu hohe Energiewerte für die Lagen der Zustände. Trotzdem kann diese Bestimmung zu der Ermittlung relativer Energiedifferenzen zwischen den Zuständen dienen.

Um die Lage der elektronischen Zustände zu bestimmen, wurde anhand der optimierten Geometrie eine Konfigurationswechselwirkungsrechnung (single point, C.I.=4; 70 microstates) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab.4.1 dargestellt.

Zustand	$\Delta E / \text{eV}$	$\Delta E / \text{cm}^{-1}$
$S_0$	0	0
$T_1$	2,11165	17.032
$T_2$	3,073638	24.790
$S_1$	3,40612	27.472
$S_2$	4,047901	32.648

Tabelle 4.1: Lage der elektronischen Zustände von C18 mit Mopac,  $1\text{eV} = 8065,5 \text{ cm}^{-1}$

Die Differenz zwischen  $S_1$ - und  $T_2$ -Zustand beträgt  $2.682 \text{ cm}^{-1}$ , was ungefähr der doppelten Energiedifferenz des C22 entspricht ( $1291 \text{ cm}^{-1}$ , [64]). Die Differenz zwischen  $T_2$ - und  $T_1$ -Zustand beläuft sich auf  $7.785 \text{ cm}^{-1}$  (C22:  $9.238 \text{ cm}^{-1}$ ).

#### 4.4.2 Ab-initio-Rechnungen an C18

##### Geometrieoptimierung von C18

Das *Gaussian 94*-Programm ist in der Lage Symmetrien zu erkennen und ordnet bei erkannter Symmetrie den einzelnen Schwingungen ihre Symmetrierassen zu. Damit das Programm jedoch die Symmetrie richtig erkennt,

muß die in Abb.4.1 gezeigte Start-Matrix benutzt werden. Kleinste Abweichungen hindern das Programm an der Deutung der Symmetrie des Moleküls, so daß auch bezüglich aller Wasserstoffatome die Startmatrix symmetrisch sein muß. Die Rechnung lief auf Hartree-Fock-Niveau mit dem Basissatz 6-31G. Die erkannte Symmetrie ist  $C_{2h}$  (s. Abb.4.3).

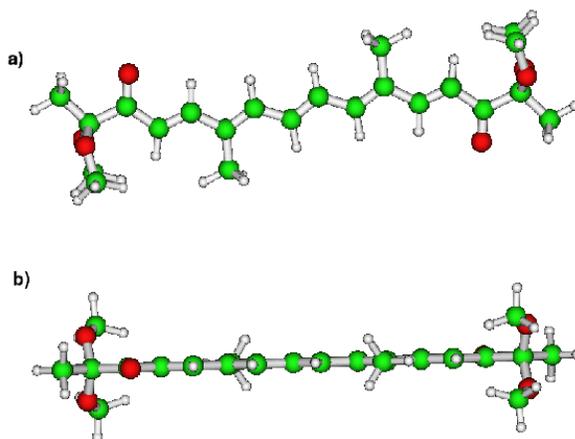


Abbildung 4.3: optimierte Geometrie von C18 mit 6-31G : a)  $C_{2h}$ -Symmetrie der Methoxygruppen ; b) lineare Polyenkette

### Frequenzanalyse von C18

In den Schwingungsanalysen treten systematische Fehler auf, die man mit Hilfe eines Skalierungsfaktors wieder korrigieren kann. Für den verwendeten Basissatz ist dieser Skalierungsfaktor 0,8929, der von den Entwicklern des *Gaussian 94*-Programmes angegeben wird [65]. In Tab.4.2 sind die berechneten und die skalierten Frequenzen, beginnend bei  $100\text{ cm}^{-1}$  zu sehen.

Tabelle 4.2: Schwingungsanalyse von C18

Nr.	Rasse	Freq. $\text{cm}^{-1}$	Freq. <sub>kor</sub> $\text{cm}^{-1}$	Nr.	Rasse	Freq. $\text{cm}^{-1}$	Freq. <sub>kor</sub> $\text{cm}^{-1}$
19	AG	104,712	93,49734	97	AU	1329,61	1187,20877
20	BG	135,321	120,82812	98	BU	1338,83	1195,44131

Tabelle 4.2: Schwingungsanalyse von C18

21	AU	135,676	121,1451	99	AG	1342,22	1198,46824
22	AU	180,78	161,41846	100	BU	1344,22	1200,25404
23	AG	194,451	173,6253	101	AG	1373,46	1226,36243
24	BG	201,087	179,55058	102	BU	1388,68	1239,95237
25	BU	221,421	197,70681	103	AG	1389,51	1240,69348
26	BU	235,173	209,98597	104	BU	1451,28	1295,84791
27	AG	235,614	210,37974	105	AG	1465,32	1308,38423
28	BG	261,096	233,13262	106	BU	1469,49	1312,10762
29	AU	262,322	234,22731	107	AG	1488,82	1329,36738
30	BU	273,441	244,15547	108	AG	1494,83	1334,73371
31	AG	273,526	244,23137	109	BU	1496,95	1336,62666
32	BG	277,968	248,19763	110	AG	1548,14	1382,33421
33	AU	278,005	248,23066	111	BU	1566,83	1399,02251
34	BU	294,264	262,74833	112	BU	1584,45	1414,75541
35	BG	297,797	265,90294	113	AG	1584,46	1414,76433
36	AG	297,926	266,01813	114	AG	1586,96	1416,99658
37	AU	300,393	268,22091	115	BU	1588,41	1418,29129
38	BG	338,062	301,85556	116	AU	1627,66	1453,33761
39	AG	347,863	310,60687	117	BG	1627,66	1453,33761
40	BU	380,623	339,85828	118	BU	1636,55	1461,2755
41	BU	392,288	350,27396	119	AG	1636,59	1461,31121
42	AG	399,832	357,00999	120	BG	1639,57	1463,97205
43	AU	405,015	361,63789	121	AU	1639,57	1463,97205
44	BG	405,015	361,63789	122	BU	1640,47	1464,77566
45	BU	451,467	403,11488	123	AG	1640,47	1464,77566
46	AG	465,878	415,98247	124	BG	1653,48	1476,39229
47	AU	472,678	422,05419	125	AU	1653,58	1476,48158
48	BU	534,573	477,32023	126	BG	1656,44	1479,03528
49	BG	562,75	502,47948	127	AU	1656,53	1479,11564
50	AG	573,788	512,33531	128	AG	1656,55	1479,1335
51	AU	582,939	520,50623	129	BU	1657,83	1480,27641
52	BU	617,372	551,25146	130	BG	1666,44	1487,96428
53	AG	628,524	561,20908	131	AU	1666,44	1487,96428
54	AG	642,515	573,70164	132	BU	1670,18	1491,30372
55	BU	667,213	595,75449	133	AG	1670,19	1491,31265
56	AG	675,504	603,15752	134	BU	1683,89	1503,54538
57	BU	703,774	628,3998	135	AG	1683,93	1503,5811
58	BG	802,187	716,27277	136	AG	1768,61	1579,19187
59	AU	802,815	716,83351	137	BU	1789,68	1598,00527
60	BU	842,676	752,4254	138	AG	1803,76	1610,5773

Tabelle 4.2: Schwingungsanalyse von C18

61	AG	842,72	752,46469	139	BU	1836,52	1639,82871
62	BU	911,448	813,83192	140	AG	1857,46	1658,52603
63	AG	926,839	827,57454	141	AG	1885,16	1683,25936
64	BG	938,99	838,42417	142	BU	1886,2	1684,18798
65	AU	940,688	839,94032	143	BU	3199,12	2856,49425
66	BG	983,97	878,58681	144	AG	3199,4	2856,74426
67	BU	992,263	885,99163	145	BG	3225,99	2880,48647
68	AG	992,751	886,42737	146	AU	3225,99	2880,48647
69	AU	1017,59	908,60611	147	AG	3237,07	2890,3798
70	BG	1029,09	918,87446	148	BU	3237,09	2890,39766
71	AU	1061,57	947,87585	149	BU	3243,95	2896,52295
72	BG	1088,58	971,99308	150	AG	3243,97	2896,54081
73	AU	1132,11	1010,86102	151	BG	3253,69	2905,2198
74	BU	1134,86	1013,31649	152	AU	3253,79	2905,30909
75	AG	1139,96	1017,87028	153	BG	3302,46	2948,76653
76	BU	1154,43	1030,79055	154	AU	3302,46	2948,76653
77	BG	1161,27	1036,89798	155	BU	3309,8	2955,32042
78	AU	1163,68	1039,04987	156	AG	3309,9	2955,40971
79	AG	1166,36	1041,44284	157	BU	3315,25	2960,18673
80	AU	1186,38	1059,3187	158	AG	3315,45	2960,3653
81	BG	1187,21	1060,05981	159	BG	3326,1	2969,87469
82	BG	1195,22	1067,21194	160	AU	3326,11	2969,88362
83	AU	1195,3	1067,28337	161	BU	3329,39	2972,81233
84	AG	1225,52	1094,26681	162	AG	3329,41	2972,83019
85	BU	1227,83	1096,32941	163	BU	3329,72	2973,10699
86	BG	1251,77	1117,70543	164	AG	3329,72	2973,10699
87	AU	1251,8	1117,73222	165	BU	3330,47	2973,77666
88	AG	1259,28	1124,41111	166	AG	3333,56	2976,53572
89	BU	1262,05	1126,88444	167	BG	3341,97	2984,04501
90	BG	1267,97	1132,17041	168	AU	3341,98	2984,05394
91	AU	1267,98	1132,17934	169	AG	3349,73	2990,97392
92	AG	1268,17	1132,34899	170	BU	3357,48	2997,89389
93	BU	1268,75	1132,86687	171	AG	3361,07	3001,0994
94	BU	1307,57	1167,52925	172	BU	3361,18	3001,19762
95	AG	1308,47	1168,33286	173	AG	3461,31	3090,6037
96	BG	1329,55	1187,1552	174	BU	3461,32	3090,61263

## 4.5 Rechnungen an $\beta$ -Carotin

An  $\beta$ -Carotin wurden die gleichen Rechnungen wie an C18 durchgeführt. Das zugehörige Modell für die Startmatrix ist in Abb.4.4 zu sehen.

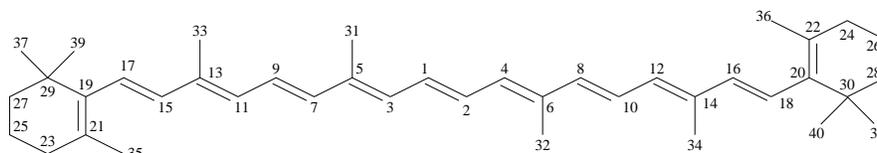


Abbildung 4.4: Darstellung der Nummerierung der Z-Matrix von  $\beta$ -Carotin

### 4.5.1 Semiempirische Rechnungen an $\beta$ -Carotin

#### Geometrieoptimierung von $\beta$ -Carotin

[H]

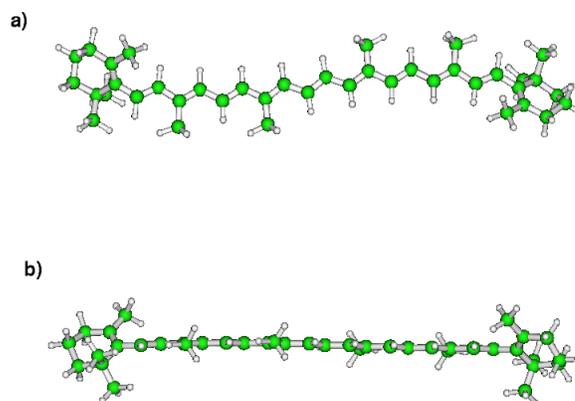


Abbildung 4.5: optimierte Geometrie von  $\beta$ -Carotin mit PM3 : a) S-förmige Struktur der Polyenkette ; b)Drehung der Ionon-Ringe

Das Ergebnis der Geometrieoptimierung ist in Abb.4.5 dargestellt. In Abb.4.5a) erkennt man deutlich die für Carotinoide übliche S-förmige Struktur [53]. Die Polyenkette ist linear und die Iononringe sind aus der Ebene gedreht.

**Abschätzung der elektronischen Zustände von  $\beta$ -Carotin**

Die Differenz zwischen elektronischem Ursprung von  $S_1$ - und  $T_2$ -Zustand beträgt  $897 \text{ cm}^{-1}$ . Während die Differenz von  $T_2$ - und  $T_1$ - Zustand lediglich  $383 \text{ cm}^{-1}$  beträgt.

Zustand	$\Delta E / \text{eV}$	$\Delta E / \text{cm}^{-1}$
$S_0$	0	0
$T_1$	3,491368	28.160
$T_2$	3,538873	28.543
$S_1$	3,650133	29.440
$S_2$	4,325364	34.886

Tabelle 4.3: Lage der elektronischen Zustände von  $\beta$ -Carotin mit Mopac,

$$1\text{eV} = 8065,5 \text{ cm}^{-1}$$

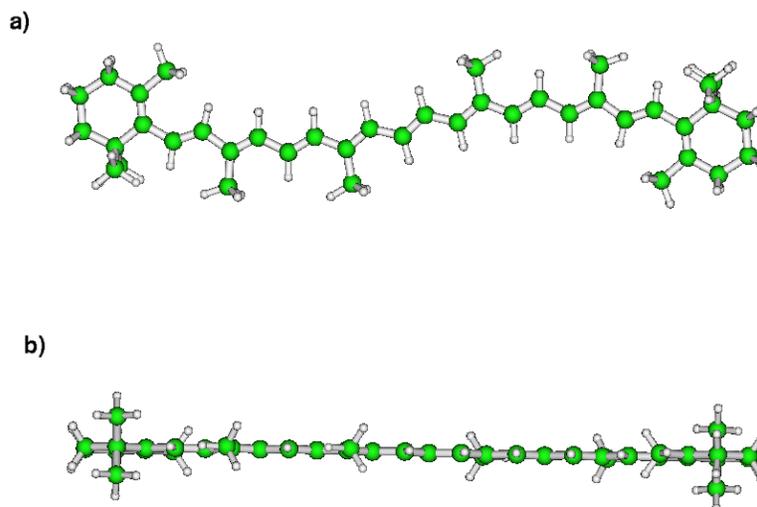
4.5.2 Ab-initio Rechnungen an  $\beta$ -CarotinGeometrieoptimierung von  $\beta$ -Carotin

Abbildung 4.6: optimierte Geometrie von  $\beta$ -Carotin mit 6-31G : a) lineare Polyenkette ; b)  $C_{2h}$ -Symmetrie des Ionon-Rings

Auch mit dieser Rechenmethode ist die S-förmige Struktur sehr deutlich zu erkennen. Die ermittelte Symmetrie ist  $C_{2h}$ .

Frequenzanalyse von  $\beta$ -Carotin

Im folgenden sind die berechneten Frequenzen und die korrigierten Frequenzen ab  $100\text{ cm}^{-1}$  dargestellt.

Tabelle 4.4: Schwingungsanalyse von  $\beta$ -Carotin

Nr.	Rasse	Freq. $\text{cm}^{-1}$	$\text{Freq.}_{kor}\text{ cm}^{-1}$	Nr.	Rasse	Freq. $\text{cm}^{-1}$	$\text{Freq.}_{kor}\text{ cm}^{-1}$
25	AU	124,25	110,94283	154	BG	1405,99	1255,40847
26	BU	131,691	117,58689	155	AU	1405,99	1255,40847
27	BG	139,437	124,5033	156	BG	1448,98	1293,79424

Tabelle 4.4: Schwingungsanalyse von  $\beta$ -Carotin

28	AU	141,386	126,24356	157	AU	1448,98	1293,79424
29	BG	149,681	133,65016	158	BU	1451,97	1296,46401
30	BU	177,039	158,07812	159	AG	1453,46	1297,79443
31	AG	187,903	167,77859	160	BU	1458,22	1302,04464
32	AU	193,533	172,80562	161	AG	1477,08	1318,88473
33	BG	206,006	183,94276	162	BU	1477,16	1318,95616
34	AG	242,106	216,17645	163	BG	1478,58	1320,22408
35	BU	258,389	230,71554	164	AU	1478,58	1320,22408
36	BG	263,939	235,67113	165	AG	1486,87	1327,62622
37	AU	265,821	237,35157	166	AG	1491,69	1331,93
38	AG	273,46	244,17243	167	BU	1492,64	1332,77826
39	BU	289,06	258,10167	168	AG	1497,02	1336,68916
40	BG	289,708	258,68027	169	BU	1497,12	1336,77845
41	AG	300,943	268,712	170	AG	1539,77	1374,86063
42	BU	302,772	270,34512	171	BU	1543,29	1378,00364
43	AU	308,432	275,39893	172	AG	1543,36	1378,06614
44	BG	328,691	293,48819	173	BU	1549,43	1383,48605
45	AG	341,391	304,82802	174	AG	1551,65	1385,46829
46	BU	341,74	305,13965	175	BU	1553,81	1387,39695
47	AU	356,736	318,52957	176	AG	1562,75	1395,37948
48	BG	360,458	321,85295	177	BU	1562,86	1395,47769
49	AG	375,701	335,46342	178	AG	1563,55	1396,0938
50	BU	376,491	336,16881	179	BG	1565,84	1398,13854
51	AU	381,37	340,52527	180	AU	1565,84	1398,13854
52	BU	390,48	348,65959	181	BU	1569,4	1401,31726
53	AG	391,439	349,51588	182	BU	1580,52	1411,24631
54	AG	396,778	354,28308	183	AG	1580,54	1411,26417
55	BG	402,912	359,76012	184	AG	1584,97	1415,21971
56	BU	410,958	366,9444	185	BU	1585,4	1415,60366
57	AU	411,423	367,3596	186	AG	1588,02	1417,94306
58	BG	416,008	371,45354	187	BU	1589,36	1419,13954
59	AU	447,943	399,9683	188	AG	1594,65	1423,86299
60	BG	447,949	399,97366	189	BU	1595,4	1424,53266
61	BU	479,918	428,51878	190	BG	1646,25	1469,93663
62	AG	480,721	429,23578	191	AU	1646,25	1469,93663
63	BU	490,045	437,56118	192	BU	1646,59	1470,24021
64	AU	490,454	437,92638	193	AG	1646,6	1470,24914
65	AG	521,64	465,77236	194	BG	1655,21	1477,93701
66	BU	527,288	470,81546	195	AU	1655,31	1478,0263
67	AG	546,167	487,67251	196	BG	1656,5	1479,08885

Tabelle 4.4: Schwingungsanalyse von  $\beta$ -Carotin

68	BG	563,07	502,7652	197	AU	1656,57	1479,15135
69	AU	568,74	507,82795	198	AG	1657,64	1480,10676
70	AG	568,868	507,94224	199	BU	1658,99	1481,31217
71	BU	572,431	511,12364	200	BG	1660,35	1482,52652
72	BU	581,591	519,3026	201	AU	1660,35	1482,52652
73	AG	590,127	526,9244	202	BU	1660,5	1482,66045
74	BG	603,797	539,13034	203	AG	1660,54	1482,69617
75	AU	605,974	541,07418	204	BU	1663,14	1485,01771
76	AG	639,958	571,4185	205	AG	1663,17	1485,04449
77	BU	651,031	581,30558	206	BG	1663,4	1485,24986
78	AG	703,062	627,76406	207	AU	1663,4	1485,24986
79	BU	708,898	632,97502	208	BU	1667,73	1489,11612
80	AG	714,98	638,40564	209	AG	1667,73	1489,11612
81	BG	742,312	662,81038	210	AG	1670,3	1491,41087
82	AU	742,315	662,81306	211	BU	1670,3	1491,41087
83	BU	745,012	665,22121	212	BU	1672,52	1493,39311
84	BG	835,242	745,78758	213	AG	1672,53	1493,40204
85	AU	835,243	745,78847	214	BU	1691,53	1510,36714
86	BU	853,045	761,68388	215	AG	1691,53	1510,36714
87	AG	853,25	761,86693	216	AG	1758,14	1569,84321
88	BU	876,606	782,7215	217	BU	1790,06	1598,34457
89	AG	879,387	785,20465	218	AG	1807,52	1613,93461
90	BU	909,936	812,48185	219	BU	1827,75	1631,99798
91	AG	919,033	820,60457	220	AG	1828,44	1632,61408
92	BU	931,967	832,15333	221	AG	1837,76	1640,9359
93	AG	938,868	838,31524	222	BU	1844,2	1646,68618
94	BG	955,622	853,27488	223	BU	1854,13	1655,55268
95	AU	960,769	857,87064	224	AG	1865,69	1665,8746
96	BG	960,783	857,88314	225	BU	1871,95	1671,46416
97	BU	962,774	859,6609	226	AG	1871,97	1671,48201
98	AG	962,867	859,74394	227	BU	3151,35	2813,84042
99	AU	970,496	866,55588	228	AG	3151,35	2813,84042
100	BG	992,63	886,31933	229	BG	3169,73	2830,25192
101	AU	1012,32	903,90053	230	AU	3169,73	2830,25192
102	BG	1019,45	910,26691	231	BG	3185,96	2844,74368
103	AU	1020,29	911,01694	232	AU	3185,96	2844,74368
104	BG	1027,97	917,87441	233	BU	3186,1	2844,86869
105	BU	1039,96	928,58028	234	AG	3186,1	2844,86869
106	AG	1039,96	928,58028	235	BU	3188,59	2847,09201
107	AU	1053,12	940,33085	236	AG	3188,6	2847,10094

Tabelle 4.4: Schwingungsanalyse von  $\beta$ -Carotin

108	BG	1066,54	952,31357	237	AG	3194,33	2852,21726
109	AU	1068,57	954,12615	238	BU	3194,33	2852,21726
110	BG	1076,85	961,51936	239	BU	3196,18	2853,86912
111	BU	1094,09	976,91296	240	AG	3196,25	2853,93163
112	AG	1094,1	976,92189	241	BU	3196,99	2854,59237
113	AU	1119,05	999,19975	242	AG	3197,29	2854,86024
114	BG	1120,07	1000,1105	243	BG	3215,9	2871,47711
115	AU	1122,8	1002,54812	244	AU	3215,9	2871,47711
116	BG	1127,16	1006,44116	245	BU	3217,07	2872,5218
117	AU	1135,26	1013,67365	246	AG	3217,11	2872,55752
118	BU	1135,9	1014,24511	247	BG	3247,93	2900,0767
119	AG	1136,07	1014,3969	248	AU	3247,93	2900,0767
120	BU	1138,07	1016,1827	249	BG	3248,29	2900,39814
121	BG	1139,79	1017,71849	250	AU	3248,3	2900,40707
122	AU	1140,24	1018,1203	251	BG	3249,88	2901,81785
123	AG	1143,97	1021,45081	252	AU	3249,98	2901,90714
124	BU	1160,72	1036,40689	253	BG	3250,66	2902,51431
125	BG	1161,05	1036,70154	254	AU	3250,66	2902,51431
126	AU	1161,05	1036,70154	255	BG	3251,38	2903,1572
127	AG	1165,74	1040,88925	256	AU	3251,38	2903,1572
128	AU	1181,92	1055,33637	257	BU	3255,74	2907,05025
129	BG	1181,97	1055,38101	258	AG	3255,75	2907,05917
130	AU	1183,4	1056,65786	259	BU	3260,74	2911,51475
131	BG	1183,96	1057,15788	260	AG	3260,76	2911,5326
132	BG	1196,21	1068,09591	261	BG	3279,58	2928,33698
133	AU	1196,21	1068,09591	262	AU	3279,58	2928,33698
134	BU	1221,87	1091,00772	263	BU	3281,63	2930,16743
135	AG	1224,32	1093,19533	264	AG	3281,67	2930,20314
136	BU	1239,4	1106,66026	265	BU	3309,23	2954,81147
137	AG	1239,83	1107,04421	266	AG	3309,57	2955,11505
138	AG	1248,54	1114,82137	267	BU	3311,11	2956,49012
139	BU	1251,79	1117,72329	268	AG	3311,21	2956,57941
140	AG	1284,13	1146,59968	269	BU	3314,27	2959,31168
141	BG	1289,41	1151,31419	270	AG	3314,32	2959,35633
142	AU	1289,41	1151,31419	271	BU	3319,01	2963,54403
143	BU	1290,03	1151,86779	272	AG	3319,76	2964,2137
144	BU	1317,25	1176,17253	273	BU	3322,57	2966,72275
145	AG	1317,32	1176,23503	274	AG	3325,26	2969,12465
146	BU	1331,47	1188,86956	275	AG	3340,64	2982,85746
147	AG	1335,53	1192,49474	276	BU	3348,59	2989,95601

Tabelle 4.4: Schwingungsanalyse von  $\beta$ -Carotin

148	BU	1338,24	1194,9145	277	BU	3385,9	3023,27011
149	AG	1349,65	1205,10249	278	AG	3385,91	3023,27904
150	BU	1354,61	1209,53127	279	AG	3427,61	3060,51297
151	AG	1371,8	1224,88022	280	BU	3427,61	3060,51297
152	AG	1383,48	1235,30929	281	BU	3455,97	3085,83561
153	BU	1383,52	1235,34501	282	AG	3456,01	3085,87133

## 4.6 Rechnungen an Mini7

An Mini7 wurden die gleichen Rechnungen wie an C18 und  $\beta$ -Carotin durchgeführt. Die Startmatrix ist in Abb.4.7 zu sehen.

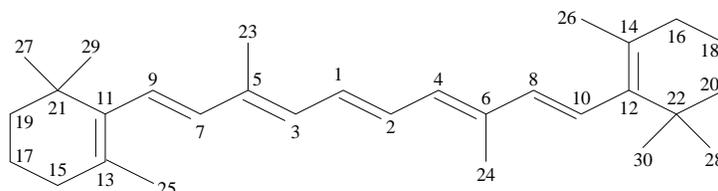


Abbildung 4.7: Darstellung der Nummerierung der Z-Matrix von Mini7

### 4.6.1 Semiempirische Rechnungen an Mini7

#### Geometrieoptimierung von Mini7

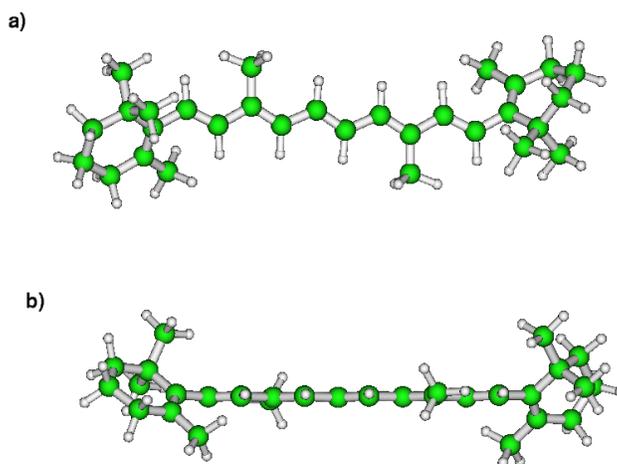


Abbildung 4.8: optimierte Geometrie von Mini7 mit PM3 : a) Drehung des Ionon-Rings ; b) lineare Polyenkette

In Abb.4.8 ist die optimierte Geometrie von Mini7 nach der PM3-Rechnung zu sehen ( $SCFCRT=10^{-10}$ ,  $GNORM=10^{-4}$ , SYMMETRY). Der Kern der Polyenkette ist auch hier linear, während die Ionon-Ringe zur Polyenebene verdreht sind. Man erkennt jedoch ein Inversionszentrum, so daß man Mini7

$C_{2h}$ -Symmetrie zuordnen kann.

### Abschätzung der elektronischen Zustände von Mini7

Um die Lage der elektronischen Zustände zu bestimmen, wurde anhand der optimierten Geometrie eine Konfigurationswechselwirkungsrechnung (single point, C.I.=4; 70 microstates) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab.4.5 dargestellt.

Zustand	$\Delta E / \text{eV}$	$\Delta E / \text{cm}^{-1}$
$S_0$	0	0
$T_1$	2,268402	18.296
$T_2$	3,254114	26.246
$S_1$	3,354654	27.057
$S_2$	4,255818	34.325

Tabelle 4.5: Lage der elektronischen Zustände von Mini7 mit Mopac,  $1\text{eV} = 8065,5 \text{ cm}^{-1}$

Die Differenz zwischen  $T_2$ - und  $S_1$ -Zustand beträgt  $810 \text{ cm}^{-1}$  und die zwischen  $T_1$ - und  $T_2$ -Zustand beträgt  $7.950 \text{ cm}^{-1}$ .

### 4.6.2 Ab-initio-Rechnungen an Mini7

#### Geometrieoptimierung von Mini7

Auch bei Mini7 ist die S-förmige Struktur trotz der kurzen Polyenkette deutlich zu erkennen. Die ermittelte Symmetrie ist  $C_{2h}$ .

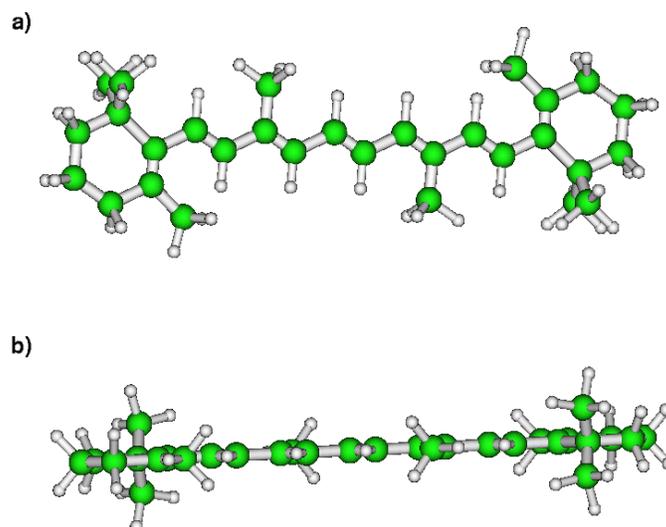


Abbildung 4.9: optimierte Geometrie von Mini7 mit 6-31G : a)  $C_{2h}$ -

Symmetrie des Ionon-Rings ; b) lineare Polyenkette

### Frequenzanalyse von Mini7

In Tab.4.6 sind die berechneten und die korrigierten Frequenzen ab  $100\text{ cm}^{-1}$  zu sehen.

Tabelle 4.6: Schwingungsanalyse von Mini7

Nr.	Rasse	Freq. $\text{cm}^{-1}$	$\text{Freq.}_{kor}\text{ cm}^{-1}$	Nr.	Rasse	Freq. $\text{cm}^{-1}$	$\text{Freq.}_{kor}\text{ cm}^{-1}$
17	BU	118,864	106,13367	117	AU	1405,84	1255,27454
18	AG	118,938	106,19974	118	BG	1448,89	1293,71388
19	BG	139,188	124,28097	119	AU	1448,89	1293,71388
20	AU	141,176	126,05605	120	BU	1455,46	1299,58023
21	BG	182,688	163,12212	121	AG	1475,86	1317,79539
22	AG	206,093	184,02044	122	BG	1478,57	1320,21515
23	BU	248,9	222,24281	123	AU	1478,57	1320,21515
24	BG	254,532	227,27162	124	BU	1479,33	1320,89376
25	AU	268,74	239,95795	125	AG	1488,23	1328,84057
26	BU	280,815	250,73971	126	AG	1496,91	1336,59094
27	AG	281,301	251,17366	127	BU	1497	1336,6713
28	BG	286,132	255,48726	128	BU	1543,1	1377,83399
29	AG	302,15	269,78974	129	AG	1543,32	1378,03043
30	BU	302,375	269,99064	130	AG	1548,51	1382,66458
31	AU	325,532	290,66752	131	BU	1551,52	1385,35221

Tabelle 4.6: Schwingungsanalyse von Mini7

32	AG	342,745	306,03701	132	AG	1554,86	1388,33449
33	BU	350,14	312,64001	133	BU	1562,89	1395,50448
34	BG	351,435	313,79631	134	AG	1562,98	1395,58484
35	AU	361,846	323,09229	135	BG	1565,81	1398,11175
36	BG	372,77	332,84633	136	AU	1565,81	1398,11175
37	AG	385,167	343,91561	137	BU	1568,16	1400,21006
38	BU	388,138	346,56842	138	BU	1580,53	1411,25524
39	BU	404,151	360,86643	139	AG	1580,54	1411,26417
40	AU	409,455	365,60237	140	AG	1586,51	1416,59478
41	BG	411,313	367,26138	141	BU	1588,12	1418,03235
42	AG	419,902	374,9305	142	AG	1593,62	1422,9433
43	AU	447,898	399,92812	143	BU	1595,7	1424,80053
44	BG	447,916	399,9442	144	BG	1646,26	1469,94555
45	AU	470,164	419,80944	145	AU	1646,27	1469,95448
46	BU	479,126	427,81161	146	AG	1646,64	1470,28486
47	AG	483,828	432,01002	147	BU	1646,65	1470,29379
48	BU	517,747	462,2963	148	BG	1655,66	1478,33881
49	AG	530,755	473,91114	149	AU	1655,84	1478,49954
50	BU	552,904	493,68798	150	AG	1660,03	1482,24079
51	AG	554,064	494,72375	151	BG	1660,28	1482,46401
52	BG	569,169	508,211	152	AU	1660,29	1482,47294
53	BU	574,59	513,05141	153	BU	1660,74	1482,87475
54	AU	584,005	521,45806	154	BU	1663,18	1485,05342
55	AG	615,337	549,43441	155	AG	1663,19	1485,06235
56	AG	618,908	552,62295	156	AU	1663,4	1485,24986
57	BU	651,607	581,81989	157	BG	1663,4	1485,24986
58	AG	700,647	625,60771	158	AG	1667,78	1489,16076
59	BU	737,902	658,8727	159	BU	1667,8	1489,17862
60	BG	742,115	662,63448	160	AG	1670,32	1491,42873
61	AU	742,45	662,93361	161	BU	1670,37	1491,47337
62	BG	835,207	745,75633	162	BU	1672,51	1493,38418
63	AU	835,221	745,76883	163	AG	1672,54	1493,41097
64	BU	852,883	761,53923	164	BU	1691,64	1510,46536
65	AG	857,799	765,92873	165	AG	1691,65	1510,47429
66	BU	882,142	787,66459	166	AG	1768,51	1579,10258
67	AG	889,9	794,59171	167	BU	1822,43	1627,24775
68	BU	922,867	824,02794	168	AG	1825,56	1630,04252
69	AG	929,654	830,08806	169	BU	1839,55	1642,5342
70	BG	960,702	857,81082	170	AG	1856,71	1657,85636
71	AU	960,735	857,84028	171	AG	1871,6	1671,15164

Tabelle 4.6: Schwingungsanalyse von Mini7

72	BU	961,823	858,81176	172	BU	1872,8	1672,22312
73	AG	963,125	859,97431	173	BU	3151,28	2813,77791
74	BG	964,245	860,97436	174	AG	3151,29	2813,78684
75	AU	996,858	890,09451	175	BG	3169,58	2830,11798
76	BG	1019,02	909,88296	176	AU	3169,58	2830,11798
77	AU	1019,82	910,59728	177	BG	3185,9	2844,69011
78	BG	1028,18	918,06192	178	AU	3185,9	2844,69011
79	BU	1039,67	928,32134	179	BU	3186,05	2844,82405
80	AG	1040,17	928,76779	180	AG	3186,07	2844,8419
81	AU	1058,86	945,45609	181	BU	3188,43	2846,94915
82	BG	1077,68	962,26047	182	AG	3188,47	2846,98486
83	BU	1093,52	976,40401	183	AG	3194,22	2852,11904
84	AG	1094,72	977,47549	184	BU	3194,23	2852,12797
85	AU	1119,86	999,92299	185	BU	3196,8	2854,42272
86	BG	1120,94	1000,88733	186	AG	3197,13	2854,71738
87	AU	1129,86	1008,85199	187	AU	3215,53	2871,14674
88	BU	1136,08	1014,40583	188	BG	3215,54	2871,15567
89	AG	1136,18	1014,49512	189	BU	3216,75	2872,23608
90	BG	1139,2	1017,19168	190	AG	3216,84	2872,31644
91	AU	1140,73	1018,55782	191	BG	3247,82	2899,97848
92	BU	1147,45	1024,55811	192	AU	3247,83	2899,98741
93	AG	1158,55	1034,4693	193	BG	3248,97	2901,00531
94	BG	1161,03	1036,68369	194	AU	3249,08	2901,10353
95	AU	1161,1	1036,74619	195	BG	3250,59	2902,45181
96	AU	1181,87	1055,29172	196	AU	3250,6	2902,46074
97	BG	1182,44	1055,80068	197	BG	3251,17	2902,96969
98	BG	1196,16	1068,05126	198	AU	3251,17	2902,96969
99	AU	1196,16	1068,05126	199	BU	3255,65	2906,96989
100	BU	1223,76	1092,6953	200	AG	3255,69	2907,0056
101	AG	1225,25	1094,02573	201	BU	3260,63	2911,41653
102	BU	1239,16	1106,44596	202	AG	3260,68	2911,46117
103	AG	1240,29	1107,45494	203	BG	3279,7	2928,44413
104	AG	1267,68	1131,91147	204	AU	3279,7	2928,44413
105	BU	1276,73	1139,99222	205	BU	3281,73	2930,25672
106	BG	1289,28	1151,19811	206	AG	3281,86	2930,37279
107	AU	1289,29	1151,20704	207	BU	3313,75	2958,84738
108	BU	1316,78	1175,75286	208	AG	3313,88	2958,96345
109	AG	1317,77	1176,63683	209	BU	3315,95	2960,81175
110	BU	1332,49	1189,78032	210	AG	3319,09	2963,61546
111	AG	1336,99	1193,79837	211	AG	3340,36	2982,60744

Tabelle 4.6: Schwingungsanalyse von Mini7

112	BU	1342,12	1198,37895	212	BU	3348,17	2989,58099
113	AG	1368,67	1222,08544	213	AG	3427,69	3060,5844
114	BU	1383,04	1234,91642	214	BU	3427,7	3060,59333
115	AG	1385,05	1236,71115	215	BU	3455,75	3085,63918
116	BG	1405,84	1255,27454	216	AG	3455,97	3085,83561

# Kapitel 5

## Infrarot-Spektroskopie

Von allen untersuchten Molekülen wurden Infrarot-Spektren aufgenommen, da die Schwingungsspektren des Grundzustands für die spätere Zuordnung der vibronischen Übergänge des ersten angeregten Zustands von größter Wichtigkeit sind (s. Kap.8.6, Kap.8.7 und Kap.8.8).

Die Spektren wurden mit zwei verschiedenen Spektrometern aufgenommen:

1. Perkin Elmer PE 882, ein Zweistrahlgerät mit einer spektralen Auflösung von  $1,2 \text{ cm}^{-1}$ ; Meßbereich:  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$
2. Bruker IFS 113; ein Fast-Fourier-Transform-Spektrometer, mit einer spektralen Auflösung von  $1 \text{ cm}^{-1}$  im MIR und  $2 \text{ cm}^{-1}$  im FIR; Meßbereich:  $4000 - 50 \text{ cm}^{-1}$

Das IFS 113 hat ein Helium-Kühlsystem, so daß die Spektren bei einer Temperatur von ca.  $6 - 8 \text{ K}$  aufgenommen werden konnten. Messungen unterhalb von  $600 \text{ cm}^{-1}$  wurden mit einem Polyethylenpressling (PE) durchgeführt, alle anderen mit einem Kaliumbromid-Pressling (KBr). Die jeweiligen Meßdaten sind den Beschreibungen der jeweiligen Abbildung zu entnehmen.

Infrarot Spektren kann man in bestimmte Bereiche unterteilen[66]:

1. Der Bereich über  $1300 \text{ cm}^{-1}$  wird als Funktionsgruppen-Region bezeichnet. Dort findet man die charakteristischen Streckschwingungen von Funktionellen Gruppen wie  $-\text{OH}$ ,  $-\text{C}=\text{C}-$  und  $-\text{C}=\text{O}$ .

2. Der Bereich zwischen 900 und 650  $cm^{-1}$  deutet auf aromatische und heteroaromatische Strukturen hin. Starke C-H-Biegeschwingungen und Ringbiegeschwingungen werden in dieser Region sichtbar.
3. Der dazwischenliegende Bereich 1300 und 900  $cm^{-1}$  wird *finger-print*-Bereich genannt. Diese Region ist charakteristisch für jedes Molekül.

Die Polyenstruktur der Carotinoide liefert Banden zwischen 1650 und 1550  $cm^{-1}$  [67] (C=C-Streckschwingungen) und sehr starke Banden zwischen 990 und 960  $cm^{-1}$  (CH-out-of-plane-Deformationsschwingungen). Ketone besitzen eine sehr charakteristische C=O-Streckschwingungsfrequenz zwischen 1600 und 1700  $cm^{-1}$ .

Die Bandenintensitäten sind in der für IR-Banden üblichen Beschreibung angegeben: w (weak), m (medium), s (strong) und vs (very strong).

## 5.1 IR-Spektren des C18

Das IR-Spektrum von C18 zeichnet sich besonders durch die sehr starken Banden der C=C-Streckschwingungen bei 1520 und 1560  $cm^{-1}$  und eine starke C=O-Streckschwingung bei 1678  $cm^{-1}$  aus. Desweiteren existiert zwischen 789 und 1239  $cm^{-1}$  ein Bereich starker Absorptionen, der den CH-out-of-plane-Deformationsschwingungen zuzuordnen ist.

Das niederfrequente IR-Spektrum wurde von C.P. Jellen aufgenommen [68] und zugeordnet.

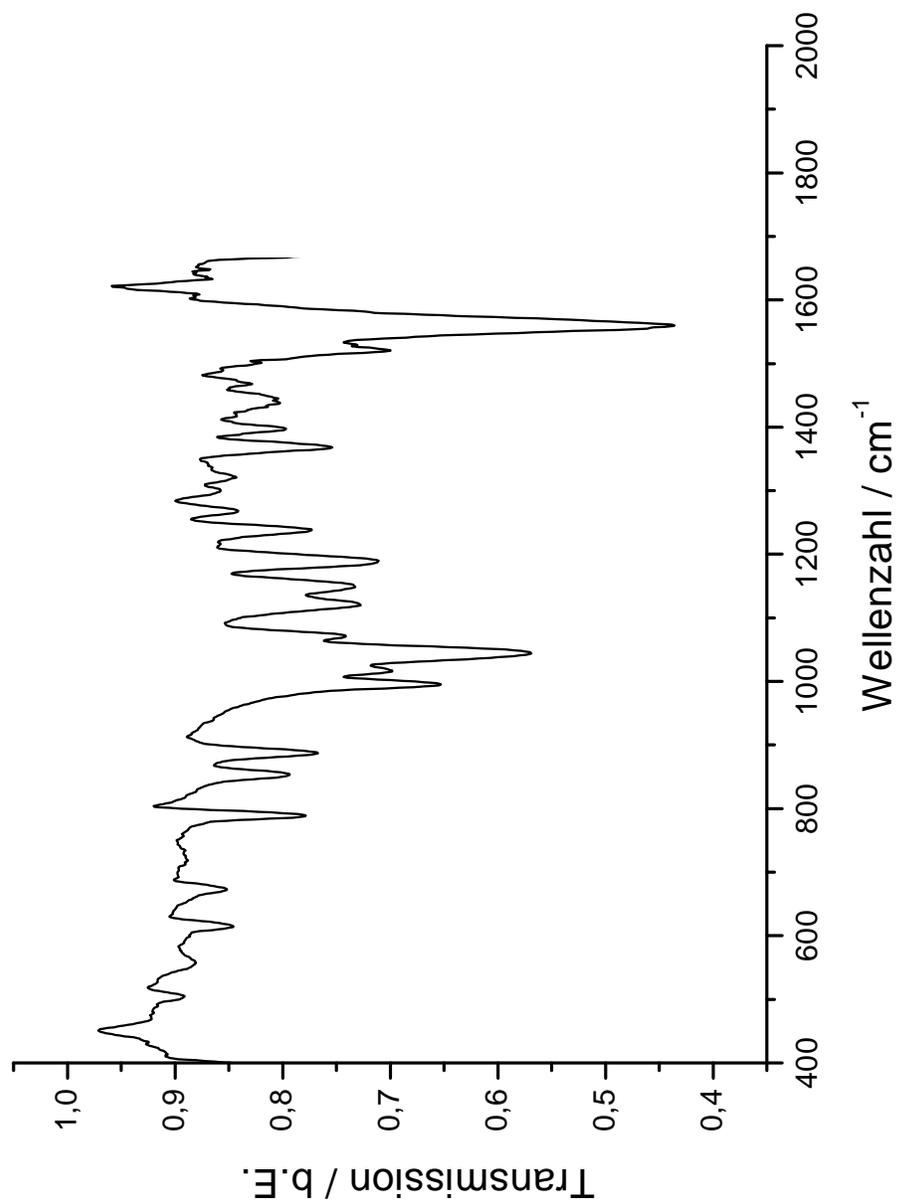


Abbildung 5.1: C18, IR-Spektrum, hochfrequent; Gerät: PE 882, 25° C, KBr

Tabelle 5.1: hochfrequente IR-Banden von C18

Peak / [ $cm^{-1}$ ]	Intensität	Peak / [ $cm^{-1}$ ]	Intensität
505	w	1268	w
528	w	1300	w
557	w	1321	s
615	m	1368	m
675	m	1397	m
789	s	1438	m
855	s	1445	m
887	s	1468	w
995	vs	1490	w
1016	s	1501	m
1044	vs	1520	s
1071	s	1560	vs
1120	s	1609	m
1149	s	1633	m
1190	s	1648	m
1239	s	1678	vs

Tabelle 5.2: niederfrequente IR-Banden von C18

Peak / [ $cm^{-1}$ ]	Intensität	Peak / [ $cm^{-1}$ ]	Intensität
52	w	359	s
65	s	390	s
97	w	408	s
128	m	433	m
131	m	445	m
146	s	507	vs
216	m	528	m
231	s	553	s
264	m	570	m
274	s	589	w
330	m	618	vs

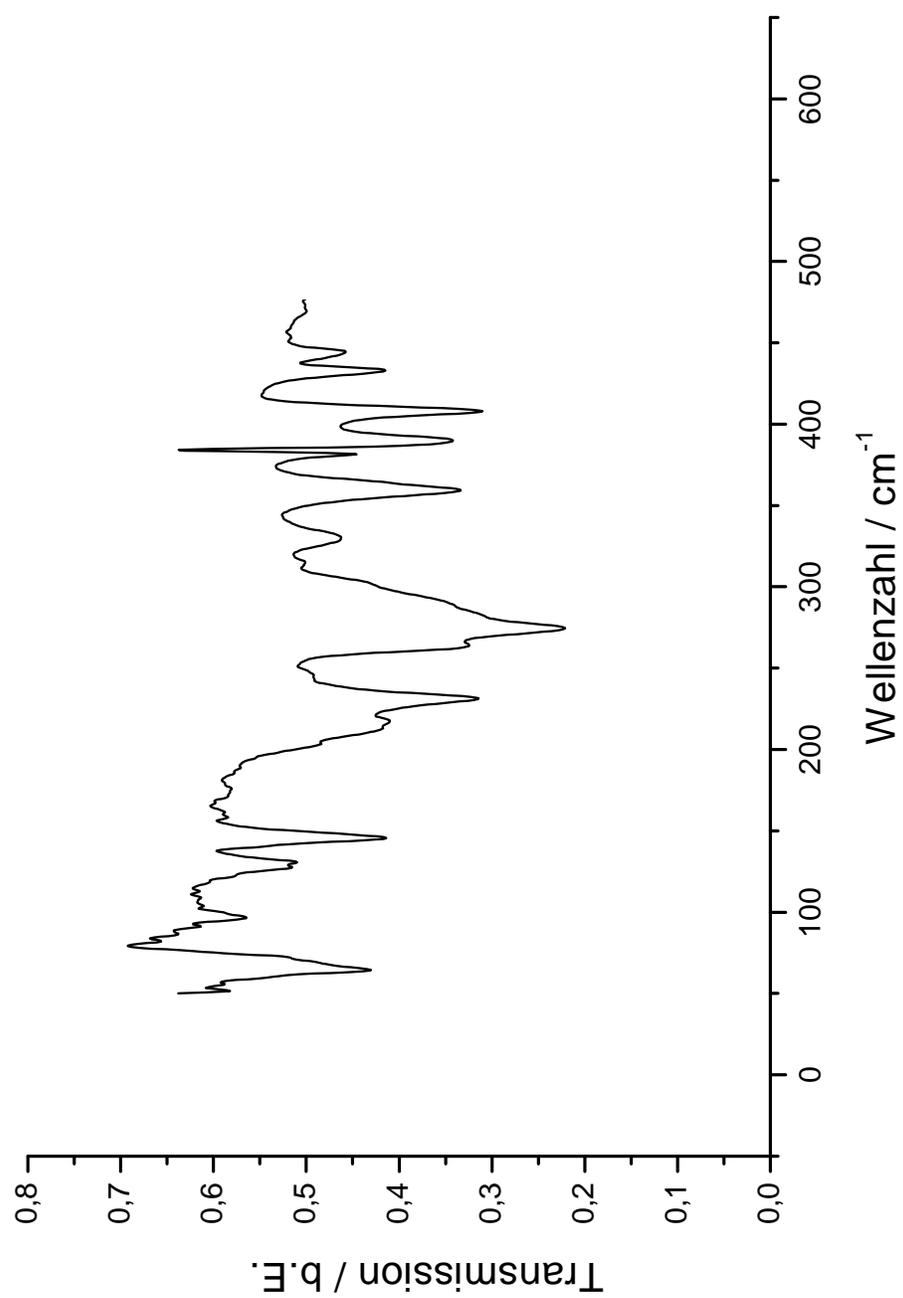


Abbildung 5.2: C18 IR-Spektrum, niederfrequent; Gerät: IFS 113, 7K, PE

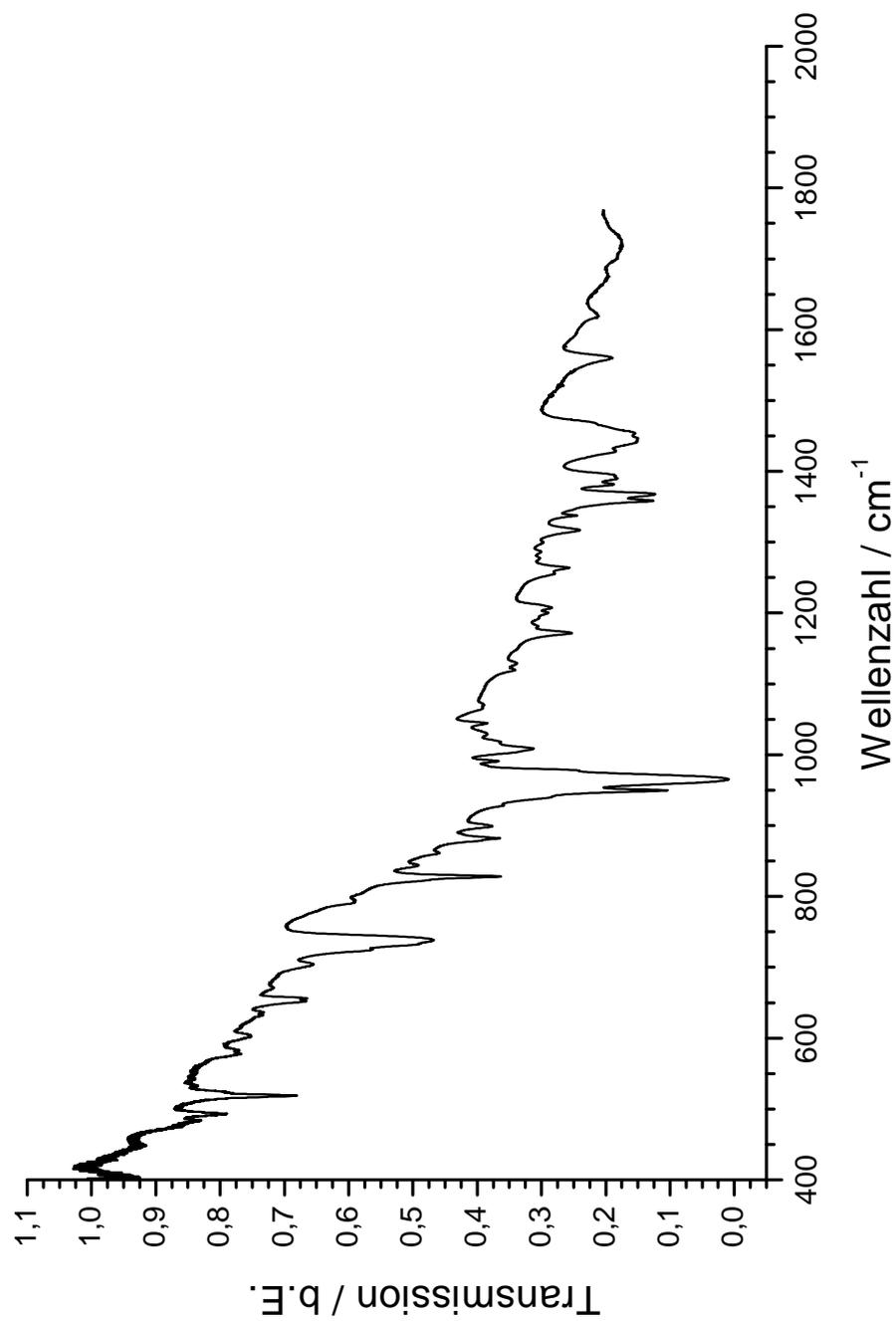
## 5.2 IR-Spektren des $\beta$ -Carotin

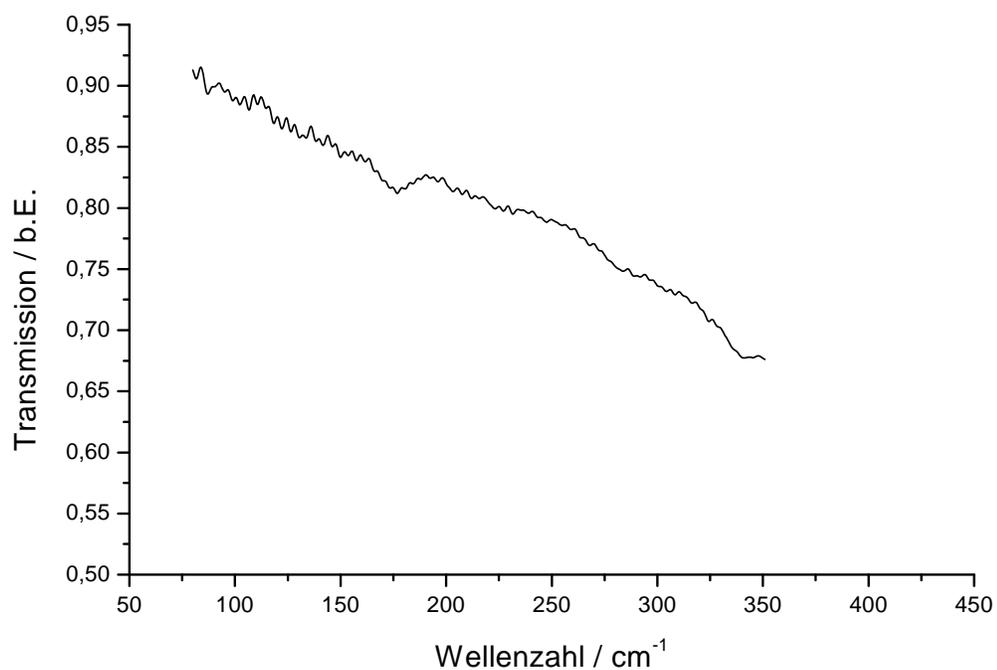
Die Aufnahme der  $\beta$ -Carotinspektren gestaltete sich schwieriger als bei dem C18-Dion, da der Preßling in erhöhtem Maße die Infrarotstrahlung reflektiert. Diese Beobachtung wurde sowohl im KBr- als auch im PE-Pressling gemacht. Das Spektrum stimmt mit bisher gemachten IR-Spektren überein [53].

Tabelle 5.3: hochfrequente IR-Banden von  $\beta$ -Carotin

Peak / [ $cm^{-1}$ ]	Intensität	Peak / [ $cm^{-1}$ ]	Intensität
402	m	1044	w
448	w	1120	w
493	m	1128	w
519	s	1172	m
577	w	1207	w
601	w	1264	w
653	m	1317	w
704	w	1338	w
738	s	1359	s
792	w	1368	s
828	s	1382	m
843	w	1390	m
861	w	1428	m
882	w	1446	s
899	m	1560	m
950	vs	1619	w
965	vs	1720	w
1009	m		

Im niederfrequenten Spektrum des  $\beta$ -Carotins sind lediglich 17 Peaks eindeutig zu erkennen. Ab ca.  $350\text{ cm}^{-1}$  ist eine Folge von Signalen zu erkennen, die alle  $2\text{ cm}^{-1}$  auftritt (s. Abb.5.4) und vermutlich auf eine Interferenz oder auf die Normierung bezogen auf das Untergrundspektrum zurückzuführen ist.

Abbildung 5.3:  $\beta$ -Carotin, IR-Spektrum, hochfrequent; Gerat: IFS 113, 7K,

Abbildung 5.4:  $\beta$ -Carotin, IR-Spektrum, niederfrequent; IFS 113, 7 K, PETabelle 5.4: niederfrequente IR-Banden von  $\beta$ -Carotin

Peak / [ $cm^{-1}$ ]	Intensität	Peak / [ $cm^{-1}$ ]	Intensität
177	w	402	vs
340	w	434	w
371	s	448	w
384	w		

## 5.3 IR-Spektren des Mini7

Die Mini7-Probe hat die gleichen reflektierenden Eigenschaften wie das  $\beta$ -Carotin. Trotzdem ist es gelungen sehr gut aufgelöste Spektren zu erhalten, so daß selbst im tieffrequenten Bereich noch 32 Peaks zu beobachten sind (s. Abb.5.6 und Tab.5.6). Auch hier ist zu erkennen, daß ab ca.  $100\text{ cm}^{-1}$  eine Progression auftaucht.

Tabelle 5.5: hochfrequente IR-Banden von Mini7

Peak / [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Intensität	Peak / [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Intensität
506	s	1303	s
525	m	1334	s
581	m	1339	m
626	s	1366	vs
653	m	1389	m
700	s	1395	s
809	m	1422	s
830	m	1433	s
848	m	1441	w
874	s	1446	w
890	m	1459	s
927	m	1469	s
950	vs	1529	w
964	vs	1584	s
989	m	1590	s
1005	s	1608	w
1029	m	1677	w
1050	m	1695	w
1066	w	1720	w
1120	m	1784	w
1133	w	1790	w
1179	m	1807	w
1208	m	1835	w
1272	s	1852	w

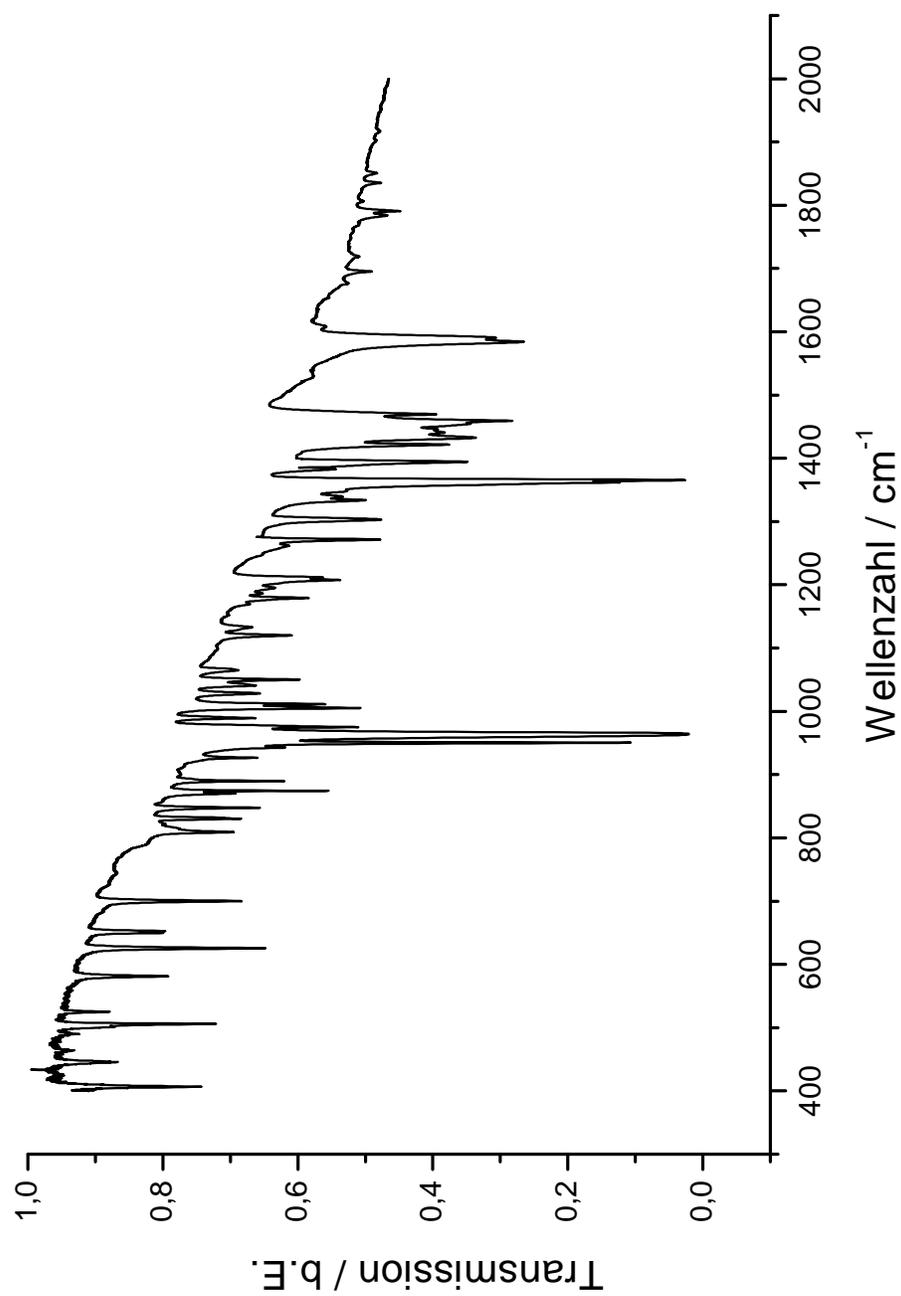


Abbildung 5.5: Mini7, IR-Spektrum, hochfrequent; Gerät: IFS 113, 7 K,

KBr

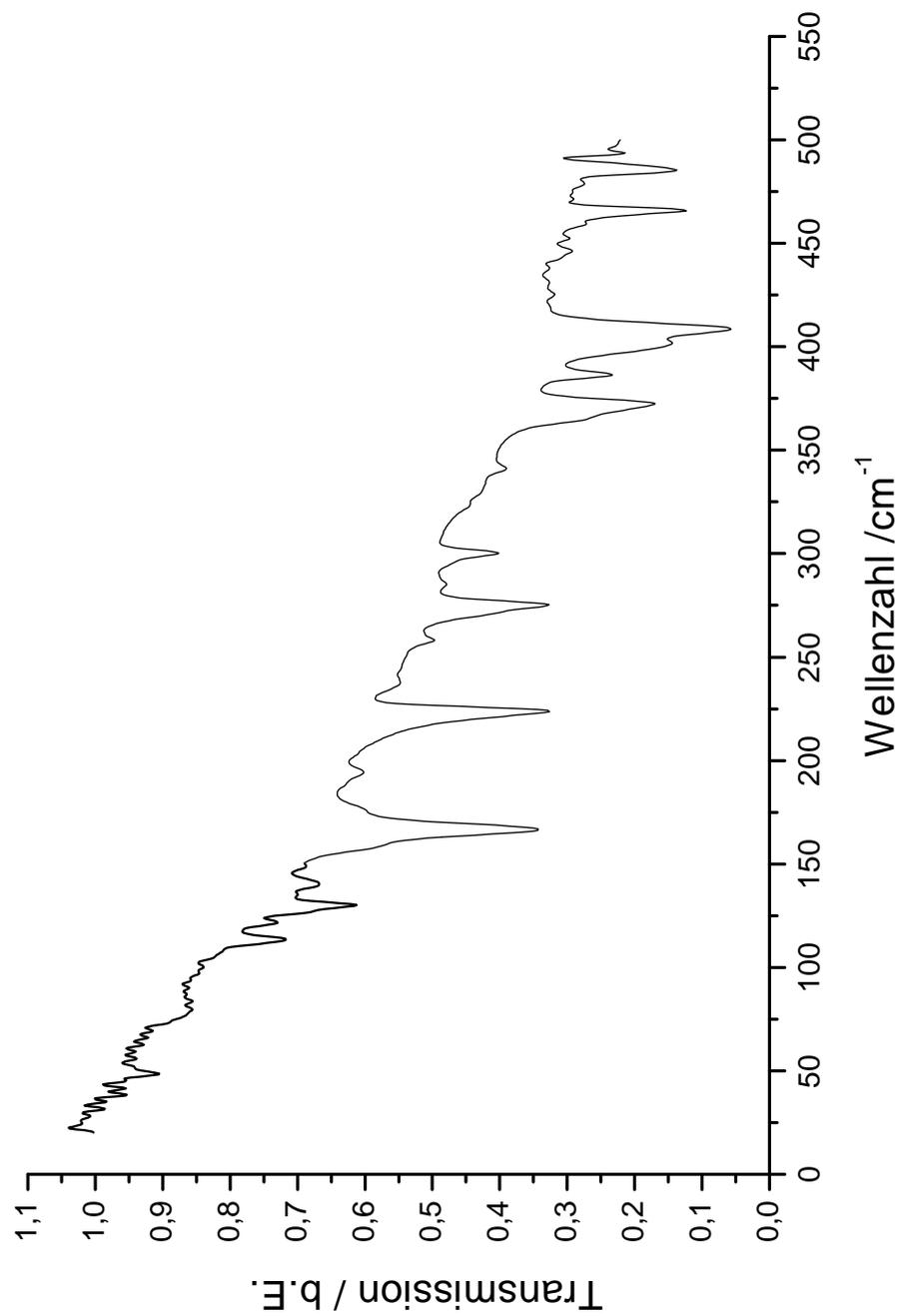


Abbildung 5.6: Mini7, IR-Spektrum, niederfrequent; Gerät: IFS 113, 7 K,

Tabelle 5.6: niederfrequente IR-Banden von Mini7

Peak / [ $cm^{-1}$ ]	Intensität	Peak / [ $cm^{-1}$ ]	Intensität
25	w	258	w
28	w	275	s
32	w	285	w
35	w	300	m
38	w	341	w
41	w	372	s
49	w	386	m
80	m	402	m
113	m	409	s
121	w	425	w
130	m	446	w
141	w	452	w
167	s	466	s
194	w	479	w
224	s	485	s
238	w	494	m

# Kapitel 6

## Ramanspektroskopie

Der Raman-Effekt ist ein Streuungsphänomen, das 1923 von A. Smekal [69] theoretisch vorhergesagt und 1928 von C. V. Raman [70] experimentell bestätigt worden ist.

Wenn Licht der Frequenz  $\nu_I$  auf Moleküle trifft, kann dieses Licht gestreut werden. Dabei kann die Frequenz des gestreuten Lichtes die des eingestrahnten Lichtes sein, die Rayleigh-Streuung, oder eine verschobene Frequenz  $\nu_s = \nu_I \pm \nu_{intern}$ , die Raman-Streuung. Die Frequenz  $\nu_{intern}$  ist eine interne Frequenz, die von Rotations- und Schwingungsübergängen abhängt.

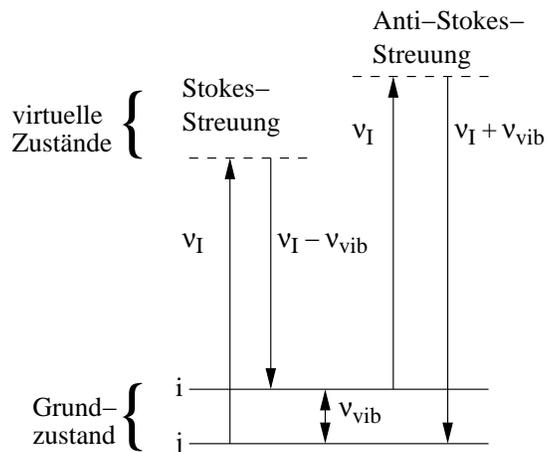


Abbildung 6.1: Stokes- und Anti-Stokes-Streuung

Das Molekül wird in einen virtuellen Zustand, den man sich anschaulich

als eine Verzerrung des Elektronengerüsts durch das elektrische Feld des Lichtes vorstellen kann, angeregt, von welchem aus wieder eine Relaxation in den Grundzustand stattfindet (s. Abb. 6.1). Geht die Anregung von einem Schwingungsniveau  $j$  aus, mit  $E_j < E_i$ , relaxiert das Molekül in den Zustand  $i$ . Dabei geht die Energie  $\nu_I - \nu_{vib}$  verloren, und die resultierende Streufrequenz ist bezüglich der Anregungsfrequenz bathochrom verschoben. Dies nennt man die Stokes-Streuung.

Findet die Anregung vom energetisch höherliegenden Schwingungsniveau  $i$  statt und die Relaxation endet im Niveau  $j$ , ist die resultierende Streuung hypsochrom verschoben, d.h. die Energie ist höher ( $\nu_I + \nu_{vib}$ ), so daß man von Anti-Stokes-Streuung spricht.

Die Energie der Anregungsfrequenz bestimmt die Lage des jeweiligen virtuellen Zustands (s. Abb. 6.2). Fällt das virtuelle Niveau mit einem reellen Zustand zusammen, findet eine Verstärkung der Streustrahlung statt und man spricht von Resonanz-Raman-Streuung. Im Nicht-Resonanzfall wird kein realer Zustand angeregt und bei präresonanter Anregung findet schon eine Verstärkung der Streusignale statt.

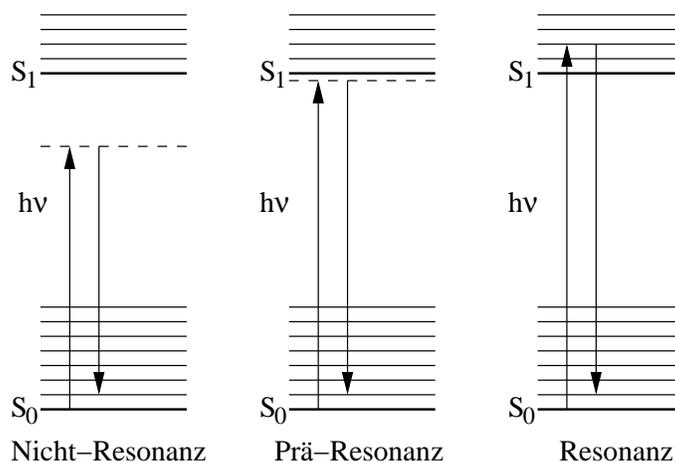


Abbildung 6.2: Methoden der Anregung für Raman-Streuung

## 6.1 Ramanstreuung

Ist ein Molekül einem elektrischen Feld ausgesetzt, reagieren Elektronen und Kerne darauf, indem sie sich entsprechend dem Coulombschen Gesetz in die entgegengesetzte Richtung bewegen. Das elektrische Feld induziert in dem Molekül ein Dipolmoment, das sich linear proportional zum elektrischen Feld

verhält, so lange die elektrische Feldstärke nicht zu groß ist. Das induzierte Dipolmoment ist gegeben durch:

$$\mu_{ind} = \alpha E \quad (6.1)$$

Hier ist  $\alpha$  die Proportionalitätskonstante und wird Polarisierbarkeit genannt. Sie ist charakteristisch für jedes Molekül. Die Polarisierbarkeit  $\alpha$  ist ein Maß dafür, wie stark die Elektronen relativ zum Kern verschoben werden können. Die Polarisierbarkeit ist eine anisotrope Größe und weist somit in verschiedenen Raumrichtungen andere Werte auf [71]. Man kann die Polarisierbarkeit, die ein Tensor ist, als Matrix ausdrücken:

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (6.2)$$

Die Diagonalelemente entsprechen der Polarisierbarkeit entlang den entsprechenden Achsen des Moleküls.

Die Größen  $\mu$  und  $E$  aus Gl.6.1 sind vektorielle Größen. Der Betrag von  $E$  wird als

$$E = E_0 \sin 2\pi c \tilde{\nu}_0 t \quad (6.3)$$

beschrieben. Hier ist  $E_0$  die Maximalamplitude und  $\tilde{\nu}_0$  die Wellenzahl der eingestrahlten, monochromatischen Strahlung. In erster Näherung hängt die Polarisierbarkeit linear von der durch die Elongation bei Schwingungen im elektrischen Feld hervorgerufenen Störungen ab. Also gilt:

$$\alpha = \alpha_{0v} + \alpha_{1v} \sin 2\pi c (2\tilde{\nu}_v) t \quad (6.4)$$

$\alpha_{0v}$  ist die mittlere Polarisierbarkeit und  $\alpha_{1v}$  die Maximalamplitude der Störung. Faßt man nun Gl.6.3 und Gl.6.4 zusammen, erhält man

$$\mu_{ind} = \alpha_{0v} E_0 \sin 2\pi c \tilde{\nu}_0 t + \alpha_{1v} \sin 2\pi c (2\tilde{\nu}_v) t E_0 \sin 2\pi c \tilde{\nu}_0 t \quad (6.5)$$

Mit dem Additionstheorem

$$\sin \alpha \sin \beta = \frac{1}{2} [\cos(\alpha - \beta) - \cos(\alpha + \beta)] \quad (6.6)$$

folgt:

$$\begin{aligned} \mu_{ind} = & \alpha_{0v} E_0 \sin 2\pi c \tilde{\nu}_0 t \\ & + \frac{1}{2} \alpha_{1v} E_0 \cos(2\pi c (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_v)) t \\ & - \frac{1}{2} \alpha_{1v} E_0 \cos(2\pi c (\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_v)) t \end{aligned} \quad (6.7)$$

Das induzierte Dipolmoment ändert sich mit den drei Frequenzen  $c\tilde{\nu}_0$ ,  $(c\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_v)$  und  $(c\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_v)$ , die den Frequenzen von Rayleigh-, Stokes- und Anti-Stokes-Streuung entsprechen. Zur Auswertung von Ramanspektren wird jedoch nicht die Wellenzahl der beobachteten Linien, sondern die Differenz zur Wellenzahl des eingestrahnten Lichts genommen. Die Einheiten sind dann relative Wellenzahlen bezüglich der Anregungswellenlänge.

Die Intensität  $I_{gf}$  der Ramanstreusignale läßt sich quantitativ durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$I_{gf} = \text{const} I_0 (\tilde{\nu}_0 \pm \tilde{\nu}_{gf})^4 \sum_{\rho\sigma} |\alpha_{\rho\sigma}|^2 \quad (6.8)$$

oder vereinfacht:

$$I_{gf} = \sigma_{gf} I_0 \quad (6.9)$$

mit  $I_{gf}$ : molekulare Streuintensität, Index g: Ausgangszustand, Index f: Endzustand,  $I_0$ : Intensität des Anregungslichtes,  $\sigma_{gf}$ : molekularer Streuquerschnitt,  $\sum_{\rho\sigma}$ : Summe über die Quadrate der Streutensorelemente

Der Streutensor  $\alpha_{gf}$  kann mit Hilfe der quantenmechanischen Betrachtung nach Kramers, Heisenberg und Dirac [72][73] wie folgt beschrieben werden:

$$\begin{aligned}
 (\alpha_{\rho\sigma})_{gf} = \sum_e & \left( \underbrace{\frac{\langle \Psi_g | M_\rho | \Psi_e \rangle \langle \Psi_e | M_\rho | \Psi_f \rangle}{E_e - E_g - E_0 + i\Gamma_e}}_{\text{Resonanzterm}} \right. \\
 & \left. + \underbrace{\frac{\langle \Psi_g | M_\sigma | \Psi_e \rangle \langle \Psi_e | M_\sigma | \Psi_f \rangle}{E_e - E_f + E_0 + i\Gamma_e}}_{\text{Anti-Resonanzterm}} \right) \quad (6.10)
 \end{aligned}$$

In dieser Gleichung sind die Übergangsmomente für den Anregungsprozeß  $\langle \Psi_g | M_\rho | \Psi_e \rangle$  und für die Streustrahlung  $\langle \Psi_e | M_\sigma | \Psi_f \rangle$  sowie der Dämpfungsfaktor enthalten. Der Dämpfungsfaktor  $\Gamma_e$  stellt im einfachsten Fall die reziproke Lebensdauer des isolierten Moleküls dar, der nach Mukamel für größere Moleküle in Lösung über verschiedene stochastische Methoden errechnet werden kann [74]. Eine weiterführende Betrachtung findet man unter [75] und [76].

## 6.2 Aufbau der Apparatur

Die Ramanspektren wurden mit einem Raman-Spektrometer der Fa. Jarrel-Ash, Modell 25-400, aufgenommen. Als Kernstück enthält dieses einen 1m-Doppelmonochromator in Czerny-Turner-Anordnung mit jeweils einem Reflektionsgitter von  $1180 \frac{\text{Linien}}{\text{mm}}$ . Der Gittervorschub erfolgt mittels eines Schrittmotors und kann von  $0,0125 \text{ cm}^{-1}$  bis  $2 \text{ cm}^{-1}$  variiert werden. Die Dispersion erfolgt über einen Wellenzahlbereich von  $11000 - 23200 \text{ cm}^{-1}$ . Eintritts-, Mittel- und Austrittsspalt werden getrennt voneinander eingestellt. Der einstellbare Bereich reicht von  $5 - 3000 \mu\text{m}$ . Die erste Drehung der Mikrometerschrauben verändert die Größe um  $100 \mu\text{m}$ , jede weitere Drehung um  $500 \mu\text{m}$ . Als Detektor wurde ein Peltiergekühlter Photomultiplier (RCA C31034) bei einer Betriebsspannung von  $1,69 \text{ kV}$  eingesetzt, an den ein Photonenzählsystem [77] angeschlossen ist. Die danach übertragenen Photonenzählraten basieren auf einer Meßzeitbasis von  $25 \text{ ms}$ , die von einem Quarzoszillator vorgegeben wird. Der Aufbau der Meßapparatur wird in Abb.6.3 gezeigt. Näheres zu dieser Hard- und Software wird in der Dissertation von W. Rauch[78] beschrieben.

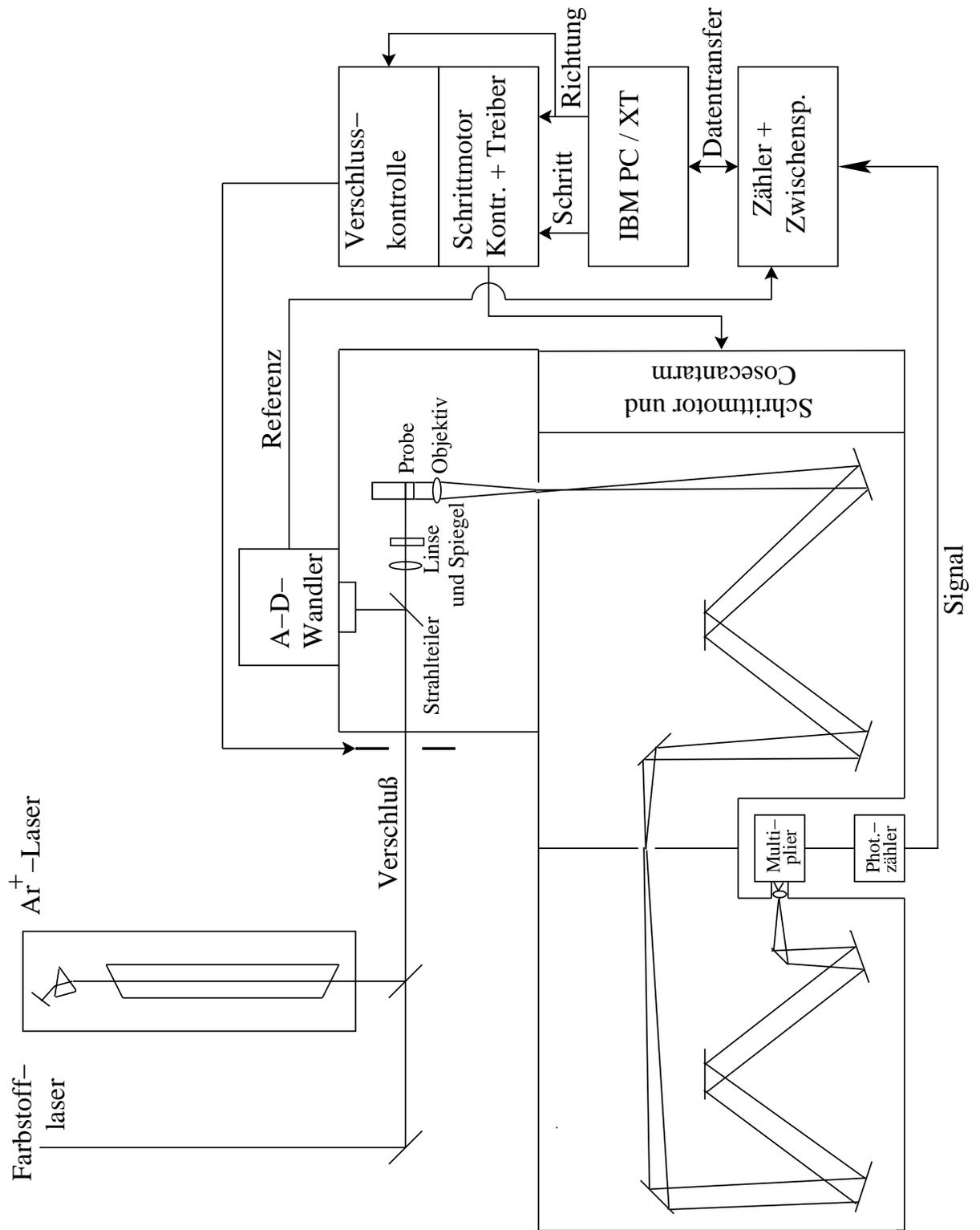


Abbildung 6.3: Aufbau der Laser-Raman-Apparatur

## 6.3 Durchführung der Messungen

Die Ramanmessungen wurden an kristallinen Proben durchgeführt. Dazu wurden die Proben in ein Glasröhrchen mit 0,5 mm Durchmesser gefüllt, mit Stickstoff gespült und luftdicht verschlossen.

### 6.3.1 Ramanspektrum des C18

Das Ramanspektrum von C18 (s. Abb.6.4) wurde bei einer Anregungswellenlänge von 514,5 nm mit einer Leistung von 50 mW aufgenommen. Die Breite aller drei Spalte betrug  $1100\mu\text{m}$ .

Das Spektrum zeichnet sich besonders durch zwei dominante, sehr starke Banden bei  $1192\text{ cm}^{-1}$  und bei  $1528\text{ cm}^{-1}$  (s.a. Tab.6.1) aus.

Tabelle 6.1: hochfrequente Raman-Banden von C18

Nr.	Peak / [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Intensität	Nr.	Peak / [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Intensität
1	1012	s	11	3073	w
2	1141	s	12	4000	w
3	1192	vs	13	4375	w
4	1300	m	14	4375	w
5	1435	m	15	4465	w
6	1528	vs	16	5281	w
7	1672	w	17	5611	w
8	1813	w	18	5884	w
9	2557	w	19	6250	w
10	2734	m			

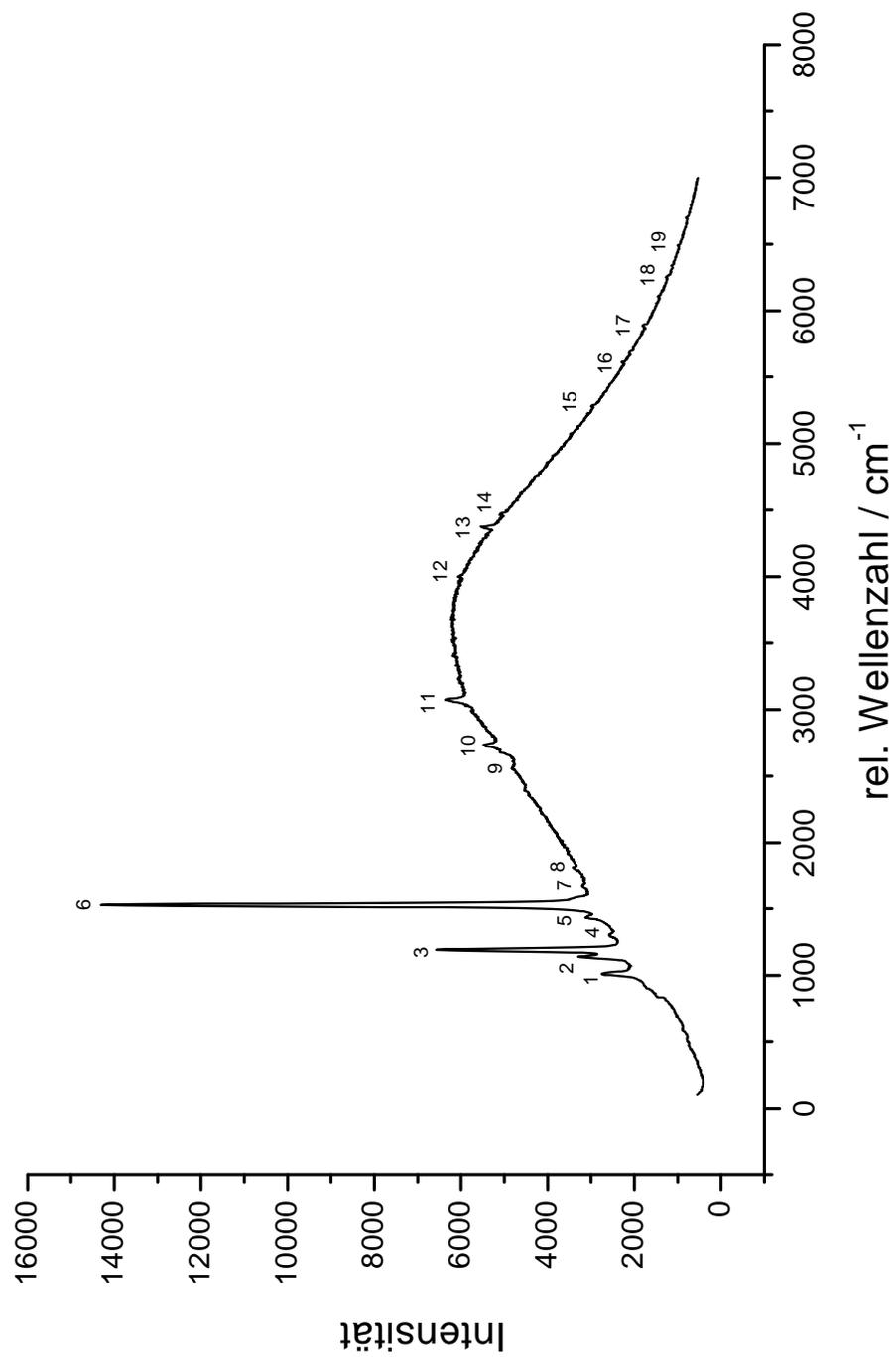


Abbildung 6.4: C18, Ramanspektrum, Feststoff, 514,5 nm, 50 mW

Ein Spektrum der niederfrequenten Ramanlinien wurde von C. Jellen [68] aufgenommen. Die Banden sind in Tab.6.2 aufgelistet.

Tabelle 6.2: niederfrequente Raman-Banden von C18

Peak / [ $cm^{-1}$ ]	Intensität	Peak / [ $cm^{-1}$ ]	Intensität
50	w	214	w
55	w	243	w
67	w	258	m
86	w	264	w
111	m	311	w
117	w	343	w
139	w	355	w
181	w	433	w
200	w	475	w

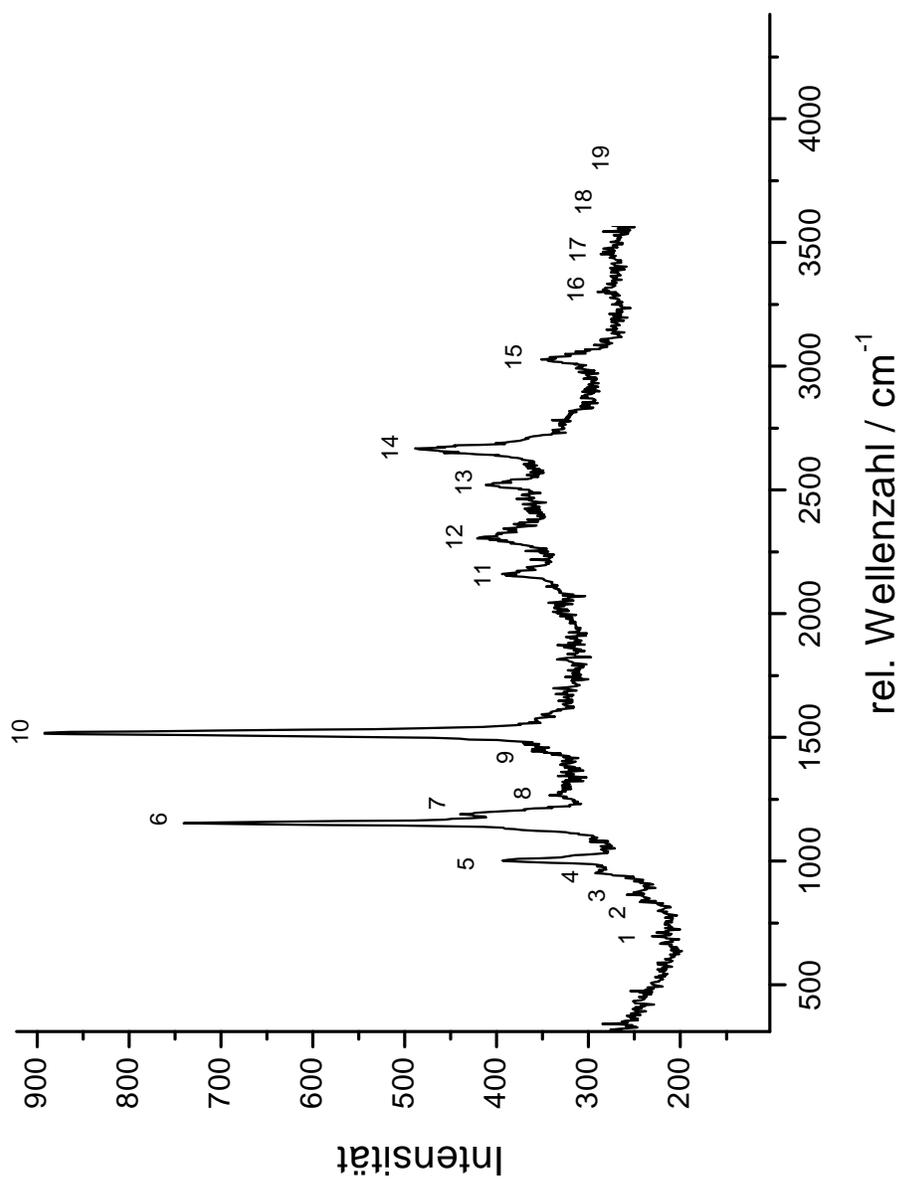
6.3.2 Ramanspektrum des  $\beta$ -CarotinAbbildung 6.5:  $\beta$ -Carotin, Ramanspektrum, Feststoff, 476.5 nm, 50 mW

Tabelle 6.3: hochfrequente Raman-Banden von  $\beta$ -Carotin

Nr.	Peak / [ $cm^{-1}$ ]	Intensität	Nr.	Peak / [ $cm^{-1}$ ]	Intensität
1	667	w	11	2161	m
2	841	w	12	2305	m
3	865	w	13	2518	m
4	952	w	14	2668	s
5	1003	s	15	3028	m
6	1153	vs	16	3301	w
7	1289	m	17	3463	w
8	1267	w	18	3673	w
9	1444	w	19	3805	w
10	1516	vs			

## 6.3.3 Ramanspektrum des Mini7

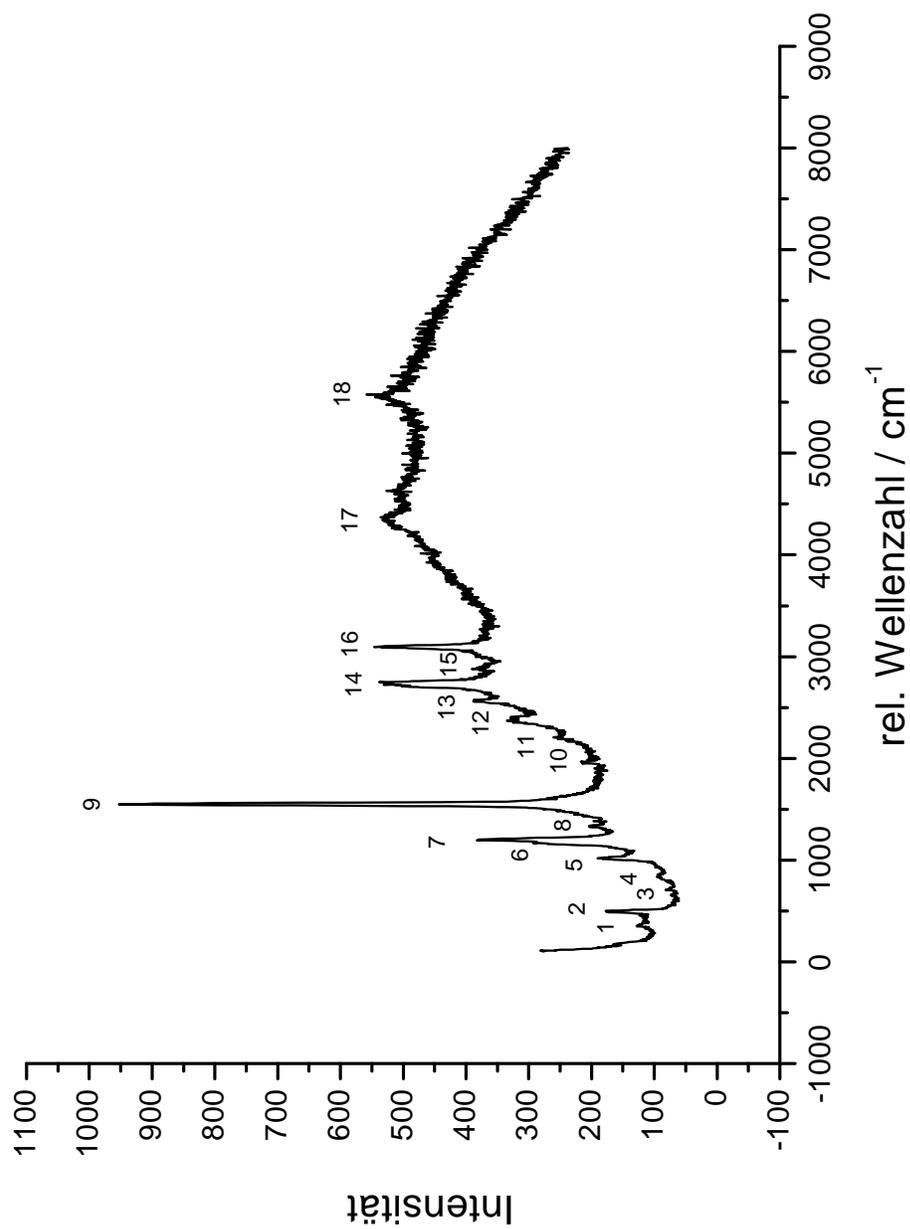


Abbildung 6.6: Mini7, Ramanspektrum, Feststoff, 476.5 nm, 50 mW

Tabelle 6.4: hochfrequente Raman-Banden von Mini7

Nr.	Peak / [ $cm^{-1}$ ]	Intensität	Nr.	Peak / [ $cm^{-1}$ ]	Intensität
1	355	w	10	1966	w
2	499	m	11	2206	w
3	644	w	12	2371	m
4	721	w	13	2560	m
5	841	w	14	2749	s
6	1018	m	15	2881	w
7	1195	w	16	3097	s
8	1336	w	17	4342	w
9	1546	vs	18	5578	w

# Kapitel 7

## Fluoreszenz-Spektroskopie

Die Kenntnis der Fluoreszenzen der Moleküle dient der Bestimmung der ungefähren Lage der elektronischen Zustände. Mit diesem Wissen läßt sich der Bereich abschätzen, in dem man den 0-0-Übergang der einzelnen Zustände suchen muß.

Zur Messung der Fluoreszenzen wurde die gleiche Apparatur wie in Kap.6 verwendet. Der einzige Unterschied besteht darin, daß das Glasröhrchen für die Kristalle durch eine zylindrische Probenküvette ausgetauscht wurde. Mittels eines Elektromotors rotiert die Küvette, um die thermische Belastung pro Molekül, die durch die Lichteinstrahlung gegeben ist, gering zu halten. Gleichzeitig werden durch die Rotation der Küvette mehr Moleküle angeregt, als bei einer ruhenden Küvette. Durch die Positionierung des Lichtstrahls an der Innenseite der Küvette und die Fokussierung des Laserlichts kann eine Reabsorption vernachlässigt werden [78].

### 7.1 Fluoreszenz des C18

In Abb.7.1 ist das Fluoreszenzspektrum von C18 abgebildet. Man erkennt deutlich zwei Fluoreszenzen, die sich jedoch überlagern. Das bedeutet, daß es auch zwei Zustände geben muß, von denen diese Fluoreszenzen emittiert werden können [46] [79]. Die erste Fluoreszenz startet bei  $21.000\text{ cm}^{-1}$  und ist dem  $S_2$ -Zustand zugeordnet, während die zweite ihren Ursprung bei  $19.500\text{ cm}^{-1}$  hat und dem  $S_1$ -Zustand zuzuordnen ist. In Abb.7.3 ist die  $S_1 - S_0$ -

Fluoreszenz zu sehen und man erkennt eine Strukturierung der Bande, was die Möglichkeit einer unstrukturierten Excimerenbande [80] ausschließt.

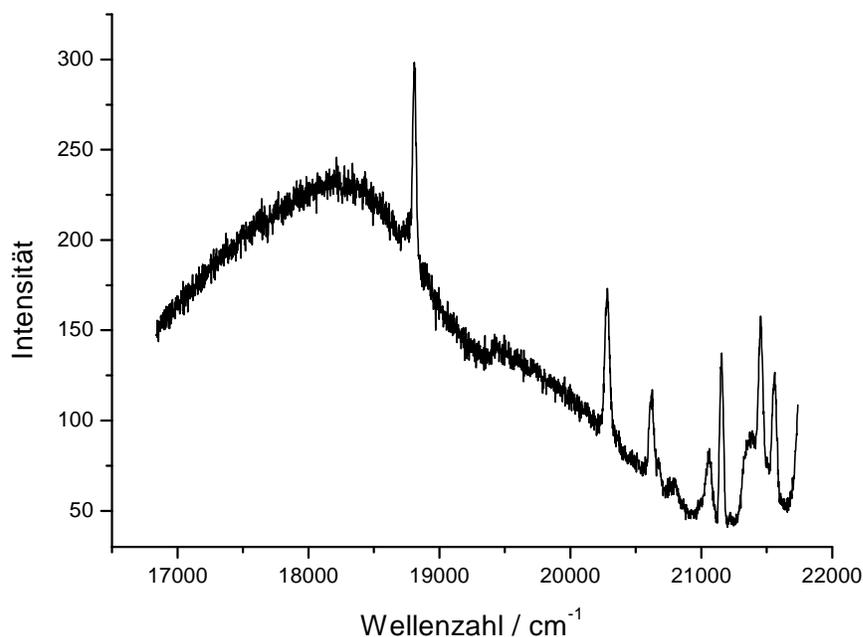


Abbildung 7.1: C18, Fluoreszenzspektrum,  $CHCl_3$ , 457,9 nm, 100 mW

Strahlt man unterhalb der  $S_0 - S_2$ -Absorptionsbande bei 514,5 nm ein, ist immer noch eine Fluoreszenz zu erkennen. Das Phänomen der dualen Fluoreszenz läßt durch die Tatsache erklären, daß nach Anregung des erlaubten  $S_0 - S_2$ -Übergangs der  $S_1$ -Zustand über internal conversion populiert wird und somit auch eine Emission von diesem Zustand stattfindet. Daher muß es eine geringe direkte Anregung geben, die in Abb.7.2 zu erkennen ist.

Führt man konzentrationsabhängige Messungen an C18 durch, läßt sich feststellen, daß die  $S_1 - S_0$ -Fluoreszenz stärker konzentrationsabhängig ist als die  $S_2 - S_0$ -Fluoreszenz. Die Intensität beider Banden nimmt zwar ab, jedoch in unterschiedlichem Maße. Bei  $10^{-4} \frac{mol}{l}$  sind beide Signale noch deutlich zu erkennen, während sich bei einer Konzentration von  $10^{-6} \frac{mol}{l}$  das Verhältnis von  $S_1 - S_0$ - zu  $S_2 - S_0$ -Fluoreszenz einander angleicht.

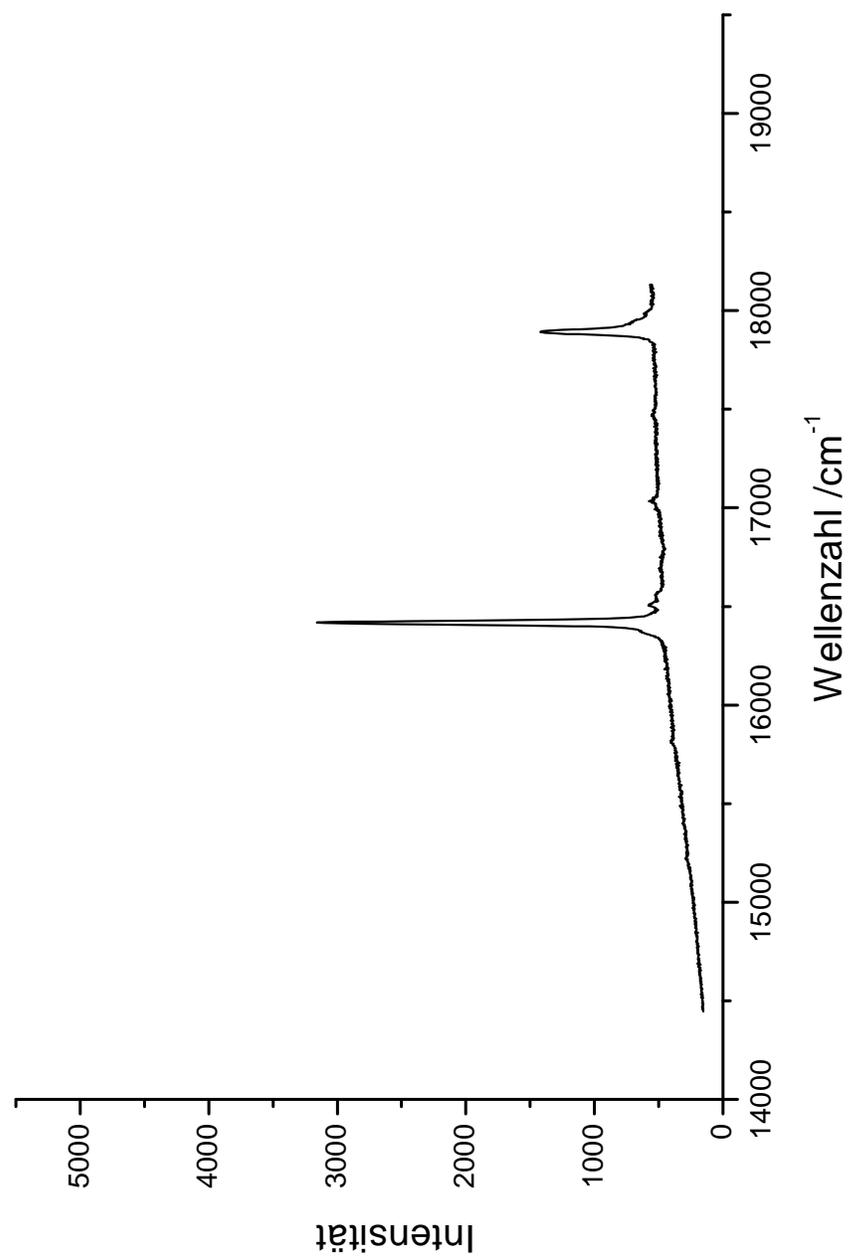


Abbildung 7.2: C18, Fluoreszenzspektrum,  $CHCl_3$ , 514,5 nm, 100 mW

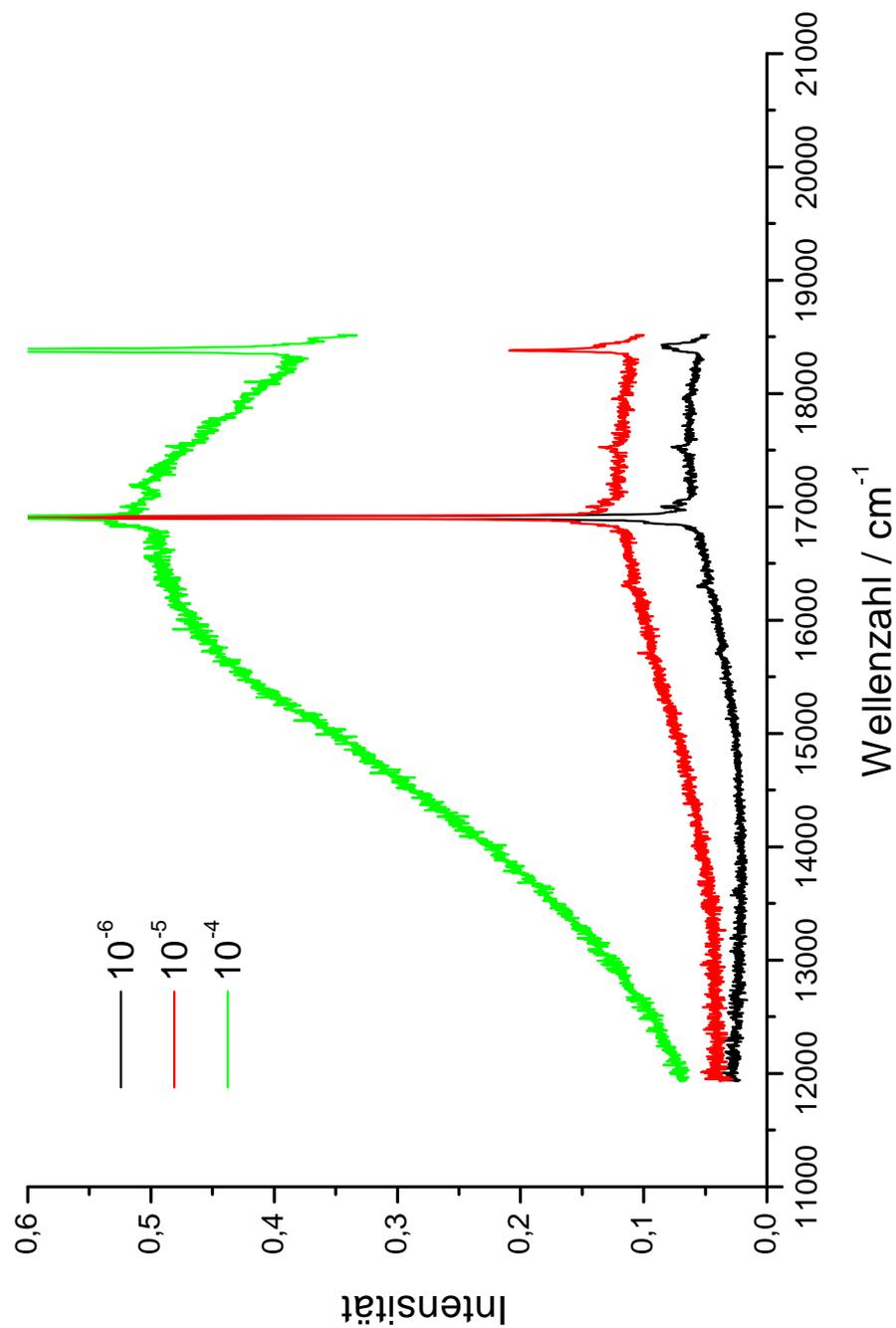


Abbildung 7.3: konzentrationsabhängiges C18 Fluoreszenzspektrum,

 $CHCl_3$ ,  $501,7 \text{ nm}$ ,  $50 \text{ mW}$

## 7.2 Fluoreszenz des $\beta$ -Carotin

Die Lumineszenzmessungen von  $\beta$ -Carotin ergaben, daß es nur eine Fluoreszenz aus dem  $S_2$ -Zustand gibt (s. Abb.7.4), jedoch keine aus dem  $S_1$ -Zustand. Dieses Verhalten läßt sich mit der Kettenlänge des Moleküls erklären: Bei steigender Kettenlänge tendieren Carotinoide dazu, nur noch aus dem  $S_2$ -Zustand zu emittieren [81]. Dies resultiert aus dem Vergleich homologer Moleküle, bei denen der  $2^1A_g$ -Zustand abgesenkt wird, und die energetische Lage des  $2^1B_u$ -Zustands weniger stark verändert [82]. Diese steigende Energiedifferenz schränkt die internal conversion ein und der niedrigere  $S_1$ -Zustand wird nicht mehr populiert (energy gap law) [8].

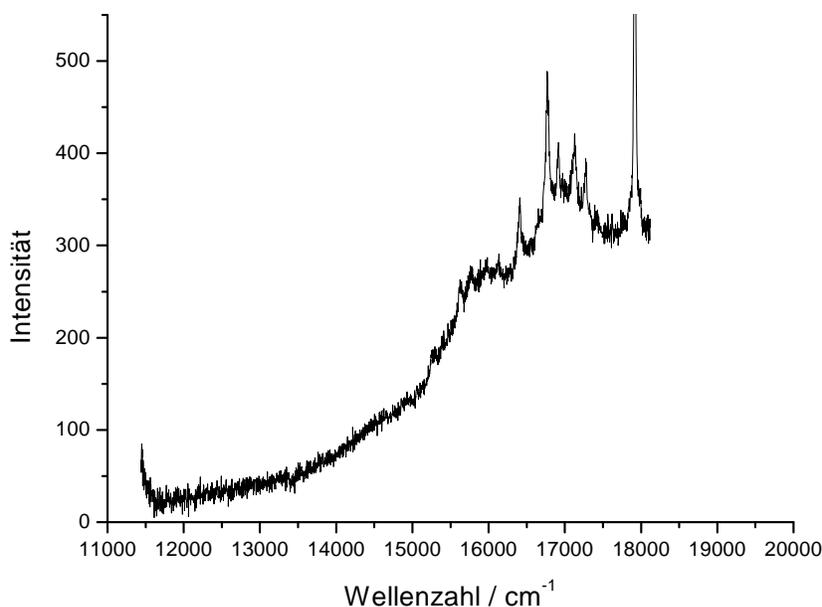


Abbildung 7.4:  $\beta$ -Carotin, Fluoreszenzspektrum, Feststoff, 514,5 nm, 50 mW

Die Fluoreszenzbande in Abb.7.4 ist strukturiert und endet bei ca. 15.000  $cm^{-1}$ . Die Struktur hat ihren Ursprung in einer Progression einer C-C-Streckschwingung bei 1150  $cm^{-1}$  [29].

S. L. Bondarev und V. N. Knyukshto gelang es die sehr schwache  $S_1 - S_0$ -Fluoreszenz aufzunehmen [27][28]. Die Fluoreszenz erstreckt sich von 15.000  $cm^{-1}$  bis 9.000  $cm^{-1}$ .

## 7.3 Fluoreszenz des Mini7

In Abb.7.6 ist die  $S_1$ -Fluoreszenz von Mini7 zu sehen, die bei ca.  $20.500\text{ cm}^{-1}$  beginnt und bis ca.  $13.000\text{ cm}^{-1}$  verläuft. Auch Mini7 weist duale Fluoreszenz auf (s. Abb.7.5). Man kann noch den Fuß der  $S_2$ -Fluoreszenz bei  $22.500\text{ cm}^{-1}$  erkennen.

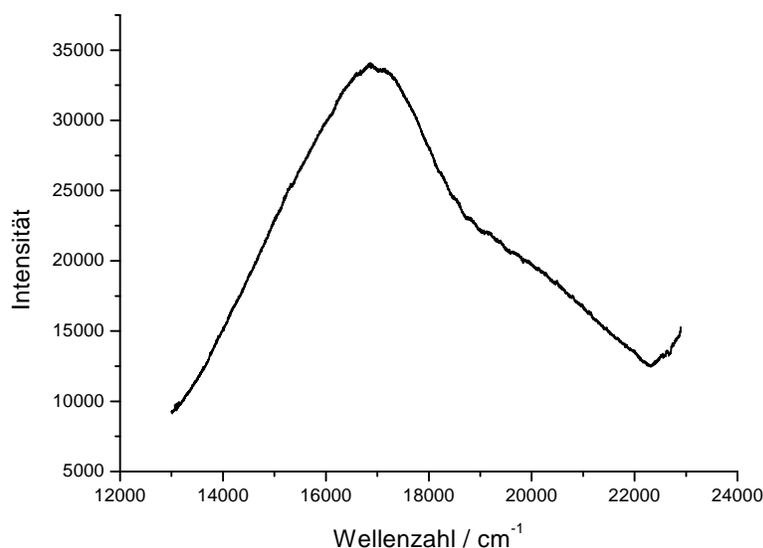
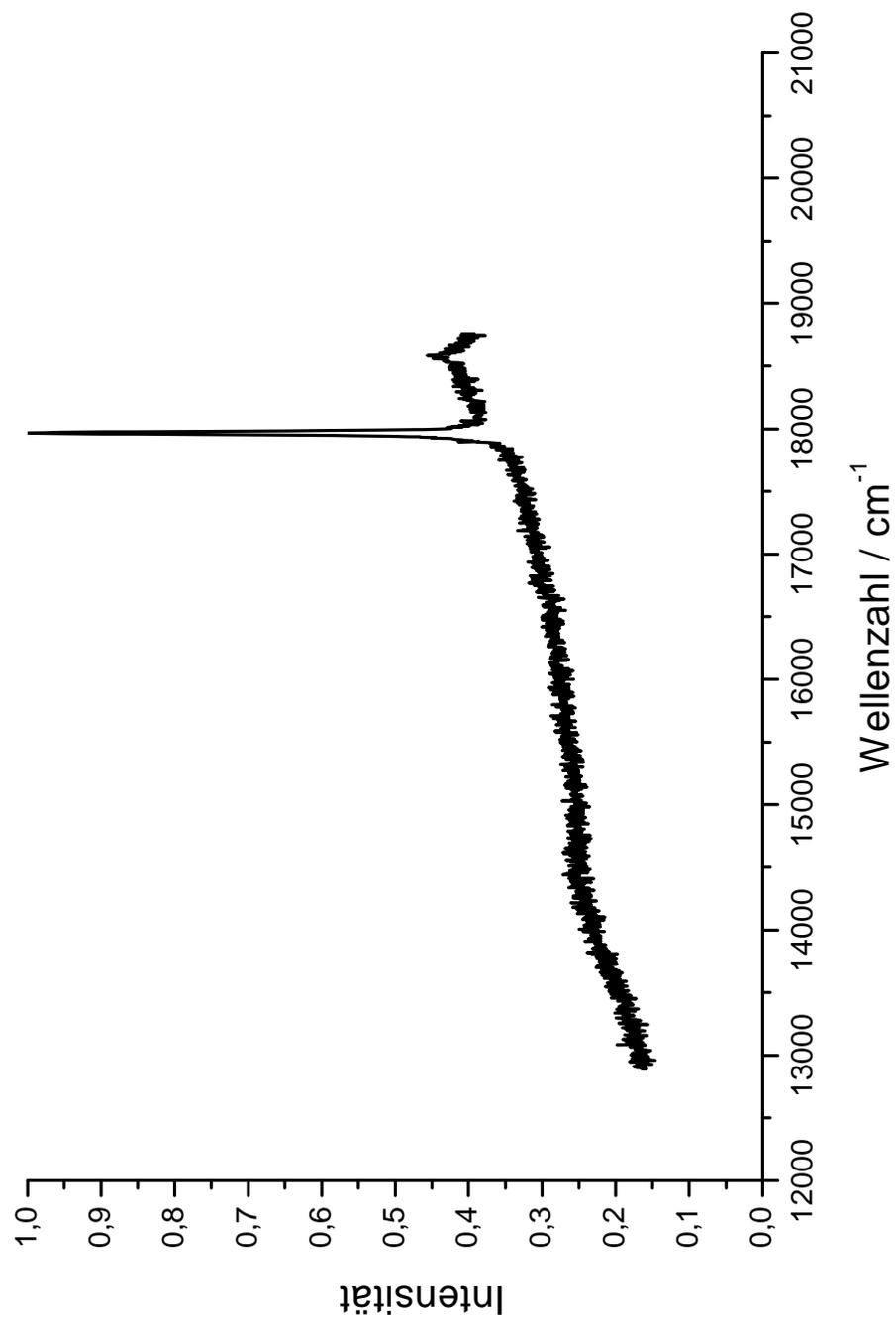


Abbildung 7.5: Mini7, Fluoreszenzspektrum, Feststoff, 363,8 nm, 50 mW

Da aufgrund apparativer Einschränkungen (spektrale Grenzen des Monochromators) keine Ramanlinien zur Normierung der Fluoreszenzen vorhanden sind, da das Spektrum erst bei  $4.500\text{ cm}^{-1}$  (relativ) und  $27.525\text{ cm}^{-1}$  (absolut) beginnt, wurden die beiden Messungen zur Lösungsmittelabhängigkeit der  $S_1$ -Fluoreszenz unter exakt den gleichen Bedingungen durchgeführt, d.h. alle Meßparameter blieben unverändert. Lediglich die Küvette wurde in der Apparatur mittels einer Spritze, an der ein Teflonschlauch befestigt war, gespült und die neue Probenlösung eingefüllt. Auf diese Weise wurde die Justierung nicht beeinflusst.

Abbildung 7.6: Mini7, Fluoreszenzspektrum,  $CHCl_3$ , 476,5 nm, 50 mW

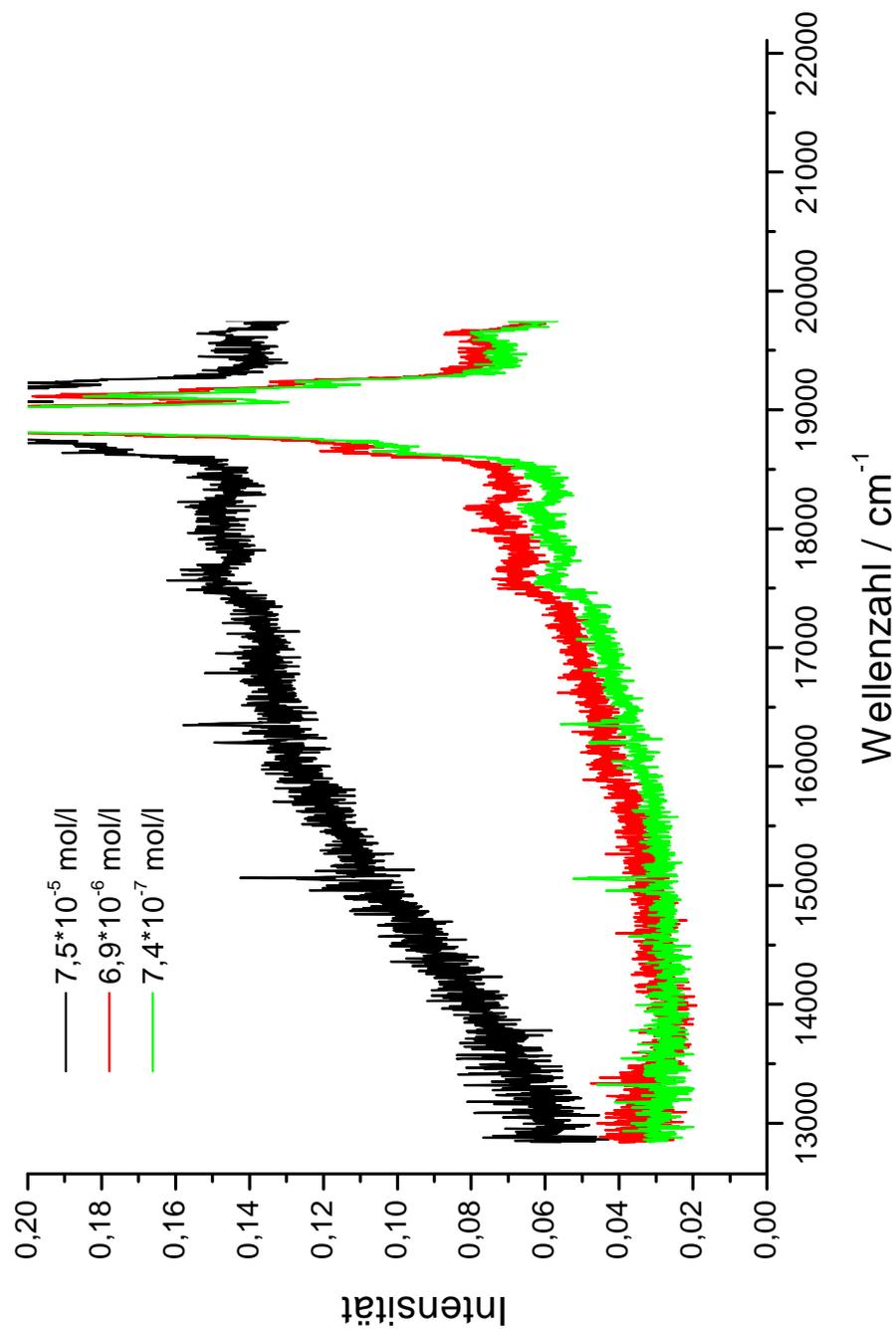


Abbildung 7.7: Mini7, Fluoreszenzspektrum, n-Hexan, konzentrationsabhängig, 457,9 nm, 50 mW

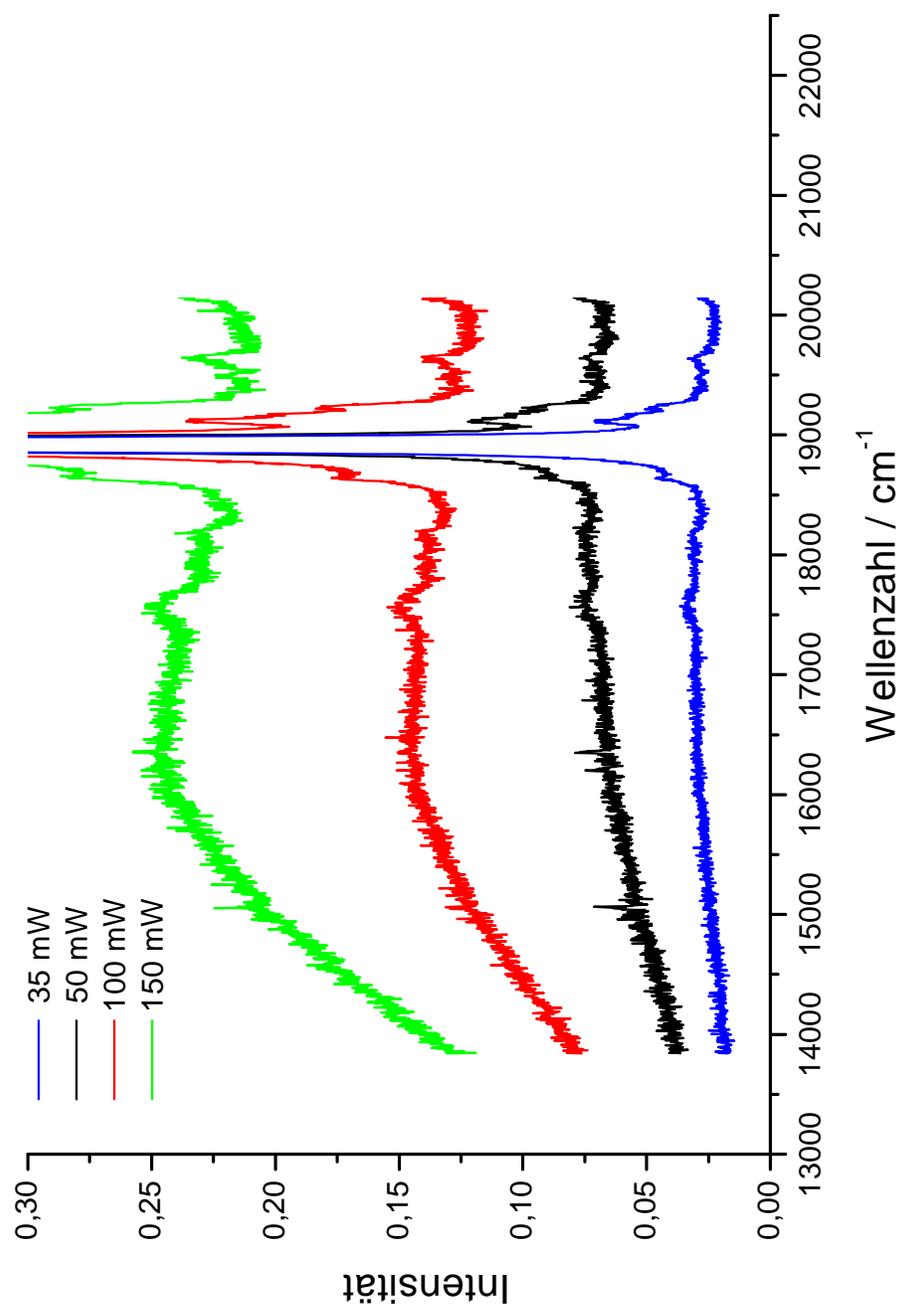


Abbildung 7.8: Mini7, Fluoreszenzspektrum, n-Hexan, 457,9 nm,  $6 \times 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

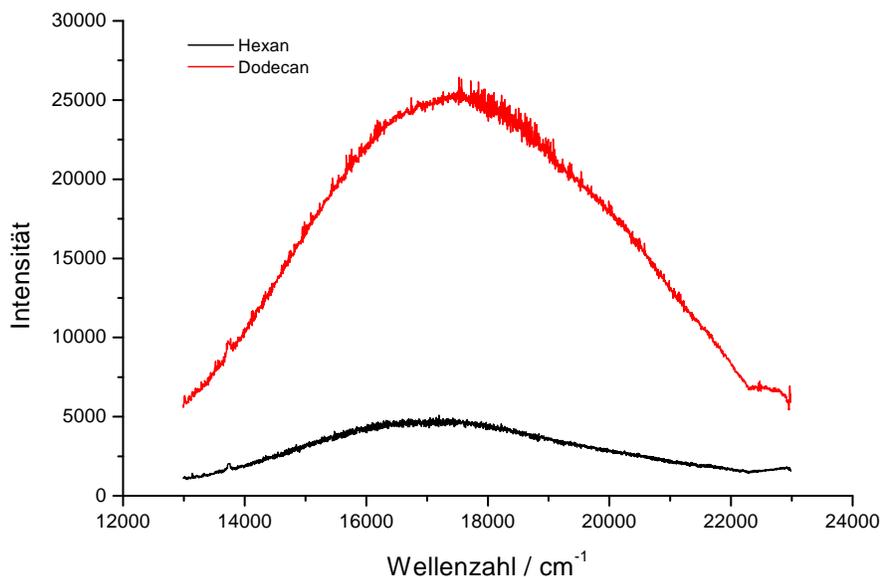


Abbildung 7.9: Mini7  $S_1$ -Fluoreszenz, lösungsmittelabhängig, 363,8 nm, 50 mW

In Abb.7.9 ist zu erkennen, daß die Fluoreszenz in n-Dodecan viel intensiver ist als in n-Hexan. Da n-Dodecan in etwa die gleiche Länge hat wie Mini7, ist es möglich, daß das n-Dodecan-Spektrum ein Fluoreszenzspektrum von einzelnen Molekülen ist. Die gleichlangen Lösungsmittelmoleküle isolieren das Mini7 und somit werden Quenchprozesse zwischen Mini7 und Lösungsmittelmolekülen und Aggregationen zwischen den Carotinoiden verhindert. Eine andere Möglichkeit der Erklärung ist, daß die Photochemie des Mini7 beeinflusst wird. Wie in Kap.3.4.3 gezeigt, ist in n-Dodecan nach 30 min noch 24,3 % weniger Abbau zu erkennen als in  $\text{CHCl}_3$ . Daher ist es möglich, daß während der n-Dodecan-Messung eine größere Anzahl von Mini7-Molekülen eine stärkere Fluoreszenz liefern.

# Kapitel 8

## Intracavity-Laserabsorption

### 8.1 Resonatorinterne Absorptionsspektroskopie

Bei dieser Art der Absorptions-Spektroskopie befindet sich die zu untersuchende Probe innerhalb des Resonators. Der Vorteil dieser Methode ist, daß eine höhere Nachweisempfindlichkeit im Vergleich zur normalen Absorptionsspektroskopie erreicht wird. Es ist möglich, verbotene und sehr schwache Übergänge in sehr hoch verdünnten Lösungen zu beobachten.

Bei vorgegebener Pumpleistung wird die Abhängigkeit der Laserausgangsleistung von den Verlusten innerhalb des Resonators ausgenutzt. Bei Messungen dicht oberhalb der Oszillationsschwelle des Lasers bewirken kleine Änderungen innerhalb des Resonators große Änderungen der Ausgangsleistung (s. Abb.8.1). Man erkennt, daß die Gesamtverluste  $\gamma$  und ihre Änderungen bei zusätzlichen Verlusten  $\Delta\gamma$  den größten Unterschied bei kleinen Pumpleistungen erfahren. Aus diesem Grund wird auch immer dicht an der Laserschwelle gemessen.

Dieser Effekt läßt sich folgendermaßen erklären[83]:

Durch die Positionierung der Probe innerhalb des Resonators wird sie vom Licht häufig durchlaufen. Dort ist die Laserleistung größer als außerhalb des Resonators. Die Abhängigkeit der Laserleistung ist durch das

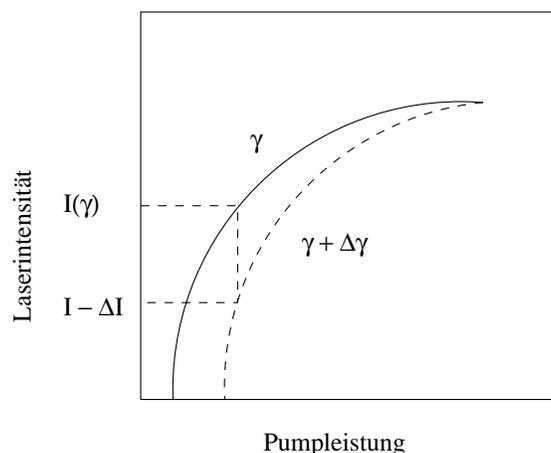


Abbildung 8.1: Abhängigkeit der Laserintensität von der Pumpleistung

Transmissionsvermögen  $T$  des Auskoppelspiegels gegeben, wenn man das Reflektionsvermögen des Endspiegels gleich eins setzt. Dann sind Werte von  $T=0,01$  (=1%) durchaus realisierbar. Setzt man kleine Absorptionen voraus, ist die Leistung des Lasers im Resonator um den Faktor  $\frac{1}{T}$  größer als außerhalb. In Anlehnung an das Lambert-Beer-Gesetz ergibt sich folgende Beziehung:

$$P(\omega) = \frac{1}{T} L \alpha(\omega) P \quad (8.1)$$

mit  $P(\omega)$ =absorbierte Leistung,  $T$ =Transmissionsvermögen Auskoppelspiegel,  $L$ =Absorptionslänge,  $\alpha(\omega)$ =Absorptionskoeffizient,  $P$ =Laserausgangsleistung

Sehr schwache Absorptionen können bei gleicher Pumplaserleistung durch Verringerung der Laserausgangsleistung bei Verlusten im Resonator gemessen werden. Beim zeitlich stationären Betrieb stellt sich die Intensität  $I$  des Lasers so ein, daß die Gesamtverstärkung  $G(I)$  die Gesamtresonatorverluste  $\gamma$  genau kompensiert. Infolge der dazukommenden Verluste  $\Delta\gamma = 2\alpha L$ , bei einer Probe mit dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha(\omega)$ , sinkt  $I$  auf  $I - \Delta I$ . Bei Betrachtung der Abhängigkeit der Laserintensität von der Pumpleistung erkennt man, daß dicht oberhalb der Laserschwelle  $\Delta\gamma$ , ganz im Gegensatz zum Bereich fern der Laserschwelle, bei gleicher Pumpleistung sehr viel größer wird.

Das Verhältnis  $\Delta I/I$  läßt sich bei einer ungesättigten Verstärkung  $G_0 = G(I = 0)$  ausdrücken als

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{G_0}{G_0 - \gamma} \frac{\Delta\gamma}{\Delta\gamma + \gamma} \quad (8.2)$$

Dies ist ein Unterschied zur Einwegabsorption, bei der für kleine  $\alpha$  näherungsweise  $\frac{\Delta I}{I} = \Delta\gamma$  ist. Bezogen auf die normale Absorption erhält man als Verstärkungsfaktor  $V$  der intracavity-Absorption:

$$V = \frac{G_0}{G_0 - \gamma} \frac{1}{\Delta\gamma + \gamma} \quad (8.3)$$

Die Empfindlichkeit kann noch erhöht werden, wenn man Laser benutzt, die nicht nur auf einer Mode schwingen (z.B. Farbstofflaser ohne zusätzliche Modenselektion). Dies kann man sich wie folgt vorstellen: Die Intensität der Mode, die von der Probe absorbiert wird, nimmt ab. Bei einem homogenen Verstärkungsprofil werden die anderen Moden durch die gleichen Moleküle des aktiven Mediums verstärkt. Deren Verstärkung nimmt durch die zusätzlichen Verluste der absorbierten Mode zu und somit steigt deren Intensität. Dadurch wird aber wiederum die Verstärkung der einen Mode verringert, usw., bis schließlich die absorbierte Mode im idealen Fall nicht mehr schwingt.

Dann läßt sich der Verlust der Laserleistung wie folgt ausdrücken:

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{G_0}{G_0 - \gamma} \frac{1}{\Delta\gamma + \gamma} (1 + MK) \quad (8.4)$$

mit  $\mathbf{K}$  als Maß für die Kopplung,  $\mathbf{M}$  Zahl der Moden

## 8.2 Aufbau der Apparatur

Wie in 8.1 angedeutet, ist es bei der Messung verbotener Übergänge nötig, die Nachweisempfindlichkeit  $\frac{\Delta I}{I} \geq 10^{-4} - 10^{-6}$  [83] um einige Größenordnungen gegenüber der Einwegabsorption zu steigern.

Dabei darf die Konzentration der Lösungen nicht zu hoch gewählt werden ( $10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}} - 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ ), da der Laser aufgrund zu großer Absorptionen der Probe nicht zu oszillieren anfängt.

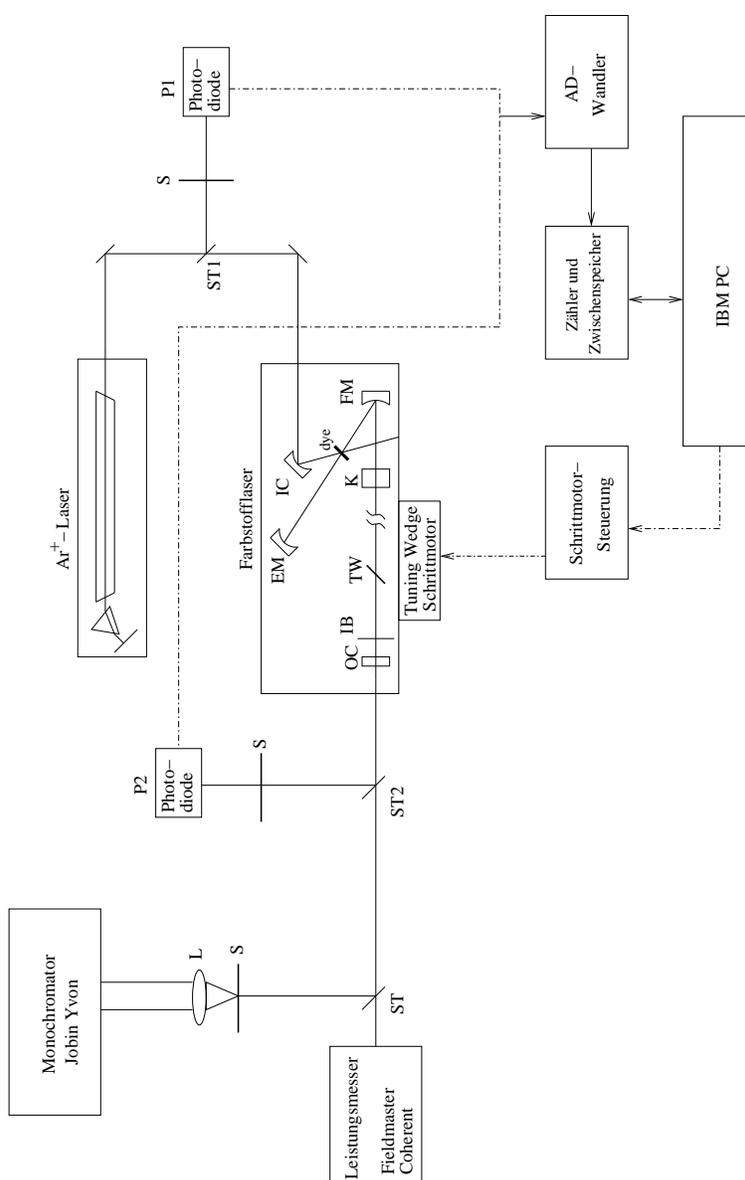


Abbildung 8.2: Schematischer Aufbau der Intracavity-Meßapparatur

Der Aufbau der Apparatur ist in Abb.8.2 dargestellt. Als Pumpquelle für den Farbstofflaser (Spectra Physics Modell 375 bzw. 375B) wird ein  $Ar^+$ -Laser benutzt. Zum Einsatz kamen ein *Beamlock*<sup>TM</sup> 2080 von Spectra Physics und ein Coherent Innova 90. Der Pumplaserstrahl wird durch einen Strahlteiler (97:3) auf die Photodiode (**P1**), zur Kontrolle von Leistungsschwankungen des Pumplasers, und auf den Einkoppelspiegel (**IC**) geleitet. Innerhalb des Resonators befindet sich die Probenküvette und als wellenlängenselektives Element ein durchstimmbares VerlaufsfILTER (tuning wedge, **TW**) sowie eine Irisblende (**IB**), die dazu dient, Küvettenreflexe von der Detektionseinheit (Photodiode:Telefunken, BPW 20, **P2**) fernzuhalten. Die analogen Signale der Photodiode werden von einem 16-Bit A/D-Konverter digitalisiert.

Zur Kontrolle des Wellenlängenbereiches dienen ein Monochromator Jobin Yvon (Modell THR 1500, mit einem holographischen Gitter,  $2400 \frac{\text{Linien}}{\text{mm}}$ , spektrale Auflösung: 0,02 nm) bzw. ein *SpectraPro*<sup>©</sup> 750 der Firma Acton Research Corporation (Czerny-Turner-Anordnung, fokale Länge= 0,75 m, spektrale Auflösung = 0,1 nm bei  $1200 \frac{\text{Linien}}{\text{mm}}$ ). Die Leistung wird mit einem Coherent *Fieldmaster*<sup>TM</sup> gemessen, der mit einem thermalen Sensorkopf (Coherent LM2) ausgestattet ist. Vor den Photodioden sind noch eine Zerstreuungsschiene und ein Graufilter angebracht, um Schwankungen bei der Intensitätsmessung durch ungleichmäßige Bestrahlung der Diode zu verhindern. Gemessen wird die Laserausgangsleistung in Abhängigkeit der eingestrahnten Wellenlänge.

### 8.2.1 Farbstofflaser

Im Zentrum von Abb.8.2 ist der Resonator des Farbstofflasers abgebildet. Der gefaltete Resonator wurde zuerst von Runge und Rosenberg beschrieben [84]. Bei dieser Anordnung werden sowohl die sagitalen, als auch die meridialen Abbildungsfehler minimiert und Astigmatismen verhindert.

Der Auskoppelspiegel **OC** ist plan, während die Spiegel **IC**, **EM** und **FM** Konkavspiegel gleicher Krümmung sind (Brennweite 5 cm). Sie sind so angeordnet, daß ihre Brennpunkte in der Mitte des Farbstoffstrahls liegen. Das laseraktive Medium ist der Farbstoffstrahl, der senkrecht zur Y-Z-Ebene des Resonators fließt. In seinem Zentrum fallen die Brennpunkte von **IC** und **EM** sowie der Krümmungsmittelpunkt von **FM** zusammen. Die Düse des Farbstoffstrahls ist festgestellt, die Spiegel sind durch ihre Dreipunkthalterungen in der X-Y- und Y-Z-Ebene verstellbar. Um Reflektionsverluste zu minimieren, ist der Düsenstrahl relativ zum Laserstrahl im Brewsterwinkel angeordnet. Um Verluste durch  $T_1 \rightarrow T_n$ -Absorption zu reduzieren, wird der Farbstoffstrahl mit einem Druck von 90 psi (=6,26 bar) durch die Düse ge-

pumpt (freier Flüssigkeitsstrahl, engl.: „dye jet“). So ist die Verweilzeit der Farbstoffmoleküle im Pump Laserstrahl ca.  $1 \mu\text{s}$  und somit im allgemeinen kürzer als die Triplettlebensdauer (mechanisches Quenchen). Die Schwingungen der Pumpe können die laminare Strömung des Farbstoffstrahls beeinflussen. Aus diesem Grund ist in den Pumpkreislauf des Farbstoffes ein Dämpfungssystem eingebaut. Es befindet sich an der Düse zwischen Pumpe und Strahlaustritt.

### 8.2.2 tuning wedge

Die Wellenlängenseparation erfolgt durch ein **tuning wedge (TW)**, ein durchstimmbares Verlaufsfilter. Das tuning wedge ist ein dünnes, keilförmiges Etalon, das sich im Resonator befindet. Das Durchstimmen erfolgt durch die laterale Verschiebung des tuning wedges zur Achse des Laserstrahls im Resonator, bei der der Strahl das tuning wedge bei verschiedenen Stärken passieren kann. Licht kann das Etalon nur dann mit genügend Intensität passieren, wenn die Wellenlänge des Lichtes die entsprechende Länge hat, um eine stehende Welle innerhalb des Etalonresonators zu erzeugen (s. Abb.8.4 und Abb.8.5) [85][86]. Das bedeutet, daß der Laser nur dann schwingt, wenn die Transmission des eingesetzten optischen Elementes am größten ist. Die Transmission  $\mathbf{T}$ , das Verhältnis von durchgelassener Lichtintensität  $I_D$  zu einfallender Lichtintensität  $I_0$ , beschreibt die Airy-Formel (s. Abb.8.3)[83].

$$T = \frac{I_D}{I_0} = \frac{1}{1 + \frac{4R}{(1-R^2)} \sin^2 \Phi} \quad (8.5)$$

$\mathbf{R}$  ist der Reflektionsgrad des tuning wedges und  $\Phi$  die Phasenänderung, die bei jedem Durchlauf stattfindet:

$$\Phi = \frac{2\pi h}{\lambda} \cos \alpha \quad (8.6)$$

wobei  $\mathbf{h}$  die Schichtdicke des Etalons,  $\lambda$  die Wellenlänge des Lichtes und  $\alpha$  der Winkel des Strahls in der Platte gegen die Normale bedeutet.

Das verwendete tuning wedge hat einen Abstand zweier aufeinanderfolgenden Transmissionsmaxima von 100 THz, was einem Wellenlängenbereich von 110 nm entspricht, und ist somit größer als der Frequenzbereich

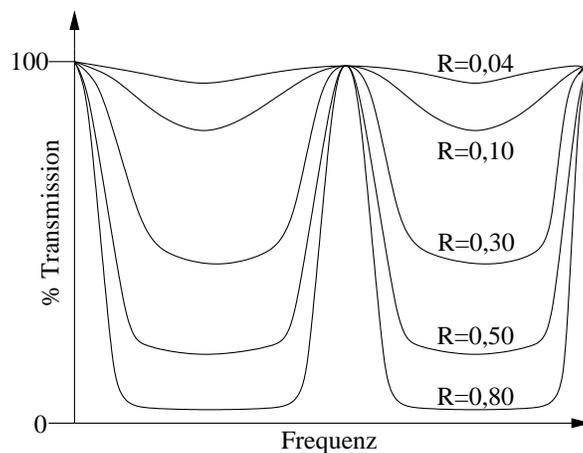


Abbildung 8.3: Frequenzabhängigkeit der Transmissionskurve nach der Airy-Formel

des spektralen Verstärkungsprofils des Farbstofflasers.

Das tuning wedge wird mit einem Schrittmotor angetrieben, der von einem IBM-PC/XT gesteuert wird. Der Vortrieb erfolgt mit einer Schrittweite von 0,3 nm und ist linear. Um einen möglichst geringen Intensitätsverlust durch Reflektionsverluste am TW zu erhalten, steht es im Brewster-Winkel ( $56,5^\circ$  für Glas [87]) zur Strahlachse.

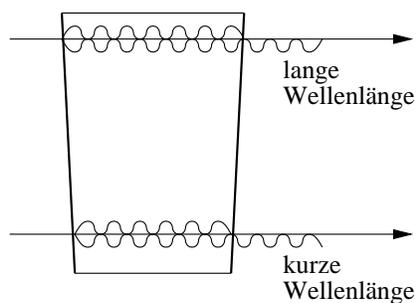


Abbildung 8.4: Prinzip des tuning wedges

### 8.2.3 Laseraktives Medium

Abb.8.6 zeigt das Termschema eines Laserfarbstoffes.  $S_0$  bezeichnet den Grundzustand,  $S_1$  und  $S_2$  bezeichnen den ersten und den zweiten angeregten

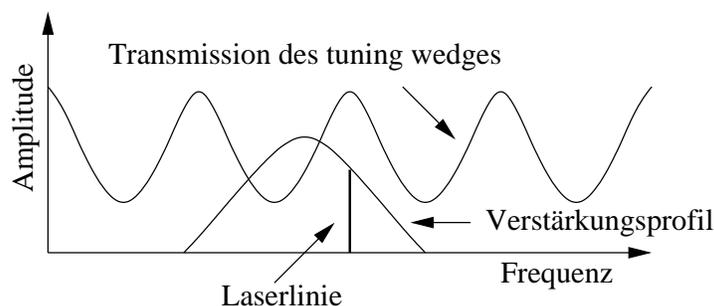


Abbildung 8.5: Arbeitsweise des tuning wedges

Singulettzustand sowie  $T_1$  und  $T_2$  den ersten und den zweiten Triplettzustand. Jeder elektronische Zustand ist untergliedert in verschiedene Schwingungszustände und diese wiederum in zusätzliche Rotationszustände. Elektrostatische Kräfte und Stöße mit den Lösungsmittelmolekülen verursachen eine Linienverbreiterung bei dieser Dichte an energetischen Zuständen. Dies hat zur Folge, daß sowohl Absorptions- als auch Emissionsspektrum des Laserfarbstoffes breitbandig, also kontinuierlich sind.

Wird ein Photon absorbiert, wird ein Elektron aus dem Grundzustand in ein Unterniveau des  $S_1$  angehoben. Anschließend Kollisionen mit Lösungsmittelmolekülen verursachen einen schnellen ( $t=1\text{ps}$ ), strahlungslosen Übergang zum niedrigsten Zustand von  $S_1$  (internal conversion, ic). In wenigen Nano-Sekunden wird das Elektron spontan in den Grundzustand  $S_0$  zurückkehren und dabei ein Photon emittieren. Diesen strahlenden Übergang nennt man Fluoreszenz. Durch optisches Pumpen werden Elektronen vom Grundzustand in obere Zustände des  $S_1$  angehoben, während fluoreszierende Elektronen vom tiefsten  $S_1$ -Zustand in höherer Zustände von  $S_0$  gelangen. Dabei nimmt der Absorptionsprozeß mehr Energie auf, als der Emissionsprozeß abgibt. Es stellt sich eine Besetzungsinversion ein, die auch vorhanden sein muß, bevor eine Verstärkung durch stimulierte Emission stattfinden kann. Vernachlässigt man die Sättigung, kann man die Laserintensität ausdrücken als:

$$I = I_0 e^{N\sigma_e z} \quad (8.7)$$

wobei  $N$  die Inversionsdichte,  $\sigma_e$  die Übergangsrates der stimulierten Emission und  $z$  die Länge des verstärkenden Mediums ist.

Die Intensität hängt vom Betrag der Populationsinversion ab, die wiederum bedingt ist durch

1. die Besetzung des angeregten Zustands, und
2. Absorptionsverluste durch intersystem crossing und Triplet-Triplett-Absorptionen

Obwohl hauptsächlich Fluoreszenz auftritt, findet auch ein Singulett-Triplett-Übergang statt (intersystem crossing, isc). In einem Singulett-Zustand ist der Elektronenspin des angeregten Elektrons dem Spin des Moleküls entgegengesetzt, während im Triplett-Zustand eine parallele Anordnung der Z-Komponente der Spins beider Elektronen vorliegt. Der intersystem crossing-Prozeß ist also spinverboten, da er eine Spinumkehr erfordert und hat somit eine längere Lebensdauer ( $\tau = 100\mu s$  und größer). Den strahlenden und spinverbotenen Übergang von  $T_1$  nach  $S_0$  nennt man Phosphoreszenz. Ein weiterer Prozeß ist die Absorption vom  $T_1$  zum  $T_2$ , bei dem wertvolle Pumpenergie verloren geht.

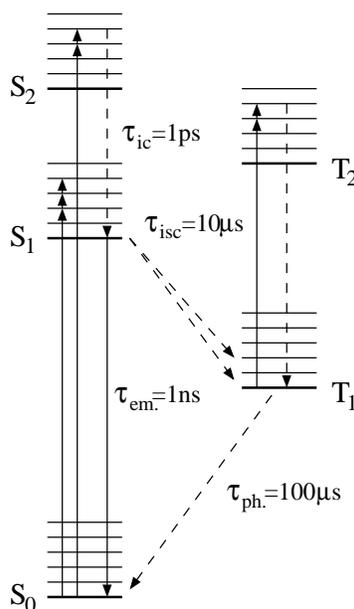


Abbildung 8.6: vereinfachtes Termschema eines Laserfarbstoffes

## 8.3 Probenvorbereitung

Alle Lösungen wurden einige Minuten mit Stickstoffgas (99,999 %) durchgespült, um einer photochemischen Reaktion in der Probe mit Sauerstoff vor-

zubeugen. Bis zur Messung wurden die Proben dunkel und gekühlt gelagert. Vor und nach den Messungen wurden die Lösungen zur Kontrolle der Reinheit im Bezug auf eventuelle Reaktionen mit Hilfe von UV/VIS-Spektren überprüft. Beim Lösen der Substanzen wurde mit Hilfe eines Ultraschallbades die Homogenität der Lösungen gewährleistet.

## 8.4 Bearbeitung der Spektren

Eine wesentliche Voraussetzung zur Auswertung von Spektren liegt in der Unterscheidungsmöglichkeit von Signal- und Rauschintensitäten. Der kleinste mögliche Rauschanteil läßt sich mit dem Schrot-Rauschen (shot noise)  $I_R$  beschreiben:

$$I_R = \frac{N}{\sqrt{N}} \quad (8.8)$$

mit N: Signalthöhe

Die Trennung beider Anteile erfolgt durch digitale Filter, die die gewünschte Information aus der Gesamtinformation extrahieren, wodurch man eine Übersicht aller Informationen eines Spektrums erhält. Eine effektive Filterfunktion beinhaltet einen Filter in der Frequenzdomäne. Dazu verwendet man eine diskrete Fourier-Transformation [88], bei der zunächst dem Wellenzahlwert ein Zeitwert zugeordnet wird, was die Kenntnis von Schrittweite und Registriergeschwindigkeit erfordert.

$$X_{n/NT} = T \sum_{k=0}^{N-1} [x(kT)e^{-\frac{i2\pi nk}{N}}] \quad (8.9)$$

mit

- $x(kT) = x(t)$ : Meßwerte in der Zeitdomäne
- $X_{n/NT} = X(f)$ : Fourier-transformierte Funktion
- $T$ : Schrittweite in der Zeitdomäne
- $i$ :  $\sqrt{-1}$

Die Fourier-transformierte Funktion ist eine komplexe Größe, die sich aus einem Realteil  $Re(f)$  und einem Imaginärteil  $Im(f)$  zusammensetzt:

$$X(f) = Re(f) + iIm(f) = |X(f)|e^{i\theta(f)} \quad (8.10)$$

$|X(f)|$  wird Amplituden- oder Fourierspektrum von  $x(t)$  genannt und ist gegeben durch:

$$|X(f)| = \sqrt{Re(f)^2 + Im(f)^2} \quad (8.11)$$

$\theta(f)$  ist das Phasenspektrum der Fourier-Transformierten Funktion und wird berechnet nach:

$$\theta(f) = \arctan \frac{Im(f)}{Re(f)} \quad (8.12)$$

Das verwendete Programm *Jarrell4* [78] beinhaltet den Algorithmus von Cooley und Tukey [89], dessen Einschränkung darin liegt, daß nur eine Anzahl von Werten transformiert werden kann, die  $2^n$  ( $n \in N$ ) entspricht. Die Spektren müssen dann entsprechend dieser Anzahl von Werten unterteilt werden.

Als Tiefpaß-Filter wird eine auf den Wert eins normierte und mit dem Maximum bei Null Hertz liegende Gauß-Funktion verwendet. Dieses Verfahren sorgt für eine konsequente Absenkung aller hochfrequenten Anteile, ohne daß Seitenschwingerbanden bei der Rücktransformation auftreten. Lage und Symmetrie der Banden bleiben dabei erhalten [90].

Für die Rücktransformation gilt:

$$\hat{X}\nu(t) = F^{-1}[F(\omega(t))F(X\nu(t))] = \omega(t)X\nu(t) \quad (8.13)$$

mit

$F$ : Operator der Fourier-transformierten Funktion

$X\nu(t)$ : Meßsignal bei optimaler Frequenz  $\nu$

und zugeordnetem Zeitpunkt

$\omega(t)$ : Filterfunktion

Das Meßsignal setzt sich aus dem Rausch- ( $S_R$ ) und dem Signalanteil ( $S_S$ ) zusammen:

$$X\nu(t) = S_R\nu(t) + S_S\nu(t) \quad (8.14)$$

Damit gilt:

$$\hat{X}\nu(t) = \omega(t) * S_S\nu(t) + \omega(t) * S_R\nu(t) \quad (8.15)$$

Das Symbol „\*“ kennzeichnet ein Faltungsintegral, was gleichbedeutend mit der Multiplikation zweier Funktionen ist.

Betrachtet man das fouriertransformierte Spektrum, erkennt man, daß ab einem gewissen Punkt  $f_p$  die Kurve parallel zur Abzisse verläuft. Die Informationen befinden sich im Intervall  $[0, f_p]$ . Die Intensität an der Stelle  $f_p$  dient zur Charakterisierung der Filterfunktion  $\omega(t)$ :

$$\omega(t) = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} e^{-\beta^2 t^2} \quad (8.16)$$

Für die Fourier-transformierte Funktion der Filterfunktion erhält ergibt sich:

$$F[\omega(t)] = e^{-\pi^2 - \frac{f_p^2}{\beta}} \quad (8.17)$$

Daraus erhält man  $\beta$ :

$$\beta = -\frac{f_p^2 \pi^2}{\ln[I(f_p)]} \quad (8.18)$$

mit  $I(F_p)$ : Intensität am Punkt  $f_p$ .

## 8.5 Nicht-total-symmetrische Schwingungen des angeregten Zustands

Im allgemeinen unterscheiden sich die Schwingungsfrequenzen von angeregten Zuständen von den Frequenzen des Grundzustands, da die elektronische Anregung bestimmte Bindungslängen und Bindungswinkel ändert. Hat ein Molekül eine bestimmte Symmetrie, finden die Änderungen entlang der Richtungen der total-symmetrischen Moden statt.

Die Änderungen der Geometrie können z.B. direkt in Absorptionsspektren durch die Auswertung von Progressionen totalsymmetrischer Schwingungen oder durch die quantitative Bearbeitung von Resonanz-Raman-Spektren mit Hilfe von Franck-Condon-Analysen beobachtet werden. Für große Moleküle mit langen  $\pi$ -Elektronensystemen sind die Änderung der Geometrie im angeregten Zustand im Vergleich zu kleinen Molekülen jedoch sehr gering. Dies läßt sich dadurch erklären, daß die Anregung eines Elektrons nur zu einer kleinen Änderung der  $\pi$ -Bindungsstärke und der  $\pi$ -Bindungslänge führt. Für Carotinoide liegen die strukturellen Änderungen in  $S_1$ - und  $S_2$ -Zustand im Zentrum der Polyenkette und werden von C=C- und C-C-Streckschwingungen getragen. Wie im folgenden beschrieben, treten Geometrieänderungen entlang nicht-total-symmetrischer Moden nicht auf. Darüberhinaus liefert die Zuordnung der  $b_u$ -Moden bei der Auswertung der intracavity-Spektren, daß die Frequenzen der  $b_u$ -Schwingungen im  $S_1$ -Zustand denen des Grundzustands sehr ähnlich sind. Diese Idee resultiert aus einer Betrachtung, die aus einer klassisch mechanischen Näherung von Molekülschwingungen stammt.

Betrachtet man die Näherung des harmonischen Oszillators, kann man Molekülschwingungen als Satz von unabhängigen Lagrange-Gleichungen beschreiben:

$$\ddot{\underline{Q}}^k + \underline{\underline{\Lambda}}^k \underline{Q}^k = \underline{0} \quad (8.19)$$

wobei  $\underline{Q}$  den Vektor der Normalkoordinaten definiert und  $\underline{\underline{\Lambda}}$  die Matrix der Eigenwerte.

In adiabatischer Näherung kann der in Gl.8.19 gezeigte Satz an Lagrange-Gleichungen für jeden ausgewählten elektronischen Zustand, der mit dem Index  $k$  gekennzeichnet ist, dadurch aufgestellt werden, daß man die zustandspezifischen Normalkoordinatenvektoren einsetzt. Im allgemeinen haben angeregte Zustände, bezogen auf die Grundzustandsgeometrie für große Moleküle, unterschiedliche geometrische Strukturen. Für große Moleküle kann

man jedoch erwarten, daß mäßige geometrische Änderungen die elektronische Anregung begleiten, da eine begleitende Transformation zwischen Normalkoordinaten verschiedener elektronischer Zustände existiert.

Kennzeichnen die Indizes  $l$  und  $s$  den elektronischen Grund- und einen bestimmten angeregten Zustand, ist eine lineare Beziehung gegeben durch:

$$\underline{Q}^s = \underline{W} \cdot \underline{Q}^l + \underline{\Delta Q}^s \quad (8.20)$$

$\underline{W}$  wird Duschinsky-Matrix genannt[91]. Da  $\underline{Q}^s$  und  $\underline{Q}^l$  orthogonal sind, ist  $\underline{W}$  eine orthogonale Matrix mit  $\underline{W}^T = \underline{W}^{-1}$  und  $\det(\underline{W}) = 1$ . Die Komponenten  $\underline{\Delta Q}^s$  der Bewegung aus Gl.8.20 können für totalsymmetrische Schwingungen verschieden von Null sein, für nicht-total-symmetrische Schwingungen sind sie jedoch Null. Das kann anhand der Entwicklung der potentiellen Energie  $V(Q_i^s)$  des angeregten Zustands entlang einer bestimmten Normalkoordinate von  $Q_i^s$  des elektronisch angeregten Zustands gezeigt werden, wie es z.B. in [75] durchgeführt wurde:

$$V(Q_i^s) = V(0) + \langle s | \frac{\delta H}{\delta Q_i^s} | s \rangle_0 Q_i^s + \dots \quad (8.21)$$

Der lineare Term der Serie enthält die rückstellende Kraft, die die Kerne in die Gleichgewichtslage des angeregten Zustands entlang  $Q_i^s$  zwingt. Die Abstoßungskraft existiert nur dann, wenn  $Q_i^s$  einer totalsymmetrischen Spezies gehorcht. Andernfalls ist das direkte Produkt bezogen auf das Integral nicht-totalsymmetrisch.

Daher ist der Teil des Normalkoordinatenvektors, der den Satz nicht-total-symmetrischer Moden  $\tilde{Q}^s$  enthält, bezogen auf die äquivalenten Koordinaten des Grundzustands mittels linearer Transformation:

$$\underline{\tilde{Q}}^s = \underline{\tilde{W}} \underline{\tilde{Q}}^l \quad (8.22)$$

wobei  $\underline{\tilde{W}}$  die korrespondierende Untermatrix ist. In dem besonderen Fall der Carotinoide, in dem der erste angeregte Zustand  $S_1$  mit den gleichen irreduziblen Darstellungen wie der Grundzustand transformiert wird und gleichzeitig aufgrund der schwachen Absorption von  $S_0 - S_1$

und der geringen  $S_1 - S_0$ -Fluoreszenz keine nennenswerte vibronische Kopplung stattfindet, kann daraus gefolgert werden, daß die generelle geometrische Struktur beider elektronischer Zustände die gleiche ist. Einige geometrische Änderungen des angeregten Zustands haben ihren Ursprung in der Verschiebung von energetischen Potentialkurven entlang total-symmetrischer Normalkoordinaten. Folglich behalten alle Normalkoordinaten des  $S_1$ -Zustands die Form ihrer atomaren Bewegungen und ihrer Richtung, wie es im Grundzustand der Fall ist.

Mathematisch gesehen ist das Skalarprodukt zweier Normalmoden beider elektronischen Zustände gleich Eins, wenn der Typ der Normalmoden gleich ist. Aus diesem Grund ist die Duschinsky-Submatrix die Einheitsmatrix, wenn Orthonormalität zwischen den Moden beider elektronischer Zustände vorhanden ist, oder eine Diagonalmatrix, wenn sich die Elemente nur wenig von Null unterscheiden. Bezogen auf Gleichung 8.19 bedeutet das, daß eine bestimmte nicht-total-symmetrische Mode  $i$  des angeregten Zustands, in diesem Fall des  $2^1A_g$ -Zustands, folgende Gleichungen erfüllt:

$$\ddot{Q}_i^s + \lambda_i^s Q_i^s = 0 \quad (8.23)$$

mit

$$Q_i^s = \alpha_i Q_i^l \quad (8.24)$$

wobei  $\alpha_i$  eins ist bzw. in der Nähe von eins ist. Setzt man nun Gleichung 8.24 und deren zweite Ableitung in Gleichung 8.23 ein, erhält man:

$$\ddot{Q}_i^l + \lambda_i^s Q_i^l = 0 \quad (8.25)$$

und da  $\alpha_i$  gleich eins ist ergibt sich:

$$\lambda_i^s = \lambda_i^l \quad (8.26)$$

Unter den gemachten Voraussetzungen sind die Frequenzen der nicht-totalsymmetrischen Moden des angeregten Zustands gleich den korrespondierenden Normalmoden des Grundzustands. Zusätzlich bedeutet dies, daß die Sequenz der Normalmoden erhalten bleibt.

## 8.6 C18 Intracavity-Spektren

Um den benötigten Bereich der zu untersuchenden Zustände abzuschätzen, wurden die Fluoreszenzmessungen durchgeführt. Im Fall von C18 liegt der  $S_1$ -Zustand im Bereich zwischen 20.000 und 18.000  $cm^{-1}$  (s. Kap.7.1). Der Erwartungsbereich des  $T_2$ -Zustands liegt ca. 2600  $cm^{-1}$  unterhalb des  $S_1$ -Zustands, anders als am homologen C22, wo der Unterschied lediglich 1000  $cm^{-1}$  beträgt [92] [64] [93]. Die Differenz zwischen dem niedrigsten Triplett ( $T_1$ ) und dem zweiten Triplett ( $T_2$ ) beträgt 7760  $cm^{-1}$  (s.Kap.4.4.1).

Diese Erwartungsbereiche haben die Wahl der Farbstoffe bestimmt, die zur Aufnahme der intracavity-Spektren ausgewählt wurden. Eine Liste aller in dieser Arbeit verwendeten Laserfarbstoffe ist in Tab.8.1 aufgeführt [94]:

Tabelle 8.1: Daten der verwendeten Laserfarbstoffe; EG: Ethylenglycol, ME: Methanol, PC: Phenylcarbinol, VIO: violette Linien des  $Ar^+$ -Lasers

Farbstoff	Lasingbereich (nm)	Pumpquelle	Pumplinien	Lösungsmittel	Konz. (g/l)
Pyridin2	685-820	Ar,cw	VIS	EG/PC (4:1)	0,75
Styryl 8	720-840	Ar,cw	VIS	EG/PC (4:1)	0,90
Rhodamin 101	620-700	Ar,cw	VIS	EG/ME (16:1)	1,76
Rhodamin 6G	560-650	Ar,cw	VIS	EG/ME (16:1)	0,59
Rhodamin 110	530-600	Ar,cw	VIS	EG/ME (16:1)	0,60
Coumarin 7	495-570	Ar,cw	VIO	EG/PC (5:1)	1,00
Coumarin 102	460-520	Ar,cw	UV	EG/PC (5:1)	0,50

Obwohl aus Tab.8.1 eine Überlappung der Farbstoffe zu entnehmen ist, war es nicht möglich, ein lückenloses Gesamtspektrum zu erhalten. Die Wellenlängenbereiche der Farbstoffe sind nur bei sehr großen Pumpleistungen zu erhalten, was jedoch dem Prinzip der intracavity-Laserabsorptions-Spektroskopie widerspricht (s. Kap.8), da stets an der Laserschwelle gemessen wird und somit hohe Pumpleistungen direkt ausgeschlossen sind. Im folgenden werden die Messungen mit dem jeweiligen Farbstoff beschrieben.

Es wurden auch C18 intracavity-Spektren mit den Farbstoffen Styryl 8, Pyridin 2 und Rhodamin 110 aufgenommen, die jedoch keine Absorptionen aufwiesen.

Als Lösungsmittel wurde bei allen Messungen Ethanol (EtOH p.a., Bruker) verwendet, da es keine thermischen Linsen bildet und sein Oberschwingungsspektrum bekannt ist.

Der gesamte gemessene Bereich des C18-Spektrum geht somit von 20.200

bis  $12.000\text{ cm}^{-1}$ .

### 8.6.1 $S_0 - S_1$ -Übergang von C18, Coumarin 7

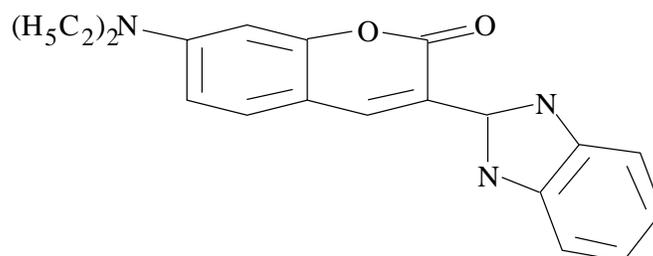


Abbildung 8.7: Coumarin 7

Der Laserbereich von Coumarin 7 (s. Abb.8.7) liegt bei einer Pumpleistung von 2,5 W maximal zwischen  $17.549$  und  $20.200\text{ cm}^{-1}$  [94]. Mit der verwendeten Pumpleistung von 1,2 W und den optischen Elementen innerhalb des Resonators war es möglich, ein Spektrum zwischen  $18.500$  und  $19.150\text{ cm}^{-1}$  aufzunehmen. Die Meßbedingungen sind Tab.8.2 zu entnehmen.

Tabelle 8.2: Meßbedingungen der C18 intracavity-Messungen mit Coumarin 7

Bedingung	Laserschwelle
ohne optische Elemente	430 mW
mit tuning wedge	520 mW
mit tuning wedge und Küvette	710 mW

Die Konzentration der Lösung war  $1,5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  und die Registriergeschwindigkeit betrug  $133,3 \frac{\text{step}}{\text{min}}$  bei  $0,6\text{ cm}^{-1}$  Wellenzahlenfortschritt pro step. Jede Messung ist eine Akkumulation von drei Messungen. Die Zeitbasis pro Messpunkt beträgt 25 ms, so daß jeder Messpunkt eine Gesamtakkumulation von 46 erfährt.

Zunächst wurde ein Ethanol- und anschliessend bei absolut identischen Versuchsbedingungen ein C18-Spektrum aufgenommen (s. Abb.8.8). Im Differenzspektrum (s. Abb.8.9) kann man nun die resultierenden Absorptionen als nach oben gerichtete Banden sehen.

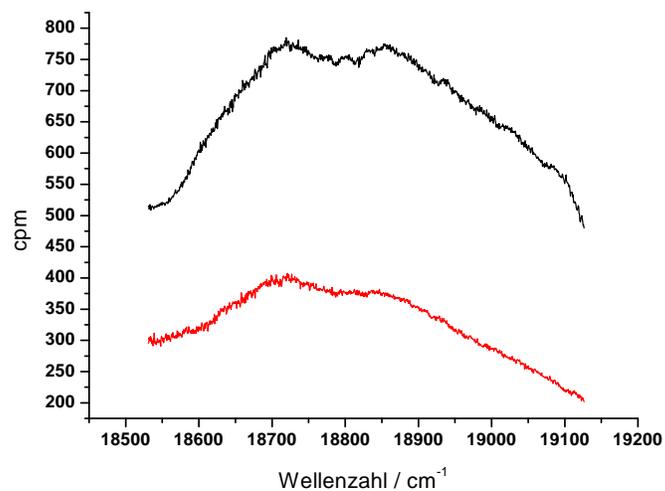


Abbildung 8.8: intracavity-Spektrum von EtOH und C18, Bereich: Coumarin 7; cpm: counts per measuring unit

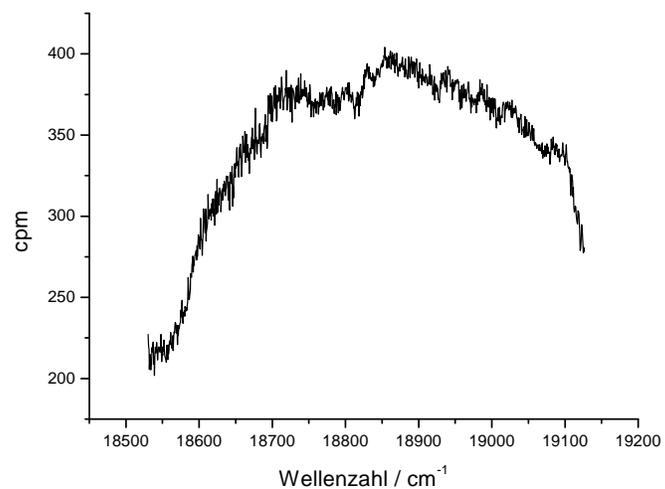


Abbildung 8.9: intracavity-Spektrum von C18; Bereich: Coumarin 7

Um die Positionen der Absorptionsbanden herauszufinden, führt man eine

Bandenanalyse durch. Deren Qualität, d.h. die Übereinstimmung von experimentellem und synthetisiertem Spektrum, wird durch das Fehlerquadrat ( $\Phi^2$ ) der Differenz beider Spektren bestimmt. Je kleiner  $\Phi^2$  ist, desto mehr decken sich beide Spektren. Kleine Fehlerquadrate und somit zuverlässige Bandenanalysen erhält man jedoch nur von unverrauschten Spektren. Daher wurde das in Abb.8.9 gezeigte Spektrum nach der in Kap.8.4 geschilderten Methode geglättet. Das Ergebnis der FFT ist in Abb.8.10 zu sehen. Bis 0,1 Hz sind alle Informationen enthalten, weswegen die Frequenz der Gauß-Abminderungsfunktion 0,1 Hz betrug.

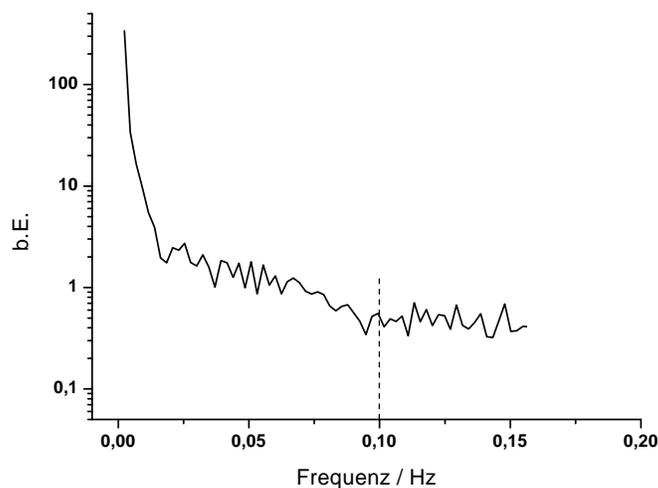


Abbildung 8.10: FFT-intracavity-Spektrum von C18; Bereich: Coumarin 7

An dem Fourier-geglätteten Spektrum (s. Abb.8.11) wurde nun eine Bandenanalyse mit dem Programm *Mirocle - Origin 6G* durchgeführt. Das Ergebnis der Bandenanalyse ist in Abb.8.12 und in Tab.8.3 dargestellt. Die Anzahl der Banden ergab sich zum einen aus der kleinsten Fehlerquadratsumme und die durch die Envelope-Kurve zu erwartende Anzahl an sichtbaren  $b_u$ -Moden. Die mittlere Halbwertsbreite der vibronischen Übergänge beträgt  $42,8 \text{ cm}^{-1}$  und ergab sich aus der Bandenanalyse.



Abbildung 8.11: geglättetes intracavity-Spektrum von C18; Coumarin 7

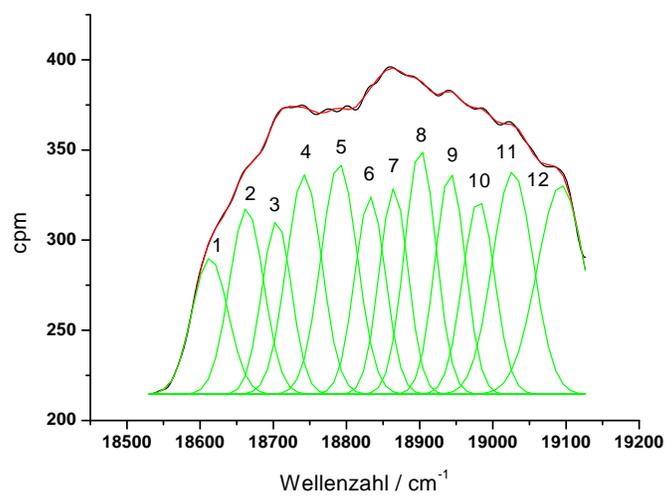


Abbildung 8.12: Bandenanalyse des intracavity-Spektrums von C18; Bereich:

Coumarin 7; 12 Banden,  $\Phi^2=0,86$

Tabelle 8.3: Bandenanalyse von C18, intracavity-Spektrum, Bereich: Coumarin 7

Peak	Fläche	Zentrum	Breite	Höhe
1	4663,5	18614	49,189	75,645
2	6046,0	18663	46,819	103,04
3	4895,4	18705	40,589	96,232
4	7329,4	18742	48,037	121,74
5	7910,7	18790	49,367	127,86
6	5729,5	18832	41,811	109,34
7	5616,5	18864	39,278	114,09
8	7292,3	18901	42,874	135,71
9	6362,3	18942	41,357	122,75
10	5914,8	18981	43,802	107,74
11	8567,8	19027	55,390	123,42
12	9438,0	19093	64,922	115,99

Um nun den elektronischen Ursprung des  $S_1$ -Zustands zu bestimmen, müssen die durch die Bandenanalyse erhaltenen  $b_u$ -Moden in Koinkidenz zu den  $b_u$ -Moden des IR-Spektrums gebracht werden. Grundvoraussetzung dafür ist, wie in Kap.8.5 gezeigt, daß die Schwingungsspektren der nicht-total-symmetrischen Moden von Grund- und erstem angeregtem Zustand identisch sind.

Die Koinkidenz erhält man durch eine eindimensionale Korrelation der Bandenlagen von Infrarot- und intracavity Spektrum. Zu diesem Zweck wurde von Dr. Daniel Spangenberg vom *Institut für Physikalische Chemie I* das Programm *corrDiff* [95] geschrieben. In diesem Programm werden beide Spektren in einer einstellbaren Schrittweite  $q$  gegeneinander verschoben. Der Programmaufruf lautet wie folgt:

**corrDiff**  $\langle$ Dateiname1 $\rangle$   $\langle$ Dateiname2 $\rangle$   $\langle$ Schrittweite $\rangle$

An jedem Punkt  $\Delta x_i$  werden die Differenzen  $\Delta y$  der Bandenlagen beider Spektren gebildet. Die Intensität  $y$  aller Banden wird auf eins gesetzt, so daß bei Übereinstimmung der Lagen die Differenz Null ergibt und bei Nicht-Übereinstimmung +1 bzw. -1. Diese Differenzen werden quadriert und anschliessend summiert. So erhält man ein Fehlerquadrat  $\sum(\Delta y^2)$  an jedem Punkt  $\Delta x_i$ . Im Fehlerquadrat  $\sum(\Delta y^2)$  werden nur die Banden berücksichtigt, die sich innerhalb der Überschneidung beider Spektren befinden. Daher ist der Graph in Abb.8.13 nicht parabelförmig, sondern besitzt zwei lokale Maxima. Das Ergebnis der Korrelation von C18 zwischen dem intracavity-Spektrum mit Coumarin 7 und dem IR-Spektrum ist in Abb.8.13 graphisch dargestellt. Das niedrigste Fehlerquadrat  $\Delta y^2 = 11$  wurde bei  $18.472 \text{ cm}^{-1}$

gefunden.

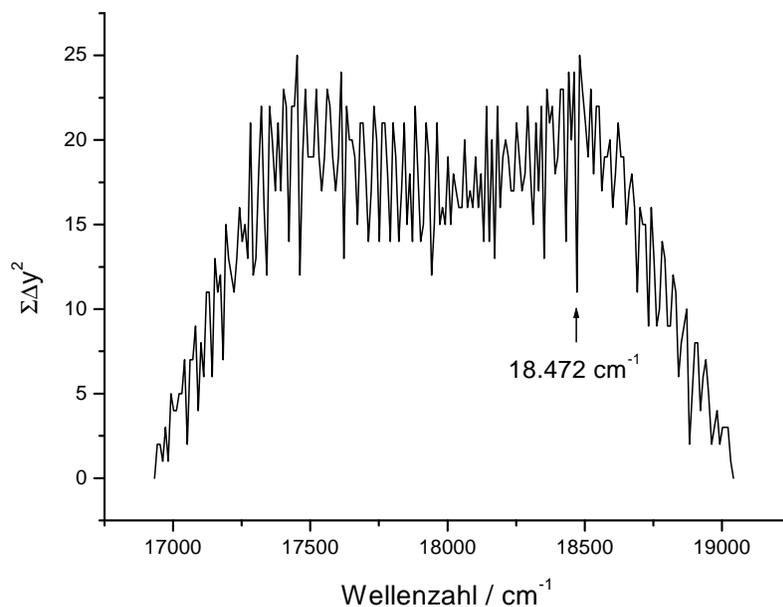


Abbildung 8.13: Korrelation mit *corrDiff* zwischen intracavity-Spektrum (Coumarin 7) und IR-Spektrum von C18, Schrittweite  $10 \text{ cm}^{-1}$

Zusätzlich zu dieser Korrelation wurde auch noch eine visuelle Korrelation durchgeführt. Auch hier wurde das beste Ergebnis bei einem 0-0-Übergang des  $S_1$ -Zustands von  $18.472 \text{ cm}^{-1}$  erhalten (s. Abb.8.14). Von den 12 aus der Bandenanalyse erhaltenen  $b_u$ -Moden gibt es eine Übereinstimmung von 9 Moden.

Eine weitere Bestätigung liefert die Zuordnung der induzierenden Moden mit den Ergebnissen der Frequenzanalyse. Die gesamte Zuordnung von experimentellen und theoretischen Daten ist in Tab.8.4 zu sehen.

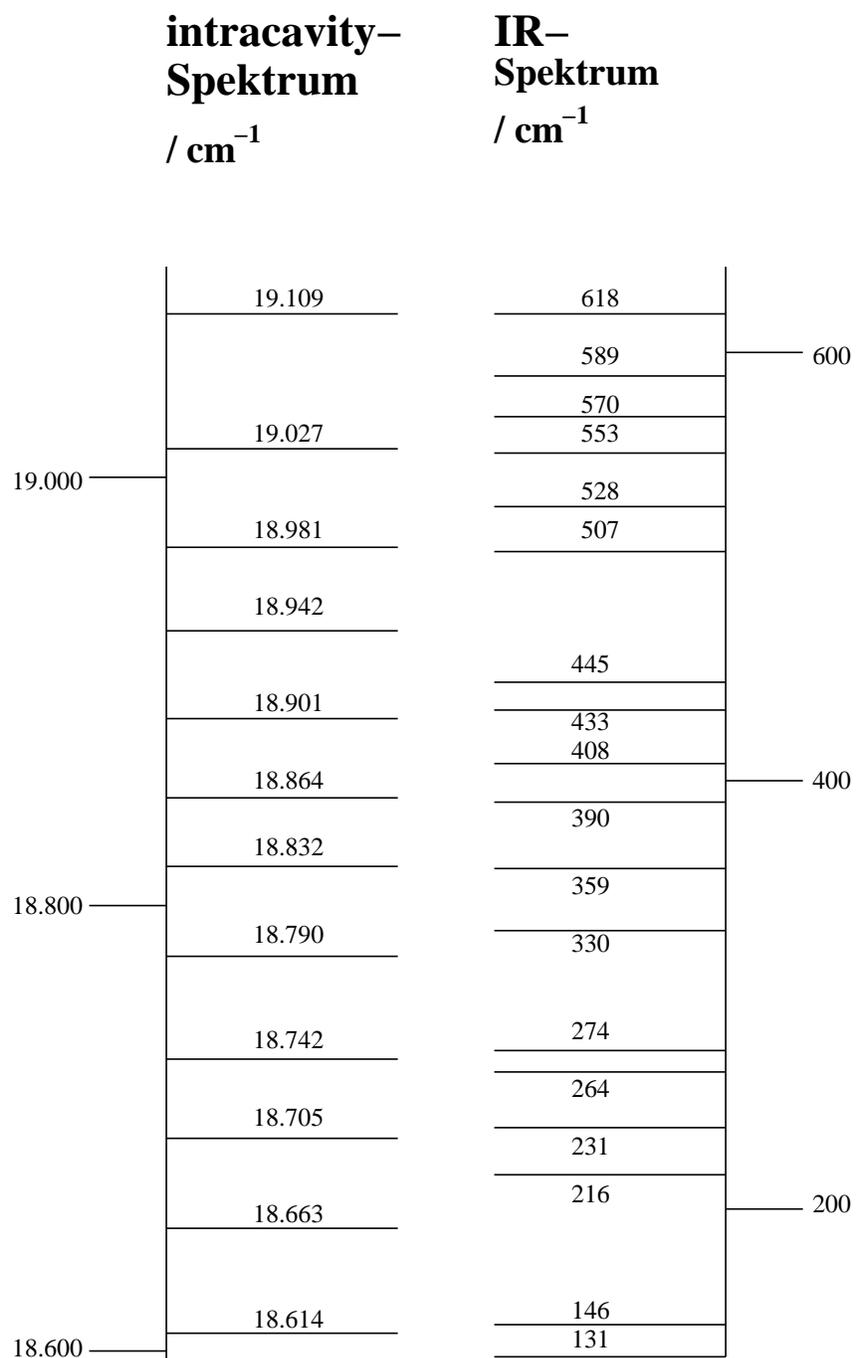


Abbildung 8.14: visuelle Korrelation zwischen intracavity-Spektrum (Coumarin 7) und IR-Spektrum von C18

Tabelle 8.4: Zuordnung der vibronischen Übergänge, intracavity-Spektrum C18, Bereich: Coumarin 7

Nr.	IC / $cm^{-1}$	IR / $cm^{-1}$	$S_1 - b_u$ -Mode / $cm^{-1}$	Frequenz berechnet / $cm^{-1}$	größte Auslenkung
1	18.614	146	142	197	$C_9C_7C_5C_3 / C_{10}C_8C_6C_4$
2	18.663	-	191	Komb	-
3	18.705	238	233	244	$C_{16}C_{26}C_{28}C_{18} / C_{15}C_{25}C_{27}C_{17}$
4	18.742	264	270	263	$C_{16}C_{26}C_{28}C_{18} / C_{15}C_{25}C_{27}C_{17}$
5	18.790	-	318	Komb	-
6	18.832	359	360	350	$C_7C_5C_{17}C_3C_1 / C_8C_6C_{18}C_4C_2$
7	18.864	390	392	403	$O_{19}C_{11}C_9C_7C_5C_{17} / O_{20}C_{12}C_{10}C_8C_6C_{18}$
8	18.901	432	429	422	$C_{11}C_9C_7C_5C_3 / C_{12}C_{10}C_8C_6C_4$
9	18.942	-	470	Komb	-
10	18.981	507	509	477	$C_{15}C_{13}C_{11}C_9C_7C_5C_{17} / C_{16}C_{14}C_{12}C_{10}C_8C_6C_{18}$
11	19.027	553	555	551	$C_{15}C_{13}C_{11}C_9C_7C_5C_{17} / C_{16}C_{14}C_{12}C_{10}C_8C_6C_{18}$
12	19.093	618	621	628	$C_7C_5C_{17}C_3C_1 / C_8C_6C_{18}C_4C_2$

Auch die berechneten Frequenzen bestätigen die gemessenen  $b_u$ -Moden, so daß man die Lage des 0-0-Übergangs des  $S_1$ -( $2^1A_g$ )-Zustands von C18 auf  $18.472 \text{ cm}^{-1}$  bestimmen kann. Die drei nicht zugeordneten Banden sind wahrscheinlich Kombinationsbanden (in Tab.8.4 mit Komb gekennzeichnet) einer  $b_u$ - und einer  $a_g$ -Schwingung, die aufgrund der großen Anzahl infragekommener Moden nicht zugeordnet werden konnte.

Die einzige apparative Fehlerquelle liegt in der Ablesegenauigkeit der Monochromatoren, die sich auf  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$  beläuft. Eine weitere Fehlerquelle ist die Bandenanalyse, in der die Lage der  $b_u$ -Moden ermittelt wurde. Es ist jedoch nicht möglich einen genauen Fehler anzugeben, so daß lediglich eine Ungenauigkeit geschätzt werden kann. Da auch bei der Korrelation mit dem Programm *corrDiff* mit einer Schrittweite von  $10 \text{ cm}^{-1}$  Wellenzahlen gearbeitet wurde, ergibt sich daraus ein maximaler Fehler von  $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ . Eine weitere Ungenauigkeit von  $1 \text{ cm}^{-1}$  resultiert aus den IR-Spektren. Addiert man alle Größen, ergibt sich ein Gesamtfehler von  $\pm 7 \text{ cm}^{-1}$ .

Letztendlich läßt sich der  $S_0-S_1$ -Übergang, der 0-0-Übergang des  $2^1A_g$ -Zustands, von C18 festlegen auf

$$18.472 \text{ cm}^{-1} \pm 7 \text{ cm}^{-1}.$$

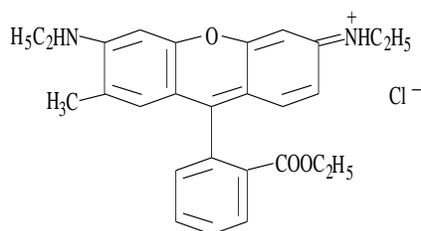
8.6.2  $S_0 - T_2$ -Übergang von C18, Rhodamin 6G

Abbildung 8.15: Rhodamin 6G

Der spektrale Bereich von Rhodamin 6G (s. Abb.8.15) liegt bei einer Pumpleistung von 6 W maximal zwischen  $15.380$  und  $17.850\text{ cm}^{-1}$  [94]. Mit der verwendeten Pumpleistung von 1,2 W und den optischen Elementen innerhalb des Resonators war es möglich ein Spektrum zwischen  $16.200$  und  $17.300\text{ cm}^{-1}$  aufzunehmen. Die Meßbedingungen sind Tab.8.5 zu entnehmen.

Tabelle 8.5: Meßbedingungen der C18 intracavity-Messungen mit Rhodamin 6G

Bedingung	Laserschwelle
ohne optische Elemente	440 mW
mit tuning wedge	640 mW
mit tuning wedge und Küvette	780 mW

Die Konzentration der Lösung betrug  $6 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ . Registriergeschwindigkeit und Wellenlängenvorschub sind mit den in Kap.8.6.1 angegebenen Daten identisch. Das Differenzspektrum von EtOH und C18 ist in Abb.8.16 zu sehen.

Die Fourier-Glättung wurde mit einer Frequenz von 0,1 Hz durchgeführt (s. Abb.8.17). Das Spektrum hat noch Strukturen, die wahrscheinlich keine Banden mehr sind. Eine stärkere Glättung hätte jedoch Informationen vor-enthalten können. Es sind 11 Banden zu erkennen, die auch mit Hilfe der Bandenanalyse (s. Abb.8.18 und Tab.8.6) ermittelt wurden.

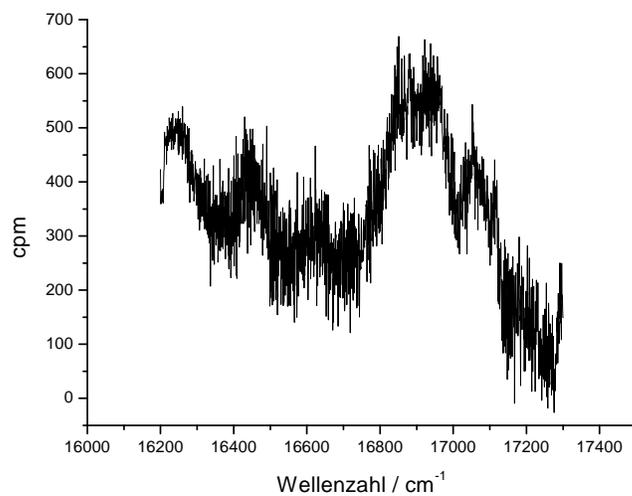


Abbildung 8.16: intracavity-Spektrum von C18; Bereich: Rhodamin 6G

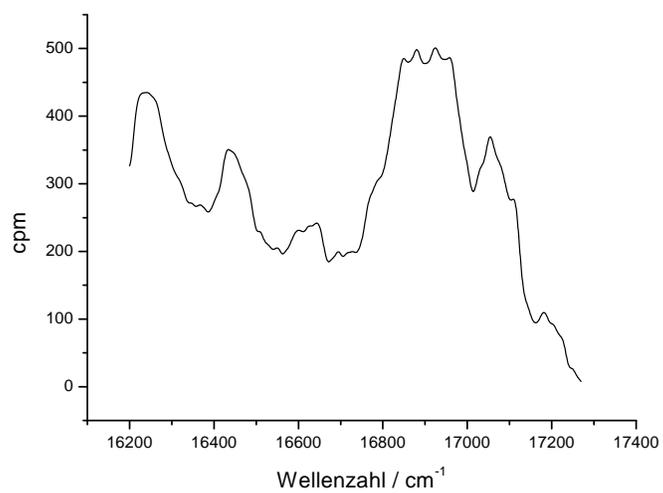


Abbildung 8.17: geglättetes intracavity-Spektrum von C18; Bereich: Rhodamin 6G

Tabelle 8.6: Bandenanalyse von C18, intracavity-Spektrum, Bereich: Rhodamin 6G

Peak	Fläche	Zentrum	Breite	Höhe
1	40502	16228	88,026	367,12
2	38213	16327	119,81	254,48
3	17157	16443	75,685	180,87
4	26777	16492	131,70	162,22
5	33230	16633	123,91	213,98
6	29921	16783	104,98	227,41
7	37081	16864	81,658	362,32
8	52339	16956	91,790	454,96
9	22021	17058	55,562	316,23
10	10487	17110	42,030	199,08
11	10083	17186	76,469	105,20

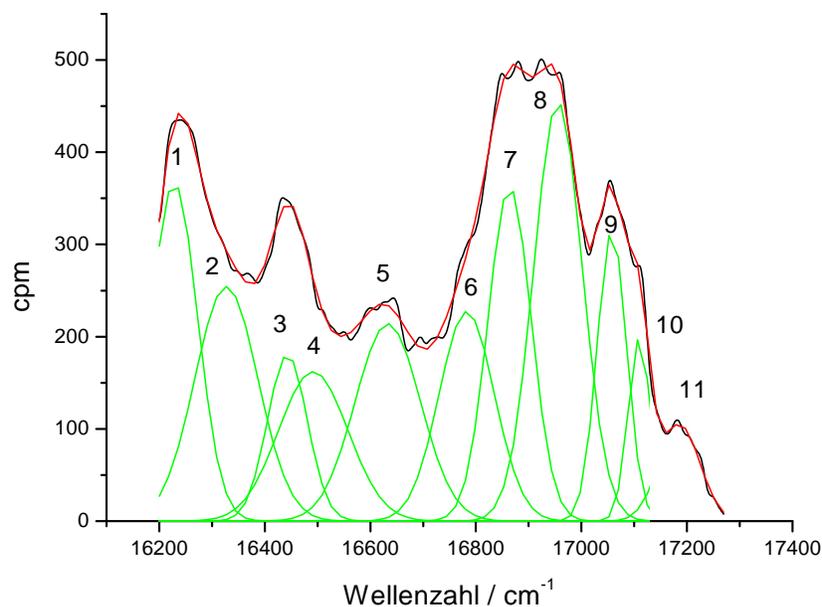


Abbildung 8.18: Bandenanalyse des intracavity-Spektrums von C18; Bereich: Rhodamin 6G; 11 Banden,  $\Phi^2=51,4$

Das große Fehlerquadrat  $\Phi^2 = 51,4$  läßt sich durch das oben erwähnte

Problem bei der Glättung erklären. Die aus der Bandenanalyse durchschnittliche Halbwertsbreite beträgt  $90 \text{ cm}^{-1}$ .

Ausgehend von der Bandenanalyse wurde eine Korrelation mit dem Programm *corrDiff* durchgeführt. Das Ergebnis mit einer Schrittweite von  $10 \text{ cm}^{-1}$  ist in Abb.8.19 zu sehen. Das kleinste  $\Delta y^2 = 23$  ist bei Überlagerung aller Banden beider Spektren bei  $15.786 \text{ cm}^{-1}$  ermittelt worden.

Die visuelle Korrelation (s.Abb.8.20) ergibt das gleiche Ergebnis. Auch die Frequenzanalyse bestätigt das Vorhandensein von  $b_u$ -Moden bei den experimentell gefundenen Bandenlagen.

Alle Zuordnungen sind Tab.8.7 zusammengefaßt.

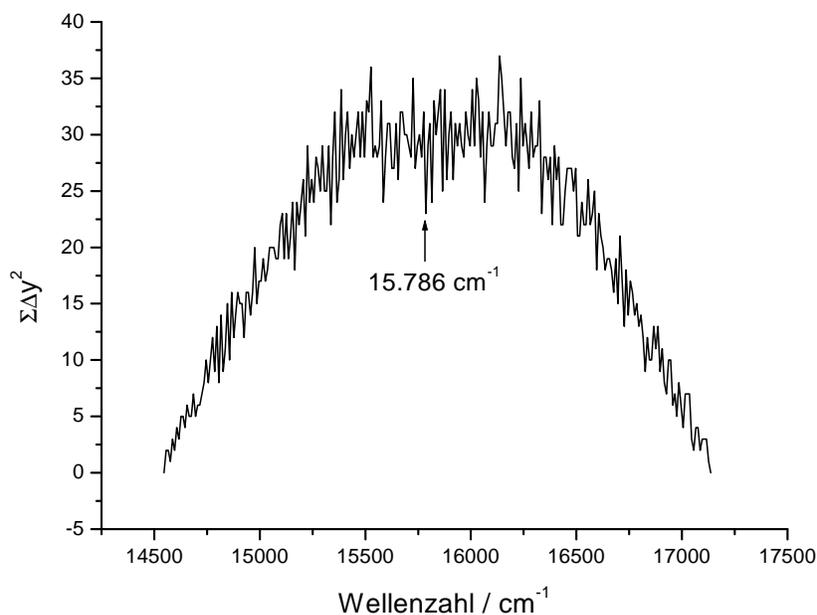


Abbildung 8.19: Korrelation mit *corrDiff* zwischen intracavity-Spektrum (Rhodamin 6G) und IR-Spektrum von C18, Schrittweite  $10 \text{ cm}^{-1}$

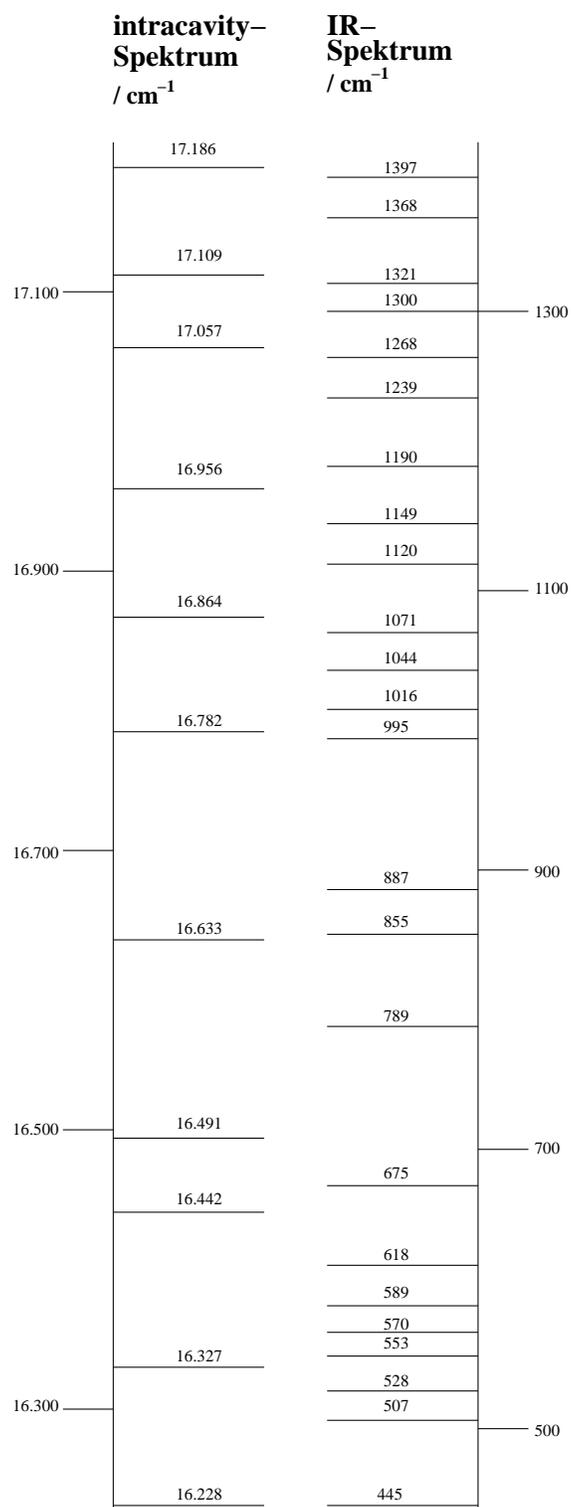


Abbildung 8.20: visuelle Korrelation zwischen intracavity-Spektrum (Rhodamin 6G) und IR-Spektrum von C18

Tabelle 8.7: Zuordnung der vibronischen Übergänge, intracavity-Spektrum C18, Rhodamin 6G

Nr.	IC / $cm^{-1}$	IR / $cm^{-1}$	$S_1 - b_u$ -Mode / $cm^{-1}$	Frequenz berechnet / $cm^{-1}$	größte Auslenkung
1	16.228	445	442	477	$C_{16}C_{14}C_{12}C_{10}C_8 / C_{15}C_{13}C_{11}C_9C_7$
2	16.327	528	541	551	$C_{16}C_{14}C_{12}C_{10}C_8 / C_{15}C_{13}C_{11}C_9C_7$
3	16.442	-	656	Komb	-
4	16.491	-	705	Komb	-
5	16.633	855	847	885	$C_{16}C_{18} / C_{15}C_{17}$
6	16.782	995	996	1030	$C_8C_6C_{18}H_{44} / C_7C_5C_{17}H_{43}$
7	16.864	1071	1078	1096	$H_{38}C_{16}C_{14}C_{12}C_{10} / H_{37}C_{15}C_{13}C_{11}C_9$
8	16.956	-	1170	Komb	-
9	17.057	1268	1271	1295	$H_{30}H_{34}H_{36} / H_{37}H_{33}H_{31}$
10	17.109	1321	1323	1338	$H_{30}H_{34}H_{36} / H_{37}H_{33}H_{31}$
11	17.186	1398	1400	1399	$H_{44}H_{46}H_{48}C_6H_{32}H_{30} / H_{43}H_{41}C_{39}C_5H_{31}H_{29}$

Mit dem in Kap.8.6.1 angegebenen Fehler läßt sich der  $S_0 - T_2$ -Übergang, der  $1^3A_g$ -Zustand, von C18 ermitteln zu

$$15.786 \text{ cm}^{-1} \pm 7 \text{ cm}^{-1}.$$

Dieses Ergebnis entspricht auch nahezu der berechneten Lage vom Ursprung des  $T_2$ -Zustands, der  $2682 \text{ cm}^{-1}$  vom Ursprung des  $S_1$ -Zustands entfernt liegt. Denn die Differenz zwischen  $S_1$ -Zustand ( $18.472 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $T_2$ -Zustand ( $15.786 \text{ cm}^{-1}$ ) beträgt  $2686 \text{ cm}^{-1}$ .

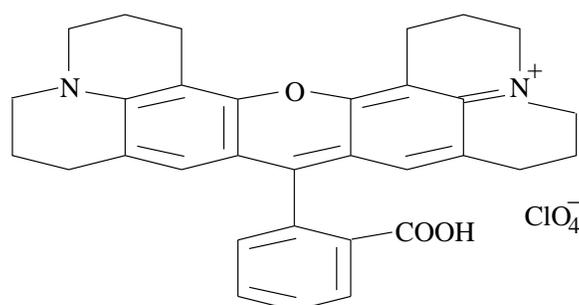
8.6.3  $S_0 - T_1$ -Übergang von C18, Rhodamin 101

Abbildung 8.21: Rhodamin 101

Der spektrale Bereich von Rhodamin 101 (s. Abb.8.21) liegt bei einer Pumpleistung von 6 W maximal zwischen  $14.280$  und  $16.100 \text{ cm}^{-1}$  [94]. Mit der verwendeten Pumpleistung von 1,3 W und den optischen Elementen innerhalb des Resonators war es möglich ein Spektrum zwischen  $14.900$  und  $15.700 \text{ cm}^{-1}$  aufzunehmen. Die Meßbedingungen sind Tab.8.8 zu entnehmen.

Tabelle 8.8: Meßbedingungen der C18 intracavity-Messungen mit Rhodamin 101

Bedingung	Laserschwelle
ohne optische Elemente	340 mW
mit tuning wedge	500 mW
mit tuning wedge und Küvette	780 mW

Die Konzentration der Lösung betrug  $8 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ . Registriergeschwindigkeit und Wellenlängenvorschub sind mit den in Kap.8.6.1 angegebenen Daten identisch. Das Differenzspektrum von EtOH und C18 ist in Abb.8.22 zu sehen.

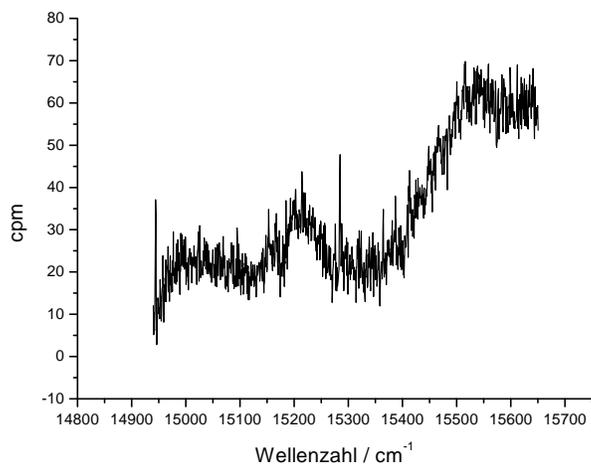


Abbildung 8.22: intracavity-Spektrum von C18; Bereich: Rhodamin 101

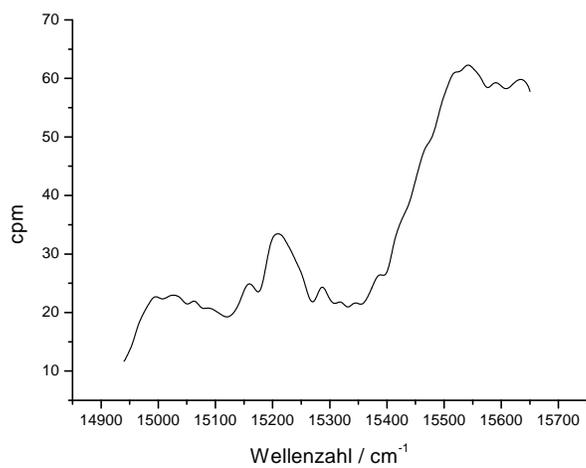


Abbildung 8.23: geglättetes intracavity-Spektrum von C18; Bereich: Rhodamin 101

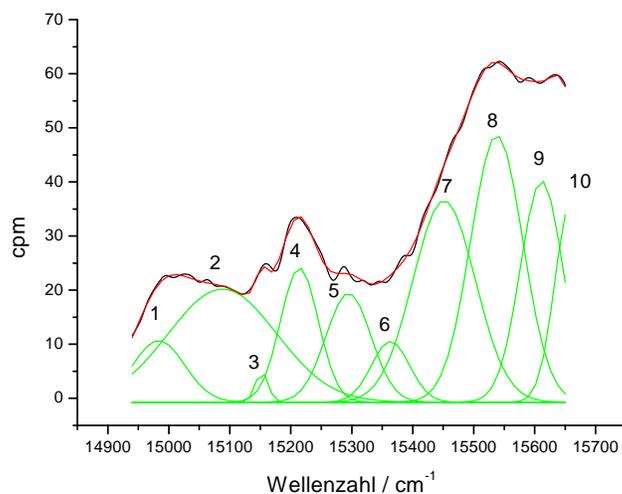


Abbildung 8.24: Bandenanalyse des intracavity-Spektrums von C18; Bereich: Rhodamin 101; 10 Banden,  $\Phi^2=0,26$

Tabelle 8.9: Bandenanalyse von C18, intracavity-Spektrum, Bereich: Rhodamin 101

Peak	Fläche	Zentrum	Breite	Höhe
1	1209,3	14983	84,629	11,402
2	4652,7	15088	177,44	20,921
3	144,00	15152	20,956	5,4825
4	1940,1	15214	62,244	24,870
5	1865,6	15295	73,887	20,147
6	881,92	15364	62,587	11,243
7	4786,0	15451	102,46	37,271
8	5285,0	15538	85,454	49,347
9	3596,0	15611	70,177	40,885
10	2377,0	15659	51,939	36,515

### Zuordnung der Banden

Der  $S_0 - T_1$ -Übergang ist ein symmetrieerlaubter, jedoch spinverbotener Übergang. Daher sind die gemessenen Absorptionsbanden total-symmetrische

$a_g$ -Moden. Die Schwingungen des Grundzustands und des angeregten Zustands sind nunmehr nicht mehr gleich und es ist nicht möglich, z.B. die Schwingungen eines Raman-Spektrums auf die des intracavity-Spektrums zu übertragen.

Anhand der zweiten Ableitung des Absorptionsspektrums von C18 kann man eine  $a_g$ -Mode des zweiten angeregten Singulett-Zustands bestimmen (s. Abb.8.25 und Tab.8.10). Es handelt sich um die Progression der C=C-Streckschwingung bei  $1517\text{ cm}^{-1}$ . Der Ursprung des  $S_2$ -Zustands läßt sich auf diese Weise auf  $21.739\text{ cm}^{-1}$  bestimmen. Messungen mit Styryl 8 ergaben, daß die Absorptionen bei ca.  $14.100\text{ cm}^{-1}$  enden, was ein Hinweis darauf ist, daß ab diesem Wert keine Zustände mehr vorhanden sind. Setzt man nun die ermittelte Schwingung von  $1517\text{ cm}^{-1}$  bei der erhaltenen Bande von  $15.611\text{ cm}^{-1}$  an, erhält man ein Schwingungsmuster, das dem Muster des Grundzustands entspricht (s. Kap.6.3.1). Die gleiche Methode gelang in Kap.8.8.3 durch eine Zuordnung von 29 Banden. Das Ergebnis der Zuordnung ist in Tab.8.11 zu sehen.

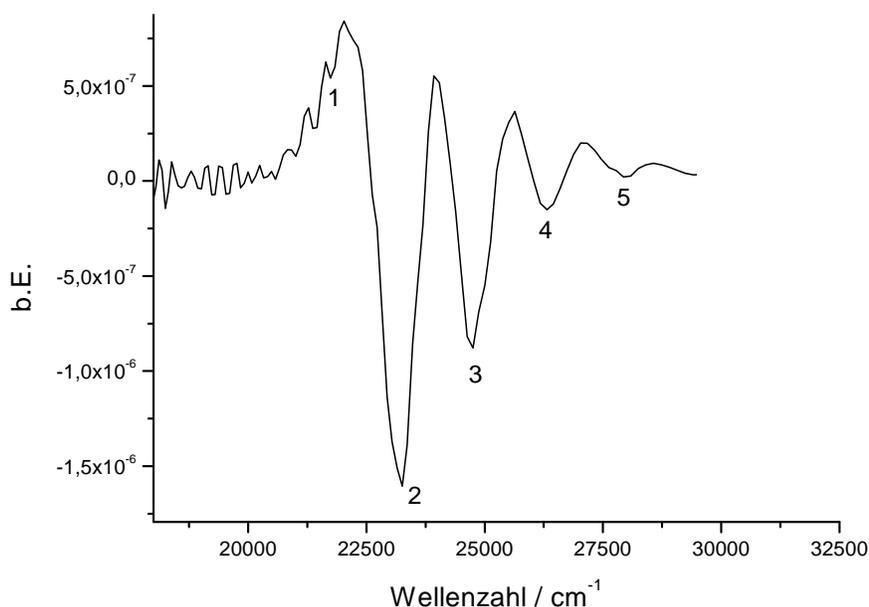


Abbildung 8.25: Zweites Derivativspektrum von C18 in EtOH

Tabelle 8.10: Zweites Derivativ-Spektrum von C18 in EtOH, Zuordnung der Banden

Nr.	Bande / $cm^{-1}$	Schwingung $S_2$ / $cm^{-1}$
1	21.739	0
2	23.256	1517
3	24.752	3013
4	26.316	4577
5	27.932	6193
6	29.412	7973

Tabelle 8.11: Zuordnung der intracavity  $a_g$ -Moden, Bereich: Rhodamin 101

Nr.	Bande / $cm^{-1}$	Schwingung $T_1$ / $cm^{-1}$
1	14.983	889
2	15.088	994
3	15.152	1058
4	15.214	1120
5	15.295	1201
6	15.364	1270
7	15.451	1357
8	15.538	1444
9	15.611	1517
10	15.659	1565

Anhand der Zuordnung erhält man den  $T_1 - 1^3B_u$ -Zustand von C18 bei

$$14.094 \text{ cm}^{-1} \pm 7 \text{ cm}^{-1}.$$

## 8.7 $\beta$ -Carotin Intracavity-Spektren

Der elektronische Ursprung des  $S_1$ -Zustands von  $\beta$ -Carotin liegt bei  $14.252 \text{ cm}^{-1}$  [96]. Wie in Kap.4.5.1 berechnet, liegt der  $T_2$ -Zustand  $897 \text{ cm}^{-1}$  unter dem  $S_1$ -Zustand. Zur Detektion des  $T_2$ -Zustands wurde daher Pyridin 2 als Laserfarbstoff ausgewählt.

### 8.7.1 $S_0 - T_2$ -Übergang von $\beta$ -Carotin, Pyridin 2

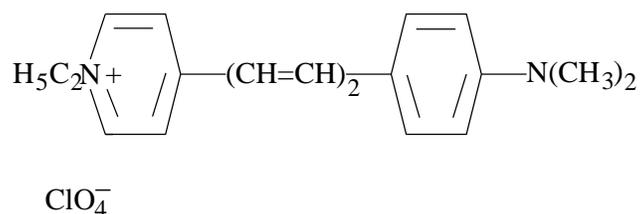


Abbildung 8.26: Pyridin 2

Der spektrale Bereich von Pyridin 2 (s. Abb.8.26) liegt bei einer Pumpleistung von 6 W maximal zwischen  $12.200$  und  $14.600 \text{ cm}^{-1}$  [94]. Mit der verwendeten Pumpleistung von 1,9 W und den optischen Elementen innerhalb des Resonators war es möglich ein Spektrum zwischen  $14.100$  und  $14.600 \text{ cm}^{-1}$  aufzunehmen. Die Meßbedingungen sind Tab.8.12 zu entnehmen.

Tabelle 8.12: Meßbedingungen der  $\beta$ -Carotin intracavity-Messungen mit Pyridin 2

Bedingung	Laserschwelle
ohne optische Elemente	150 mW
mit tuning wedge	320 mW
mit tuning wedge und Küvette	1,1 W

Die Konzentration der Lösung betrug  $4 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ . Registriergeschwindigkeit und Wellenlängenvorschub sind mit den in Kap.8.6.1 angegebenen Daten identisch. Tab.8.12 ist zu entnehmen, daß die Pumpleistung nach Einsetzen der Küvette in den Resonator stark steigt. Der Grund dafür liegt in einer stärkeren Obertonabsorption des Ethanol.

Abb.8.27 zeigt das Differenzspektrum von Ethanol und  $\beta$ -Carotin.

Die Fourier-Glättung wurde mit einer Frequenz von 0,1 Hz durchgeführt. Das geglättete Spektrum ist in Abb.8.28 zu sehen.

Die Bandenanalyse ergab 10 Banden mit einer mittleren Halbwertsbreite von  $32 \text{ cm}^{-1}$ . Das Fehlerquadrat  $\Phi^2$  betrug 2,4.

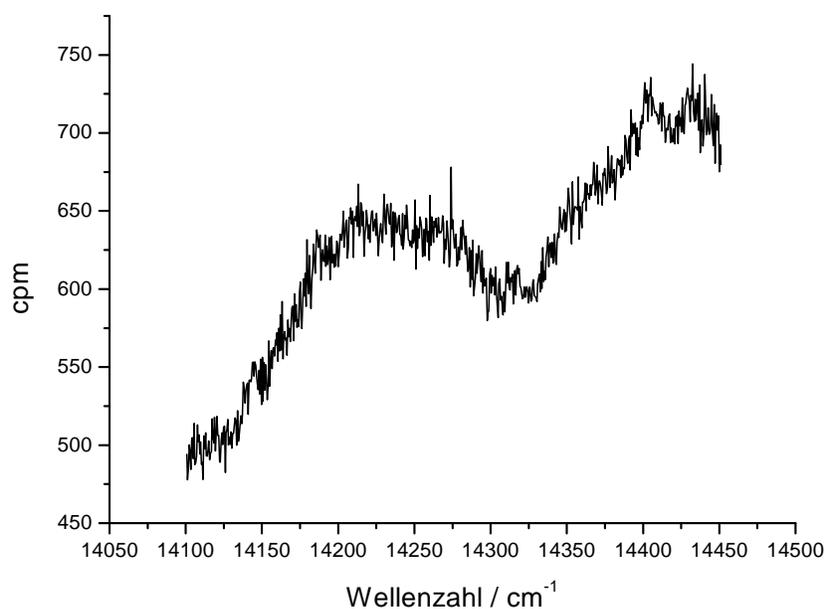


Abbildung 8.27: intracavity-Spektrum von  $\beta$ -Carotin; Bereich: Pyridin 2

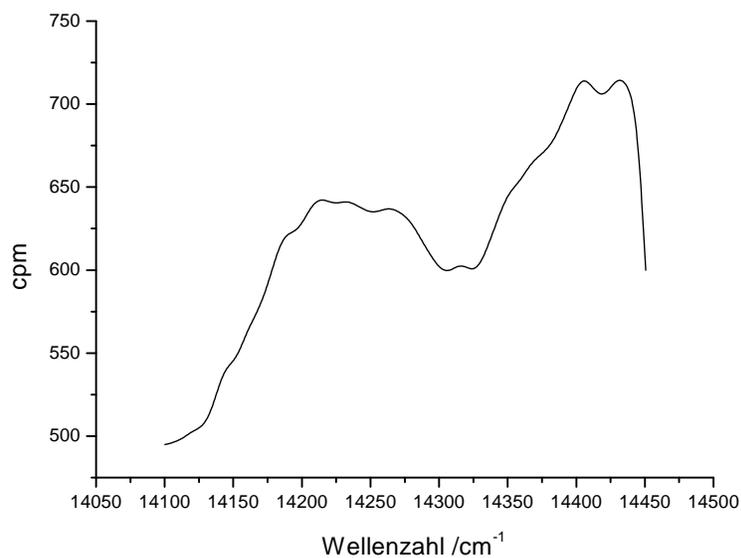


Abbildung 8.28: geglättetes intracavity-Spektrum von  $\beta$ -Carotin; Bereich: Pyridin 2

Tabelle 8.13: Bandenanalyse von  $\beta$ -Carotin, intracavity-Spektrum, Bereich: Pyridin 2

Peak	Fläche	Zentrum	Breite	Höhe
1	1955,8	14154	32,127	48,572
2	2909,7	14184	27,655	83,949
3	3957,9	14210	30,601	103,20
4	4752,5	14240	35,005	108,33
5	5325,0	14275	36,472	116,49
6	3524,2	14314	34,419	81,697
7	3995,1	14348	32,480	98,141
8	6135,7	14378	37,358	131,05
9	7988,8	14412	35,023	182,00
10	4421,5	14440	22,690	155,48

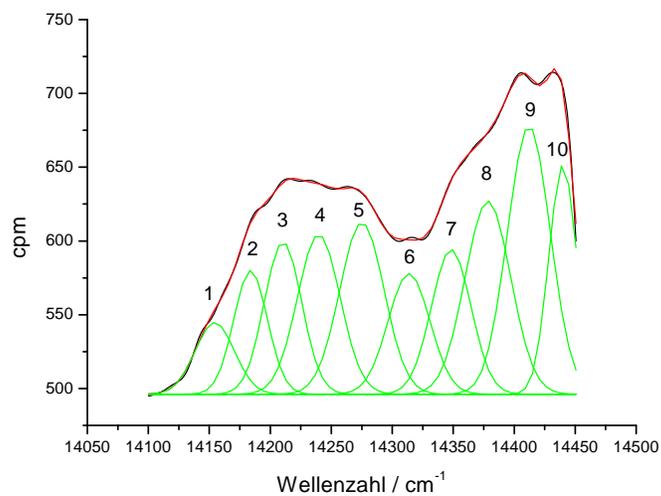


Abbildung 8.29: Bandenanalyse des intracavity-Spektrums von  $\beta$ -Carotin;

Bereich: Pyridin 2; 10 Banden,  $\Phi^2=2,4$

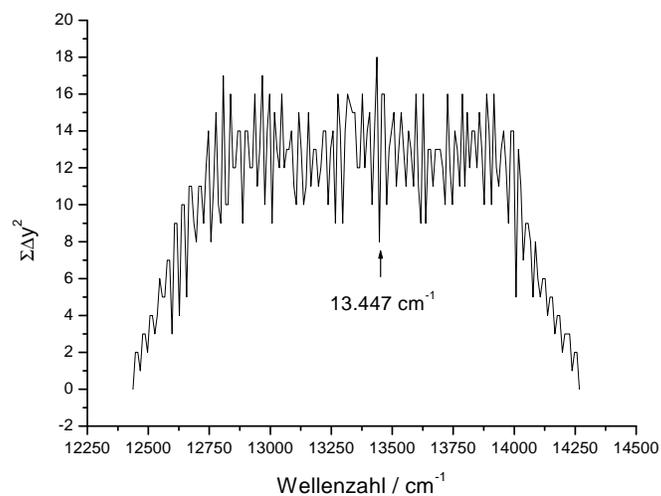


Abbildung 8.30: Korrelation mit *corrDiff* zwischen intracavity-Spektrum

(Pyridin 2) und IR-Spektrum von  $\beta$ -Carotin, Schrittweite  $10 \text{ cm}^{-1}$

Anschliessend wurden die Korrelationen durchgeführt. Abb.8.30 zeigt das Ergebnis der Korrelation mit dem Programm *corrDiff* (Schrittweite:  $10\text{ cm}^{-1}$ ) und Abb.8.31 zeigt das Ergebnis der visuellen Korrelation. Beide Korrelationen liefern  $13.447\text{ cm}^{-1}$  als Ursprung des  $T_2$ -Zustands. Die Ergebnisse der Korrelation wurden mit der Schwingungsanalyse verglichen und das Vorhandensein von  $b_u$ -Moden wurde bestätigt. Die Zuordnungen sind in Tab.8.14 zusammengefaßt.

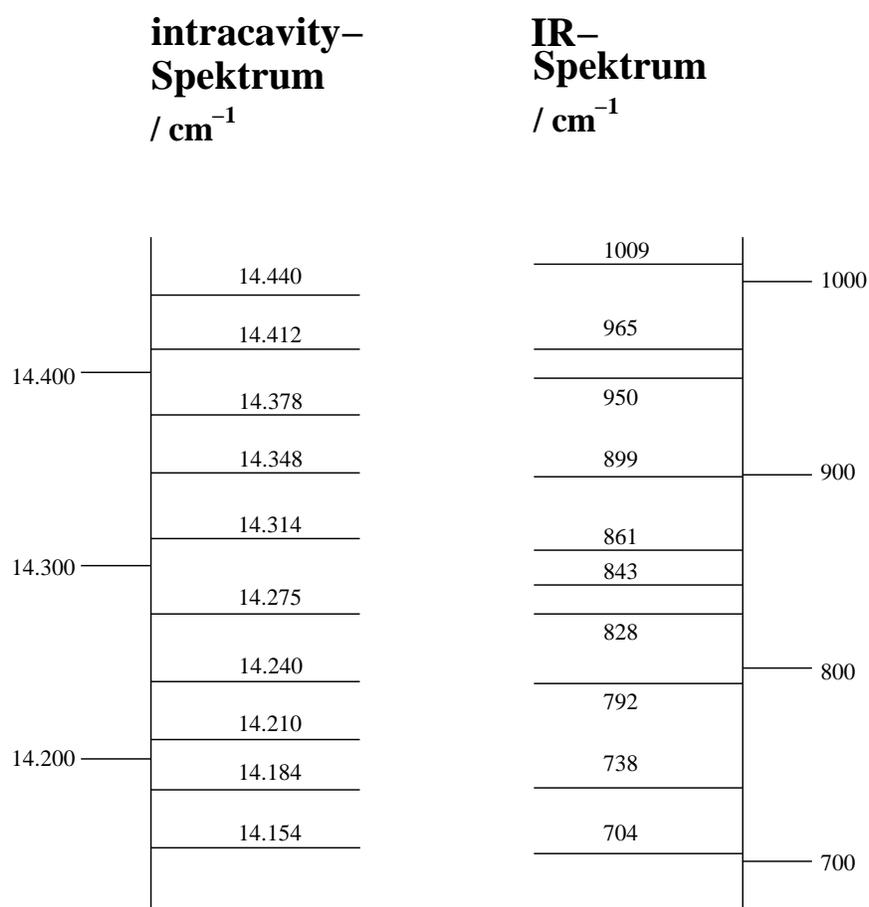


Abbildung 8.31: visuelle Korrelation zwischen intracavity-Spektrum (Pyridin  
2) und IR-Spektrum von  $\beta$ -Carotin

Tabelle 8.14: Zuordnung der vibronischen Übergänge, intracavity  $\beta$ -Carotin, Bereich: Rhodamin 6G

Nr.	IC / $cm^{-1}$	IR / $cm^{-1}$	$S_1 - b_u$ -Mode / $cm^{-1}$	Frequenz berechnet / $cm^{-1}$	größte Auslenkung
1	14.154	704	707	665	$H_{55}H_{57}H_{55}C_5C_3C_1 / H_{56}H_{58}H_{60}C_6C_4C_2$
2	14.184	738	737	761	$C_{33}C_{13}C_{15}C_{17} / C_{34}C_{14}C_{16}C_{18}$
3	14.210	-	763	Komb	-
4	14.240	792	793	782	$C_{33}C_{31} / C_{34}C_{32}$
5	14.275	828	828	832	$C_{15}C_{13}C_{11}C_7C_5C_{31}C_3 / C_{16}C_{14}C_{12}C_8C_6C_{32}C_4$
6	14.314	861	867	860	$H_{67}H_{69}H_{71}H_{77}H_{81} / H_{68}H_{70}H_{72}H_{78}H_{82}$
7	14.348	899	901	928	$C_{17}C_{15}C_{13}C_{33} / C_{18}C_{16}C_{12}C_{34}$
8	14.378	-	931	Komb	-
9	14.412	965	965	977	$H_{79}H_{73}C_{33}C_{13} / H_{80}H_{74}C_{34}C_{14}$
10	14.440	-	993	Komb	-

Betrachtet man die Abschätzung der Lage der elektronischen Zustände (s. Kap.4.5.1), die die Differenz zwischen  $S_1$ - und  $T_2$ -Zustand auf  $897\text{ cm}^{-1}$  angibt, stellt man fest, daß die Differenz der experimentell ermittelten elektronischen Ursprünge von  $805\text{ cm}^{-1}$ , in der gleichen Größenordnung liegt. Da alle Korrelationen sowie die Schwingungsanalyse, als auch die abgeschätzte Differenz der Zustände übereinstimmen, läßt sich der elektronische Ursprung des  $T_2$ -Zustands, der  $1^3A_g$ -Zustand, von  $\beta$ -Carotin mit dem bekannten Fehler auf

$$13.447\text{ cm}^{-1} \pm 7\text{ cm}^{-1}$$

bestimmen. Desweiteren wurden Messungen im Bereich zwischen  $12.000$  und  $14.000\text{ cm}^{-1}$  (Laserfarbstoff: Styryl 8) durchgeführt, bei denen jedoch keine Absorptionen mehr gemessen wurden.

## 8.8 Mini7 Intracavity-Spektren

Die Fluoreszenzmessungen von Mini7 ergaben einen Erwartungsbereich für den 0-0-Übergang des  $1^1A_g$ -Zustands zwischen  $19.900$  und  $21.000\text{ cm}^{-1}$ . Anhand der Abschätzung der energetischen Lagen der Zustände, die Differenzen von  $810\text{ cm}^{-1}$  zwischen  $S_1$ - und  $T_2$ -Zustand und  $7.950\text{ cm}^{-1}$  zwischen  $T_2$ - und  $T_1$ -Zustand ergaben, wurden die Messungen in einem Bereich von  $16.000$  -  $21.000\text{ cm}^{-1}$  durchgeführt.

### 8.8.1 $S_0 - S_1$ -Übergang von Mini7, Coumarin 102

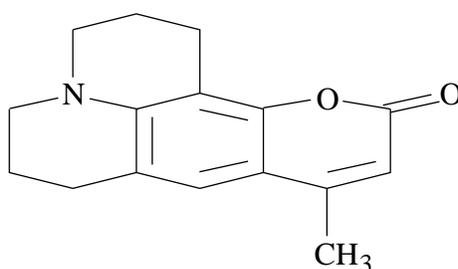


Abbildung 8.32: Coumarin 102

Der spektrale Bereich von Coumarin 102 (s. Abb.8.32) liegt bei einer Pumpleistung von  $3\text{ W}$  maximal zwischen  $21.740$  und  $19.230\text{ cm}^{-1}$  [94]. Mit der verwendeten Pumpleistung von  $1,3\text{ W}$  und den optischen Elementen innerhalb des Resonators war es möglich, ein Spektrum zwischen  $19.700$  und  $20.900\text{ cm}^{-1}$  aufzunehmen. Die Meßbedingungen sind Tab.8.15 zu entnehmen.

Tabelle 8.15: Meßbedingungen der Mini7 intracavity-Messungen mit Coumarin 102

Bedingung	Laserschwelle
ohne optische Elemente	460 mW
mit tuning wedge	640 mW
mit tuning wedge und Küvette	890 mW

Die Konzentration der Lösung betrug  $5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ . Registriergeschwindigkeit und Wellenlängenvorschub sind mit den in Kap.8.6.1 angegebenen Daten identisch. Abb.8.33 zeigt das Differenzspektrum von Ethanol und Mini7. Die Fourier-Glättung wurde mit einer Frequenz von 0,1 Hz durchgeführt. Das geglättete Spektrum ist in Abb.8.35 zu sehen. Um eine Bandenanalyse durchführen zu können, war es aufgrund der Bandenanzahl nötig, das Spektrum in zwei Teile zu unterteilen. Das Ergebnis der Bandenanalyse ist in Abb.8.34 zu sehen. Die Bandenanalyse ergab 17 Banden mit einer mittleren Halbwertsbreite von  $77 \text{ cm}^{-1}$  (s.a. Tab.8.16).

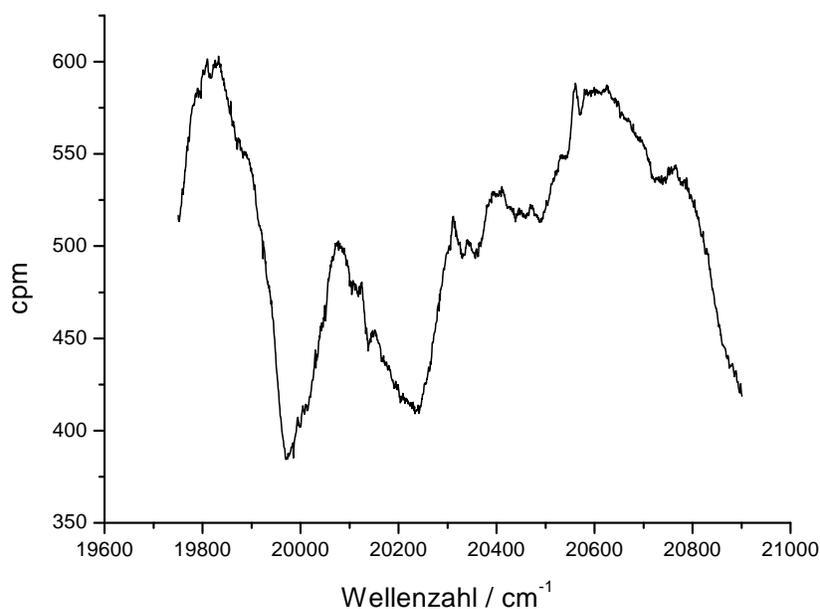


Abbildung 8.33: intracavity-Spektrum von Mini7; Bereich: Coumarin 102

Die Ergebnisse der Korrelation wurden mit der Schwingungsanalyse verglichen und das Vorhandensein von  $b_u$ -Moden wurde bestätigt. Die Zuordnungen sind in Tab.8.17 zusammengefaßt.

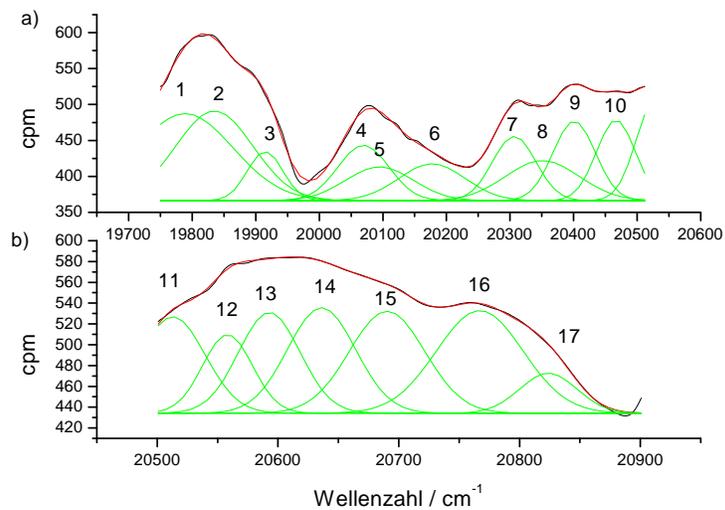


Abbildung 8.34: Bandenanalyse des intracavity-Spektrums von Mini7; Bereich: Coumarin 102; a): 10 Banden,  $\Phi^2=6,4$ ; b): 7 Banden,  $\Phi^2=2,3$

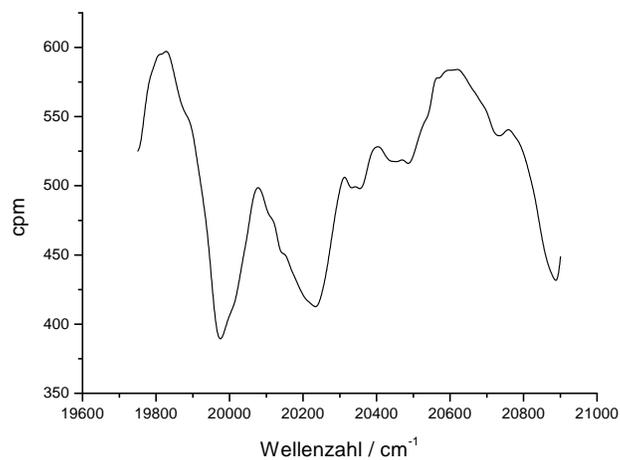


Abbildung 8.35: geglättetes intracavity-Spektrum von Mini7; Bereich: Coumarin 102

Tabelle 8.16: Bandenanalyse von Mini7, intracavity-Spektrum, Bereich: Coumarin 102

Peak	Fläche	Zentrum	Breite	Höhe
1	22957	19789	151,29	121,07
2	19053	19835	121,94	124,67
3	4795,4	19915	55,955	68,379
4	7777,0	20069	80,517	77,066
5	6266,6	20095	106,50	46,948
6	6699,0	20177	104,44	51,177
7	7666,1	20307	68,253	89,618
8	8106,0	20351	116,14	55,687
9	9236,6	20401	66,551	110,74
10	8628,6	20467	61,346	112,23
11	6248,0	20513	53,801	92,659
12	3908,5	20558	41,232	75,634
13	6185,7	20593	50,984	96,804
14	7159,7	20636	56,369	101,34
15	7679,2	20690	62,517	98,007
16	8881,4	20767	71,850	98,627
17	2276,1	20824	47,278	38,412

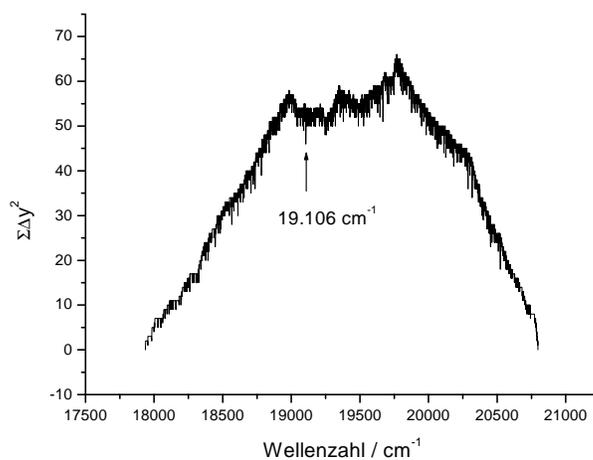


Abbildung 8.36: Korrelation mit *corrDiff* zwischen intracavity-Spektrum

(Coumarin 102) und IR-Spektrum von Mini7, Schrittweite  $1 \text{ cm}^{-1}$

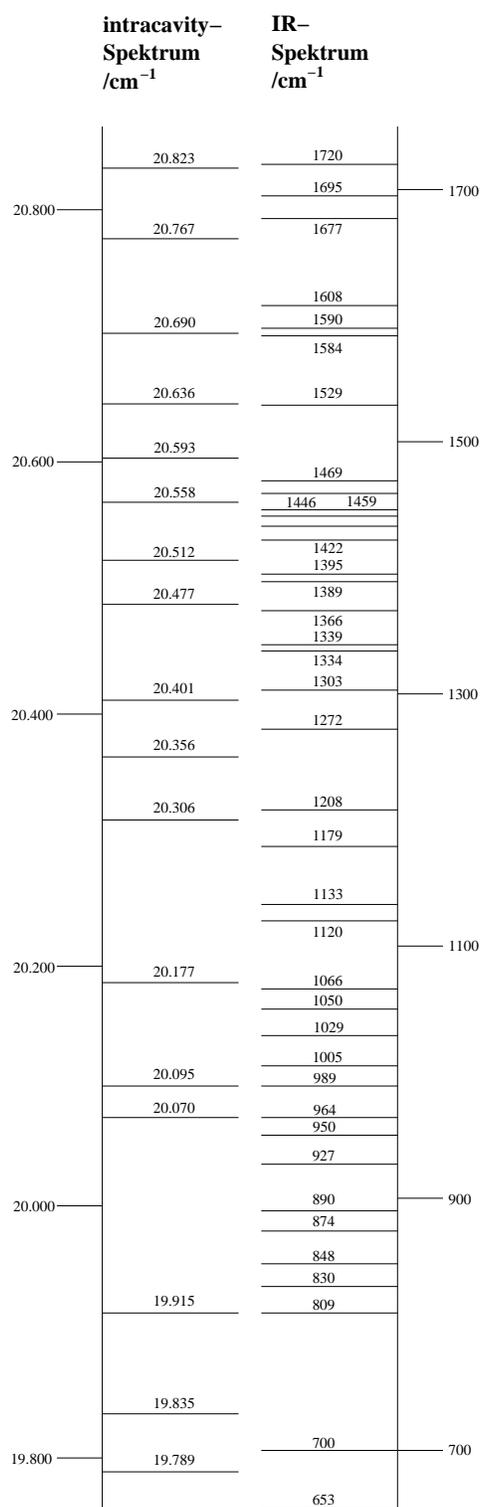


Abbildung 8.37: visuelle Korrelation zwischen intracavity -Spektrum (Coumarin 102) und IR-Spektrum von Mini7

Tabelle 8.17: Zuordnung der vibronischen Übergänge, intracavity-Spektrum Mini7, Bereich: Coumarin 7

Nr.	IC / $cm^{-1}$	IR / $cm^{-1}$	$S_1 - b_u$ -Mode / $cm^{-1}$	Frequenz berechnet / $cm^{-1}$	größte Auslenkung
1	19.789	-	683	Komb	-
2	19.835	-	729	Komb	-
3	19.915	809	809	824	$H_{61}H_{53}C_7C_5C_{23} / H_{62}H_{54}C_8C_6C_{24}$
4	20.070	964	964	976	$H_{57}H_{51}C_{25}C_9C_7 / H_{58}H_{52}C_{26}C_{10}C_8$
5	20.095	989	989	1014	$H_{45}C_{13}C_{11}C_9 / H_{46}C_{14}C_{12}C_8$
6	20.177	1064	1071	1092	$H_{45}C_{25}C_{13}C_{11}C_9C_7C_5C_3C_1 / H_{46}C_{26}C_{14}C_{12}C_{10}C_8C_6C_4C_2$
7	20.306	1208	1200	1198	$H_{35}C_7C_5C_3H_{33}H_{31} / H_{36}C_8C_6C_4H_{34}H_{32}$
8	20.356	-	1250	Komb	-
9	20.401	1302	1295	1300	$C_5C_3H_{33}C_1H_{31} / C_6C_4H_{34}C_2H_{32}$
10	20.477	1365	1371	1385	$H_{69}H_{67}H_{65}H_{63} / H_{70}H_{68}H_{66}H_{64}$
11	20.512	1394	1406	1411	$H_{45}H_{47}H_{49} / H_{46}H_{48}H_{50}$
12	20.558	1448	1452	1470	$H_{69}H_{67}H_{65}H_{63} / H_{70}H_{68}H_{66}H_{64}$
13	20.593	-	1487	Komb	-
14	20.636	1529	1530	1510	$H_{69}H_{67}H_{65}H_{63} / H_{70}H_{68}H_{66}H_{64}$
15	20.690	1584	1586	1627	$C_{11}C_9C_7C_5C_1 / C_{12}C_{10}C_8C_6C_2$
16	20.767	-	1661	Komb	-
17	20.823	1720	1717	1672	$C_{13}C_{11}C_7C_1 / C_{14}C_{12}C_8C_2$

Vier der siebzehn Banden aus dem intracavity-Spektrum konnten nicht zugeordnet werden und sind wahrscheinlich Kombinationen aus  $b_u$ - und  $a_g$ -Moden. Mit einer Übereinstimmung von 13  $b_u$ -Moden konnte die Lage des Ursprungs des  $2^1A_g$ -Zustands von Mini7 bestimmt werden auf

$$19.106 \text{ cm}^{-1} \pm 7 \text{ cm}^{-1}.$$

### 8.8.2 $S_0 - T_2$ -Übergang von Mini7, Coumarin 7

Das Molekül des Laserfarbstoffes wurde schon in Kap.8.6.1 vorgestellt. Die Meßbedingungen sind in Tab.8.18 dargestellt.

Tabelle 8.18: Meßbedingungen der Mini7 intracavity-Messungen mit Coumarin 7

Bedingung	Laserschwelle
ohne optische Elemente	360 mW
mit tuning wedge	470 mW
mit tuning wedge und Küvette	650 mW

Die Konzentration der Lösung betrug  $3 \bullet 10^{-6} \frac{mol}{l}$ . Abb.8.38 zeigt das Differenzspektrum von Ethanol und Mini7.

Die Fourier-Glättung wurde mit einer Frequenz von 0,1 Hz durchgeführt. Das geglättete Spektrum ist in Abb.8.39 zu sehen.

Um eine Bandenanalyse durchführen zu können, war es aufgrund der Bandenanzahl nötig, das Spektrum in zwei Teile zu unterteilen. Das Ergebnis der Bandenanalyse ist in Abb.8.40 zusehen. Die Bandenanalyse ergab 13 Banden mit einer mittleren Halbwertsbreite von  $53 \text{ cm}^{-1}$  (s.a. Tab.8.22).

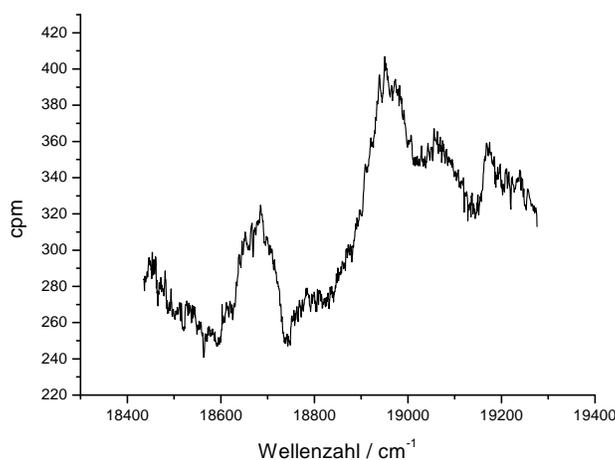


Abbildung 8.38: intracavity-Spektrum von Mini7; Bereich: Coumarin 7

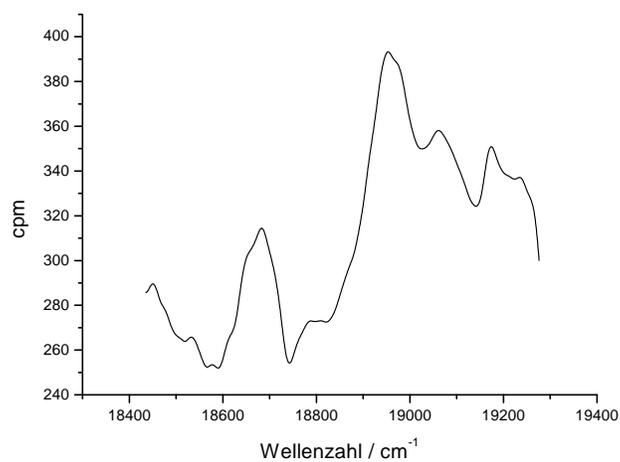


Abbildung 8.39: geglättetes intracavity-Spektrum von Mini7; Bereich: Coumarin 7

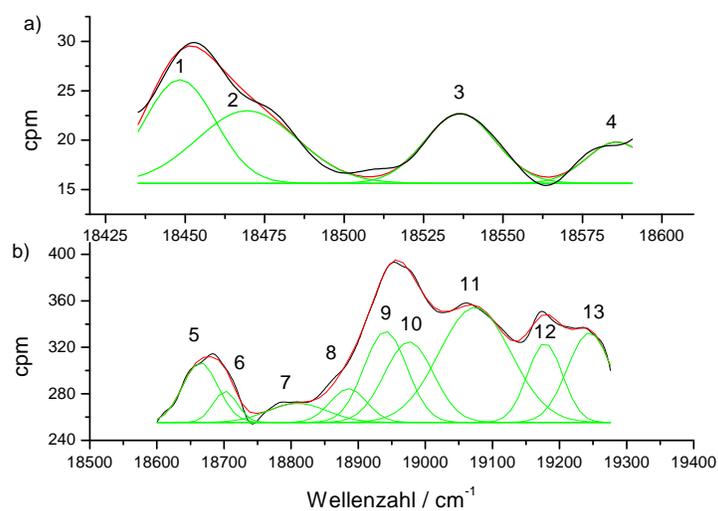


Abbildung 8.40: Bandenanalyse des intracavity-Spektrums von Mini7; Bereich: Coumarin 7; a): 4 Banden,  $\Phi^2=0,16$ ; b): 9 Banden,  $\Phi^2=5,7$

Tabelle 8.19: Bandenanalyse von Mini7, intracavity-Spektrum, Bereich: Coumarin 7

Peak	Fläche	Zentrum	Breite	Höhe
1	292,21	18448	22,258	10,47
2	290,75	18470	31,633	7,333
3	196,30	18536	22,162	7,067
4	99,123	18586	18,912	4,182
5	3401,9	18665	52,827	51,38
6	1207,2	18702	35,979	26,77
7	1815,6	18809	88,320	16,40
8	1978,2	18886	54,339	29,04
9	6295,5	18941	64,045	78,43
10	6335,8	18976	72,806	69,43
11	13296	19074	107,21	98,95
12	4480,2	19178	52,365	68,26
13	6326,8	19245	65,504	77,06

Zur Korrelation wurden jedoch nur acht Banden herangezogen, da die übrigen fünf nicht diesem Zustand zuzuordnen waren. Die Zuordnung gelang jedoch im tiefer liegenden  $T_1$ -Zustand (s. Kap.8.8.3). Die Ergebnisse beider Korrelation (*corrDiff* s. Abb.8.41 und visuell s. Abb.8.42) ließen sich durch Zuordnungen  $b_u$ -Moden aus den quantenmechanischen Rechnungen bestätigen (s. Tab.8.20).

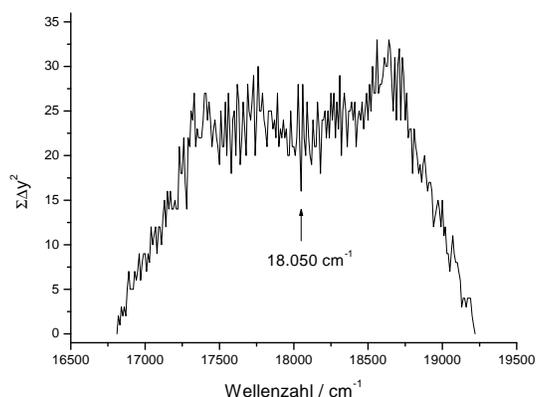


Abbildung 8.41: Korrelation mit *corrDiff* zwischen intracavity-Spektrum (Coumarin 7) und IR-Spektrum von Mini7, Schrittweite  $10 \text{ cm}^{-1}$

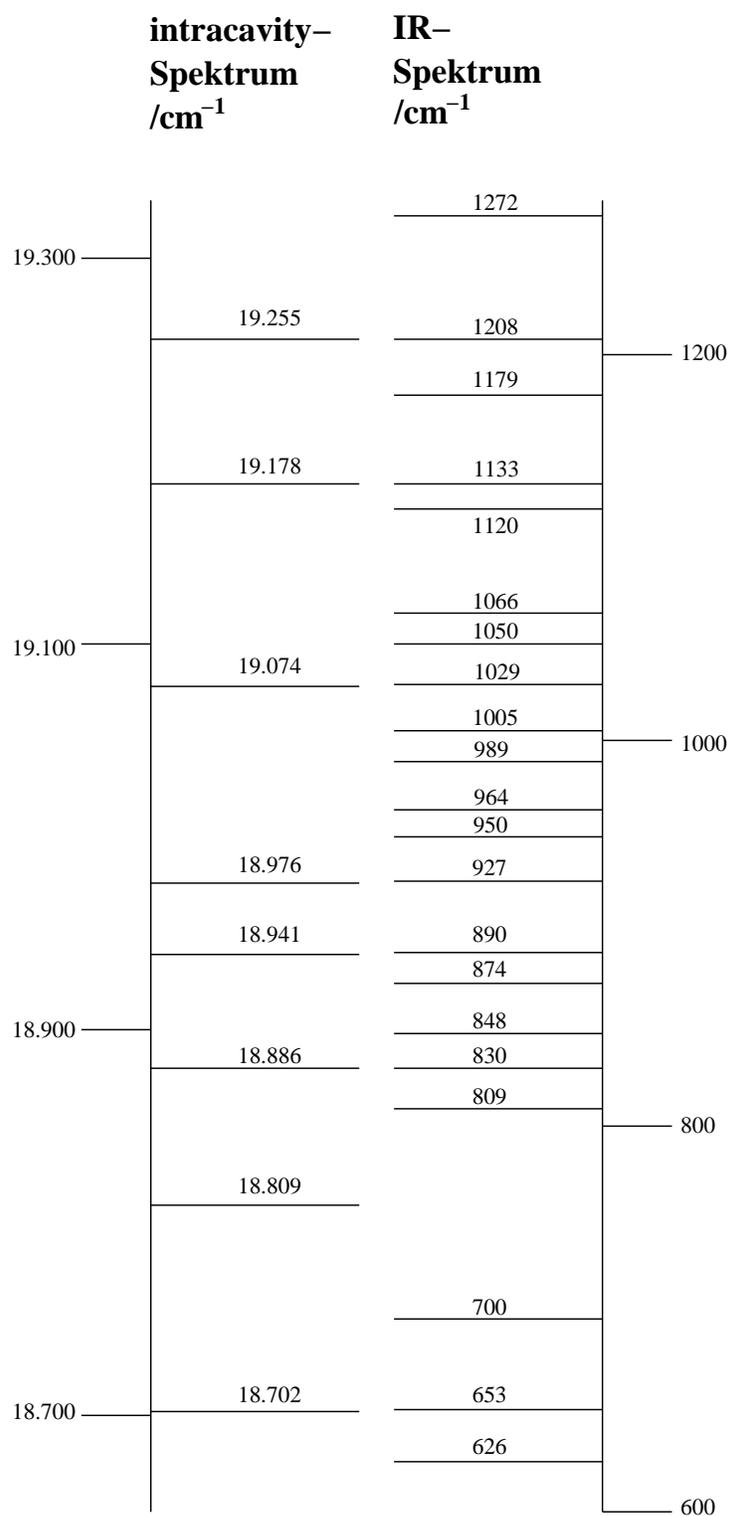


Abbildung 8.42: visuelle Korrelation zwischen intracavity-Spektrum (Coumarin 7) und IR-Spektrum von Mini7

Tabelle 8.20: Zuordnung der vibronischen Übergänge, intracavity-Spektrum Mini7, Bereich: Coumarin 7

Nr.	IC / $cm^{-1}$	IR / $cm^{-1}$	$S_1 - b_u$ -Mode / $cm^{-1}$	Frequenz berechnet / $cm^{-1}$	größte Auslenkung
1	18.702	652	652	659	$C_{23}C_5C_3C_1 / C_{24}C_6C_4C_2$
2	18.809	-	759	Komb	-
3	18.886	830	836	824	$C_{19}C_{21}C_{11}C_9C_7C_3 / C_{20}C_{22}C_{12}C_{10}C_8C_4$
4	18.941	889	891	890( $a_u$ )	$H_{37}H_{35}H_{33} / H_{38}H_{36}H_{34}$
5	18.976	926	926	929	$H_{45}H_{55}H_{59}C_{17}C_{19} / H_{46}H_{56}H_{60}C_{18}C_{20}$
6	19.074	1028	1024	1025	$H_{39}C_{23} / H_{40}C_{24}$
7	19.178	1133	1128	1140	$H_{39}C_5C_3C_3H_{33}C_1 / H_{40}C_6C_6C_4H_{34}C_2$
8	19.255	1208	1205	1198	$C_{21}H_{35}H_{33}H_{31} / C_{22}H_{36}H_{34}H_{32}$

Basierend auf der in Tab.8.20 gemachten Zuordnungen und der Übereinstimmung der abgeschätzten Differenz der semiempirischen Rechnung wurde der  $T_2 - 1^3A_g$ -Zustand von Mini7 bestimmt auf

$$18.050 \text{ cm}^{-1} \pm 7 \text{ cm}^{-1}.$$

### 8.8.3 $S_0 - T_1$ -Übergang von Mini7, Rhodamin 6G und Rhodamin 110

#### Rhodamin 110

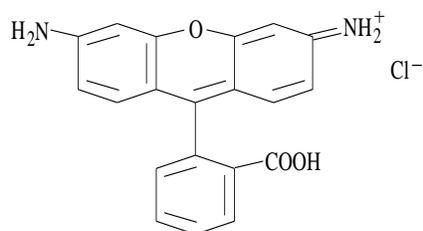


Abbildung 8.43: Rhodamin 110

Der spektrale Bereich von Rhodamin 110 (s. Abb.8.43) liegt bei einer Pumpleistung von 6 W maximal zwischen  $16.670$  und  $18.870 \text{ cm}^{-1}$  [94]. Mit der verwendeten Pumpleistung von 1,1 W und den optischen Elementen innerhalb des Resonators war es möglich ein Spektrum zwischen  $17.600$  und  $18.400 \text{ cm}^{-1}$  aufzunehmen. Die Meßbedingungen sind Tab.8.21 zu entnehmen.

Tabelle 8.21: Meßbedingungen der Mini7 intracavity-Messungen mit Rhodamin 110

Bedingung	Laserschwelle
ohne optische Elemente	490 mW
mit tuning wedge	570 mW
mit tuning wedge und Küvette	680 mW

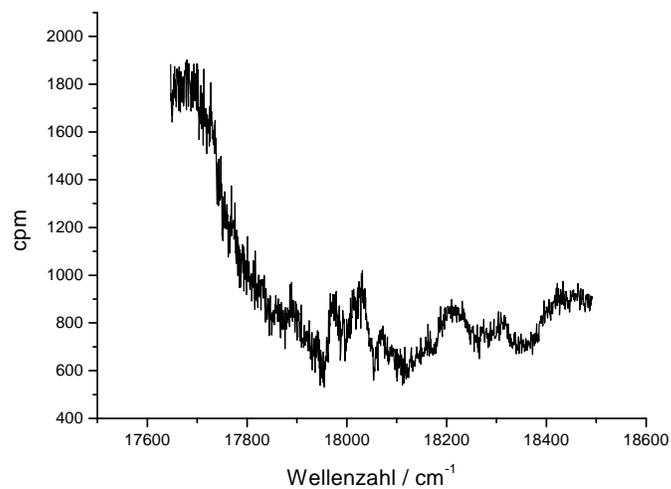


Abbildung 8.44: intracavity-Spektrum von Mini7; Bereich: Rhodamin 110

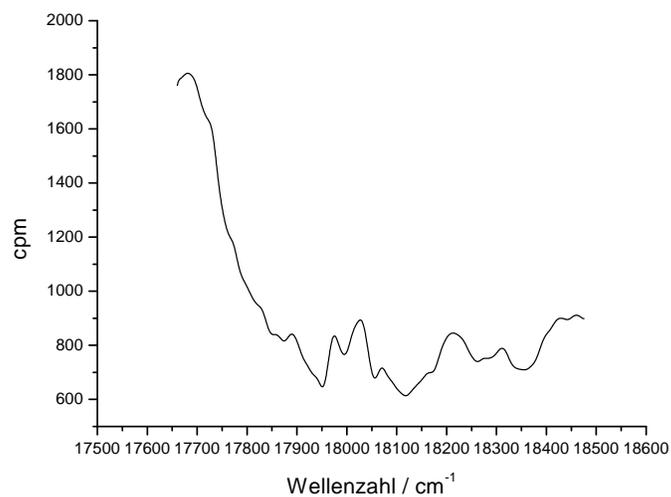


Abbildung 8.45: geglättetes intracavity-Spektrum von Mini7; Bereich: Rhodamin 110

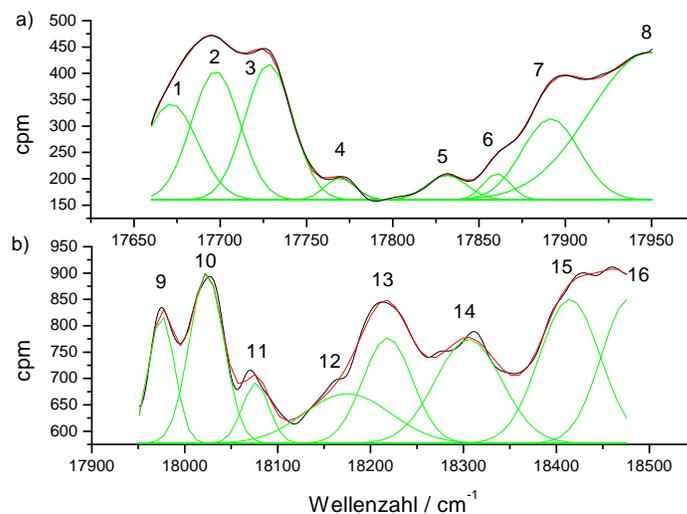


Abbildung 8.46: Bandenanalyse des intracavity-Spektrums von Mini7; Bereich: Rhodamin 110; a): 8 Banden,  $\Phi^2=6,4$ ; b): 8 Banden,  $\Phi^2=50,3$

Tabelle 8.22: Bandenanalyse von Mini7, intracavity-Spektrum, Bereich: Rhodamin 110

Peak	Fläche	Zentrum	Breite	Höhe
1	7055,9	17671	30,869	182,38
2	8605,9	17697	28,053	244,76
3	8928,2	17728	27,609	258,02
4	904,88	17769	17,402	41,490
5	1353,2	17831	23,099	46,742
6	993,78	17860	15,888	49,908
7	6462,2	17892	33,473	154,04
8	2396,9	17949	68,336	279,86
9	8470,6	17975	27,857	242,62
10	14980	18024	37,075	322,39
11	4138,2	18076	28,757	114,82
12	10959	18175	92,667	94,36
13	13350	18218	53,177	200,31
14	17697	18306	71,598	197,21
15	22407	18415	65,358	273,54
16	20540	18478	59,865	273,75

### Rhodamin 6G

Das Molekül des Laserfarbstoffes wurde schon in Kap.8.6.2 vorgestellt. Die Meßbedingungen sind in Tab.8.23 dargestellt.

Tabelle 8.23: Meßbedingungen der Mini7 intracavity-Messungen mit Rhodamin 6G

Bedingung	Laserschwelle
ohne optische Elemente	460 mW
mit tuning wedge	700 mW
mit tuning wedge und Küvette	810 mW

Die Bearbeitung des intracavity-Spektrums (s. Abb.8.47 und Abb.8.48) ergab nach der Bandenanalyse (s. Abb.8.49 und Tab.8.24) 8 Banden mit einer mittleren Halbwertsbreite von  $121,4 \text{ cm}^{-1}$ . Aufgrund der hohen count-Zahlen (cpm bis zu 2500) ergab sich ein Fehlerquadrat  $\Phi^2$  von 34,03, da die Differenzen zwischen experimenteller und synthetisierte Kurve in der Berechnung des Fehlerquadrates absolut größere Werte annehmen, als bei kleinen count-Zahlen.

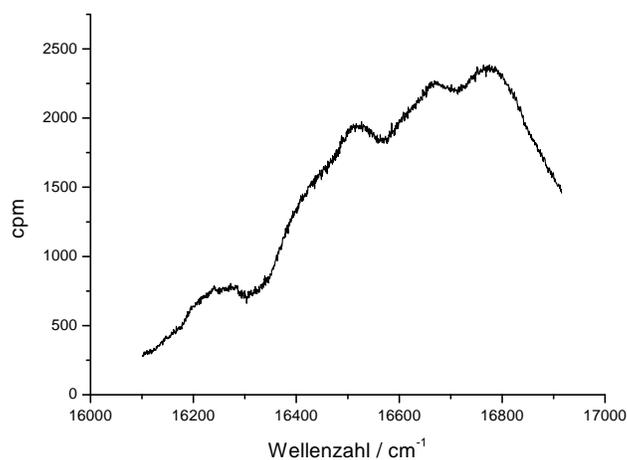


Abbildung 8.47: intracavity-Spektrum von Mini7; Bereich: Rhodamin 6G

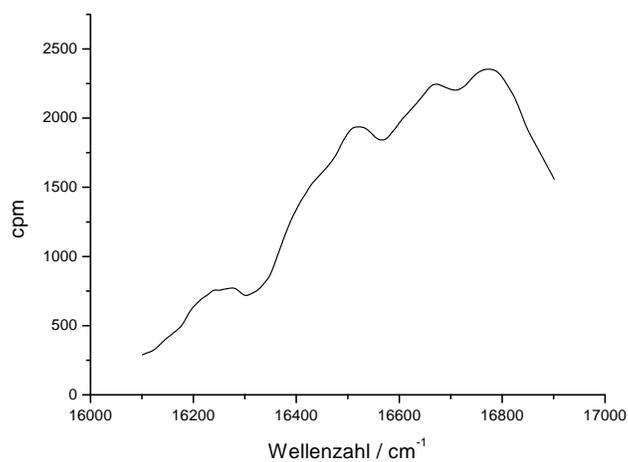


Abbildung 8.48: geglättetes intracavity-Spektrum von Mini7; Bereich: Rhodamin 6G

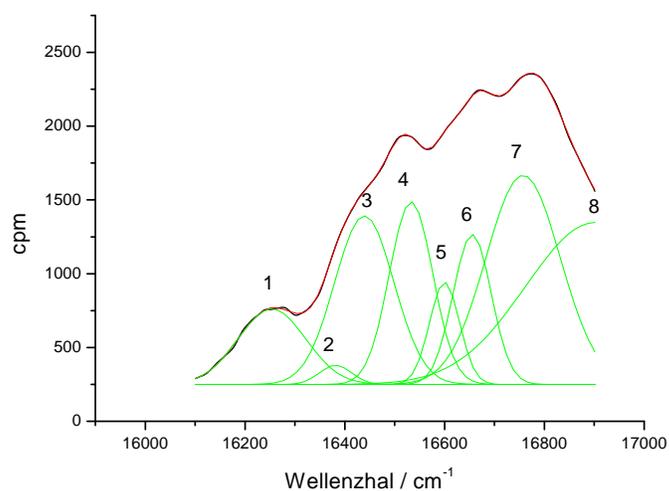


Abbildung 8.49: Bandenanalyse des intracavity-Spektrums von Mini7; Bereich: Rhodamin 6G; 8 Banden,  $\Phi^2=34,03$

Tabelle 8.24: Bandenanalyse von Mini7, intracavity-Spektrum, Bereich: Rhodamin 6G

Peak	Fläche	Zentrum	Breite	Höhe
1	3,8463E5	16902	279,39	1098,4
2	2,6482E5	16757	149,02	1417,9
3	97692	16655	76,647	1017,0
4	52576	16600	60,521	693,13
5	1,3513E5	16533	87,020	1239,0
6	1,6995E5	16439	118,57	1143,6
7	10552	16382	64,693	130,14
8	86811	16254	135,38	511,63

### Zuordnung der Banden

Anhand des Absorptionsspektrums von Mini7 erhält man einige  $a_g$ -Moden des angeregten zweiten Singulett-Zustands. Das zweite Derivativspektrum ist in Abb.8.50 zu sehen. Die ermittelten Schwingungen und deren Zusammensetzung sind in Tab.8.25 dargestellt. Auf diese Weise ließ sich der  $S_2$ -Zustand ( $1^1B_u$ ) auf  $23.264\text{ cm}^{-1}$  bestimmen. Anhand dieser Schwingungen werden nun die durch die intracavity-Messungen ermittelten  $a_g$ -Moden zugeordnet. Die 29 intracavity-Banden setzen sich aus dem Rhodamin 110-, dem Rhodamin 6G- und fünf Banden des Coumarin 7-Spektrums zusammen.

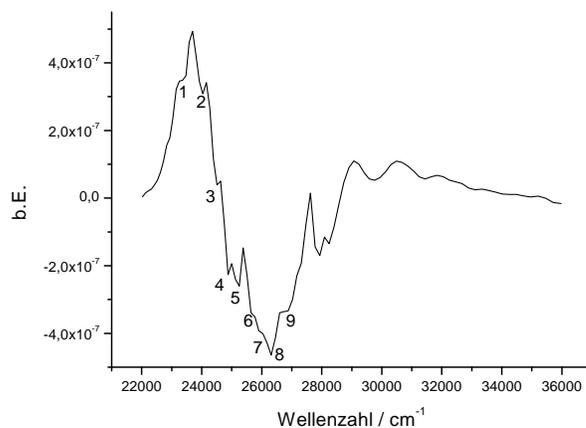


Abbildung 8.50: Zweites Derivativspektrum von Mini7 in EtOH

Tabelle 8.25: Zweites Derivativ-Spektrum von Mini7 in EtOH, Zuordnung der Banden

Nr.	Bande / $cm^{-1}$	Schwingung $S_1$ / $cm^{-1}$	Zusammensetzung $cm^{-1}$
1	23.364	0	-
2	24.038	674	-
3	24.510	1146	466 + 674
4	24.876	1512	-
5	25.253	1889	944 + 944
6	25.641	2277	2*1146
7	25.907	2543	674 + 2*944
8	26.316	2952	944 + 2*1009
9	26.596	3232	944 + 2*1146

Bei den Schwingungen handelt es sich um sieben Fundamentalschwingungen:  $466\text{ cm}^{-1}$ ,  $674\text{ cm}^{-1}$ ,  $944\text{ cm}^{-1}$ ,  $1009\text{ cm}^{-1}$ ,  $1194\text{ cm}^{-1}$ ,  $1288\text{ cm}^{-1}$  und  $1512\text{ cm}^{-1}$ . Mit diesen Schwingungen lassen sich alle 29  $a_g$ -Moden und deren Kombinationen zuordnen. Tab.8.26 zeigt die jeweiligen  $T_1 - a_g$ -Moden, deren Zuordnung und die Differenz zwischen den experimentell ermittelten und sich aus den Kombinationen ergebenden Werten.

Schwingungen Nr. 17 und Nr. 18 zeigen mit einer Differenz von  $20\text{ cm}^{-1}$  eine besonders große Abweichung. Es ist denkbar, daß diese hohe Differenz ihre Ursache in einer Resonanz mit dem 0-0-Übergang des  $T_2$ -Zustand hat, da diese Moden dicht unterhalb des  $T_2$ -Ursprungs liegen.

Tabelle 8.26: Zuordnung der Banden intracavity  $a_g$ -Moden; Bereiche: Coumarin 7, Rhodamin 110 und Rhodamin 6G

Nr.	IC / $cm^{-1}$	Zuordnung / $cm^{-1}$	$T_1 - a_g$ -Mode / $cm^{-1}$	Differenz / $cm^{-1}$
1	16.254	-	1009	-
2	16.382	466+674	1137	3
3	16.439	-	1194	-
4	16.533	-	1288	-
5	16.600	2*674	1355	7
6	16.655	466+944	1410	-
7	16.757	1512	1512	-
8	16.902	1194+466	1657	3
9	17.672	466+674+1288	2427	1
10	17.697	944+1512	2452	4

Tabelle 8.26: Zuordnung der Banden intracavity  $a_g$ -Moden; Bereiche: Coumarin 7, Rhodamin 110 und Rhodamin 6G

11	17.728	1194+1288	2483	1
12	17.769	1009+1512	2524	3
13	17.831	2*1288	2586	10
14	17.860	466+944+1194	2615	11
15	17.892	466+674+1512	2647	5
16	17.949	1194+1512	2704	2
17	17.975	1194+1512	2730	24
18	18.024	1288+1512	2779	21
19	18.076	3*944	2831	1
20	18.175	466+944+1512	2930	8
21	18.218	674+1009+1288	2973	2
22	18.306	2*466+944+1194	3061	9
23	18.415	466+1194+1512	3170	1
24	18.448	674+1009+1512	3203	8
25	18.469	944+2*1146	3224	8
26	18.478	944+2*1146	3233	1
27	18.536	466+2*944	3291	7
28	18.585	944+2*1194	3340	6
29	18.665	944+1194+1288	3420	6

Nach der Zuordnung von 29 total-symmetrischen  $a_g$ -Moden läßt sich der  $T_1 - 1^3B_u$ -Zustand bestimmen auf

$$15.245 \text{ cm}^{-1} \pm 7 \text{ cm}^{-1}.$$

# Kapitel 9

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine Methode zur eindeutigen und genauen Bestimmung dipol- und spinverbotener elektronischer Übergänge in Carotinoiden anhand von nicht-total-symmetrischen  $b_u$ -Moden und totalsymmetrischen  $a_g$ -Moden entwickelt.

Es ist zum ersten Mal gelungen den (0-0)-Übergang des ersten angeregten Triplett-Zustands von Carotinoiden zu ermitteln.

Da diese Übergänge verboten sind, kann man aufgrund ihrer geringen Intensitäten nicht mit normalen Methoden detektieren. Die intracavity-Laserabsorptions-Spektroskopie eignet sich zur Messung solch schwacher Übergänge, da sie  $10^3 - 10^6$ -fach empfindlicher ist als andere Absorptionsmethoden (s. Kap.8). Mit dieser Methode nimmt man entsprechend des spektralen Bereiches des eingesetzten Laserfarbstoffes Ausschnitte der entsprechenden intracavity-Spektren auf. Die verwendeten Farbstoffe und die damit aufgenommenen Spektren sind in Kapitel 8 zu sehen. Die Aufgabe ist nun die elektronischen Ursprünge der Spektren bzw. der elektronischen Zustände zu finden. Dies wird anhand einer vibronischen Mustererkennung entsprechend der jeweiligen Rasse des Zustands durchgeführt:

1. total-symmetrisches Muster für die Zustände  $T_1(1^3B_u)$  und  $S_2(1^1B_u)$
2. nicht-total-symmetrisches Muster für die Zustände  $T_2(1^3A_g)$  und  $S_1(2^1A_g)$

Das Muster der total-symmetrischen Moden erfolgt durch die Bestimmung der  $a_g$ -Schwingungen aus dem Absorptionsspektrum und dem Vergleich mit den Grundzustandsmoden des Ramanspektrums (s. Kap.8.6.3

und Kap.8.8.3).

Die genaue Vorgehensweise wird im folgenden noch einmal beschrieben.

## 9.1 Bestimmung der $A_g - A_g$ -Übergänge

Für die Moleküle C18 und Mini7 wurden sowohl der  $T_2(0-0)$ - als auch der  $S_1(0-0)$ -Übergang über nicht-total-symmetrische  $b_u$ -Moden mit Hilfe der sehr empfindlichen Intracavity-Laserabsorptions-Spektroskopie bestimmt. Für  $\beta$ -Carotin wurde in dieser Arbeit der  $T_2$ -Zustand ermittelt. Der  $S_1$ -Zustand wurde bereits in [93] bestimmt. Die Vorgehensweise des gesamten Verfahrens wird im folgenden noch einmal erläutert:

1. Aufnahme von Fluoreszenzspektren zur Bestimmung der ungefähren Lage des  $S_1(0-0)$ -Übergangs:  
Da die  $S_1$ -Fluoreszenz bei Carotinoiden aufgrund des Symmetrieverbots vibronisch induziert wird, liegt der elektronische Ursprung des  $S_0 - S_1$ -Übergangs energetisch unterhalb des Beginns der Fluoreszenz. Die Lage des  $S_1(0-0)$ -Zustands ist lösungsmittelunabhängig [13].
2. Abschätzung der Lage der elektronischen Zustände über semiempirische Konfigurationswechselwirkungsrechnungen:  
Da die Konfigurationswechselwirkungsrechnungen von einer optimierten Grundzustandsgeometrie ausgingen, sind die absoluten Lagen der Zustände nicht korrekt. Die Differenzen zwischen den Zuständen sind jedoch ein Maß für die relativen Lagen der Zustände zueinander.
3. Aufnahme von (Tieftemperatur-)Infrarotspektren zur Bestimmung der nicht-totalsymmetrischen Moden:  
Die nicht-totalsymmetrischen  $b_u$ -Moden vom angeregten und vom Grundzustand sind identisch. Daher dient das IR-Spektrum der Zuordnung der  $b_u$ -Moden des angeregten Zustands. Starke Übergänge im IR-Spektrum sind nicht unbedingt stark induzierende Moden in der Herzberg-Teller-Kopplung.
4. Normalkoordinatenanalyse zur Bestimmung von Lage und Charakter der jeweiligen Moden:  
Das Ergebnis der Normalkoordinatenanalyse stimmt mit den zugeordneten  $b_u$ -Moden aus dem intracavity-Absorptionsspektrum überein.
5. Aufnahme der intracavity-Absorptionsspektren zur Ermittlung der nicht-totalsymmetrischen Moden des jeweiligen angeregten Zustands:

Die Lage der sehr schwachen Absorptionen koppelnder  $b_u$ -Moden werden mit Hilfe von Bandenanalysen ermittelt.

6. Korrelationen: numerisch mit dem Programm *corrDiff* und visuell durch Vergleich von IR- und intracavity-Spektrum. Die Koinzidenz von angeregtem und Grundzustandsspektrum wird daraus bestätigt. Über die induzierenden Moden kann man auf den (0-0)-Übergang zurückrechnen.

Tabelle 9.1 faßt die Ergebnisse zur Bestimmung von  $T_2$ - und  $S_1$ -Zustand noch einmal zusammen.

Tabelle 9.1: Ergebnisse der Bestimmung von  $A_g - A_g$ -Übergänge

Molekül	$T_2$ / $cm^{-1}$	$S_1$ / $cm^{-1}$
C18	15.786	18.472
Mini7	18.050	19.106
$\beta$ -Carotin	13.477	-

## 9.2 Bestimmung des $A_g - B_u$ -Übergangs

1. Bestimmung des  $S_2$ -(0-0)-Übergangs anhand des zweiten Derivativ-UV/VIS-Spektrums und der totalsymmetrischen Moden des angeregten Zustands:  
Da die totalsymmetrischen Moden des angeregten und des Grundzustands nicht identisch zu sein brauchen, werden einige totalsymmetrische  $a_g$ -Moden des  $S_2$ -Zustands bestimmt, mit deren Verwendung man eine Zuordnung der Moden des  $T_1$ -Zustands erreicht.
2. Aufnahme des Raman-Spektrums zur Ermittlung der  $a_g$ -Moden des Grundzustands:  
Obwohl die Moden von  $S_0$ - und  $T_1$ -Zustand unterschiedlich sind, existiert ein Muster der  $a_g$ -Moden, daß sowohl im angeregten als auch im Grundzustand vorhanden ist und somit die Existenz von gefundenen Fundamentalmoden im angeregten Zustand bestätigt.
3. Aufnahme des intracavity-Laserabsorptions-Spektrums zur Bestimmung der total-symmetrischen Moden des angeregten Zustands:  
Dieser dipolverbotene Übergang beinhaltet  $a_g$ -Schwingungen, die mit

der intracavity-Laser-absorptions-Spektroskopie detektiert werden können.

- Zuordnung der totalsymmetrischen Moden des angeregten Zustands: Mit Hilfe der zuvor gewonnenen Informationen kann nun eine Zuordnung der gemessenen  $a_g$ -Moden des symmetrieerlaubten jedoch dipolverbotenen Übergangs gemacht werden. Es lassen sich aus der Sequenz der Kombinationsschwingungen die total-symmetrischen Moden der angeregten Zustände ermitteln und daraus die elektronischen Ursprünge bestimmen.

Die Ergebnisse der Bestimmung der  $T_1$ -Zustände faßt Tabelle 9.2 zusammen.

Tabelle 9.2: Ergebnisse der Bestimmung des  $A_g - B_u$ -Übergangs

Molekül	$T_1$ / $cm^{-1}$	$S_2$ / $cm^{-1}$
C18	14.094	21.739
Mini7	15.245	23.364

## 9.3 Prognosen und Intersystem Crossing

### 9.3.1 Prognosen: $S_0-T_1$ -Übergang von $\beta$ -Carotin und

#### C22

Geht man bei homologen Carotinoiden davon aus, daß die Lage der energetischen Zustände hauptsächlich von der Länge der Polyenkette abhängt, wie es z.B. auch schon für die Lebensdauer der  $S_1$ -Zustände gezeigt worden ist [97], lassen sich nun Voraussagen über die Lage von Triplett-Zuständen machen.

Die Erstellung von Prognosen mittels eines linearen Inkrementansatzes über die Kettenlänge wurde auch schon auf eine Serie von Mini-Carotinoiden angewandt [54].

Die Auswertung des Resonanz-Raman-Profiles von C22 [98] ergab, daß im angeregten Zustand bei den Carotinoiden eine Erhöhung der Konjugation stattfindet, d.h. die Einzelbindungen verkürzen sich und die Doppelbindun-

gen werden gedehnt. Aus dem Bild der Struktur des angeregten Carotinoids läßt sich feststellen, daß durch die Elektronenanregung eine erhöhte Konjugation im Zentrum der Kette vorhanden ist. An den Rändern der Kette hingegen existiert nach wie vor der Wechsel zwischen Einfach- und Doppelbindungen. Geht man davon aus, daß der Bereich der erhöhten Konjugation nicht von der Kettenlänge abhängig ist, bleibt das Maß der Konjugation für verschiedene Carotinoide im angeregten Zustand gleich. Damit ist eine direkte Korrelation zwischen Kettenlänge und der Anregungsenergie bzw. energetische Anregung pro Doppelbindungssegment möglich.

Dies wird im folgenden anhand von  $\beta$ -Carotin und C22 gezeigt.

Der  $T_1$ -(0-0)-Übergang von  $\beta$ -Carotin und C22 ist aufgrund der in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Möglichkeiten nicht zu ermitteln. Mit den vorhandenen Daten und den Erkenntnissen über die Konjugation in angeregten Zuständen kann man versuchen, diese Zustände anhand eines Inkrementsystems abzuschätzen.

Dazu bestimmt man die Energiedifferenzen von  $S_2$ - und  $T_1$ -Zustand der entsprechend homologen Carotinoide C18 und Mini7.

Beide Zustände besitzen eine gewisse Verwandtschaft, da sie beide die gleiche Symmetrierasse besitzen und beide einfach angeregte Zustände sind. Aus dem HMO-Modell ergibt sich eine hyperbelähnliche Kurve des Zusammenhangs von Energie der Zustände und Anzahl der Doppelbindungen. Mit den hier untersuchten Molekülen befindet man sich aufgrund der Anzahl der Doppelbindungen in einem linearen Bereich dieser Kurve. Aus diesem Grund kann man mit der Differenz von  $S_2$ - und  $T_1$ -Zustand anhand der Anzahl der konjugierten Doppelbindungen auf den  $T_1$ -Zustand anderer Moleküle schliessen.

Dazu wurden wie in Kap.8 über die zweiten Derivativspektren die (0-0)-Übergänge des  $S_2$ -Zustands in EtOH bestimmt. Diese Daten sind in Tab.9.3 zusammengefaßt.

Tabelle 9.3: Ergebnisse der Bestimmung des  $T_1$ -(0-0)-Übergangs

Molekül	Anzahl der Doppelbindungen	$S_2$ $cm^{-1}$	$T_1$ $cm^{-1}$	$\Delta_{S_2-T_1}$ $cm^{-1}$	$E_{C=C}$ $cm^{-1}$
Mini7	7	23.364	15.245	8.119	1.160
$\beta$ -Carotin	11	20.000	7.240	12.760	1.160
C18	7	21.739	14.094	7.645	1.092
C22	9	19.230	9.402	9828	1.092

Die Energiedifferenz von Mini7 zwischen  $T_1$ - und  $S_2$ -Zustand beträgt

$8119 \text{ cm}^{-1}$ . Daraus läßt sich pro C=C-Doppelbindung eine Energie von  $1160 \text{ cm}^{-1}$  festlegen. Der (0-0-)Ursprung des  $S_2$ -Zustands von  $\beta$ -Carotin liegt bei  $20.000 \text{ cm}^{-1}$ . Subtrahiert man nun die elffache Energiemenge von  $1160 \text{ cm}^{-1}$ , also  $12.760 \text{ cm}^{-1}$ , erhält man einen  $T_1$ -Ursprung von  $7.240 \text{ cm}^{-1}$ . Nach der gleichen Abschätzung läßt sich der  $T_1$ -(0-0)-Ursprung von C22 festlegen auf  $9.402 \text{ cm}^{-1}$ .

Zwischen den Anregungsenergien pro Doppelbindungssegment von C18 und Mini7 existiert eine Differenz von  $68 \text{ cm}^{-1}$ , die sich dadurch erklären läßt, daß die C=O-Doppelbindung bei der oben geschilderten Inkrementierung wie eine C=C-Doppelbindung betrachtet wird. Es ist jedoch zu vermuten, daß der Konjugationsgrad der C=O-Bindung anders als der der C=C-Doppelbindung ist und somit eine Absenkung der Gesamtanregungsenergie stattfindet.

Die Werte der ersten angeregten Triplettzustände decken sich sehr gut mit den Erwartungswerten, die sich aus  $O_2$ -Quenchexperimenten ergaben [99] [100].

Der Quenchprozeß wird in Abb.9.1 noch einmal dargestellt und man erkennt die gut geschätzte Lage des  $T_1$ -Zustands von  $\beta$ -Carotin.

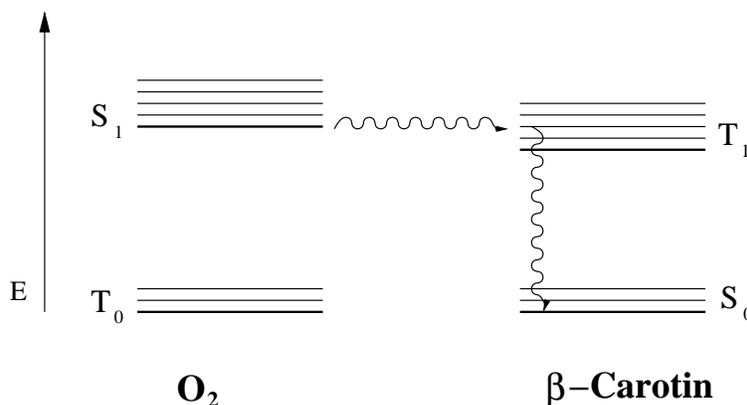


Abbildung 9.1: Quenchprozeß von  $O_2$  und  $\beta$ -Carotin;  $E(S_1/O_2) = 7.882 \text{ cm}^{-1}$  [101] und  $E(T_1/\beta - Carotin) = 7240 \text{ cm}^{-1}$

### 9.3.2 Intersystem-Crossing-Raten und Energiedifferenz

Unter Verwendung eines Ratenmodells kann man die Größe der intersystem-crossing-Rate ermitteln. Geht man von photostationären Bedingungen aus und beschränkt man sich auf strahlungslose Energiedissipation, so gilt:

$$\frac{dS_2}{dt} = P - (k_{ic} + k_{isc} + k_f)S_2 = 0 \quad (9.1)$$

P: Pumpleistung  $k_{ic}$ : internal conversion Rate

$k_{isc}$ : intersystem crossing Rate  $k_f$ : Fluoreszenz Rate

$S_2$ : Konz. des angeregten Zustands

Aufgrund der geringen Quantenausbeuten kann man die Fluoreszenzraten im Vergleich zu den anderen Raten vernachlässigen:

$$k_f \ll k_{ic} + k_{isc} \quad (9.2)$$

In Abb.9.2 sind die strahlungslosen Prozesse, ausgehend vom zweiten angeregten Singulett-Zustand dargestellt.

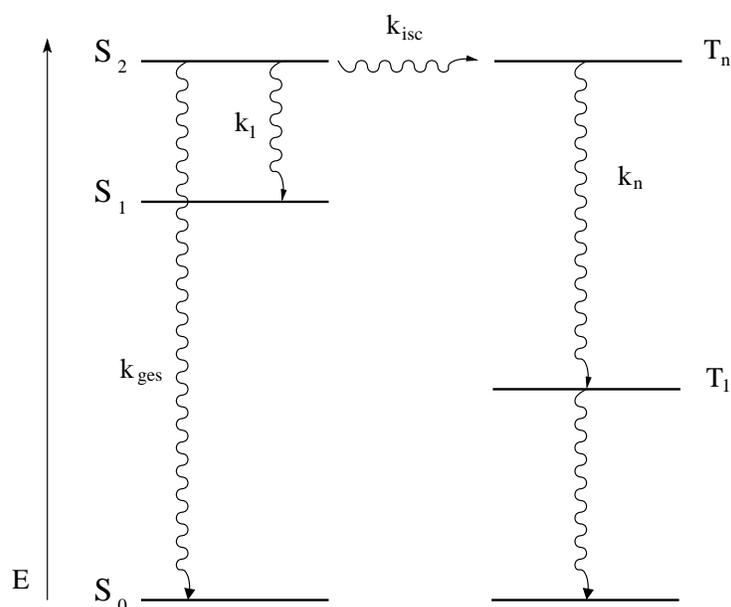


Abbildung 9.2: strahlungslose Prozesse des  $S_2$ -Zustands bei Carotinoiden

Die internal conversion Rate  $k_{isc}$  des  $S_2$ -Zustands entspricht  $k_1$  aus Abb.-9.2, wenn man annimmt, daß der internal-conversion-Prozeß zum  $S_0$  aufgrund der Energiedifferenz der Zustände zu vernachlässigen ist. Somit läßt sich die Gesamtrate  $k_{gesamt}$  des  $S_2$ -Zustands darstellen als:

$$k_{ges} = k_1 - k_{isc} \quad (9.3)$$

Aus Lebensdauermessungen lassen sich nun  $k_1$  und  $k_{ges}$  bestimmen und somit auch die intersystem-crossing-Raten der Carotinoide.  $\tau_{ges}(= \frac{1}{k_{ges}})$  von  $\beta$ -Carotin ist in Ethanol mit 144 fs bestimmt worden [102]. Die internal-conversion-Rate  $k_1$  ist von  $\beta$ -Carotin noch nicht bestimmt worden. Von Zeaxanthin und Violaxanthin betragen die Zeiten jedoch 380 fs bzw. 220 fs [21]. Es ist anzunehmen, daß  $k_1$  von  $\beta$ -Carotin ähnlich ist. Setzt man nun diese Werte ein, erhält man für  $\tau_{isc}$

$$\tau_{isc} = 220 * 10^{-15} s - 144 * 10^{-15} s = 7,6 * 10^{-14} s \quad (9.4)$$

und entsprechend für die intersystem crossing Rate:

$$k_{isc} = \frac{1}{\tau_{isc}} = \frac{1}{7,6 * 10^{-14} s} = 1,32 * 10^{12} s^{-1} \quad (9.5)$$

Diese hohen intersystem crossing Raten bestätigen das in Abb.9.2 vorgestellte Modell.

Bisherige Aussagen bezüglich der Lage des ersten angeregten Zustands in Carotinoiden ließen sich immer von dem *energy gap law* ableiten. [8]. Das *energy gap law* unterscheidet zwei Fälle (s. Abb.9.3):

1. strong coupling limit
2. weak coupling limit

Im strong coupling limit ist der Versatz der beiden Potentialflächen  $\Delta_M$  groß und ebenfalls  $E_M$ , die korrespondierende Energie zu  $\Delta_M$ . Beide Potentialflächen schneiden sich.

Beim weak coupling limit ist  $\Delta_M$  kleiner und entsprechend nimmt auch  $\Delta_E$

geringere Werte an. Auf große Moleküle, wie es die Carotinoide sind, trifft der Fall des weak coupling limits zu [12][103], da bei großen Molekülen nur kleine Änderungen in den Potentiallagen stattfinden.

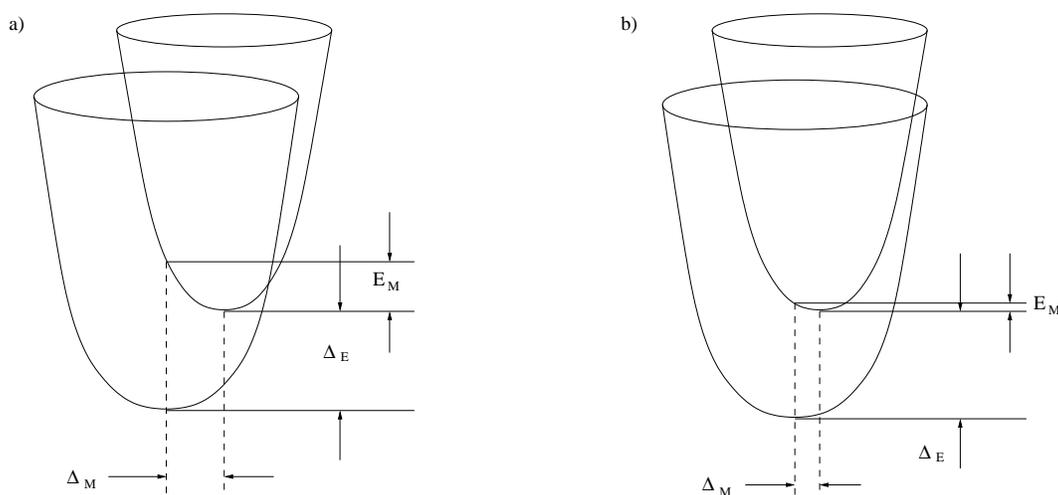


Abbildung 9.3: Zwei Potentialflächen die zum einen a) das *strong coupling limit* und zum anderen b) das *weak coupling limit* als Grenzfälle des *energy gap laws* darstellen

Da die Energiedifferenz zwischen den Ursprüngen von  $S_2$ - und  $S_1$ -Zustand sehr groß ist, findet keine internal conversion zwischen beiden Zuständen statt und die Fluoreszenz findet ihren Ursprung im  $S_2$ -Zustand. Mit dem weak coupling limit läßt sich die internal conversion Rate von  $S_1$  zum  $S_0$  beschreiben als:

$$k_{ic} = \frac{C^2 \sqrt{(2\pi)}}{\hbar \sqrt{(\Delta E \hbar \omega_M)}} \exp\left(-\gamma \frac{\Delta E}{\hbar \omega_M}\right) \quad (9.6)$$

wobei  $\gamma$  gegeben ist durch

$$\gamma = \ln\left(\frac{2\Delta E}{d\Delta_M^2 \hbar \omega_M}\right) - 1 \quad (9.7)$$

$\Delta E$  ist die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen,  $C$  ist das vibronische Kopplungsmatrixelement,  $d$  ist die Anzahl der entarteten Moden und  $\hbar\omega_M$  die Energie der akzeptierenden Mode, die der C=C-Streckschwingung des entsprechenden Carotinoids entspricht.

Den Term vor der Exponentialfunktion läßt sich in eine Konstante  $\mathbf{K}$  zusammenfassen, so daß gilt:

$$k_{ic} = K \exp\left(\frac{-\gamma\Delta E}{\hbar\omega_M}\right) \quad (9.8)$$

Trennt man nun noch  $\frac{\gamma}{\hbar\omega_M} = B$  von  $\Delta E$ , erhält man folgende Beziehung:

$$\ln k_{ic} = \ln K - B\Delta E(S_0 - S_1) \quad (9.9)$$

Daraus ergaben sich folgende Werte für die  $2^1A_g$ -Energien:

Tabelle 9.4: Ergebnisse der Bestimmung der  $2^1A_g$ -Energien, der Mini7-Wert resultiert aus einer linearen Korrelation

Molekül	$S_1$ / $cm^{-1}$	Referenz / $cm^{-1}$
Mini7	$19.900 \pm 1.000$	[54]
$\beta$ -Carotin	$14.100 \pm 150$	[103]
Zeaxanthin	$13.935 \pm 10$	[103]
Violaxanthin	$15.120 \pm 3$	[103]
8'-Apo- $\beta$ -Carotin-6'-al	$15.314 \pm 766$	[103]

Aus neueren methodischen Ansätzen ergaben sich für den ersten angeregten Singulett-Zustand  $14.030 \pm 90 \text{ cm}^{-1}$  für Zeaxanthin und  $14.470 \pm 90 \text{ cm}^{-1}$  für Violaxanthin, deren Genauigkeit auf die bessere Bestimmung des  $S_2$ -(0-0)-Zustands zurückzuführen ist [21].

Betrachtet man nun den  $S_2$ -Zustand kann, man in gleicher Näherung sagen, daß abgesehen von einem geringen Anteil von ca. 0,1%, die internal conversion Rate vernachlässigbar ist und somit die intersystem crossing Rate den Zustand des Systems bestimmt.

Mit den oben genannten Randbedingungen gilt dann für die intersystem

crossing Rate:

$$k_{ic} + k_f \ll k_{isc} \quad (9.10)$$

Somit läßt sich in Bezug auf das *energy gap law* folgende Beziehung für den  $S_2$ -Zustand aufstellen:

$$\ln k_{isc} = \ln \tilde{K} - \tilde{B} \Delta E(S_2 - T_1) \quad (9.11)$$

Zu weiteren Aussagen fehlen zur Zeit jedoch noch experimentelle Werte. So ist z.B.  $\omega_M$  nach wie vor unbekannt und somit auch  $K, \tilde{K}$  und  $B, \tilde{B}$ . Die intersystem crossing Rate  $k_{isc}$  ist geschätzt, da  $k_1$  für  $\beta$ -Carotin noch nicht ermittelt worden ist.

Wären diese Werte vorhanden, könnte man diese Hypothese geschlossen diskutieren und einen Abgleich über das *energy gap law* machen.

# Anhang A

## Optimierte Geometrien der Moleküle

### A.1 C18

Tabelle A.1: optimierte Geometrie von C18, PM3; Heat of Formation: -177,49 kcal

C	0.00000	0	0.00000	0	0.00000	0	0	0	0
C	1.34541	1	0.00000	0	0.00000	0	0.00000	0	1
C	1.44759	1	121.56078	1	0.00000	0	0.00000	0	1
C	1.44759	0	121.56078	0	180.00000	0	0.00000	0	2
C	1.35163	1	124.31432	1	180.00203	1	0.00000	0	3
C	1.35163	0	124.31432	0	-180.00203	0	0.00000	0	4
C	1.46216	1	118.21271	1	179.93885	1	0.00000	0	5
C	1.46216	0	118.21271	0	-179.93885	0	0.00000	0	6
C	1.34007	1	123.88781	1	179.76507	1	0.00000	0	7
C	1.34007	0	123.88781	0	-179.76507	0	0.00000	0	8
C	1.47863	1	122.52478	1	179.75948	1	0.00000	0	9
C	1.47863	0	122.52478	0	-179.75948	0	0.00000	0	10
C	1.56766	1	118.18996	1	205.09287	1	0.00000	0	11
C	1.56766	0	118.18996	0	-205.09287	0	0.00000	0	12
C	1.53659	1	110.65038	1	146.62071	1	0.00000	0	13

Tabelle A.1: optimierte Geometrie von C18, PM3; Heat of Formation: -177,49 kcal

C	1.53659	0	110.65038	0	-146.62071	0	14	12	10
C	1.48697	1	122.62635	1	-0.00074	1	5	3	1
C	1.48697	0	122.62635	0	0.00074	0	6	4	2
O	1.21650	1	122.08812	1	25.92538	1	11	9	7
O	1.21650	0	122.08812	0	-25.92538	0	12	10	8
O	1.42323	1	113.02308	1	265.19057	1	13	11	9
O	1.42323	0	113.02308	0	-265.19057	0	14	12	10
O	1.42356	1	106.60351	1	-338.15540	1	13	11	9
O	1.42356	0	106.60351	0	338.15540	0	14	12	10
C	1.40409	1	117.28166	1	48.49043	1	21	13	11
C	1.40409	0	117.28166	0	-48.49043	0	22	14	12
C	1.40457	1	117.21108	1	166.63258	1	23	13	11
C	1.40457	0	117.21108	0	-166.63258	0	24	14	12
H	1.09875	1	117.74795	1	-0.03072	1	1	3	5
H	1.09875	0	117.74795	0	0.03072	0	2	4	6
H	1.10017	1	119.43050	1	-0.09157	1	3	5	7
H	1.10017	0	119.43050	0	0.09157	0	4	6	8
H	1.10071	1	120.00895	1	-0.39274	1	7	9	11
H	1.10071	0	120.00895	0	0.39274	0	8	10	12
H	1.10358	1	117.04867	1	24.67454	1	9	11	13
H	1.10358	0	117.04867	0	-24.67454	0	10	12	14
H	1.09901	1	112.05971	1	173.85916	1	15	13	11
H	1.09901	0	112.05971	0	-173.85916	0	16	14	12
H	1.09743	1	110.65259	1	294.28886	1	15	13	11
H	1.09743	0	110.65259	0	-294.28886	0	16	14	12
H	1.09822	1	111.05337	1	54.08691	1	15	13	11
H	1.09822	0	111.05337	0	-54.08691	0	16	14	12
H	1.10288	1	112.07383	1	180.08145	1	17	5	3
H	1.10288	0	112.07383	0	-180.08145	0	18	6	4
H	1.09864	1	111.20191	1	300.13919	1	17	5	3
H	1.09864	0	111.20191	0	-300.13919	0	18	6	4
H	1.09867	1	111.16753	1	60.12367	1	17	5	3
H	1.09867	0	111.16753	0	-60.12367	0	18	6	4
H	1.09303	1	102.57061	1	178.96191	1	25	21	13
H	1.09303	0	102.57061	0	-178.96191	0	26	22	14
H	1.09658	1	111.90366	1	297.01900	1	25	21	13
H	1.09658	0	111.90366	0	-297.01900	0	26	22	14
H	1.09645	1	112.61247	1	60.66803	1	25	21	13
H	1.09645	0	112.61247	0	-60.66803	0	26	22	14
H	1.09329	1	102.46080	1	170.59024	1	27	23	13

Tabelle A.1: optimierte Geometrie von C18, PM3; Heat of Formation: -177,49 kcal

H	1.09329	0	102.46080	0	-170.59024	0	28	24	14
H	1.09634	1	111.40532	1	288.09248	1	27	23	13
H	1.09634	0	111.40532	0	-288.09248	0	28	24	14
H	1.09579	1	113.07892	1	52.04823	1	27	23	13
H	1.09579	0	113.07892	0	-52.04823	0	28	24	14

## A.2 $\beta$ -Carotin

Tabelle A.2: optimierte Geometrie von  $\beta$ -Carotin, PM3; Heat of Formation: 54,88 kcal

C	0.00000	0	0.00000	0	0.00000	0	0	0	0
C	1.34568	1	0.00000	0	0.00000	0	1	0	0
C	1.44672	1	121.73302	0	0.00000	0	1	2	0
C	1.44680	1	121.57686	1	-179.98815	1	2	1	3
C	1.35228	1	124.36805	1	179.84073	1	3	1	2
C	1.35219	1	124.45797	1	178.17247	1	4	2	1
C	1.45947	1	118.47756	1	179.92246	1	5	3	1
C	1.45946	1	118.42004	1	-179.95335	1	6	4	2
C	1.34378	1	124.11192	1	-179.72760	1	7	5	3
C	1.34373	1	124.15239	1	178.27420	1	8	6	4
C	1.44671	1	121.93621	1	179.91575	1	9	7	5
C	1.44680	1	121.86792	1	-179.85568	1	10	8	6
C	1.35170	1	124.32884	1	179.99759	1	11	9	7
C	1.35144	1	124.35779	1	177.71141	1	12	10	8
C	1.46084	1	118.38912	1	179.91326	1	13	11	9
C	1.46088	1	118.43012	1	-179.95846	1	14	12	10
C	1.34046	1	124.07733	1	-179.90325	1	15	13	11
C	1.33918	1	124.06565	1	177.80259	1	16	14	12
C	1.46314	1	125.22435	1	-177.62517	1	17	15	13
C	1.46363	1	125.61036	1	-178.01104	1	18	16	14
C	1.34982	1	123.43364	1	-38.98424	1	19	17	15
C	1.34843	1	123.77419	1	-45.63569	1	20	18	16
C	1.49396	1	122.70255	1	177.33045	1	21	19	17
C	1.49436	1	122.47925	1	-175.84863	1	22	20	18
C	1.51611	1	112.54794	1	-19.41099	1	23	21	19
C	1.51640	1	112.65522	1	19.76572	1	24	22	20
C	1.51416	1	109.69209	1	49.85097	1	25	23	21
C	1.51452	1	109.85865	1	-49.57267	1	26	24	22
C	1.53825	1	112.11060	1	-60.86217	1	27	25	23

Tabelle A.2: optimierte Geometrie von  $\beta$ -Carotin, PM3;  
Heat of Formation: 54,88 kcal

C	1.53713	1	112.04355	1	60.63549	1	28	26	24
C	1.48740	1	122.38466	1	-.07579	1	5	3	1
C	1.48730	1	122.43694	1	-.01987	1	6	4	2
C	1.48732	1	122.41038	1	-.11154	1	13	11	9
C	1.48731	1	122.48934	1	-.05075	1	14	12	10
C	1.48880	1	122.93696	1	-3.60465	1	21	19	17
C	1.48898	1	122.99334	1	3.80951	1	22	20	18
C	1.53316	1	109.95035	1	-127.48333	1	29	19	21
C	1.53272	1	109.25792	1	128.57136	1	30	20	22
C	1.53160	1	108.27913	1	113.40449	1	29	19	21
C	1.53194	1	108.54453	1	-112.57044	1	30	20	22
H	1.09853	1	117.72813	1	-.14193	1	1	3	5
H	1.09847	1	117.78083	1	-1.78589	1	2	4	6
H	1.09965	1	119.39153	1	-.05430	1	3	5	7
H	1.09968	1	119.32928	1	-.04457	1	4	6	8
H	1.09965	1	115.97474	1	.23894	1	7	5	3
H	1.09965	1	115.95281	1	-1.55910	1	8	6	4
H	1.10297	1	118.16002	1	-.04671	1	9	11	13
H	1.10301	1	118.20235	1	-2.31197	1	10	12	14
H	1.09964	1	119.41431	1	-.07102	1	11	13	15
H	1.09959	1	119.38771	1	-.08334	1	12	14	16
H	1.10419	1	119.74364	1	2.49424	1	15	17	19
H	1.10356	1	119.56640	1	2.33441	1	16	18	20
H	1.10897	1	115.00087	1	144.01260	1	17	19	21
H	1.11027	1	113.86157	1	136.24511	1	18	20	22
H	1.10266	1	112.09931	1	179.66605	1	31	5	3
H	1.10268	1	112.06036	1	-179.28619	1	32	6	4
H	1.09860	1	111.15573	1	-60.33483	1	31	5	3
H	1.09863	1	111.15294	1	60.69388	1	32	6	4
H	1.09863	1	111.20947	1	59.63659	1	31	5	3
H	1.09858	1	111.20317	1	-59.27377	1	32	6	4
H	1.10287	1	112.13731	1	-179.29641	1	33	13	11
H	1.10295	1	112.05183	1	-178.18238	1	34	14	12
H	1.09863	1	111.18328	1	-59.29364	1	33	13	11
H	1.09861	1	111.11833	1	61.80553	1	34	14	12
H	1.09860	1	111.16662	1	60.66055	1	33	13	11
H	1.09857	1	111.25014	1	-58.17206	1	34	14	12
H	1.09781	1	112.44635	1	-170.77322	1	35	21	19
H	1.09810	1	112.38467	1	175.84012	1	36	22	20
H	1.09901	1	111.26082	1	-50.03919	1	35	21	19

Tabelle A.2: optimierte Geometrie von  $\beta$ -Carotin, PM3;  
Heat of Formation: 54,88 kcal

H	1.10292	1	110.96746	1	55.57366	1	36	22	20
H	1.10326	1	110.47092	1	68.73370	1	35	21	19
H	1.09867	1	110.96472	1	-63.63997	1	36	22	20
H	1.09751	1	111.07250	1	-177.63955	1	37	29	19
H	1.09816	1	111.00743	1	-176.63463	1	38	30	20
H	1.10232	1	111.28059	1	-57.57893	1	37	29	19
H	1.09846	1	111.60818	1	63.44988	1	38	30	20
H	1.09782	1	111.56729	1	62.06868	1	37	29	19
H	1.09770	1	111.43184	1	-56.59592	1	38	30	20
H	1.09822	1	111.40860	1	176.48263	1	39	29	19
H	1.09750	1	111.47631	1	-171.32212	1	40	30	20
H	1.09801	1	111.37396	1	-63.33410	1	39	29	19
H	1.09776	1	111.52889	1	68.15111	1	40	30	20
H	1.09848	1	111.16355	1	56.51242	1	39	29	19
H	1.10309	1	110.49861	1	-51.39024	1	40	30	20
H	1.10896	1	109.72950	1	172.25764	1	23	25	27
H	1.10895	1	109.66571	1	-172.21940	1	24	26	28
H	1.10951	1	110.49452	1	-71.39436	1	23	25	27
H	1.10943	1	110.47227	1	71.48958	1	24	26	28
H	1.10704	1	110.18950	1	171.55397	1	25	23	21
H	1.10706	1	110.14725	1	-171.31902	1	26	24	22
H	1.10858	1	110.37014	1	-71.98046	1	25	23	21
H	1.10872	1	110.30903	1	72.28841	1	26	24	22
H	1.10945	1	109.14082	1	61.11047	1	27	25	23
H	1.10925	1	109.24269	1	-61.26402	1	28	26	24
H	1.10807	1	110.34496	1	176.75122	1	27	25	23
H	1.10803	1	110.36861	1	-177.05616	1	28	26	24

## A.3 Mini7

Tabelle A.3: optimierte Geometrie von Mini7, PM3; Heat  
of Formation: 14,17 kcal

C	0.00000	0	0.00000	0	0.00000	0	0	0	0
C	1.34561	1	0.00000	0	0.00000	0	1	0	0
C	1.44700	1	121.71102	1	0.00000	0	1	2	0
C	1.44733	1	121.54123	1	180.00610	1	2	1	3
C	1.35145	1	124.40222	1	179.96400	1	3	1	2
C	1.35181	1	124.44789	1	179.45271	1	4	2	1
C	1.46034	1	118.45930	1	180.12984	1	5	3	2

Tabelle A.3: optimierte Geometrie von Mini7, PM3; Heat of Formation: 14,17 kcal

C	1.46084	1	118.35600	1	179.97948	1	6 4 2
C	1.34049	1	124.11594	1	179.09662	1	7 5 3
C	1.33980	1	123.98139	1	179.39935	1	8 6 4
C	1.46049	1	124.40670	1	181.83626	1	9 7 5
C	1.46567	1	125.25487	1	182.23293	1	10 8 6
C	1.34529	1	123.58427	1	-47.33362	1	11 9 7
C	1.34482	1	123.04709	1	-42.96766	1	12 10 8
C	1.49027	1	121.82944	1	185.76259	1	13 11 9
C	1.48473	1	124.20621	1	179.03165	1	14 12 10
C	1.52240	1	116.24384	1	-26.74434	1	15 13 11
C	1.51442	1	117.89587	1	1.06129	1	16 14 12
C	1.51688	1	115.36695	1	9.62169	1	17 15 13
C	1.51954	1	118.68779	1	0.40144	1	18 16 14
C	1.53652	1	114.86996	1	28.93253	1	19 17 15
C	1.54106	1	119.96921	1	-1.30473	1	20 18 16
C	1.48733	1	122.46513	1	-0.04055	1	5 3 1
C	1.48743	1	122.44543	1	-0.04942	1	6 4 2
C	1.48819	1	122.89216	1	3.64505	1	13 11 9
C	1.49264	1	122.38351	1	-0.78278	1	14 12 10
C	1.52985	1	108.89354	1	-84.30005	1	21 11 13
C	1.53679	1	107.68302	1	121.90600	1	22 12 14
C	1.53105	1	111.66675	1	155.62671	1	21 11 13
C	1.53668	1	108.34819	1	-120.64629	1	22 12 14
H	1.09855	1	117.76541	1	-0.15562	1	1 3 5
H	1.09830	1	117.76208	1	-0.45396	1	2 4 6
H	1.09977	1	119.33759	1	0.09388	1	3 5 7
H	1.09974	1	119.33562	1	-0.05192	1	4 6 8
H	1.10386	1	116.48640	1	-1.55480	1	7 5 3
H	1.10369	1	116.37566	1	-0.62400	1	8 6 4
H	1.10486	1	115.28375	1	134.03522	1	9 11 13
H	1.10927	1	114.92816	1	139.38235	1	10 12 14
H	1.10276	1	112.04924	1	180.96891	1	23 5 3
H	1.10268	1	112.12705	1	181.10688	1	24 6 4
H	1.09876	1	111.22189	1	300.97936	1	23 5 3
H	1.09875	1	111.15242	1	61.07420	1	24 6 4
H	1.09843	1	111.18033	1	60.93424	1	23 5 3
H	1.09879	1	111.18353	1	301.12368	1	24 6 4
H	1.09806	1	112.53478	1	179.96112	1	25 13 11
H	1.09819	1	112.65697	1	185.75019	1	26 14 12
H	1.09891	1	111.18915	1	300.68333	1	25 13 11

Tabelle A.3: optimierte Geometrie von Mini7, PM3; Heat of Formation: 14,17 kcal

H	1.10273	1	110.61339	1	65.25823	1	26	14	12
H	1.10304	1	110.44884	1	59.53535	1	25	13	11
H	1.09919	1	111.05405	1	306.39090	1	26	14	12
H	1.09779	1	111.19837	1	181.41013	1	27	21	11
H	1.09842	1	111.46046	1	176.84689	1	28	22	12
H	1.09792	1	111.13125	1	301.40931	1	27	21	11
H	1.09864	1	111.52542	1	57.04222	1	28	22	12
H	1.09859	1	111.68205	1	61.42425	1	27	21	11
H	1.09766	1	111.25941	1	297.19114	1	28	22	12
H	1.09856	1	110.98549	1	186.89354	1	29	21	11
H	1.09832	1	111.35933	1	185.85264	1	30	22	12
H	1.09767	1	111.51120	1	306.97683	1	29	21	11
H	1.09761	1	111.60965	1	65.01464	1	30	22	12
H	1.09887	1	111.79898	1	67.28715	1	29	21	11
H	1.10300	1	111.25321	1	305.22971	1	30	22	12
H	1.10949	1	109.01170	1	133.72289	1	15	17	19
H	1.11048	1	108.94968	1	-122.51938	1	16	18	20
H	1.11023	1	109.70676	1	-111.42473	1	15	17	19
H	1.11029	1	109.19834	1	122.97009	1	16	18	20
H	1.10870	1	108.35123	1	132.55647	1	17	15	13
H	1.10879	1	108.17391	1	-123.15797	1	18	16	14
H	1.10768	1	109.60821	1	-113.32155	1	17	15	13
H	1.10879	1	108.23505	1	124.08568	1	18	16	14
H	1.10841	1	109.40360	1	152.19734	1	19	17	15
H	1.11069	1	107.14055	1	-125.90643	1	20	18	16
H	1.10904	1	109.17296	1	-92.78229	1	19	17	15
H	1.11078	1	107.05849	1	123.13447	1	20	18	16

# Literaturverzeichnis

- [1] Frank, H. und Cogdell, R.: *Carotenoids in Photosynthesis*, Chapman and Hall, **1993**.
- [2] Mimuro, M., *P. Appl. Chem.* **1993**, 63, 123.
- [3] Holzwarth, A.: *Die primären Prozesse in der Photosynthese*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart - New York, **1999**.
- [4] Frank, H., *The Photosynthetic Reaction Center* **1993**, Volume II, 221.
- [5] Zechmeister, L.: *Carotinoide*, Springer Verlag, Berlin, **1934**.
- [6] Hudson, B. und Kohler, B., *Chem. Phys. Lett.* **1972**, 14, 299.
- [7] Hudson, B. und Kohler, B., *J. Chem. Phys.* **1973**, 59, 4984.
- [8] Englman, R. und Jortner, J., *Mol. Phys.* **1970**, 18, 145.
- [9] Turro, N.: *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, Mill Valley, California, **1991**.
- [10] Wayne, R.: *Principles and Applications of Photochemistry*, Oxford University Press, Oxford, **1991**.
- [11] Cosgrove, S., Guite, M., Burnell, T. und Christensen, R., *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8118.
- [12] Anderson, P., Bachilo, S., Chen, R.-L. und Gillbro, T., *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 16199.
- [13] Christensen, R., *The Photochemistry of Carotenoids* **1999**, Chapter 8, 137.
- [14] Frank, H., Young, A., Britton, G. und Cogdell, R.: *Advances in Photosynthesis*, Kluwer Academic, Dordrecht, **1999**.

- [15] Herzberg, G. und Teller, E., *Z. Phys. Chem.* **1933**, B21, 410.
- [16] Granville, M., Holtom, G. und Kohler, B., *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 4671.
- [17] Koyama, Y., Kuki, M., Anderson, P. und Gillbro, T., *Photochem. Photobio.* **1996**, 63, 243.
- [18] Buma, W., Kohler, B. und Shaler, T., *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 399.
- [19] Kohler, B. und Snow, J., *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 2134.
- [20] Kohler, B. und Terpougov, V., *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 9586.
- [21] Polivka, T., Herek, J., Zigmantas, D., Akerlund, H. und Sundström, V., *Proc. Acad. Sci.* **1999**, 96, 4914.
- [22] Thrash, R., Fang, H. L. und Leroi, G., *J. Chem. Phys.* **1977**, 67, 5930.
- [23] Trash, R., Lang, H. und Leroi, G., *Photochem. Photobio.* **1978**, 29, 1049.
- [24] Sashima, T., Koyama, Y., Yamada, T. und Hashimoto, H., *J. Phys. Chem.* **2000**, 104, 5011.
- [25] Gaier, K., Angerhofer, A. und Wolf, H., *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 187, 103.
- [26] Gillbro, T. und Codgell, T., *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 158, 312.
- [27] Bondarev, S. und Knyukshto, V., *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 225, 346.
- [28] Bondarev, S. und Knyukshto, V., *Opt. Spec.* **1994**, 76, 591.
- [29] Bienioschek, M. *Fluoreszenz- und Ramanspektroskopische Untersuchungen an natürlichen und synthetischen Carotinoiden*, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **1993**.
- [30] Haley, J., Fitch, A., Goyal, R., Truscott, T., Chacon, J., Stirling, D. und Schlach, W., *Chem. Soc. Chem. Comm.* **1992**, Seite 1175.
- [31] Evans, D., *J. Chem. Soc.* **1960**, Part IV, Unsaturated compounds, 1735.
- [32] Evans, D., *J. Chem. Soc.* **1961**, Part VI, Octa-1,3,5,7-tetraene, 2566.
- [33] Evans, D. und Tucker, J., *J. Chem. Soc. Farrady II* **1972**, 54, 174.
- [34] Raubach, R. und Guzzo, A., *J. Phys. Chem.* **1973**, 75, 983.

- [35] Kuppermann, A., Flicker, W. und Mosher, O., *Chem. Rev.* **1979**, 79, 77.
- [36] Allan, M., Neuhaus, L. und Haselbach, E., *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 1776.
- [37] Bensasson, R., Land, E. und Maudinas, B., *Photochem. Photobio.* **1976**, 23, 189.
- [38] Bensasson, R. und Truscott, E. L. T.: *Excited States and Free Radicals in Biology and Medicine*, Oxford University Press, Oxford, **1993**.
- [39] Bachilo, S., *J. Photochem. Photobiol. A* **1995**, 91, 111.
- [40] Marston, G., Truscott, T. und Wayne, R., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, 91, 4059.
- [41] Hudson, B., Kohler, B. und Schulten, K., *Excited States* **1982**, 6, 2.
- [42] Kettle, S.: *Symmetrie und Struktur*, Teubner Studienbücher, **1994**.
- [43] Kohler, B., *Carotinoids* **1995**, 1 B: Spectroscopy, 1.
- [44] Bernath, P.: *Spectra of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, **1995**.
- [45] Schmidtke, H.: *Quantenchemie*, VCH, Weinheim/New York, **1987**.
- [46] Bettermann, H., Bienescheck, M., Ippendorf, H. und Martin, H., *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1073.
- [47] Britton, G., *Carotinoids* **1995**, 1 B: Spectroscopy.
- [48] Weast, R.: *Handbook of Chemistry and Physics 62nd Edition*, CRC Press, **1981-82**.
- [49] Wackenroder, H., *Mag. Pharm.* **1831**, Seite 144.
- [50] Inhoffen, H., Bohlmann, F., Bartram, K., Rummert, G., Pommer, H. und Isler, X., *Liebig. Ann. Chem.* **1950**, 54, 570.
- [51] Sterling, C., *Acta. Crys.* **1964**, 17, 1224.
- [52] Sugimoto, T., Nakano, K., Kitajima, H. und Suzuki, H., *J. Phys. Soc. Jpn.* **1977**, 46, 1307.
- [53] Saito, S. und Tasumi, M., *J. Ram. Spec.* **1983**, 14, 310.
- [54] Anderson, P., Gillbro, T., Sato, A. und Liu, R., *J. Lumin.* **1992**, 51, 11.

- [55] Klapötke, T. und Schulz, A.: *Quantenmechanische Methoden in der Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, **1996**.
- [56] Dasting, I. *Resonanz-Raman und UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen an Oxokohlenstoffen*, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **1995**.
- [57] Hartree, D. R., *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1928**, 24, 111.
- [58] Fock, V., *Z. Phys.* **1930**, 61, 126.
- [59] Beckmann, K. *Berechnung von Energien und Intensitäten gekoppelter Obertonzustände bei symmetrischen Kreiselmolekülen*, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **1995**.
- [60] Wedler, G.: *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, VCH, Weinheim, **1987**.
- [61] Frisch, M. J., Frisch, A. und Foresman, J. B. *Gaussian 94 - Users Reference* Gaussian Inc. (1995).
- [62] Stewart, J. J. P. *Mopac Manual* Public Domain Copy, 7. Auflage (1993).
- [63] Wissdorf, O.: *Ramanspektroskopische Untersuchungen an Molekülen mit Wasserstoffbrückenbindungen*, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **1998**.
- [64] Bettermann, H., Ulrich, L., Domnick, G. und Martin, H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2573.
- [65] Foreman, J. B. und Frisch, A.: *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2. Auflage. Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1996**.
- [66] Hesse, M., Meier, H. und Zeeh, B.: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1991**.
- [67] Bernhard, K. und Grosjean, M., *Carotinoids* **1995**, 1 B: Spectroscopy.
- [68] Jellen, C.: *Ramanspektroskopische Untersuchungen an Oberschwingungen von Carotinoiden*, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **1997**.
- [69] Smekal, A., *Naturwissenschaften* **1923**, 11, 873.
- [70] Raman, C., *Nature* **1928**, 121, 619.

- [71] Hollas, J.: *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, Vieweg und Sohn Verlag, Wiesbaden, **1995**.
- [72] Kramers, H. und Heisenberg, W., *Z. Phys.* **1925**, 31, 681.
- [73] Dirac, P., *Proc. Roy. Soc. London* **1927**, 114, 710.
- [74] Sue, J., Yan, Y. und Mukamel, S., *J. Chem. Phys.* **1986**, 85, 462.
- [75] Clark, R. und Stewart, B., *Structure and Bonding* **1979**, 36, 1.
- [76] Bettermann, H., Dasting, I. und Rauch, W., *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 1564.
- [77] Bettermann, H., Kelbert, K. und Rauch, W., *Rev. Sci. Instrum.* **1988**, 59, 376.
- [78] Rauch, W. *Resonanz-Raman spektroskopische Untersuchungen zur Bestimmung von Geometrien elektronisch angeregter Zustände*, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **1988**.
- [79] Bettermann, H., Bienioschek, M., Ippendorf, H. und Martin, H., *J. Lumin.* **1993**, 55, 63.
- [80] Förster, T. und Kasper, K., *Z. Elektrochem.* **1955**, 59, 976.
- [81] Kohler, B., Spangler, C. und C.Westerfield, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 5422.
- [82] Snyder, R., Arvidson, E., Foote, C., Harrigan, L. und Christensen, R., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4117.
- [83] Demtröder, W.: *Laserspektroskopie*, Springer Verlag, Berlin, **1993**.
- [84] Runge und Rosenberg, *IEEE* **1972**, JQE-8, 910.
- [85] Bettermann, H. *Laserspektroskopische Untersuchungen zur direkten Singulett-Triplett-Absorption*, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **1983**.
- [86] *Spectra Physics, Modell 375B Handbook*.
- [87] Vogel, H.: *Gerthsen Physik*, Springer Verlag, Berlin, **1995**.
- [88] Brigham, E.: *FFT - Schnelle-Fourier-Transformation*, R. Oldenburg Verlag, München - Wien, **1987**.
- [89] Cooley, J. und Tukey, J., *Math. Comp.* **1965**, 19, 297.

- [90] Bromba, M. und Ziegler, H., *Anal. Chim. Acta* **1983**, 55, 648.
- [91] Duschinsky, F., *Acta Physico Chim, UDSSR* **1937**, 1, 551.
- [92] Bettermann, H., Bouschen, W., Ulrich, L., Domnick, G. und Martin, H., *J. Mol. Struc.* **1999**, 480-481, 101.
- [93] Ulrich, L. *Spektroskopische Untersuchungen verborgener elektronischer Zustände in Carotinoiden*, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2000**.
- [94] Brackmann, U.: *Lambdachrome<sup>©</sup> Laser Dyes*, Lambda Physik GmbH, Göttingen, **1986**.
- [95] Spangenberg, D. *corrDiff, Quellcode* (2001).
- [96] Ulrich, L., Wissdorf, O. und Bettermann, H., *J. Chem. Phys.* **2001**, eingereicht.
- [97] He, Z., Gosztola, D., Deng, Y., Gao, G., Wasielewski, R. und Kispert, L., *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 6668.
- [98] Bettermann, H., Bouschen, W., Bieneschek, M., Domnik, G. und Martin, H., *J. Chem. Phys.* **2001**, eingereicht.
- [99] Baltschun, D., Beutner, S., Briviba, K., Martin, H., Paust, J., Peters, M., Rver, S., Sies, H., Stahl, W., Steigel, A. und Stenhorst, F., *Lieb. Ann. Rec.* **1997**, X, 1881.
- [100] Beutner, S., Bloedorn, B., Hoffmann, T. und Martin, H. D.: *Methods in Enzymology, Oxygen Radicals in Biological Systems: Singlet Oxygen, UV-A and Ozone* Academic Press, **2000**.
- [101] Birks, J.: *Photophysics of Aromatic Molecules*, John Wiley and Sons Ltd., New York, **1970**.
- [102] Macpherson, A. und Gillbro, T., *J. Phys. Chem.* **102**, **1998**, 5049.
- [103] Chynwat, V. und Frank, H., *Chem. Phys.* **1995**, 194, 237.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	trans-Ethen, Beispiel für $C_{2h}$	13
2.2	Elektronische Zustände der Carotinoide	15
3.1	C18	19
3.2	C18, UV/VIS-Spektrum, $CHCl_3$	20
3.3	C18, UV/VIS-Spektrum, EtOH	21
3.4	$\beta$ -Carotin	22
3.5	Lycopene	23
3.6	$\beta$ -Carotin, UV/VIS-Spektrum, EtOH	23
3.7	Mini7	24
3.8	Mini7, UV/VIS-Spektrum, n-Hexan (durchgezogen) und EtOH (gestrichelt)	25
3.9	Meßaufbau der Kinetikmessungen	26
3.10	C18, UV/VIS-Spektrum, $CHCl_3$ ; Anregung: 457,9 nm, Ausgangskonzentration: $4,3 \cdot 10^{-5} \frac{mol}{l}$	28
3.11	C18, cis-Peak	29
3.12	Abbau von C18(1)	30
3.13	Abbau von C18(2)	31
3.14	$\beta$ -Carotin, Anregungswellenlängen	33
3.15	Mini7, cis-Peak	35
3.16	Mini7, UV/VIS-Spektrum, $CHCl_3$ ; $\lambda = 363,8$ nm Ausgangskonzentration: $1,3 \cdot 10^{-5} \frac{mol}{l}$	36
3.17	Abbau von Mini7 in $CHCl_3$	37
3.18	Abbau von Mini7 in n-Dodecan	39
4.1	Darstellung der Nummerierung der Z-Matrix von C18	47
4.2	optimierte Geometrie von C18 mit PM3	48
4.3	optimierte Geometrie von C18 mit 6-31G	50
4.4	Darstellung der Nummerierung der Z-Matrix von $\beta$ -Carotin	53
4.5	optimierte Geometrie von $\beta$ -Carotin mit PM3	53
4.6	optimierte Geometrie von $\beta$ -Carotin mit 6-31G	55
4.7	Darstellung der Nummerierung der Z-Matrix von Mini7	60

4.8	optimierte Geometrie von Mini7 mit PM3 . . . . .	60
4.9	optimierte Geometrie von Mini7 mit 6-31G . . . . .	62
5.1	C18, IR-Spektrum, hochfrequent . . . . .	68
5.2	C18, IR-Spektrum, niederfrequent . . . . .	70
5.3	$\beta$ -Carotin, IR-Spektrum, hochfrequent . . . . .	72
5.4	$\beta$ -Carotin, IR-Spektrum, niederfrequent . . . . .	73
5.5	Mini7, IR-Spektrum, hochfrequent . . . . .	75
5.6	Mini7, IR-Spektrum, niederfrequent . . . . .	76
6.1	Stokes- und Anti-Stokes-Streuung . . . . .	78
6.2	Methoden der Anregung für Raman-Streuung . . . . .	79
6.3	Aufbau der Laser-Raman-Apparatur . . . . .	83
6.4	C18, Ramanspektrum, Feststoff, 514,5 nm, 50 mW . . . . .	85
6.5	$\beta$ -Carotin, Ramanspektrum, Feststoff, 476,5 nm, 50 mW . . . . .	87
6.6	Mini7, Ramanspektrum, Feststoff, 476,5 nm, 50 mW . . . . .	89
7.1	C18, Fluoreszenzspektrum, $CHCl_3$ , 457,9 nm . . . . .	92
7.2	C18, Fluoreszenzspektrum, $CHCl_3$ , 514,5 nm . . . . .	93
7.3	C18, Fluoreszenzspektrum, konzentrationsabhängig . . . . .	94
7.4	$\beta$ -Carotin, Fluoreszenzspektrum, Feststoff . . . . .	95
7.5	Mini7, Fluoreszenzspektrum, Feststoff, 363,8 nm . . . . .	96
7.6	Mini7, Fluoreszenzspektrum, $CHCl_3$ , 476,5 nm . . . . .	97
7.7	Mini7, Fluoreszenzspektrum, n-Hexan, konzentrationsabhängig . . . . .	98
7.8	Mini7, Fluoreszenzspektrum, n-Hexan, leistungsabhängig . . . . .	99
7.9	Mini7, $S_1$ -Fluoreszenz, lösungsmittelabhängig . . . . .	100
8.1	Abhängigkeit der Laserintensität von der Pumpleistung . . . . .	102
8.2	Schematischer Aufbau der Intracavity-Meßapparatur . . . . .	104
8.3	Frequenzabhängigkeit der Transmissionskurve nach der Airy- Formel . . . . .	107
8.4	Prinzip des tuning wedges . . . . .	107
8.5	Arbeitsweise des tuning wedges . . . . .	108
8.6	vereinfachtes Termschema eines Laserfarbstoffes . . . . .	109
8.7	Coumarin 7 . . . . .	118
8.8	intracavity-Spektrum von EtOH und C18; Coumarin 7 . . . . .	119
8.9	intracavity-Spektrum von C18; Coumarin . . . . .	119
8.10	FFT-intracavity-Spektrum von C18; Coumarin . . . . .	120
8.11	geglättetes intracavity-Spektrum von C18; Coumarin . . . . .	121
8.12	Bandenanalyse des intracavity-Spektrums von C18; Coumarin . . . . .	121
8.13	Korrelation mit <i>corrDiff</i> zwischen intracavity-Spektrum (Cou- marin 7) und IR-Spektrum von C18 . . . . .	123
8.14	visuelle Korrelation zwischen intracavity-Spektrum (Couma- rin 7) . . . . .	124

8.15	Rhodamin 6G . . . . .	127
8.16	intracavity-Spektrum von C18; Rhodamin 6 . . . . .	128
8.17	geglättetes-intracavity Spektrum von C18; Rhodamin 6 . . . . .	128
8.18	Bandenanalyse des intracavity-Spektrums von C18; Rhodamin 6 . . . . .	129
8.19	Korrelation mit <i>corrDiff</i> zwischen intracavity-Spektrum (Rhodamin 6G) und IR-Spektrum von C18 . . . . .	130
8.20	visuelle Korrelation zwischen intracavity-Spektrum (Rhodamin 6G) und IR-Spektrum von C18 . . . . .	131
8.21	Rhodamin 101 . . . . .	133
8.22	intracavity-Spektrum von C18; Rhodamin 101 . . . . .	134
8.23	geglättetes intracavity-Spektrum von C18; Rhodamin 101 . . . . .	134
8.24	Bandenanalyse des intracavity-Spektrums von C18; Rhodamin 101 . . . . .	135
8.25	Zweites Derivativspektrum von C18 in EtOH . . . . .	136
8.26	Pyridin 2 . . . . .	138
8.27	intracavity-Spektrum von $\beta$ -Carotin; Pyridin 2 . . . . .	139
8.28	geglättetes intracavity-Spektrum von $\beta$ -Carotin; Pyridin 2 . . . . .	140
8.29	Bandenanalyse des intracavity-Spektrums von $\beta$ -Carotin; Pyridin 2 . . . . .	141
8.30	Korrelation mit <i>corrDiff</i> zwischen intracavity-Spektrum (Pyridin 2) und IR-Spektrum von $\beta$ -Carotin . . . . .	141
8.31	visuelle Korrelation zwischen intracavity-Spektrum (Pyridin 2) und IR-Spektrum von $\beta$ -Carotin . . . . .	142
8.32	Coumarin 102 . . . . .	144
8.33	intracavity-Spektrum von Mini7; Coumarin 102 . . . . .	145
8.34	Bandenanalyse des intracavity-Spektrums von Mini7; Coumarin 102 . . . . .	146
8.35	geglättetes intracavity-Spektrum von Mini7; Coumarin 102 . . . . .	146
8.36	Korrelation mit <i>corrDiff</i> zwischen intracavity-Spektrum (Coumarin 102) und IR-Spektrum von Mini7 . . . . .	147
8.37	visuelle Korrelation zwischen intracavity -Spektrum (Coumarin 102) und IR-Spektrum von Mini7 . . . . .	148
8.38	intracavity-Spektrum von Mini7; Coumarin 7 . . . . .	150
8.39	geglättetes intracavity-Spektrum von Mini7; Coumarin 7 . . . . .	151
8.40	Bandenanalyse des intracavity-Spektrums von Mini7; Coumarin 7 . . . . .	151
8.41	Korrelation mit <i>corrDiff</i> zwischen intracavity-Spektrum (Coumarin 7) und IR-Spektrum von Mini7 . . . . .	152
8.42	visuelle Korrelation zwischen intracavity-Spektrum (Coumarin 7) und IR-Spektrum von Mini7 . . . . .	153
8.43	Rhodamin 110 . . . . .	155
8.44	intracavity-Spektrum von Mini7; Rhodamin 110 . . . . .	156

---

8.45	geglättetes intracavity-Spektrum von Mini7; Rhodamin 110 . . .	156
8.46	Bandenanalyse des intracavity-Spektrums von Mini7; Rhodamin 110 . . . . .	157
8.47	intracavity-Spektrum von Mini7; Rhodamin 6G . . . . .	158
8.48	geglättetes intracavity-Spektrum von Mini7; Rhodamin 6G . . .	159
8.49	Bandenanalyse des intracavity-Spektrums von Mini7; Rhodamin 6G . . . . .	159
8.50	Zweites Derivativspektrum von Mini7 in EtOH . . . . .	160
9.1	Quenchprozeß von $O_2$ und $\beta$ -Carotin . . . . .	168
9.2	strahlungslose Prozesse des $S_2$ -Zustands bei Carotinoiden . . .	169
9.3	energy gap law . . . . .	171

# Tabellenverzeichnis

2.1	Charaktertafel der Gruppe $C_{2h}$ , [42]	13
3.1	Absorptionsmaxima von C18	20
3.2	Absorptionsmaxima von $\beta$ -Carotin	23
3.3	Absorptionsmaxima Mini7	25
3.4	Abnahme der Konzentration von C18 bei $\lambda_{max}= 434$ nm nach verschiedenen Bestrahlungszeiten in $CHCl_3$	32
3.5	Abnahme der Konzentration von $\beta$ -Carotin bei $\lambda_{max}= 364$ nm nach verschiedenen Bestrahlungszeiten in $CHCl_3$	34
3.6	Konzentrationsabnahme von Mini7 bei $\lambda_{max}= 382$ nm in $CHCl_3$	38
3.7	Konzentrationsabnahme von Mini7 bei $\lambda_{max}= 374$ nm in n-Dodecan	38
4.1	Lage der elektronischen Zustände von C18	49
4.2	Schwingungsanalyse von C18	50
4.2	Schwingungsanalyse von C18	51
4.2	Schwingungsanalyse von C18	52
4.3	Lage der elektronischen Zustände von $\beta$ -Carotin	54
4.4	Schwingungsanalyse von $\beta$ -Carotin	55
4.4	Schwingungsanalyse von $\beta$ -Carotin	56
4.4	Schwingungsanalyse von $\beta$ -Carotin	57
4.4	Schwingungsanalyse von $\beta$ -Carotin	58
4.4	Schwingungsanalyse von $\beta$ -Carotin	59
4.5	Lage der elektronischen Zustände von Mini7	61
4.6	Schwingungsanalyse von Mini7	62
4.6	Schwingungsanalyse von Mini7	63
4.6	Schwingungsanalyse von Mini7	64
4.6	Schwingungsanalyse von Mini7	65
5.1	hochfrequente IR-Banden von C18	69
5.2	niederfrequente IR-Banden von C18	69

---

5.3	hochfrequente IR-Banden von $\beta$ -Carotin . . . . .	71
5.4	niederfrequente IR-Banden von $\beta$ -Carotin . . . . .	73
5.5	hochfrequente IR-Banden von Mini7 . . . . .	74
5.6	niederfrequente IR-Banden von Mini7 . . . . .	77
6.1	hochfrequente Raman-Banden von C18 . . . . .	84
6.2	niederfrequente Raman-Banden von C18 . . . . .	86
6.3	hochfrequente Raman-Banden von $\beta$ -Carotin . . . . .	88
6.4	hochfrequente Raman-Banden von Mini7 . . . . .	90
8.1	Daten der verwendeten Laserfarbstoffe . . . . .	117
8.2	Meßbedingungen der C18 intracavity-Messungen mit Coumarin 7 . . . . .	118
8.3	Bandenanalyse von C18, intracavity-Spektrum, Bereich: Coumarin 7 . . . . .	122
8.4	Zuordnung der vibronischen Übergänge, C18, Coumarin 7 . . . . .	125
8.5	Meßbedingungen der C18 intracavity-Messungen mit Rhodamin 6G . . . . .	127
8.6	Bandenanalyse von C18, intracavity, Rhodamin 6 . . . . .	129
8.7	Zuordnung der vibronischen Übergänge, C18, Rhodamin 6G . . . . .	132
8.8	Meßbedingungen der C18 intracavity-Messungen mit Rhodamin 101 . . . . .	133
8.9	Bandenanalyse von C18, intracavity-Spektrum, Rhodamin 101 . . . . .	135
8.10	Zweites Derivativ-Spektrum von C18 in EtOH, Zuordnung der Banden . . . . .	137
8.11	Zuordnung der intracavity $a_g$ -Moden, Rhodamin 101 . . . . .	137
8.12	Meßbedingungen der $\beta$ -Carotin intracavity-Messungen mit Pyridin 2 . . . . .	138
8.13	Bandenanalyse von $\beta$ -Carotin, intracavity-Spektrum, Pyridin 2 . . . . .	140
8.14	Zuordnung der vibronischen Übergänge, $\beta$ -Carotin, Pyridin 2 . . . . .	143
8.15	Meßbedingungen der Mini7 intracavity-Messungen mit Coumarin 102 . . . . .	144
8.16	Bandenanalyse von Mini7, intracavity-Spektrum, Coumarin 102 . . . . .	147
8.17	Zuordnung der vibronischen Übergänge, Mini7, Coumarin 102 . . . . .	149
8.18	Meßbedingungen der Mini7 intracavity-Messungen mit Coumarin 7 . . . . .	150
8.19	Bandenanalyse von Mini7, intracavity-Spektrum, Coumarin 7 . . . . .	152
8.20	Zuordnung der vibronischen Übergänge, Mini7, Coumarin 7 . . . . .	154
8.21	Meßbedingungen der Mini7 intracavity-Messungen mit Rhodamin 110 . . . . .	155
8.22	Bandenanalyse von Mini7, intracavity-Spektrum, Rhodamin 110 . . . . .	157

---

8.23	Meßbedingungen der Mini7 intracavity-Messungen mit Rhodamin 6G . . . . .	158
8.24	Bandenanalyse von Mini7, intracavity-Spektrum, Rhodamin 6G	160
8.25	Zweites Derivativ-Spektrum von Mini7 in EtOH, Zuordnung der Banden . . . . .	161
8.26	Zuordnung der Banden intracavity $a_g$ -Moden; Coumarin 7, Rhodamin 110 und Rhodamin 6G . . . . .	161
8.26	Zuordnung der Banden intracavity $a_g$ -Moden; Coumarin 7, Rhodamin 110 und Rhodamin 6G . . . . .	162
9.1	Ergebnisse der Bestimmung von $A_g - A_g$ -Übergänge . . . . .	165
9.2	Ergebnisse der Bestimmung des $A_g - B_u$ -Übergangs . . . . .	166
9.3	Ergebnisse der Bestimmung des $T_1 - (0-0)$ -Übergangs . . . . .	167
9.4	Ergebnisse der Bestimmung der $2^1A_g$ -Energien . . . . .	172
A.1	optimierte Geometrie von C18, PM3 . . . . .	174
A.1	optimierte Geometrie von C18, PM3 . . . . .	175
A.1	optimierte Geometrie von C18, PM3 . . . . .	176
A.2	optimierte Geometrie von $\beta$ -Carotin, PM3 . . . . .	176
A.2	optimierte Geometrie von $\beta$ -Carotin, PM3 . . . . .	177
A.2	optimierte Geometrie von $\beta$ -Carotin, PM3 . . . . .	178
A.3	optimierte Geometrie von Mini7, PM3 . . . . .	178
A.3	optimierte Geometrie von Mini7, PM3 . . . . .	179
A.3	optimierte Geometrie von Mini7, PM3 . . . . .	180