
Ultraschnelle photochemische Reaktionen: Perizyklische Reaktionen photochromer Indolyfulgide und primärer Energietransfer der bakteriellen Photosynthese

Thomas Richard Brust



München 2010

**Ultraschnelle photochemische Reaktionen:
Perizyklische Reaktionen photochromer
Indolyfulgide und primärer Energietransfer
der bakteriellen Photosynthese**

Thomas Richard Brust

Dissertation
an der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Thomas Richard Brust
aus Burghausen

München, den 15. Februar 2010

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Zinth

Zweitgutachter: PD Dr. Markus Braun

Tag der mündlichen Prüfung: 28. April 2010

Kurzfassung

Diese Arbeit behandelt verschiedene ultraschnelle photochemische Prozesse. Ein Schwerpunkt liegt dabei auf der Charakterisierung der perizyklischen Reaktionen photochromer Indolyfulgide und -fulgimide sowie der Untersuchung verschiedener Möglichkeiten der Beeinflussung dieser Reaktionen. Ein zweites Themengebiet sind die primären Energie- und Elektrontransferprozesse bei der Photosynthese von Purpurbakterien. Die zentralen Charakteristika dieser ultraschnellen photochemischen Reaktionen (Dynamik und Ausbeute) wurden mittels transientser Absorptionsspektroskopie in Abhängigkeit von äußeren Parametern, wie Temperatur, Anregungswellenlänge und Lösungsmittel, studiert. Hierzu wurde die bestehende Messanlage für Mehrimpulsexperimente ausgebaut und deren Impulserzeugung durch nicht-kollineare optisch parametrische Prozesse auf den nahinfraroten Spektralbereich erweitert.

Die Ringschlussreaktion von Indolyfulgiden ist eine ultraschnelle, thermisch nicht aktivierte Reaktion auf der Zeitskala von etwa 0,3 ps. Ihre Quanteneffizienz liegt je nach Substitution der Probe und verwendetem Lösungsmittel zwischen 9 und 20%. Hingegen ist die Ringöffnungsreaktion thermisch aktiviert und verläuft über Barrieren auf der Potentialfläche des ersten elektronisch angeregten Zustands. Ihre Reaktionszeit ist abhängig von Substitution und Lösungsmittel und nimmt Werte zwischen 3 und 16 ps an; die Effizienz liegt im Bereich zwischen 0,1 und 15%. Durch Zuführen von thermischer Energie läuft die Ringöffnungsreaktion schneller und effizienter ab. Ihre Quantenausbeute erhöht sich ebenfalls, wenn man optische Überschussenergie durch Belichtung in die kurzwellige Flanke der Absorptionsbande zur Verfügung stellt. Eine weitere Möglichkeit, die Ringöffnungsquanteneffizienz von Indolyfulgiden zu steigern, ist die Anregung aktiver Schwingungsmoden. Für ein neu synthetisiertes Indolyfulgid mit zwei Cyclopropylringen konnte in einem neuartigen Mehrimpulsexperiment die Ringöffnungsquanteneffizienz nach einer vorgeschalteten Ringschlussreaktion um einen Faktor 3,4 auf annähernd 40% gesteigert werden.

Für das Purpurbakterium *Rhodobacter sphaeroides* wurden verschiedene Energietransferprozesse betrachtet. Zunächst wurde der B800-B850-Transfer in den Antennenkomplexen LH2 mittels einer Mutantenstudie untersucht. Hierzu wurde die Aminosäuresequenz im Bereich der B850-Bindungstasche geändert, was eine verringerte thermische Stabilität und eine Verschiebung der Absorptionsspektren bewirkt. Letztere ist mit einer Verlängerung der Transferzeit von 0,7 ps (Wildtyp) auf bis zu 1,0 ps korreliert. Der Wildtyp – optimiert im Laufe der Evolution – besitzt unter allen untersuchten Proben die beste Funktionalität. In einem weiteren Experiment wurde die ultraschnelle Elektrontransferkaskade im Reaktionszentrum studiert. Über den Zerfall der stimulierten Emission des *Special Pair* P kann der erste Schritt zum Bakteriochlorophyll B_A auf etwa 3,3 ps bestimmt werden. Durch die Beobachtung des transienten Zustands $P^+B_A^-$ wurde die Transferzeit des zweiten Schritts zum Bakteriophäophytin H_A zu 0,9 ps ermittelt. An *Rhodospirillum rubrum* konnte schließlich gezeigt werden, dass die Anregung zwischen Reaktionszentrum und LH1-Antennen sehr schnell äquilibriert und der Elektrontransfer im Reaktionszentrum effektiv mit einer Zeitkonstante von etwa 40 ps abläuft.

Abstract

In this work several ultrafast photochemical processes are investigated. One focus is the characterisation of the pericyclic reactions of photochromic indolyfulgides and -fulgimides and the exploration of different possibilities to tune these reactions. The second part treats the primary energy and electron transfer steps in the photosynthesis of purple bacteria. All these ultrafast processes were studied with transient absorption spectroscopy. In these experiments the characteristic features of photochemical reactions, like dynamics and efficiencies, can be studied depending on different parameters, as temperature, excitation wavelength and surrounding solvent. To perform these studies the built-up was expanded for multipulse experiments and the existing non-collinear optical parametric set-up was extended to the near-infrared spectral range.

The ring-closure reaction of indolyfulgides is an ultrafast reaction on the time scale of about 0.3 ps. This reaction is not thermally activated. Its quantum efficiency ranges from 9 to 20% depending on the substitution of the sample and on the surrounding solvent. In contrast, the ring-opening reaction is thermally activated and proceeds over barriers on the potential energy surface of the first electronically excited state. The reaction time depends on the substitution and the solvent. It varies between 3 and 16 ps and the efficiency is between 0.1 and 15%. If thermal energy is supplied, the ring-opening reaction gets faster and more efficient. The quantum yield also rises via providing optical excess energy by illumination into the short-wavelength side of the absorption band. Another possibility to improve the ring-opening quantum efficiency of indolyfulgides is to excite promoting modes. For a recently synthesised indolyfulgide with two cyclopropyl rings, the quantum efficiency of the ring-opening reaction after a preceding ring-closure reaction was increased up to almost 40% (enlargement by factor 3.4) in a novel multipulse experiment.

For the purple bacterium *Rhodobacter sphaeroides* different energy transfer processes were monitored. The energy transfer B800-B850 in the light harvesting complexes LH2 was investigated via performing a mutant study. Here the amino acid sequence was changed in the region of the bacteriochlorophyll B850 binding pocket, which causes lower thermal stability and a shift of the absorption spectra. The spectral shift is correlated with an increase of the transfer time from 0.7 ps (wild type) up to 1.0 ps. Consequently, the wild type – optimised during evolution – shows the best functionality in comparison to all investigated LH2 samples. In a further experiment the ultrafast electron transfer cascade in the reaction centre was studied. The first step from the *Special Pair* P to the bacteriochlorophyll B_A proceeds within about 3.3 ps, which is the decay time of the stimulated emission of P*. The second process to the bacteriopheophytin H_A was determined to 0.9 ps by the observation of the transient state P⁺B_A⁻. Furthermore, it was shown for *Rhodospirillum rubrum* that the energy equilibration between the reaction centre and the antenna complex LH1 is very fast and the excitation energy is trapped by the electron transfer in the reaction centre on the time scale of about 40 ps.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	v
Abstract	vi
1 Einführung	1
1.1 Fulgide	1
1.1.1 Photochromie	2
1.1.2 Die Molekülklasse der Fulgide	2
1.1.3 Die untersuchten molekularen Schalter	6
1.2 Photosynthese von Purpurbakterien	10
1.2.1 Aufbau der Photosyntheseeinheit	10
1.2.2 Lichtsammelkomplexe LH2	11
1.2.3 Energietransfer vom LH2 zum Reaktionszentrum	17
1.2.4 Ladungstrennung im Reaktionszentrum	18
1.3 Experimentelle Techniken	22
1.3.1 Dauerstrichspektroskopie	22
1.3.2 Ultrakurzzeitspektroskopie	22
1.3.3 Probenvorbereitung	26
1.4 Ziele und Gliederung dieser Arbeit	29
2 Ultraschnelle perizyklische Reaktionen der Fulgide	31
2.1 Quantenausbeute und Dynamik der Ringöffnungsreaktion	31
2.2 Thermische & optische Überschussenergie: Effekte auf die Ringöffnungsreaktion	35
2.3 Photozyklus des Fulgimids	44
2.4 Beziehung zwischen Dynamik, Ausbeute, Photostabilität und Molekülgeometrie	52
2.5 Aufbau zur direkten Messung der Quanteneffizienz nach Voranregung	59
2.6 Ringöffnungsquantenausbeute nach vorgeschalteter Ringschlussreaktion	65
3 Energie- und Elektrontransfer bei der bakteriellen Photosynthese	73
3.1 Energietransfer B800-B850 in mutierten LH2-Antennenkomplexen	73
3.2 Transferprozesse zum und im Reaktionszentrum	82
4 Zusammenfassung	93
4.1 Perizyklische Reaktionen der Fulgide	93
4.1.1 Ringschlussreaktion	93
4.1.2 Ringöffnungsreaktion	94
4.2 Energie- und Elektrontransfer in Purpurbakterien	98
4.2.1 Energietransfer B800-B850	98

4.2.2	Energietransfer zum Reaktionszentrum und Elektrontransfer im Reaktionszentrum	100
	Abkürzungsverzeichnis	103
	Abbildungs- und Tabellenverzeichnis	105
	Literaturverzeichnis	107
	Index	127
	Veröffentlichungen	129
	Danksagung	135
	Lebenslauf	137

1 Einführung

Sehr viele Prozesse, die durch Absorption von Licht ausgelöst werden, finden auf einer äußerst kurzen Zeitskala im Bereich einiger hundert Femtosekunden bis wenigen Pikosekunden statt. Zu diesen ultraschnellen Reaktionen gehören unter anderem die ersten Energie- und Elektrontransferprozesse bei der Primärreaktion der Photosynthese [Hol90, Sun00, Zin05, Fin08], lichtinduzierte Schadensbildung der DNS¹ [Sch07b] und der Sehprozess als cis/trans-Isomerisierung des Retinals [Wal68, Sch91, Wan94]. Aber auch photochrome Schaltermoleküle, die als mögliche optische Speicher in Frage kommen [IE00, Fer03], vollziehen ultraschnelle Reaktionen. Beispiele hierzu sind Diarylethene [Iri00], Spiropyrane [Fer00], Spirooxazine [Ber00] und Fulgide [Yok00]. Eine Aufgabe der Photochemie ist es, diese Reaktionswege aufzuklären und mögliche Zwischen- oder Endprodukte zu identifizieren, um dadurch Wege für weitere Anwendungen zu bereiten. Die Femtochemie widmet sich dabei der Aufklärung ultraschneller Prozesse [Zew88, Zew00].

In der vorliegenden Arbeit werden zwei der oben genannten Themenbereiche mit Hilfe der Ultrakurzzeitspektroskopie und stationären Methoden untersucht: Die perizyklischen Ringöffnungs- und Ringschlussreaktionen von unterschiedlich substituierten Fulgiden und primäre Energie- und Elektrontransferprozesse bei der Photosynthese von Purpurbakterien. In diesem Kapitel wird zuerst die Molekülklasse der Fulgide eingeführt und danach auf die Grundlagen der bakteriellen Photosynthese eingegangen. Anschließend werden die verschiedenen experimentellen Techniken beschrieben, mit denen Quantenausbeuten und Dynamiken der behandelten Reaktionen untersucht wurden. Die Ziele und eine Gliederung der vorliegenden Arbeit bilden den Abschluss dieser Einführung.

1.1 Fulgide

In diesem Abschnitt wird ausgehend von der Definition der Photochromie die Molekülklasse der Fulgide eingeführt und ihre Eigenschaften und mögliche Anwendungsgebiete dargelegt. Danach werden Möglichkeiten beschrieben, wie man die Quantenausbeute und Reaktionsdynamik von Fulgiden beeinflussen kann. Anschließend werden die in dieser Arbeit untersuchten Fulgide und ein verwandtes Fulgimid vorgestellt und kurz charakterisiert. Dabei wird auch auf photostationäre Zustände eingegangen.

¹ Desoxyribonukleinsäure

1.1.1 Photochromie

Die Definition der Photochromie², die erstmals von Hirshberg [Hir50] eingeführt wurde, lautet nach IUPAC³ in der deutschen Übersetzung [BL01, Dür04]: „Photochromie ist die reversible Umwandlung einer chemischen Spezies zwischen zwei Formen A und B mit verschiedenen Absorptionsspektren⁴, die in einer oder in beide Richtungen durch die Absorption elektromagnetischer Strahlung ausgelöst wird. Die thermodynamisch stabilere Form A wird durch Bestrahlung in die Form B überführt. Die Rückreaktion kann thermisch (Photochromie vom T-Typ) oder photochemisch (Photochromie vom P-Typ) erfolgen.“

Die Photochromie beinhaltet auch Systeme, die durch Absorption von Strahlung außerhalb des sichtbaren Wellenlängenbereichs im ultravioletten und infraroten Spektralbereich reagieren. Neben Tautomerisierungsreaktionen, Dissoziations- und Elektronentransferprozessen tritt Photochromie auch bei *E/Z*-Isomerisierungen und perizyklischen Reaktionen auf:

Bei den *E/Z*-Isomerisierungen beschreiben Molekülteile eine Drehung um eine Doppelbindung. Somit ändert sich die Konformation des Moleküls. Beispiele hierzu sind Azobenzol [Rau06, Zim58, Nag97b], Thioindigo [Gre78], Stilben [Dyc62, Orl75] und Fulgide [Ren06, Sie09].

Bei perizyklischen Reaktionen verändern sich die Bindungsverhältnisse durch eine konzertierte Verschiebung von Elektronen, wobei die Übergangszustände zyklisch sind. Hierbei gibt es verschiedene Typen: Zykoaddition [JI06], sigmatrope Umlagerungen, cheletrope Reaktionen und elektrozyklische Ringöffnungs-/Ringschlussreaktionen [Sch06]. Letztere treten zum Beispiel bei Spirooxazinen [Tam92], Spiropyranen [Ern91], Diarylethenen [Iri88, Els08] und Fulgiden [Yok00] auf.

Es existieren noch sehr viele weitere photochrome Reaktionen, vor allem auch an biologischen Systemen wie zum Beispiel Bakteriorhodopsin [Pol86, Sob06, Sob09]. Diese können neben einer detaillierten Beschreibung der Photochromie in [Dür06] nachgelesen werden.

1.1.2 Die Molekülklasse der Fulgide

Der Chemiker Hans Stobbe synthetisierte 1905 in Leipzig erstmalig Dialkylidenbernsteinsäureanhydrid-Derivate, die er wegen ihrer optischen Eigenschaften bei geeigneter Substitution Fulgide⁵ nannte [Sto05, Sto07].

In Abbildung 1.1a sind die Strukturformeln eines Fulgids und des verwandten Fulgimids dargestellt. Bei den Fulgimiden ist ein Sauerstoffatom durch eine *N*-Methylgruppe ersetzt. An vier Stellen können Restgruppen **R**₁ bis **R**₄ angebunden werden, die die Eigenschaften der Fulgide und Fulgimide bestimmen. Die photochromen Eigenschaften erhalten sie, wenn man an der Stelle **R**₂ eine aromatische Gruppe, in dieser Arbeit durchwegs eine *N*-Methyl-Indolylgruppe (siehe Abbildung 1.1b), substituiert. Somit kann sich das in Abbildung 1.1c blau hervorgehobene bekannte Cyclohexadien-/Hexatrien-Motiv ausbilden, das die Grundlage

² aus dem Griechischen: $\phi\omega\varsigma$ (Licht) und $\chi\rho\omega\mu\alpha$ (Farbe)

³ International Union of Pure and Applied Chemistry

⁴ Die Unterschiede der spektroskopischen (optischen) Eigenschaften gehen mit Unterschieden anderer physikalischer Eigenschaften einher.

⁵ aus dem Lateinischen: *fulgere* (blitzen, strahlen)

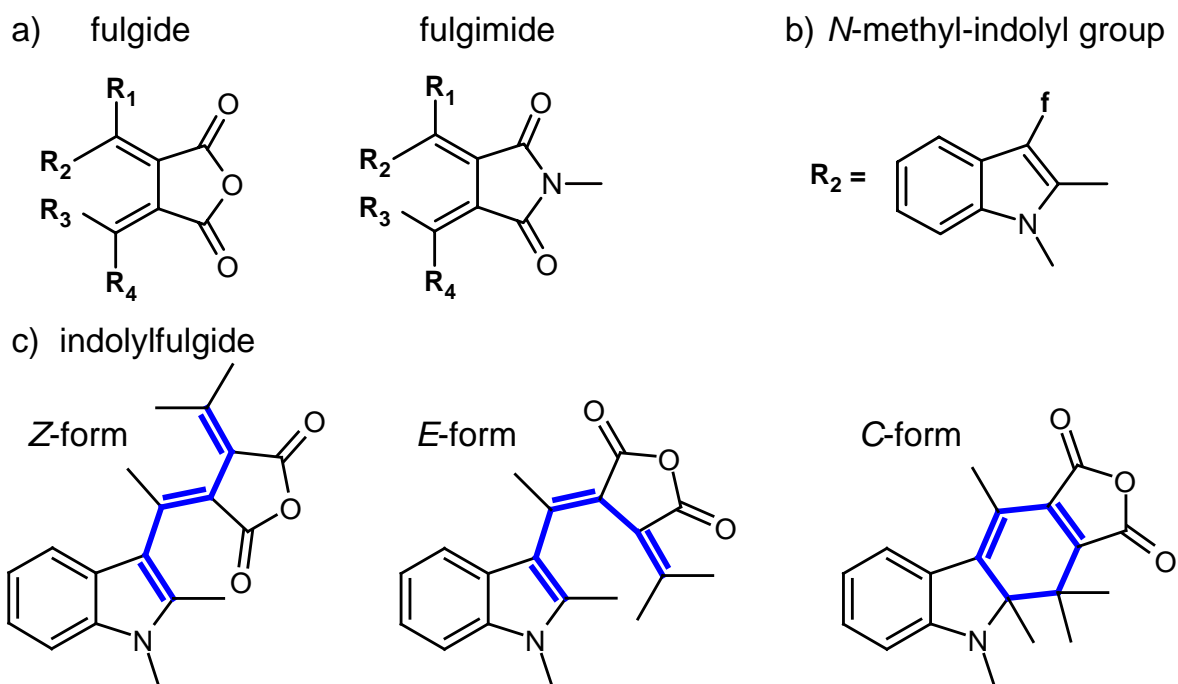


Abbildung 1.1: a) Strukturformeln von Fulgiden und verwandten Fulgimiden, die durch Substitution eines Sauerstoffatoms durch eine NCH₃-Gruppe entstehen. b) *N*-Methyl-Indolylgruppe. An die Stelle **f** wird das Fulgid beziehungsweise Fulgimid gebunden. c) Durch Substitution einer aromatischen Gruppe (in dieser Arbeit stets eine *N*-Methyl-Indolylgruppe) an der Stelle **R**₂ erhält das Molekül seine photochromen Eigenschaften. Indolylfulgide (hier am Beispiel von Fulgid **3**, das in Abschnitt 1.1.3 eingeführt wird) können in drei Isomeren, zwei geöffneten und einem geschlossenen, vorliegen. Das Cyclohexadien-/Hexatrien-Motiv ist blau hervorgehoben.

vieler perizyklischer Reaktionen bildet und bereits ausführlich untersucht wurde [Pul95, Pul98, Tru97, Loc98, Fus00]. In der Literatur werden für die ultraschnellen Reaktionen zwischen Cyclohexadien und Hexatrien Reaktionspfade mit konischen Durchschneidungen diskutiert [Cel94, Gar97, Gar01, Gep04, Gep07], die auch auf die in dieser Arbeit untersuchten Fulgide und Fulgimide übertragen werden.

Fulgide mit aromatischen Substituenten an der Stelle **R**₂ können in drei unterschiedlichen Isomeren vorliegen, die durch geeignete Belichtung ineinander überführt werden können, wie in Abbildung 1.1c zu sehen ist: Die geschlossene *C*-Form⁶ und zwei geöffnete Formen. Hierbei handelt es sich um ein *E/Z*-Isomerenpaar, dessen Nomenklatur sich nach der CIP-Konvention⁷ richtet, die die Priorität von Substituenten bestimmt [Cah66, Pre82]. Liegen die Substituenten mit höherer Priorität auf derselben Seite der Doppelbindung, so wird das Isomer als *Z*-Form⁸ bezeichnet, liegen sie auf entgegengesetzten Seiten, so wird es *E*-Form⁹ genannt. Bei den Fulgiden und Fulgimiden ist eine dieser offenen Formen zyklisierbar, die andere dagegen nicht. Abhängig von verschiedenen Substitutionen an der Stelle **R**₁ wird nach der CIP-Nomenklatur

⁶ für engl. closed

⁷ benannt nach den Autoren: Cahn-Ingold-Prelog

⁸ zusammen

⁹ entgegen

das zyklisierbare Isomer manchmal als *E*-Isomer oder *Z*-Isomer bezeichnet (siehe Abbildung 1.2). In dieser Arbeit befindet sich an dieser Position entweder eine Methylgruppe (die zyklisierbare Form wird dann mit *E* bezeichnet) oder eine Trifluormethylgruppe (zyklisierbares Isomer: *Z*).

Es existieren demnach vier verschiedene Reaktionspfade für Fulgide und Fulgimide nach optischer Anregung [Yok00]: Die Ringöffnungsreaktion, die Ringschlussreaktion und zwei *E/Z*-Isomerisierungsreaktionen. Ein Reaktionspfad zwischen dem geschlossenen und dem nichtzyklisierbaren Isomer wird nicht beobachtet.

Eigenschaften und Anwendungen

Fulgide und die verwandten Fulgimide existieren in vielfältigen Substitutionen. Viele dieser Moleküle besitzen eine hohe thermische und photochemische Stabilität der einzelnen Isomere und sind reversibel schaltbar. Die Reaktionszeiten liegen im Bereich von einigen hundert Femtosekunden bis zu wenigen Pikosekunden. Die Absorptionsbande der geschlossenen Form von Indolylfulgiden überschneidet sich nicht mit anderen Absorptionsbanden, sodass man diese Isomere einzeln anregen kann. Im infraroten Spektralbereich sind ebenfalls beide Isomere unterscheidbar. Da mit infrarotem Licht keine Reaktion induziert werden kann, ist somit ein zerstörungsfreies Auslesen des vorliegenden Isomers möglich [Sei96a, Lia03b, Lia03c, Dvo04b].

Bisher sind folgende Anwendungen für Fulgide und Fulgimide als molekulare Schalter beschrieben: Es wurden bereits der Energietransfer zwischen Donor- und Akzeptoreinheiten eines Moleküls [Wal93, Sei96b, Ram01], die Verwendung unterschiedlicher logischer Gatter in molekularen Systemen [Str07] und das Schalten der Fluoreszenz [Ina97] untersucht. Ebenfalls wird die Anwendung als molekularer Schalter für die Proteinfaltung, als Aktinometer [Hel81a, Win88, Dür04] oder als Beschichtung für phototrope Brillengläser [Hei07] diskutiert. Die wichtigste Anwendung scheint die Verwendung von Fulgiden als molekulare Datenspeicher zu sein [Dvo99, Yok00, Lia02, Lia03a, Dvo04a, Mal07b, Koh09].

Reaktionsdynamik

Die ersten Versuche zur Untersuchung der Reaktionsdynamik an Fulgiden fanden an der Ringschlussreaktion statt. In diesen Experimenten mittels Laserblitzlicht-Photolyse konnten auf Grund der Zeitauflösung nur obere Schranken von einigen Pikosekunden für die Reaktionsdauer bestimmt werden [Len86, Ilg86, Ilg87, Kur90, Par90, Mar96]. In anschließenden transienten Absorptionsexperimenten an verschiedenen substituierten Fulgiden in einer PMMA¹⁰-Matrix wurde die Reaktionszeit von der Arbeitsgruppe von Dr. Helmut Port aus Stuttgart zu einigen hundert Femtosekunden bestimmt [Sei96b, Por05]. Im Lösungsmittel Toluol wurde von ihnen dagegen eine langsamere Reaktionszeit gefunden, die durch ein Reaktionsschema mit langlebigen Zwischenzuständen interpretiert wurde [Han97]. Heute wird dieser Reaktionsmechanismus allerdings als sehr unwahrscheinlich angesehen und vermutet, dass die gemessenen Signale auf einer Zweiphotonenabsorption und darauf folgende Excimerbildung im Lösungsmittel Toluol

¹⁰ Polymethylmethacrylat

beruhen [Ren06, Mal07a, Sie09]. In dieser Arbeit wird in Kapitel 2 die Ringschlussreaktion von teilweise neu synthetisierten Indolyfulgiden und einem Indolyfulgimid charakterisiert. Die Dynamik der Ringschlussreaktion von indoly substituierten Fulgiden und Fulgimiden wurde dabei erstmals am Lehrstuhl für BioMolekulare Optik aufgelöst. Neben den in dieser Dissertation abgedruckten Veröffentlichungen entstanden am Lehrstuhl für BioMolekulare Optik weitere Arbeiten zu diesen Experimenten: [Bra07, Cor09, Dra09a, Dra09b, Dra09c, Eic09, Hei07, Hei08, Kol07a, Kol07b, Kol08, Mal07a, Mal07b, Pop09, Pug10]. In Kapitel 2 werden Experimente vorgestellt, die zeigen, dass die Reaktionszeit einige hundert Femtosekunden beträgt.

Für die *E/Z*-Isomerisierung werden ähnlich kurze Reaktionszeiten wie bei der Ringschlussreaktion im Subpikosekundenbereich beobachtet [Ilg87, Ren06, Sie09].

Zeitaufgelöste Experimente zur Ringöffnung von Fulgiden wurden erst in den letzten Jahren erstmalig am Lehrstuhl für BioMolekulare Optik an Hand von Indolyfulgiden und Indolyfulgimiden durchgeführt. Deren Ergebnisse sind in Kapitel 2 der vorliegenden Arbeit ausführlich beschrieben. Neben den in dieser Dissertation abgedruckten Veröffentlichungen entstanden hierzu noch folgende weitere Arbeiten: [Bra07, Bru06, Cor08, Dra09a, Dra09b, Dra09c, Eic09, Hei07, Hei08, Kol06, Kol07a, Kol07b, Led07, Led10, Mal06, Mal07a, Mal07b, Pop09, Pug10]. In Kapitel 2 wird beschrieben, dass die Ringöffnung eine aktivierte Reaktion ist, die über Barrieren im angeregten Zustand verläuft. Dabei wurden Reaktionszeiten im Bereich von einigen Pikosekunden (2 – 20 ps) beobachtet. Die Ringöffnungsreaktion kann durch viele Parameter, wie Lösungsmittel, Substitution oder zugeführter Überschussenergie beeinflusst werden. Diese Untersuchungen sind zentraler Bestandteil der vorliegenden Arbeit.

Beeinflussung der Eigenschaften von Fulgiden

Die Eigenschaften der Fulgide und Fulgimide hängen von vielen Faktoren ab. Zum Beispiel können durch passende Substitutionen die thermische und photochemische Stabilität entscheidend verbessert werden, indem man einen heteroaromatischen Ring, beispielsweise einen Furylring, an das Fulgid an der Stelle \mathbf{R}_2 anfügt [Hel81b, Dar81, Yok96b]. Durch Anfügen einer Trifluormethylgruppe an die Stelle \mathbf{R}_1 lassen sich dagegen die Quanteneffizienzen der Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion erhöhen [Yok96b]. Zudem lässt sich die *E/Z*-Isomerisierung durch Alkylgruppen an der Stelle \mathbf{R}_1 unterdrücken [Yok88, Yok94a, Uch95, Yok00]. Größere Gruppen an den Stellen \mathbf{R}_3 und \mathbf{R}_4 steigern dagegen die Ringöffnungsquanteneffizienz [Gla92, Uch95, Yok00, Isl08]. Ebenso kann die Lage der Absorptionsbanden der einzelnen Isomere durch geeignete Substitution beeinflusst werden. Hierbei zeigt sich, dass durch elektronengebende Gruppen, wie zum Beispiel eine Methoxygruppe an der 5-Position des Indolyrings, die Absorption der geschlossenen Form rotverschoben ist [Yok91].

Insbesondere die Ringöffnungsreaktion von Fulgiden lässt sich durch geeignete Zuführung von thermischer oder optischer Überschussenergie beeinflussen. So ist die Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion bei Anregung in die kurzwellige Flanke der S_0 – S_1 -Absorption größer als bei Anregung in die langwellige [Gla92, Mat94]. Ebenfalls steigt die Quanteneffizienz durch Zweiphotonenanregung mit einem 15 ps langen Anregungsimpuls [Ish07, Ish09] und durch Einphotonenanregung in höher angeregte Zustände [Cor08]. Die Zuführung thermischer

Energie durch Erhöhung der Proben­temperatur bewirkt ebenfalls eine Steigerung der Ringöffnungsquanteneffizienz [Hel86, Yok00]. Eine weitere Möglichkeit, die Quanteneffizienz und die Dynamik der Ringöffnungsreaktion zu beeinflussen, ist die selektive Anregung einzelner Schwingungsmoden. In [Dra09a, Dra09b] wurde gezeigt, dass die Ringöffnungsreaktion schneller und effizienter abläuft, wenn einige Pikosekunden zuvor eine Ringschlussreaktion durchgeführt wurde und dadurch reaktive Moden stärker populiert sind.

In dieser Arbeit werden die Einflüsse von verschiedenen Substitutionen an den Positionen \mathbf{R}_1 , \mathbf{R}_3 und \mathbf{R}_4 und Auswirkungen verschiedener Lösungsmittel auf Dynamik und Ausbeute der Reaktionen untersucht. Ebenfalls sollen diese Reaktionseigenschaften durch Zuführen von thermischer und optischer Überschussenergie sowie durch modenspezifische Anregung verändert und die Beobachtungen mittels verschiedener Modelle erklärt werden. Die vier Schaltermoleküle, die in dieser Arbeit charakterisiert werden, werden im folgenden Abschnitt 1.1.3 eingeführt.

1.1.3 Die untersuchten molekularen Schalter

In dieser Arbeit werden drei Indolyfulgide und ein Indolyfulgimid untersucht (*N*-Methyl-Indolylgruppe an der Stelle \mathbf{R}_2 , siehe Abbildung 1.1), deren Strukturen in Abbildung 1.2 dargestellt sind. Im Folgenden werden diese Moleküle mit Fulgid **1**, **2**, **3** und Fulgimid bezeichnet. Zur Vermeidung von Verwechslungen richtet sich die Nummerierung nach der Bezeichnung in den in dieser Arbeit abgedruckten Veröffentlichungen. Fulgid **1** und **2** besitzen als Restgruppe \mathbf{R}_1 eine Trifluormethylgruppe, Fulgid **3** und das Fulgimid hingegen eine Methylgruppe. An das neu synthetisierte Fulgid **2** ist jeweils eine Cyclopropylgruppe an die Stellen \mathbf{R}_3 und \mathbf{R}_4 angebunden. Die anderen drei untersuchten Moleküle besitzen hier jeweils eine Methylgruppe. An die Indolylgruppe des Fulgimids ist zusätzlich ein Bromatom ansynthetisiert, das ermöglicht, dass das Fulgimid in größere Einheiten über das Bromatom und die *N*-Methyl-Gruppe eingefügt werden kann. Zum Beispiel lassen sich so Fulgimide als Photoschalter in einem Peptid einbauen und Untersuchungen zur Peptidfaltung durchführen [Sch07a].

Diese molekularen Schalter können in drei unterschiedlichen Isomeren vorliegen, der geschlossenen *C*-Form und den zwei geöffneten Formen *E* und *Z*, die durch Drehung um eine Doppelbindung auseinander hervorgehen (siehe Abbildung 1.2). Die Nomenklatur der beiden offenen Isomere richtet sich nach der in Abschnitt 1.1.2 eingeführten CIP-Konvention, sodass die zyklisierbaren Isomere der trifluorierten Fulgide **1** und **2** mit *Z* und die des Fulgids **3** und des Fulgimids mit *E* bezeichnet werden. Zusätzlich können die offenen Isomere noch um die Einfachbindung, an die der aromatische Rest \mathbf{R}_2 angebunden ist, drehen. Für jedes offene Isomer existieren somit zwei chirale Enantiomerenpaare [Yok94b, Yok96a, Wol02, Fer03]. Bei den zyklisierbaren Formen kann möglicherweise nur ein Enantiomerenpaar die Ringschlussreaktion ausführen [Sag00], wobei das Verhältnis beider Enantiomerenpaare etwa gleich ist [Dra09a]. Ringschlussreaktion und die *E/Z*-Isomerisierungsreaktionen werden durch ultraviolettes oder blaues Licht ausgelöst, die Ringöffnungsreaktion durch Licht im sichtbaren Spektralbereich, wie man im nächsten Abschnitt sehen kann.

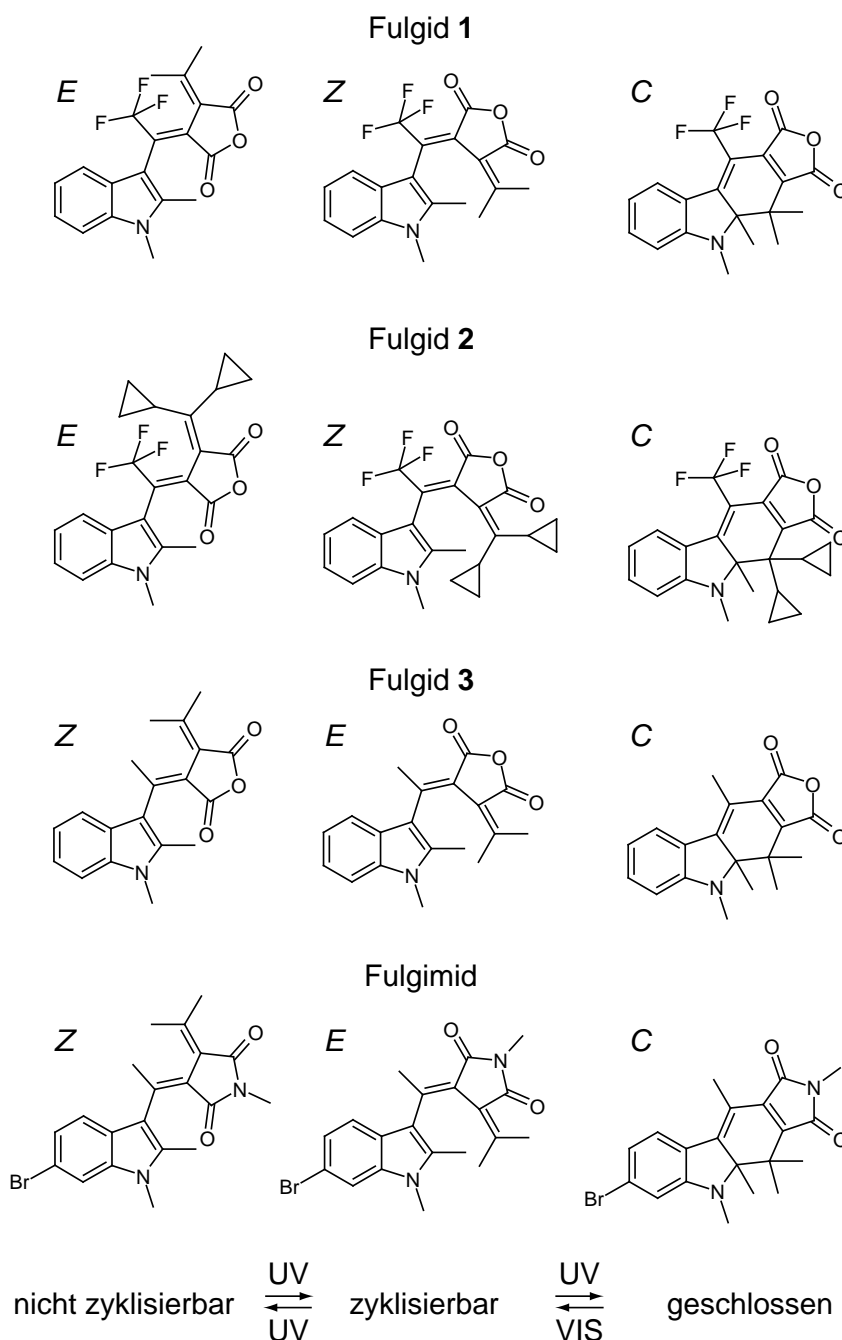


Abbildung 1.2: Strukturformeln der drei Isomere der in dieser Arbeit untersuchten drei Indolylfulgide und des Indolylfulgimids. Die zyklisierbare Form wird bei den trifluorierten Fulgiden **1** und **2** mit *Z* und bei den nichtfluorierten (Fulgid **3** und Fulgimid) mit *E* bezeichnet. Photoreaktionen können nur zwischen dem geschlossenen und zyklisierbaren (Ringschluss/Ringöffnung) oder zwischen den beiden geöffneten Isomeren (*E/Z*-Isomerisierungen) stattfinden. Die Ringöffnung kann im sichtbaren Spektralbereich initiiert werden, alle weiteren Reaktionen werden durch ultraviolettes oder blaues Licht ausgelöst. Ein direkter Reaktionsweg zwischen dem nichtzyklisierbaren und dem geschlossenen Isomer existiert nicht. Die Bezeichnung der untersuchten Fulgide **1**, **2** und **3** ist konsistent mit den in dieser Arbeit abgedruckten Veröffentlichungen.

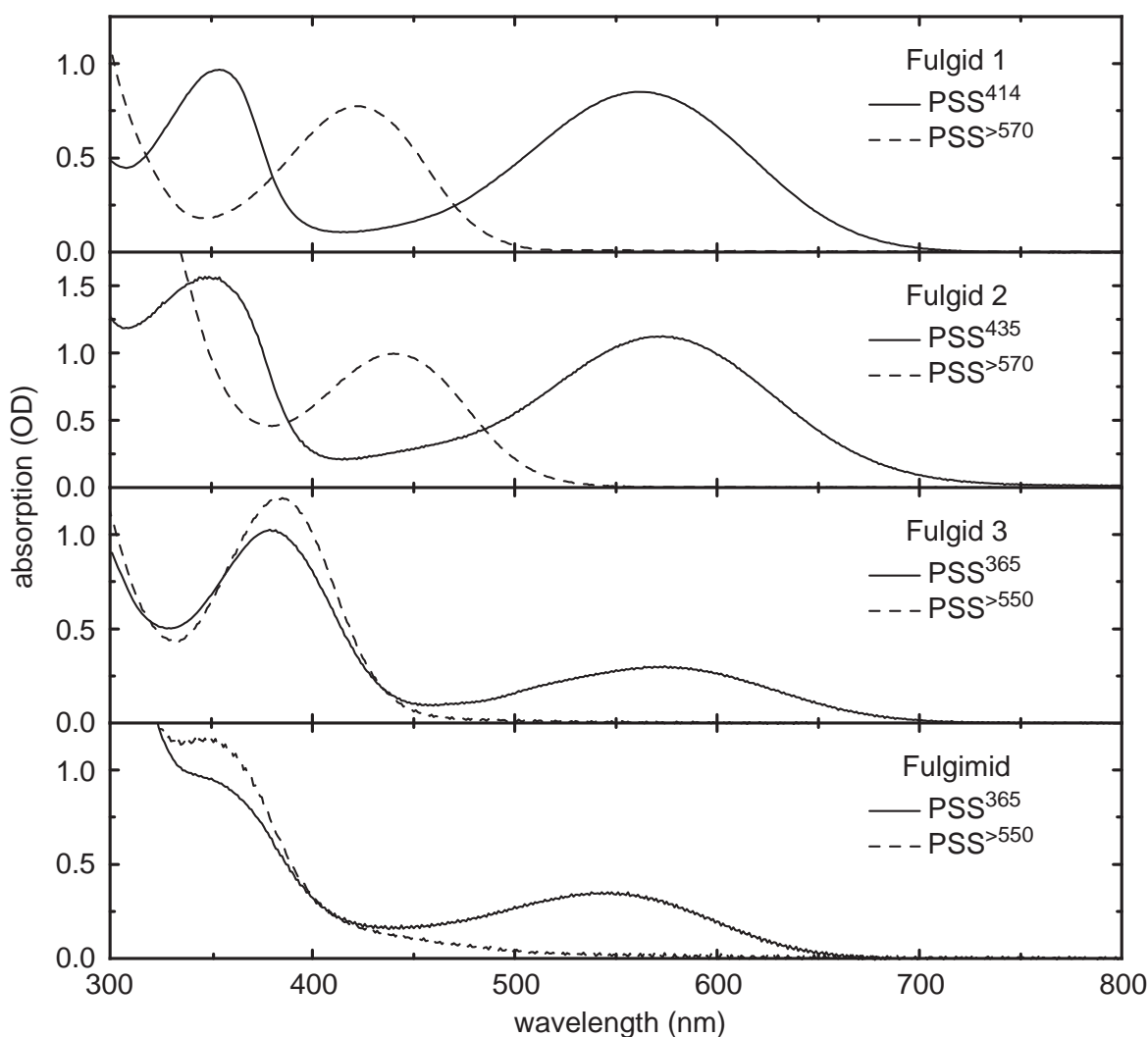


Abbildung 1.3: Absorptionsspektren der untersuchten molekularen Schalter in 1,4-Dioxan in unterschiedlichen photostationären Zuständen (siehe auch Abbildung 1.4). Dabei liegen im PSS^{>550} und im PSS^{>570} (durchgezogene Linien) vorwiegend geschlossene Isomere und in den PSS³⁶⁵, PSS⁴¹⁴ und PSS⁴³⁵ hauptsächlich zyklisierbare Isomere vor (vergleiche auch Abschnitt 1.3.3). Die trifluorierten Fulgide **1** und **2** besitzen getrennte Absorptionsbanden für die Isomere *Z* und *C*. Dagegen überlappen sich die Absorptionsbanden der geschlossenen und der zyklisierbaren Form bei Fulgid **3** und dem Fulgimid.

Photostationäre Zustände und Absorptionsspektren

Für die Gewährleistung konstanter Bedingungen während der Experimente müssen die Isomere in einem gleichbleibenden Verhältnis zueinander in der Probe vorhanden sein. Da es bei begrenzter Probenmenge nicht möglich ist, eine Probe in einer mehrstündigen Messung in Reinform zu untersuchen, wurden die Proben für verschiedene Experimente in klar definierte photostationäre Zustände (PSS¹¹) gebracht. Diese können durch eine längere Belichtung (typischerweise eine Stunde) unter definierten Bedingungen erreicht werden. Ein PSS^λ bezeichnet

¹¹ engl. photostationary state

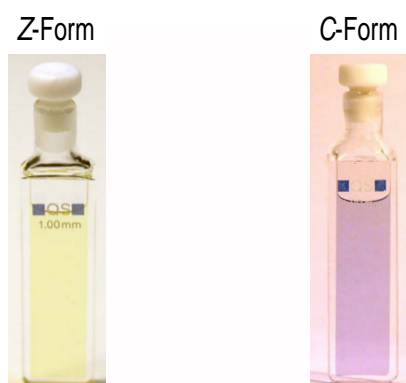


Abbildung 1.4: Absorptionsküvetten (1 mm) mit Fulgid **1** in 1,4-Dioxan in den photostationären Zuständen PSS^{>570} (hauptsächlich zyklisierbare Z-Form) und PSS⁴³⁵ (vorwiegend geschlossene C-Form).

einen photostationären Zustand, der durch Belichtung mit der Wellenlänge λ erzeugt wurde, und ein PSS^{> λ} einen photostationären Zustand, der durch Belichtung oberhalb dieser Wellenlänge hergestellt wurde. Das Isomerenverhältnis in der Probe ist dann durch das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten der einzelnen Isomere und den Quanteneffizienzen bei der jeweiligen Belichtungswellenlänge bestimmt.

In Abbildung 1.3 sind die Absorptionsspektren der vier untersuchten Photoschalter in verschiedenen photostationären Zuständen dargestellt. Dabei befinden sich in den Zuständen PSS^{>550} und PSS^{>570} hauptsächlich zyklisierbare Isomere und in den Zuständen PSS³⁶⁵, PSS⁴¹⁴ und PSS⁴³⁵ vorwiegend geschlossene Moleküle (siehe auch Abschnitt 1.3.3). Für alle vier Moleküle liegt die Absorptionsbande des Übergangs vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand für die geschlossenen Isomere im sichtbaren Spektralbereich zwischen etwa 450 und 700 nm. Für die geöffneten Isomere liegt die Absorption für diesen Übergang im ultravioletten und blauen Spektralbereich. Dies zeigt sich auch in der Farbe der Moleküle in Lösung (Abbildung 1.4). Die Fulgide **1** und **2** besitzen getrennte Absorptionsbanden für den S₀-S₁-Übergang des zyklisierbaren Z-Isomers und den S₀-S₂-Übergang des geschlossenen C-Isomers. Für Fulgid **2** ist hierbei die Bande der Z-Form gegenüber der von Fulgid **1** um etwa 20 nm rotverschoben. Fulgid **3** und das Fulgimid weisen hingegen keine getrennten Absorptionsbanden für oben genannte Übergänge auf [Mal06]. Während die Absorptionsbande der geschlossenen Formen im Vergleich zum trifluorierten Fulgid **1** annähernd unverändert ist, liegt sie für die zyklisierbaren E-Formen der nichtfluorierten Schalter deutlich blauverschoben (Fulgid **3**: etwa 30 nm; Fulgimid: etwa 50 nm).

Alle vier untersuchten Schaltermoleküle weisen eine hohe photochemische Stabilität auf und sind für Temperaturen unterhalb 80 °C thermisch stabil. Die einzelnen Isomere können durch Beleuchtung reversibel ineinander überführt werden [Wol01, Mal06, Isl08, Zar09]. Der Extinktionskoeffizient im Maximum der jeweiligen langwelligsten Absorptionsbande der offenen und geschlossenen Isomere liegt im Bereich zwischen 5000 und 8000 L/(mol · cm).

1.2 Photosynthese von Purpurbakterien

Die Photosynthese¹² ist der wichtigste Prozess der Umwandlung von solarer Energie in für Lebewesen nutzbare Energieformen. Sie besteht aus einer Serie von komplexen physikalischen und chemischen Vorgängen, die zur Speicherung dieser Energie in energiereichen chemischen Verbindungen führen. Bei der Photosynthese wird zwischen Licht- und Dunkelreaktionen unterschieden. Insbesondere die primären Prozesse der Lichtreaktion, bei denen Photonen von sogenannten Antennenkomplexen eingefangen werden, sind von großer Bedeutung, da bereits hier eine große Quantenausbeute und ein schneller Energietransfer über die Effizienz des gesamten Prozesses entscheiden. Diese Primärreaktionen laufen auf einer ultraschnellen Zeitskala ab [Sun00].

Im Gegensatz zu Pflanzen besitzen Purpurbakterien wie *Rhodobacter sphaeroides* relativ einfach gebaute Photosyntheseeinheiten. Diese wurden in der Literatur bereits ausführlich untersucht. Dieses Bakterium lebt in tiefen Gewässerschichten unter anaeroben, schwefelarmen Bedingungen. Daher ist sein Absorptionsspektrum komplementär zu dem der Pflanzen und Algen: Seine Photosyntheseeinheit ist darauf optimiert, im grünen und im nahinfraroten Spektralbereich Photonen zu absorbieren, da die anderen Spektralbereiche (zum Beispiel gelbes und rotes Licht) bereits von Lebewesen in höheren Gewässerschichten absorbiert werden.

In diesem Abschnitt werden die einzelnen Proteine der Photosyntheseeinheit von Purpurbakterien beschrieben und auf die Energietransferprozesse, insbesondere auf den Energietransfer B800-B850 im Lichtsammelkomplex LH2¹³ und den Elektrontransfer im Reaktionszentrum, eingegangen. Außerdem werden verschiedene Mutationen der Lichtsammelkomplexe LH2 von *Rhodobacter sphaeroides*, die in Kapitel 3 untersucht werden, vorgestellt.

1.2.1 Aufbau der Photosyntheseeinheit

In Abbildung 1.5 ist der schematische Aufbau der Photosyntheseeinheit eines Purpurbakteriums gezeigt. Das Licht wird von den peripheren Antennenkomplexen LH2 eingefangen und durch verschiedene Transferprozesse über den Kernantennenkomplex LH1 zum Reaktionszentrum RC¹⁴ geleitet [Sun00]. Dort findet mittels einer Kaskade von ultraschnellen Prozessen eine Ladungstrennung statt [Zin05, Zin08]. Chinone transportieren anschließend jeweils zwei Elektronen zum Cytochrom b/c₁-Komplex, mit deren Hilfe ein Protonengradient über die Membran aufgebaut wird. Dieser wird dann in dem Enzym ATPase ausgenutzt, um aus ADP¹⁵ das energiereichere ATP¹⁶ zu synthetisieren. Im ATP kann Energie für längere Zeit sehr gut gespeichert und transportiert werden. Im Folgenden wird genauer auf die Antennenkomplexe LH2, die ablaufenden Energietransferprozesse bis zum Reaktionszentrum und die dortigen Elektrontransferschritte eingegangen.

¹² aus dem Griechischen: $\phi\omega\varsigma$ (Licht) und $\sigma\upsilon\nu\nu\theta\epsilon\sigma\iota\varsigma$ (Zusammensetzung)

¹³ engl. light harvesting complex

¹⁴ engl. reaction centre

¹⁵ Adenosindiphosphat

¹⁶ Adenosintriphosphat

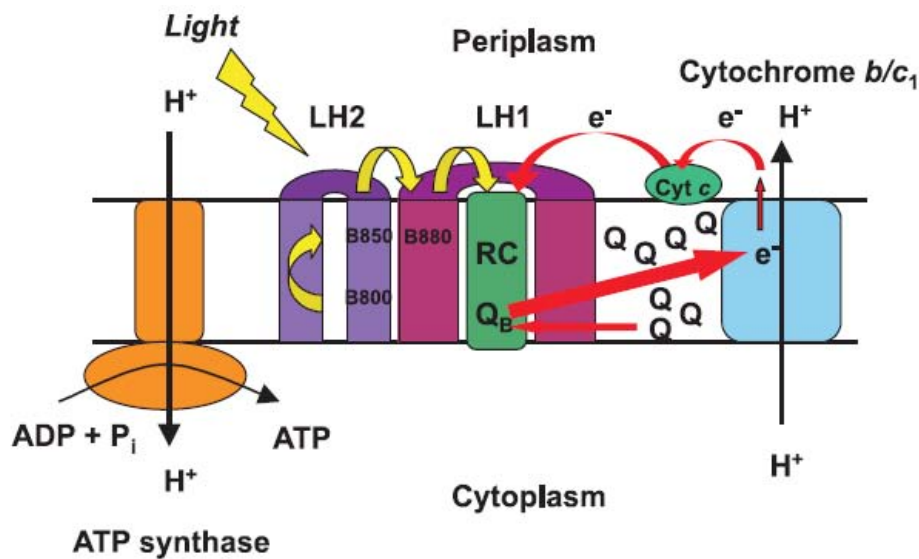


Abbildung 1.5: Photosyntheseeinheit von Purpurbakterien. Nach der Absorption eines Photons in einem Lichtsammelkomplex LH2 wird die Energie in verschiedenen Transferprozessen über den LH1-Komplex zum Reaktionszentrum RC geleitet. Dort findet eine Ladungstrennung statt, mit deren Hilfe ein Protonengradient über die Membran aufgebaut wird. Dieser wird zur Speicherung von chemischer Energie ausgenutzt, indem ADP zu ATP umgewandelt wird. Dieses Bild wurde entnommen aus [Law04] (adapted by permission from Taylor & Francis Ltd, Copyright 2004, reproduced with permission from [Ros03]).

1.2.2 Lichtsammelkomplexe LH2

Die Absorption von Photonen und die ersten exzitonischen Energietransferschritte finden in Bakterien in der Regel in den Lichtsammelkomplexen statt. Im Fall von *Rhodobacter sphaeroides* gibt es zwei unterschiedliche Antennenkomplexe, die peripheren Antennen LH2 und die Kernantennen LH1 [vG94, Law04, Pul08]. Das Purpurbakterium *Rhodospirillum rubrum* besitzt dagegen keine LH2-Komplexe. In anderen Purpurbakterien wie *Rhodobacter sphaeroides* wird dagegen dieses LH1-RC System von mehreren LH2-Antennenkomplexen umlagert, deren Anzahl von den Wachstumsbedingungen – vor allem vom Lichtangebot – abhängt.

Diese peripheren Lichtsammelkomplexe LH2 sind kreisförmig und bestehen aus neun identischen Einheiten [McD95]. In Abbildung 1.7 ist eine solche Einheit eines LH2-Komplexes gezeichnet. Sein Proteingerüst besteht aus zwei helikalen Untereinheiten, der α - (dunkelblau) und der β -Untereinheit (hellblau). Daran sind in sogenannten Bindungstaschen ein Carotenoidmolekül und drei Bakteriochlorophylle (BChl) gebunden: Wie man später sehen wird, ist das Absorptionsspektrum dieser BChl-Moleküle im LH2 nicht identisch. Deshalb werden diese Moleküle nach der Absorption ihrer langwelligsten Absorptionsbande benannt: Im LH2-Komplex absorbieren die BChl B800 bei etwa 800 nm und die BChl B850 bei etwa 850 nm. An jede Proteinuntereinheit ist eines der beiden BChl B850-Moleküle gebunden, sodass sie zur Unterscheidung mit α -B850 und β -B850 bezeichnet werden.

In Abbildung 1.8a ist nochmals schematisch die räumliche Struktur der Chromophore des LH2-Rings gezeigt. Durch die spezielle Anordnung der BChl-Moleküle entstehen zwei konzen-

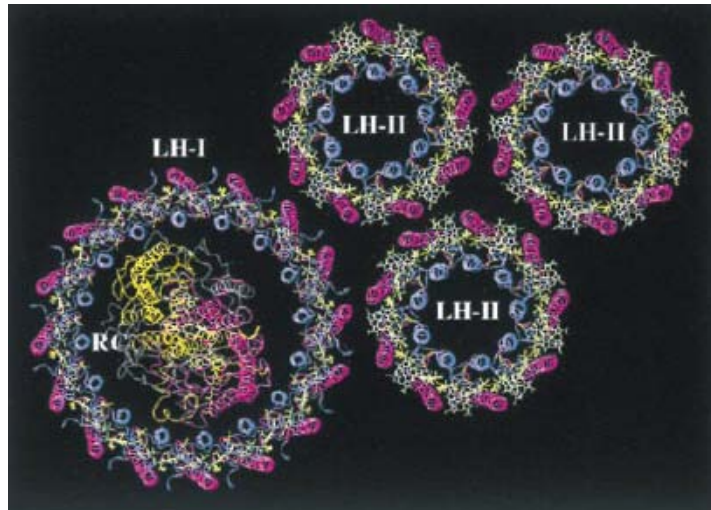


Abbildung 1.6: Photosyntheseeinheit von *Rhodospirillum rubrum*. Die Lichtsammelkomplexe LH2 umlagern die LH1-Antennen, in deren Mitte sich das Reaktionszentrum befindet. Das Bild wurde entnommen aus [Hu98] (adapted by permission from the National Academy of Sciences, Copyright 1998).

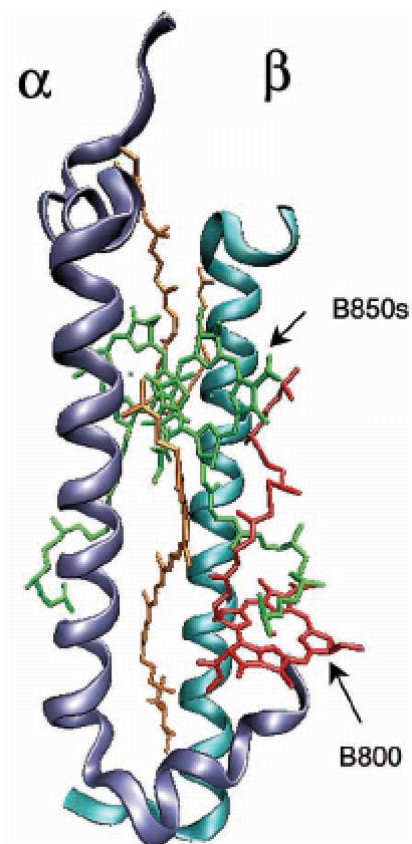


Abbildung 1.7: Eine Untereinheit des LH2 von *Rhodospirillum rubrum*. Das Proteingerüst besteht aus zwei Strängen, der α - (dunkelblau) und der β -Untereinheit (hellblau). An dieses Proteingerüst sind in sogenannten Bindungstaschen drei BChl-Moleküle gebunden, das BChl B800 (rot) und die beiden BChl B850-Moleküle (grün), die je nach der Untereinheit des Proteingerüsts, an das sie gebunden sind, mit α -B850 oder β -B850 bezeichnet werden. Das Carotenoidmolekül ist orange eingefärbt. Das Bild wurde entnommen aus [Law04] (adapted by permission from Taylor & Francis Ltd, Copyright 2004).

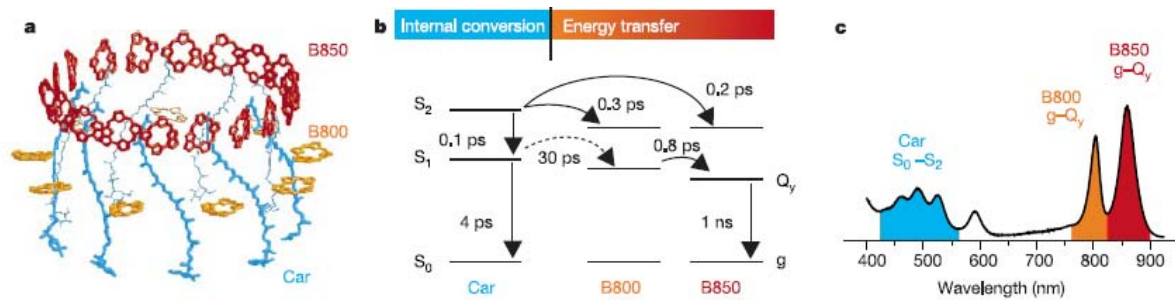


Abbildung 1.8: a) Schema der Lage der Ringe aus Carotenoiden und BChl-Molekülen im LH2 von *Rhodospseudomonas acidophila*. Die BChl-Moleküle im B800-Ring stehen senkrecht zu denen im B850-Ring. b) Übersicht der wichtigsten Energietransferprozesse im LH2 nach Anregung eines Carotenoids. c) Absorptionsspektrum des LH2. Die Carotenoide absorbieren im sichtbaren Spektralbereich, die beiden BChl-Ringe im nahinfraroten bei 800 beziehungsweise 850 nm. Diese Abbildung wurde aus [Her02] entnommen (adapted by permission from Macmillan Publishers Ltd: Nature, Copyright 2002).

trische Ringe aus zueinander senkrecht stehenden B800- und B850-Molekülen. Der B800-Ring besteht aus neun Einzelmolekülen, die senkrecht zum Proteingerüst und den Carotenoiden stehen. Die 18 BChl B850-Moleküle stehen dagegen parallel dazu. Die Absorptionsbanden dieser beiden Ringe sind zu der eines einzelnen BChl-Moleküls, dessen langwelligste Absorptionsbande bei 777 nm liegt [GM06], rotverschoben. Dazu führen unter anderem Wechselwirkungen zwischen dem Proteingerüst und den BChl-Molekülen [Fow94, Ols94] sowie Wechselwirkungen der Pigmente untereinander (exzitonische Kopplung) [Sch86, Hu02]. Da die Abstände der einzelnen BChl B800-Moleküle relativ groß sind, treten hier hauptsächlich Wechselwirkungen mit dem Proteingerüst auf, und die Rotverschiebung fällt geringer als beim B850-Ring aus. In diesem Ring ist der Abstand zwischen den einzelnen BChl-Molekülen durch die doppelte Anzahl der Chromophore weitaus geringer und somit treten zusätzlich exzitonische Kopplungen auf. Die Anregung ist daher über mehrere BChl B850-Moleküle verteilt. Das Absorptionsspektrum eines LH2-Komplexes ist in Teilabbildung 1.8c zu sehen. Man erkennt deutlich zwei Absorptionsmaxima im nahinfraroten Spektralbereich bei etwa 800 und 850 nm, die durch die B800- beziehungsweise B850-Ringe hervorgerufen werden. Die Carotenoide absorbieren dagegen im grünen Spektralbereich.

In Abbildung 1.8b sind die wichtigsten Energietransferprozesse innerhalb des LH2-Komplexes nach Anregung des Carotenoids in den zweiten angeregten Zustand aufgetragen. Die Anregung kann sowohl zum BChl-Ring B800 als auch zum B850-Ring übertragen werden. Für den Fall, dass der erste angeregte Zustand des B800-Ring angeregt wurde, kann diese Anregung auf einer Zeitskala von etwa 0,8 ps zum B850-Ring übertragen werden. Im Folgenden sollen die Energietransferprozesse genauer betrachtet werden, die nach Anregung der B800-Bande des LH2 auftreten können. Um ausschließlich diese Energietransferprozesse zu beobachten, ist zu beachten, dass die Anregungsdichte weniger als $2 \cdot 10^{13}$ Photonen/cm² beträgt, damit Mehrfachanregungen der Ringe und damit eine mögliche einhergehende Annihilation der Anregung vermieden wird [Pul94, Sti97, Che05, Pfl08].

Energietransfer innerhalb des LH2

In einem LH2-Komplex können nach Anregung des B800-Rings drei unterschiedliche Arten des Energietransfers zwischen den BChl-Molekülen auftreten, nämlich innerhalb des B800-Rings, vom B800- zum B850-Ring und innerhalb des B850-Rings. Die Transferprozesse vom BChl zum Carotenoid und vom Carotenoid zu BChl [Sun00] werden im Folgenden nicht betrachtet.

Da die Abstände der einzelnen BChl B800 relativ groß sind, wird hier davon ausgegangen, dass die Anregung auf einen Chromophor konzentriert ist. Diese Anregung kann innerhalb des B800-Rings von einem auf ein anderes BChl-Molekül in einem sogenannten *hopping process*¹⁷ übertragen werden. In der Literatur wurden hierfür Zeitkonstanten im Bereich zwischen 150 und 300 fs gefunden [Mon96, Cog06, vG06].

In dieser Arbeit wird der Energietransferprozess zwischen den beiden BChl-Ringen B800 und B850 betrachtet. Dieser wurde bereits ausführlich in der Literatur mit unterschiedlichen Methoden, wie transientser Absorptionsspektroskopie, *transient grating*¹⁸ und spektralem Lochbrennen, sowohl bei Raumtemperatur als auch bei tiefen Temperaturen (77 K) untersucht. Hier wurden für verschiedene Purpurbakterien Transferzeiten zwischen 0,6 und 2,3 ps gemessen [vdL93, Hes95, Mon95, Joo96, Jim96, Sun00, Her02]. Im Folgenden soll nun ein Zwei-Farben-Anrege-Abtast-Experiment bei Raumtemperatur an *Rhodobacter sphaeroides* beschrieben werden, bei dem die B800-Absorptionsbande angeregt und im Bereich der B850-Bande abgetastet wurde, wie es in [Hes95] vorgestellt wurde.

In Abbildung 1.9 ist der Zeitverlauf der transienten Absorptionsänderung für verschiedene Wellenlängen zu sehen, wobei hier die negative Absorptionsänderung nach oben aufgetragen wurde. Für Wellenlängen kleiner als 840 nm wurde eine positive und für Wellenlängen größer als 840 nm eine negative Absorptionsänderung gemessen. Bei der Wellenlänge 840 nm wurde zunächst ein schnell abfallendes negatives Signal, das dann ins Positive umschlägt, beobachtet. Das gesamte Messsignal wurde mit drei exponentiellen Zeitkonstanten von $\tau_1 = 0,15$ ps, $\tau_2 = 0,68$ ps und $\tau_3 > 30$ ps beschrieben. Nach [Hes95] könnte die schnelle Komponente auf einer exzitonischen Relaxation beruhen. Die mittlere Zeit wurde als Energietransferzeit gedeutet. Die längere Zeitkonstante ist dann mit dem Verlassen des angeregten Zustands des B850-Rings der untersuchten Probe verknüpft. Die unterschiedlichen Vorzeichen des Signals und der scharfe Umschwung bei 840 nm wird mit einem Modell beschrieben, in dem zwei Subensembles von B850-Chromophoren verwendet wurden, die leicht unterschiedlich liegende Absorptionsbanden besitzen. Die Addition des leicht blau verschobenen Subensembles und des leicht rotverschobenen Subensembles ergibt dann die Absorptionsbande des B850-Rings. Bei Anregung des B800-Rings wird demnach zuerst die Energie an ein blauverschobenes Chromophor übertragen. Innerhalb der Zeit τ_1 relaxiert die Anregung und ist anschließend auch über die rotverschobenen BChl-Moleküle verteilt. Da die eine Hälfte der BChl B850 an die α -Untereinheit des Proteingerüsts und die andere Hälfte an die β -Untereinheit gebunden sind, ist eine leichte spektrale Verschiebung vorstellbar.

Ist die Anregung bei einem B850-Chromophor angelangt, verteilt sie sich exzitonisch über mehrere Chromophore des B850-Rings und kann über den gesamten Ring wandern. Hierfür

¹⁷ engl. Hüpfprozess

¹⁸ engl. transientes Gitter

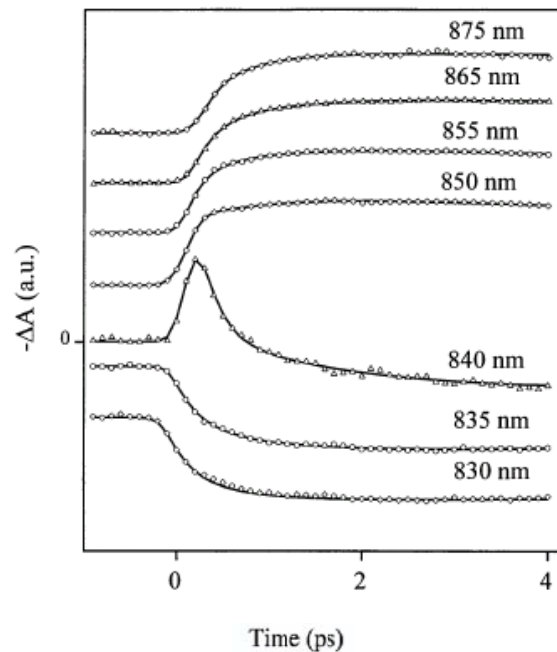


Abbildung 1.9: Zeitverläufe der transienten Absorptionsänderung. Die LH2-Antennenkomplexe von *Rhodobacter sphaeroides* wurden bei 800 nm angeregt und bei verschiedenen Wellenlängen abgetastet. Es ist zu beachten, dass hier die negative Absorptionsänderung aufgetragen wurde. Für Wellenlängen unterhalb von 840 nm ist ein positives Signal und für Wellenlängen über 840 nm ein negatives Signal zu sehen. Bei 840 nm erscheint zuerst ein negatives Signal, das nach etwa 1 ps ins Positive umschlägt. Diese Abbildung wurde aus [Hes95] entnommen (adapted by permission from the National Academy of Sciences, Copyright 1995).

wurden in polarisationsaufgelösten Anisotropieexperimenten Zeitkonstanten im Bereich von 100 bis 200 fs bestimmt [Jim96, Tri01].

Mutationen an der Bindungstasche des BChl B850

Wie bereits zu Beginn dieses Abschnitts 1.2 angedeutet sind die einzelnen Schritte der photosynthetischen Lichtreaktion sehr wichtig für die anschließenden Prozesse der Photosynthese. Ein schneller gerichteter Energietransfer und eine hohe Quantenausbeute sind Voraussetzung für eine effektive Nutzung der Sonnenenergie. Deshalb muss dieser gesamte Photosyntheseapparat genau an die Lebensbedingungen des Purpurbakteriums (Anpassung an Lichtbedingungen, thermische Stabilität bei Raumtemperatur) in seiner ökologischen Nische angepasst sein. Aus diesem Grund wurde der Photosyntheseapparat im Laufe der Evolution stets optimiert.

Betrachtet man die Aminosäuresequenzen des Proteingerüsts der LH2 von verschiedenen Purpurbakterien, so stellt man fest, dass diese zum Teil sehr unterschiedlich sind [Zub86, Stu95, Bra02]. Es existieren jedoch in der Nähe der Bindungstaschen Abschnitte in den Aminosäuresequenzen, die sowohl bei Purpurbakterien als auch bei Pflanzen sehr ähnlich sind. In der Bindungstasche des B850-Chromophors bindet stets ein Histidin an das zentrale Magnesiumion des BChl-Moleküls. Diese Stelle der Aminosäuresequenz wird im Folgenden

LH2	α -subunit																									
	-15	-10	-5	0	5																					
WT	T	V	G	V	P	L	F	L	S	A	A	V	I	A	S	V	V	I	<u>H</u>	A	A	V	L	T	T	T
I(-1)A	T	V	G	V	P	L	F	L	S	A	A	V	I	A	S	V	V	A	<u>H</u>	A	A	V	L	T	T	T
I(-1)S	T	V	G	V	P	L	F	L	S	A	A	V	I	A	S	V	V	S	<u>H</u>	A	A	V	L	T	T	T
I(-1)G	T	V	G	V	P	L	F	L	S	A	A	V	I	A	S	V	V	G	<u>H</u>	A	A	V	L	T	T	T
I(-1)N	T	V	G	V	P	L	F	L	S	A	A	V	I	A	S	V	V	N	<u>H</u>	A	A	V	L	T	T	T
I(-1)Q	T	V	G	V	P	L	F	L	S	A	A	V	I	A	S	V	V	Q	<u>H</u>	A	A	V	L	T	T	T
S(-4)G	T	V	G	V	P	L	F	L	S	A	A	V	I	A	G	V	V	I	<u>H</u>	A	A	V	L	T	T	T
AL	T	V	G	V	P	L	F	L	S	A	LL	A	LL	I	<u>H</u>	A	LL	<u>I</u>	<u>H</u>	A	LL	<u>AA</u>	<u>T</u>			

Tabelle 1.1: Aminosäuresequenzen der untersuchten Mutationen. In der ersten Zeile steht die Aminosäuresequenz des LH2 Wildtyps der α -Untereinheit des Proteinstrangs in der Nähe der Bindungstasche des BChl B850. Dessen zentrales Magnesiumion bindet an die Aminosäure Histidin (H, Fettdruck und unterstrichen, Stelle 0). Darunter sind die Aminosäuresequenzen der untersuchten Mutationen aufgetragen (Änderungen blau hervorgehoben). Es wurden fünf Mutanten untersucht, bei denen an der Stelle -1 (neben dem Histidin) eine Aminosäure ersetzt wurde, und eine Mutante, die an der Stelle -4 (eine Windung oberhalb des Histidins) eine andere Aminosäure besitzt. Zusätzlich wurde eine Probe (AL) untersucht, bei der die Aminosäuresequenz großräumig geändert wurde, die aber an den Stellen 0, -1, -4 die gleichen Aminosäuren wie der Wildtyp besitzt.

mit Position 0 bezeichnet. Ebenfalls sind an den Positionen -14, -4 und -1 meist dieselben Aminosäuren oder zumindest strukturell sehr ähnliche anzutreffen [Stu95, Bra02, Sil08, Bra08]. Daher kann man annehmen, dass diese Positionen essentiell für die Funktionalität und Stabilität der Antennenkomplexe sind.

Zur Untersuchung der Bedeutung dieser Aminosäuren an den Stellen -1 (direkt neben dem Histidin) und -4 (über dem Histidin in der Helix) wurden in dieser Arbeit an verschiedenen Mutanten Experimente durchgeführt: Die Aminosäuresequenz des LH2-Wildtyps von *Rhodospira rubra* ist in der ersten Zeile von Tabelle 1.1 aufgetragen, das Histidin (Stelle 0) ist fett gedruckt und unterstrichen. Neben diesem Wildtyp wurden fünf Mutanten untersucht, bei denen das Isoleucin an der Stelle -1 durch andere Aminosäuren ersetzt wurde. Die Punktmutation, bei der zum Beispiel das Isoleucin durch ein Glycin an der Stelle -1 ersetzt ist, wird im Folgenden mit I(-1)G bezeichnet. Bei einer weiteren Punktmutation wurde an der Stelle -4 das Serin durch ein Glycin ausgetauscht. Außerdem wurde eine achte Probe untersucht, bei der die gesamte Aminosäuresequenz in der Nähe des Histidins in eine alternierende Folge von Alanin und Leucin geändert wurde, aber die Stellen 0 (Histidin), -1 (Isoleucin) und -4 (Serin) beibehalten wurden. Diese Mutation wird im Weiteren mit AL bezeichnet. Die jeweiligen Änderungen der Aminosäuresequenz sind in Tabelle 1.1 in blauem Fettdruck hervorgehoben. In dieser Arbeit wird in Kapitel 3 der Einfluss der verschiedenen Mutationen auf die Bindung der B850-Moleküle an das Proteingerüst untersucht. Dazu werden insbesondere die Auswirkungen auf das Absorptionsspektrum, die thermische Stabilität und die Energietransferzeit B800-B850 bestimmt und miteinander korreliert. Hiermit kann untersucht werden, warum im Laufe der Evolution die natürlich vorkommende Variante, also der Wildtyp, bevorzugt wurde.

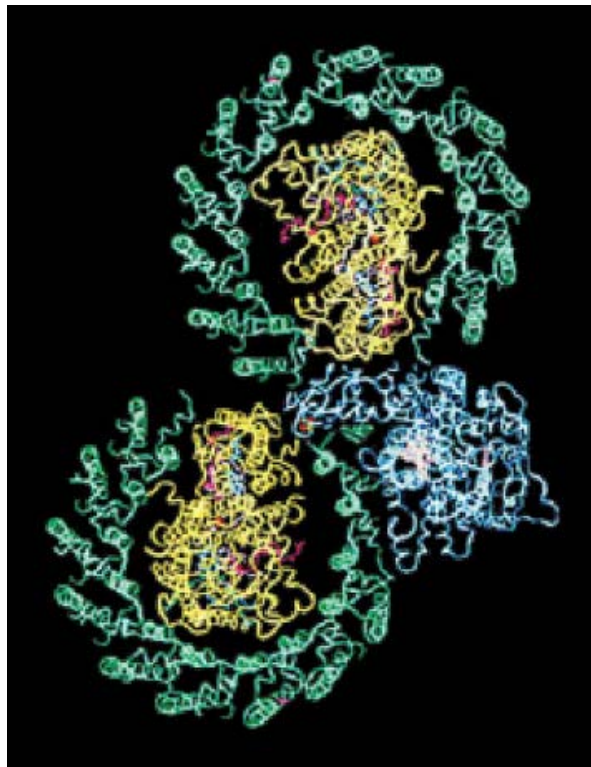


Abbildung 1.10: LH1-RC-Komplex von *Rhodobacter sphaeroides*. Das Reaktionszentrum (gelb) ist vom LH1-Antennensystem (grün) umgeben. Dieses ist nicht exakt kreisförmig, sondern hat eine Lücke, die es dem Chinon ermöglicht, zum Cytochrom b/c₁-Komplex (blau) zu gelangen. Immer zwei LH1-RC-Komplexe teilen sich einen Cytochrom b/c₁-Komplex. Diese Abbildung wurde aus [Ver02] entnommen (adapted by permission from Elsevier, Copyright 2003).

1.2.3 Energietransfer vom LH2 zum Reaktionszentrum

Nachdem die Antennenkomplexe LH2 die Energie eingefangen haben, muss diese zum Reaktionszentrum weitergeleitet werden, da dort die Ladungstrennung stattfindet. Hierzu wird die Anregung zwischen B850-Chromophoren verschiedener LH2-Komplexe auf der Zeitskala von etwa 5 ps zufällig weitergeleitet [Law04, Cog06, Pul08] bis sie auf einen LH1-Komplex übertragen wird. Für den LH2-LH1-Transferprozess wurden Zeitkonstanten im Bereich zwischen 3 und 8 ps ermittelt [Fre89, Hes95, Nag97a]. In der Mitte eines LH1-Komplexes befindet sich jeweils genau ein Reaktionszentrum.

Die Antennenkomplexe LH1 sind sehr ähnlich zu denen der LH2. Auch sie bestehen aus mehreren $\alpha\beta$ -Untereinheiten (in der Regel 16), die allerdings nur jeweils ein Carotenoid und zwei BChl-Moleküle enthalten [Cog82, Fra99, Fie00]. Letztere bilden einen Ring aus 32 exzitonisch gekoppelten Chromophoren, der bei etwa 880 nm absorbiert. Deshalb werden die BChl-Moleküle des LH1-Rings mit BChl B880 bezeichnet. Entgegen den früheren Vermutungen (Abbildung 1.6) ist die Struktur der LH1 bei *Rhodobacter sphaeroides* nicht exakt kreisförmig, sondern es existiert eine Lücke (siehe Abbildung 1.10) [Ver02], die es dem Chinon ermöglichen soll, die Elektronen aus dem Reaktionszentrum herauszubefördern. Dagegen ist der Antennenkomplex LH1 von *Rhodospirillum rubrum* kreisförmig [Sta98], sodass die 32 B880-Moleküle einen geschlossenen Ring ausbilden [Ger03].

Ist die Anregung im LH1, das heißt dem B880-Ring, angekommen, so kann sie auf das *Special Pair*¹⁹, ein Dimer aus BChl-Molekülen im Reaktionszentrum (siehe Abschnitt 1.2.4), übertragen werden. Dabei ist auch der umgekehrte Transfer möglich, sodass die Anregungsenergie vom *Special Pair* auf den B880-Ring zurückspringen kann. Da der B880-Ring aus 32 Chromophoren, das *Special Pair* aber nur aus zwei BChl-Molekülen besteht, ist dieser Rücktransfer sogar bevorzugt. Deshalb muss nach Anregung des *Special Pair* die Anregungsenergie schnell weitergeleitet werden, was im nächsten Abschnitt 1.2.4 beschrieben wird. Dieser Prozess des Fixierens der Anregungsenergie durch den Elektrontransfer im Reaktionszentrum findet auf einer Zeitskala zwischen 30 und 40 ps statt [Vis89, Tim93].

In Kapitel 3 werden diese Energietransferschritte zwischen den Antennenkomplexen und dem Reaktionszentrum an *Rhodobacter sphaeroides* und *Rhodospirillum rubrum* studiert.

1.2.4 Ladungstrennung im Reaktionszentrum

Im Reaktionszentrum von Purpurbakterien befinden sich unter anderem sechs Chromophore, vier BChl-Moleküle und zwei Bakteriophäophytine. Außerdem enthält es noch zwei Chinone, wie in Abbildung 1.11 zu sehen ist. Zwei der BChl-Moleküle bilden ein Dimer, das sogenannte *Special Pair* (P). Diese sind exzitonic gekoppelt und übernehmen die Rolle des Elektronendonors. Ihre Absorptionsbande liegt bei *Rhodobacter sphaeroides* bei etwa 870 nm (siehe Abbildung 1.12). Die weiteren Chromophore des Reaktionszentrums sind in zwei Armen angeordnet, die annähernd symmetrisch zueinander sind. Diese werden mit A- und B-Zweig bezeichnet. Neben dem *Special Pair* befindet sich auf jeder Seite ein monomeres BChl-Molekül (B), dessen langwelligste Absorptionsbande bei etwa 800 nm liegt. Daraufhin folgt je ein Bakteriophäophytin (H, Absorption bei 760 nm) und ein Chinon [Spö00, Zin08]. Die nun im Folgenden vorgestellten Elektrontransferschritte werden nur von den Chromophoren des A-Zweiges durchgeführt. Der B-Zweig dient wahrscheinlich nur als „Blitzableiter“, um Mehrfachanregungen abzufangen.

Im Folgenden soll nun ein transientes Absorptionsexperiment beschrieben werden, bei dem der Elektrontransfer im isolierten Reaktionszentrum von *Rhodobacter sphaeroides* untersucht wurde [Arl93]. Dabei wurde das *Special Pair* bei der Wellenlänge von 865 nm angeregt und langwellig davon zwischen 940 und 1040 nm abgetastet. In diesem Spektralbereich tritt keine Grundzustandsabsorption der Chromophore P, Q_A und Q_B auf. Die Messergebnisse sind in Abbildung 1.13 links und Mitte dargestellt. Bei den Abtastwellenlängen zwischen 940 und 1016 nm entsteht nach der Anregung ein starkes negatives Signal, das als stimulierte Emission des angeregten *Special Pairs* identifiziert wurde. Dieses Signal zerfällt auf der Zeitskala von einigen Pikosekunden zu einer schwachen Absorption. Für größere Wellenlängen (1016 bis 1040 nm) nimmt die stimulierte Emission ab und es ist ein Anstieg eines Absorptionssignals zu beobachten. Es ist bekannt, dass bei diesen Wellenlängen unter anderem das reduzierte BChl B^- absorbiert [Faj73, Faj75]. Außerdem ist zu beobachten, dass der Anstieg des positiven Signals bei etwa 1030 nm schneller abläuft, als das Verschwinden des negativen Signals im Bereich zwischen 940 und 1000 nm.

¹⁹ engl. spezielles Paar

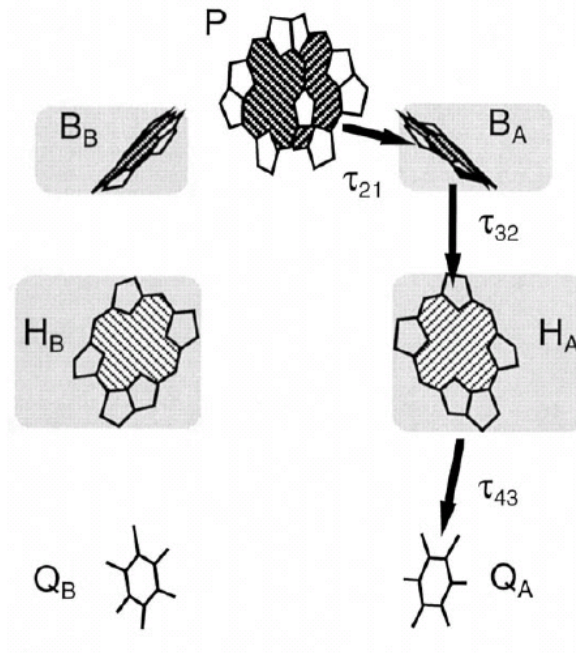


Abbildung 1.11: Schema der Lage der Chromophore im Reaktionszentrum von *Rhodospirillum rubrum*. Es besteht aus einem Dimer aus BChl-Molekülen (*Special Pair P*), zwei monomeren BChl-Molekülen (B), zwei Bakteriophäophytinen (H) und zwei Chinonen (Q). Die Chromophore sind symmetrisch angeordnet und bilden somit zwei Zweige aus, die mit den Indizes A und B bezeichnet werden. Das Bild wurde aus [Spö00] entnommen (adapted by permission from Elsevier, Copyright 2000).

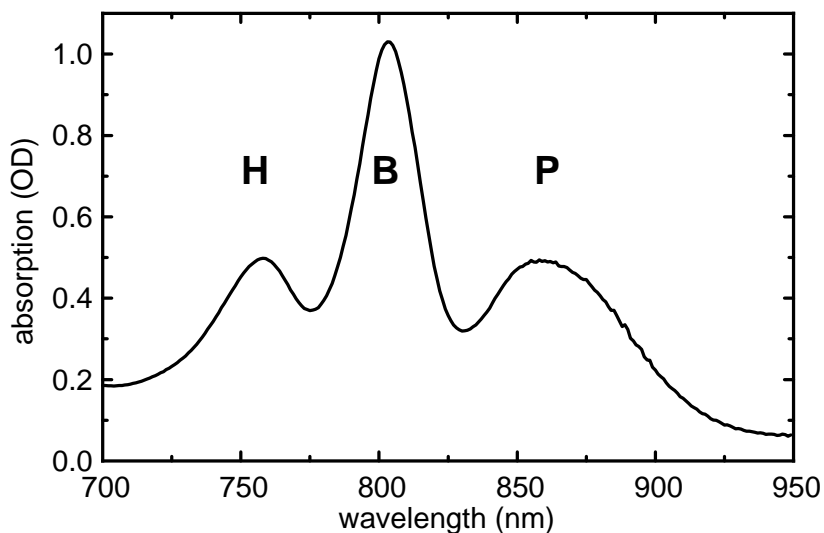


Abbildung 1.12: Absorptionsspektrum des Reaktionszentrums des Purpurbakteriums *Rhodospirillum rubrum*. Die langwelligsten Absorptionsbanden der Chromophore liegen bei etwa 860 nm (*Special Pair P*), 800 nm (BChl B) und 760 nm (Bakteriophäophytin H).

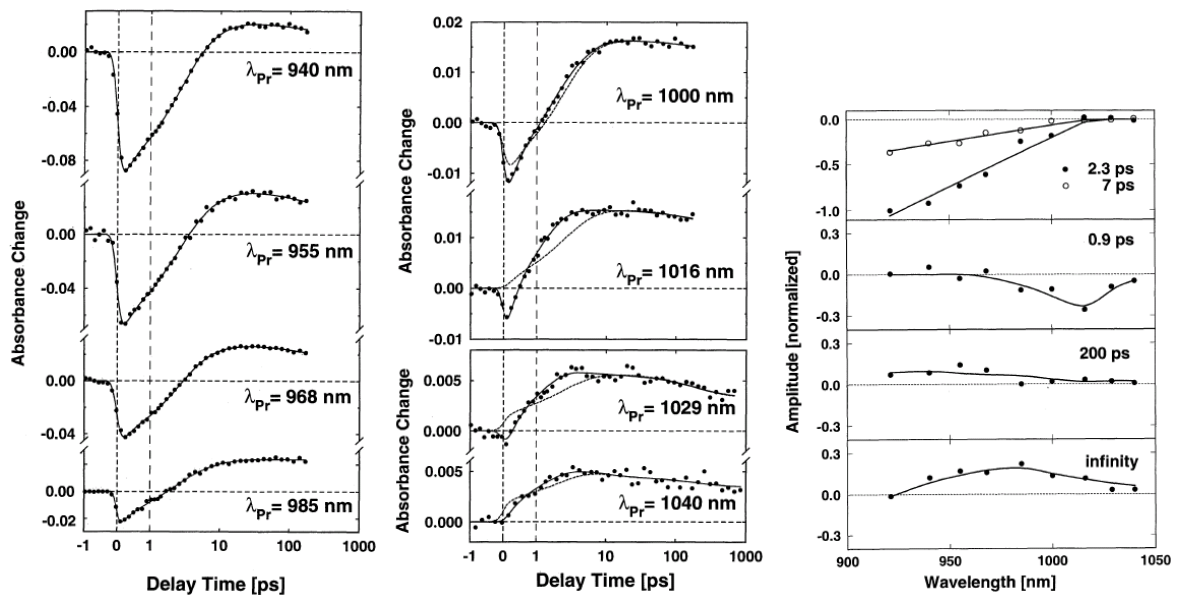
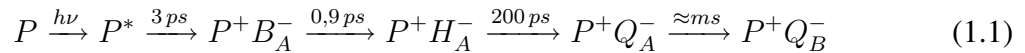


Abbildung 1.13: Transiente Absorptionsdaten der Elektrontransferreaktion im Reaktionszentrum von *Rhodospirillum rubrum*, angeregt bei 865 nm. Links und Mitte: Transiente Absorptionsänderung bei verschiedenen Abtastwellenlängen im nahinfraroten Spektralbereich. Die durchgezogene Linie ist ein Fit mit den Zeitkonstanten 0,9 ps, 2,3 ps, 7,0 ps, 200 ps und ∞ , die gestrichelte Linie wurde ohne die Zeitkonstante von 0,9 ps berechnet. Rechts: Amplitudenspektren der fünf Zeitkonstanten des Fits. Die Bilder wurden aus [Ar193] entnommen (adapted by permission from the National Academy of Sciences, Copyright 1993).

Dieser Datensatz wurde mit den fünf Zeitkonstanten 0,9 ps, 2,3 ps, 7,0 ps, 200 ps und ∞ angepasst, wobei ein Verzicht auf die kürzeste Zeitkonstante 0,9 ps keine befriedigende Ergebnisse hervorbringt (siehe Abbildung 1.13 Mitte, gestrichelte Linien). Die Amplitudenspektren der gefundenen Zeitkonstanten sind in Abbildung 1.13 rechts dargestellt. Man erkennt, dass die Zeitkonstanten 2,3 und 7,0 ps sehr ähnliche Spektren im Bereich der stimulierten Emission des angeregten *Special Pairs* aufweisen. Das Verhältnis ist etwa 3:1, sodass daraus gefolgert wurde, dass ein dominierender Teil des Zustandes P^* mit 2,3 ps zerfällt und ein kleinerer Anteil mit 7,0 ps. Daraus ergibt sich gemittelt ein Wert für den ersten Elektrontransferschritt von etwa 3 ps. Die spektrale Lage des Maximums im Amplitudenspektrum der Zeitkonstante 0,9 ps bei etwa 1030 nm deutet darauf hin, dass sie mit dem transienten Zustand $P^+B_A^-$ verknüpft ist. Der Zustand $P^+H_A^-$ zeigt hier nämlich nur eine vernachlässigbare Absorption. Eine genaue Identifikation dieses Zustands durch weitere Experimente auch in anderen Spektralbereichen findet sich in [Hol89a]. Der zweite Elektrontransferschritt ist also schneller als der erste und somit kann das Elektron nicht wieder rekombinieren. Die weitere Zeitkonstante von 200 ps beschreibt den Elektrontransfer zum Chinon, wobei das Spektrum der ∞ -Zeitkonstante dem Spektrum des Zustands $P^+Q_A^-$ entspricht [Par92]. Da das reduzierte Chinon hier nicht absorbiert, ist das positiv geladene *Special Pair* zu sehen.

Die ersten beiden Elektrontransferschritte laufen also sehr schnell ab, um das Zurückspringen der Anregungsenergie auf das LH1 zu unterdrücken. Für den Elektrontransfer im Reaktionszentrum von *Rhodospirillum rubrum* ergibt sich zusammenfassend folgendes Bild: In einem ersten Schritt mit der Zeitkonstante von ungefähr 3 ps wird das Elektron zum BChl B des

A-Zweiges (in Abbildung 1.2.4 rechts) transportiert [Bre86, Mar86]. Anschließend wird das Elektron in einem zweiten schnelleren Schritt von etwa 0,9 ps zum Bakteriophäophytin weitergeleitet [Hol89b, Hol90, Dre91, Lau91, Arl93, Sch93, Sch94, Zin98]. Nach diesem Schritt hat sich die Ladungstrennung stabilisiert und das Elektron kann nicht wieder rekombinieren. Die weiteren Transferschritte zum Chinon Q_A und anschließend zum Chinon Q_B laufen auf einer Zeitskala von 200 ps beziehungsweise etwa 1 ms ab. Abschließend lässt sich der Elektrontransfer nach Anregung des isolierten *Special Pair* wie folgt schematisch zusammenfassen:



In Kapitel 3 sollen die einzelnen Schritte dieser Elektronentransferkaskade durch Experimente mit deutlich verbesserter spektraler Auflösung verifiziert werden.

1.3 Experimentelle Techniken

In diesem Abschnitt werden die experimentellen Methoden vorgestellt, mit denen die Ergebnisse dieser Arbeit gewonnen wurden. Dabei wird auf die stationären Techniken, die transiente Absorptionsspektroskopie und abschließend auf die Vorbereitung der Proben eingegangen.

1.3.1 Dauerstrichspektroskopie

Die in dieser Arbeit gezeigten stationären Absorptionsspektren wurden in einem kommerziellen Spektralphotometer (Lambda19, Perkin Elmer) aufgezeichnet. Dieses besitzt zwei Strahlengänge, einen Proben- und einen Referenzstrahlengang. Vor jeder Messung wird eine Kalibrationsmessung ohne Probe durchgeführt und damit die Nulllinie des Photometers geeicht. Während der Messung befindet sich die Küvette mit der zu vermessenden Probe in dem einen Strahlengang und eine identische Küvette, die nur mit dem entsprechenden Lösungsmittel gefüllt ist, im anderen. Das Verhältnis der von der Probe und der Referenz transmittierten Intensität wird aufgezeichnet. Der negative dekadische Logarithmus dieses Verhältnisses wird als optische Dichte (OD) bezeichnet.

Für die Messungen zur Quantenausbeute von Fulgiden wurde ein Versuchsaufbau im oben genannten Spektralphotometer benutzt, der am Lehrstuhl entwickelt wurde. Dieser ist bereits in vielen Arbeiten beschrieben worden [Led07, Mal07a, Pop09, Dra09a]. Jeweils eine kurze Beschreibung findet sich auch in den Veröffentlichungen, die in den Abschnitten 2.2 und 2.4 abgedruckt sind.

1.3.2 Ultrakurzzeitspektroskopie

Bei der Anrege-Abtast-Spektroskopie (siehe Abbildung 1.14) regt ein intensiver Lichtimpuls eine Probe aus ihrem Grundzustand in einen energetisch höher gelegenen Zustand an. Dadurch verändern sich ihre Absorptionseigenschaften. Anschließend trifft ein zweiter, weniger intensiver Lichtimpuls, der Abtastimpuls, auf die Probe. Der Abtastimpuls wird nach der Probe spektral dispergiert und detektiert. Durch Veränderung des zeitlichen Abstands zwischen Anrege- und Abtastimpuls lässt sich die Absorptionsänderung der Probe und damit die Reaktion verfolgen. Die zeitliche Auflösung des Experiments wird dabei von der zeitlichen Dauer der beiden Lichtimpulse bestimmt.

In den folgenden Absätzen wird der Versuchsaufbau zur Erzeugung und Detektion ultrakurzer Lichtimpulse, wie er in dieser Arbeit verwendet wurde, kurz vorgestellt.

CPA-Lasersystem

Die in dieser Arbeit untersuchten Prozesse finden auf einer Zeitskala von etwa einhundert Femtosekunden bis einigen Pikosekunden statt und können in einem Anrege-Abtast-Experiment mit Hilfe von ultrakurzen Lichtimpulsen untersucht werden.

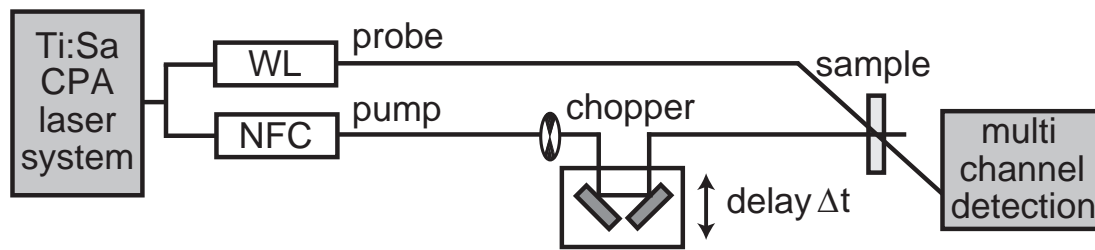


Abbildung 1.14: Die ultrakurzen Lichtimpulse für die Anrege-Abtast-Experimente werden in einem CPA-Lasersystem erzeugt und anschließend in Anrege- und Abtastarm aufgeteilt. Mittels nichtlinearer Frequenzkonversion (NFC), wie zum Beispiel Weißlichterzeugung (WL), werden sie in den benötigten Spektralbereich konvertiert. Der Anregeimpuls bringt die Probe in einen höher angeregten Zustand. Dadurch ändern sich ihre Absorptionseigenschaften. Ein zweiter schwächerer Abtastimpuls wird zeitlich verzögert auf die Probe gegeben und anschließend detektiert. Die zeitliche Auflösung erhält man über die Veränderung der Weglänge eines der beiden Arme. Ein Chopperrad blockt jeden zweiten Anregeimpuls für Referenzzwecke. Durch die zeitabhängigen Transmissionsunterschiede des Abtastimpulses können Informationen über die Dynamik von lichtinduzierten Prozessen und Reaktionen der Probe gewonnen werden.

Im verwendeten Messaufbau wurden die ultrakurzen Lichtimpulse in einem selbstgebauten modengekoppelten Oszillator (Ti:Sa) erzeugt und anschließend in einem regenerativen Verstärker im CPA²⁰-Verfahren verstärkt. Dieses verwendete Lasersystem wurde bereits in vorherigen Arbeiten ausführlich beschrieben [Bai03, Pei04, Met98]. Die wichtigsten Kenndaten des verwendeten Lasersystems sind: Zentralwellenlänge: $\lambda = 796 \text{ nm}$, Impulslänge: $\Delta\tau \approx 90 \text{ fs}$, Impulsenergie: $E \approx 400 \mu\text{J}$, Wiederholrate: 1 kHz. Die Polarisationsrichtung ist p-Polarisation. Für die Untersuchung der Reaktionszentrenproben (siehe Abschnitt 3.2) wurde mit einem Strahlteiler etwa 10% der Energie dieser Lichtimpulse abgetrennt und als Anregungsimpulse verwendet.

Frequenzkonversion

Für das Anregen und Abtasten der in dieser Arbeit untersuchten Proben war es nötig, die fundamentale Wellenlänge des Lasers in unterschiedliche Wellenlängen im Bereich zwischen 400 und 1100 nm zu konvertieren. Dazu stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung, die im Folgenden kurz beschrieben werden. Die Charakterisierung erfolgte mit zwei Spektrometern, wobei das eine den Wellenlängenbereich von 190 bis 1025 nm mit 1024 Pixeln abdeckt (MCS 55 UV-NIR, Tec5) und das andere den Bereich zwischen 950 und 1700 nm mit 512 Pixeln (TecSpec NIR 1,7 512, Tec5). Die Dauer der Lichtimpulse wurde mit einem hintergrundfreien Autokorrelator bestimmt, wie er in [Pei04, Bru06] beschrieben ist.

Erzeugung der zweiten Harmonischen

Gibt man ultrakurze Lichtimpulse aus dem Ti:Sa-System (796 nm) auf einen passend geschnittenen BBO-Kristall²¹, so können beispielsweise in einem nichtlinearen Prozess zweiter Ordnung Photonen mit doppelter Frequenz, das heißt mit einer Wellenlänge von 398 nm,

²⁰ Chirped Pulse Amplification

²¹ β -Barium-Borat

erzeugt werden [Fra61, Arm62]. Die resultierenden Lichtimpulse (s-Polarisation) haben eine Dauer von weniger als 150 fs und eine Energie von 90 μJ . Sie wurden einerseits als Pumpimpulse für den NOPA-Prozess und andererseits zur Initiierung der Ringschlussreaktion von Fulgiden verwendet.

Erzeugung eines Weißlichtkontinuums (WL)

Fokussiert man mit einer kurzbrennweitigen Linse einen kleinen Anteil (etwa 2 μJ) der fundamentalen Lichtimpulse auf eine dünne (2-6 mm) Saphirscheibe, so kann man ein spektral breites Weißlichtkontinuum generieren. Hierbei spielen nichtlineare Effekte dritter Ordnung (z.B. Selbstfokussierung und Selbstphasenmodulation) eine bedeutende Rolle [Smi77, Ree95]. Im Falle einer Saphirscheibe als optisches Medium erhält man im sichtbaren Spektralbereich zwischen 470 und 740 nm ein breites, unstrukturiertes und im nahinfraroten Spektralbereich ($\lambda > 900$ nm) ein exponentiell abfallendes Spektrum [Bru06]. Diesen energetisch schwachen Lichtimpulsen ist ein großer positiver Chirp²² aufgeprägt. Das Weißlichtkontinuum (p-Polarisation) wird zum einen als Seedimpuls²³ für den NOPA-Prozess benötigt. Zum anderen wurde es als Abfrageimpuls bei den Messungen an Fulgiden verwendet.

Nicht-kollineare optisch parametrische Verstärkung

Das Prinzip eines nicht-kollinearen optisch parametrischen Verstärkers (NOPA²⁴) ist in den folgenden Referenzen ausführlich beschrieben: [Ree95, Cer97, Wil97, Pie00, Rie00, Bre06]. Bei dieser Art der Frequenzkonversion können spektral breite Lichtimpulse im Wellenlängenbereich zwischen 470 und 740 nm beziehungsweise zwischen 900 und 1500 nm mit einer Energie von etwa 2 μJ erzeugt werden. Anschließend werden die erhaltenen Lichtimpulse in einem Quarzprismenkompressor [Dra05, Kon02] auf eine Impulslänge von etwa 20 bis 50 fs komprimiert. Solche Lichtimpulse (p-Polarisation) wurden zur Auslösung der Ringschlussreaktion bei 480 nm und der Ringöffnungsreaktion im Bereich zwischen 500 und 650 nm bei den Messungen an Fulgiden eingesetzt. Breitbandige Lichtimpulse mit einer Zentralwellenlänge bei etwa 1030 nm wurden als Abtastimpulse bei der Untersuchung der Reaktionszentrenproben verwendet.

Nicht-kollineare optisch parametrische Verstärkung in zwei Stufen

Im oben beschriebenen NOPA-Prozess ist der Wellenlängenbereich zwischen 740 und 900 nm wegen störender Einflüsse der Laserfundamentalen bei etwa 800 nm schwer zugänglich. Deshalb wurde ein zweistufiger Aufbau entwickelt, um breitbandige Lichtimpulse in jenem Spektralbereich zu erzeugen [Rie00, Bru06, Rau07]. Hierbei werden in einem ersten NOPA-Prozess Lichtimpulse bei 1050 nm generiert und anschließend über zwei HR1064-Spiegel (Laser Components) gelenkt, um eventuell verbliebenes Licht der Laserfundamentalen bei 800 nm zu entfernen. Anschließend werden die Lichtimpulse auf eine Saphirscheibe fokussiert. Der Anteil des entstandenen Weißlichtkontinuums zwischen 540 und 900 nm wird mittels eines Strahlteilers in zwei Teile aufgespaltet und in jeweils einer zweiten NOPA-Stufe nochmals verstärkt, sodass man zwei unabhängig voneinander abstimmbare breitbandige Lichtimpulse

²² engl. zwitschern; positiver Chirp: Die roten Komponenten laufen den blauen voraus.

²³ engl. Saat

²⁴ von englisch: Non-collinear Optical Parametric Amplifier

im kritischen Wellenlängenbereich um 800 nm mit etwa 1 μJ Energie erhält. Dieser spezielle Aufbau wird verwendet, da für vier Verstärkungsstufen (jeweils zwei für den Anrege- und den Abtastarm) nicht genügend Energie zur Verfügung steht. Die auf diese Weise erzeugten Lichtimpulse mit p-Polarisation wurden in Quarzprismenkompressoren auf etwa 20 fs Dauer komprimiert und als Anrege- (780 nm) und Abtastimpulse (860 nm) für die Experimente zum Energietransfer in den LH2-Antennenkomplexen verwendet, wobei die Messungen im magischen Winkel durchgeführt wurden.

Probenort

Kurz vor der Probe wird der Abtastimpuls in zwei identische Lichtimpulse mittels eines Strahlteilers aufgeteilt, die im Folgenden mit Referenz- und Abtastimpuls bezeichnet werden. Der Referenzimpuls, der 1 ns vor dem Abtastimpuls die Probe durchläuft, wird im verwendeten Aufbau bei klassischen Experimenten zur transienten Absorption lediglich zu Justagezwecken verwendet. Die Referenzierung erfolgt durch ein Chopperrad, das jeden zweiten Anregeimpuls blockt. Somit kann das Signal mit Anregung auf das Signal ohne Anregung referenziert werden.

Anrege-, Abtast- und gegebenenfalls Referenzimpuls werden fokussiert und im Probenvolumen überlagert. Hierzu stehen zwei Aufbauten zur Verfügung, ein kurzbrennweitiger ($f = 5\text{ cm}$), der für die Versuche an den Fulgiden verwendet wurde, und ein langbrennweitiger ($f = 15\text{ cm}$). Letzterer kam bei den Experimenten zu den Energietransferprozessen bei der Photosynthese zum Einsatz, da hier die Anregungsdichte unter $2 \cdot 10^{13}$ Photonen/ cm^2 gehalten werden musste (siehe Abschnitt 1.2.2).

Detektion und Datenaufnahme

Nachdem Abtast- und Referenzimpuls die Probe durchlaufen haben, werden sie in zwei identischen Spektrometern (Jobin Yvon) spektral aufgespalten. Hierzu stehen jeweils drei verschiedene Gitter mit 600, 1200 und 1800 Linien pro Millimeter für unterschiedliche spektrale Auflösungen zur Verfügung. Anschließend werden die Lichtimpulse auf zwei Diodenzeilen mit je 42 Dioden für Abtast- und Referenzimpuls gelenkt. Ein Analog-Digital-Wandler (ADC-1885F, LeCroy) digitalisiert das Signal. Insgesamt stehen noch weitere 12 Dioden zu Referenzzwecken oder zur Impulscharakterisierung (zum Beispiel Autokorrelation [Pei04, Bru06] oder FROG²⁵ [Mei07]) zur Verfügung, sodass insgesamt 96 Kanäle mit einer Genauigkeit von 12 Bit im Kilohertztakt ausgelesen werden. Genaueres zur Detektion kann man in [See97] nachlesen.

Die Datenaufnahme erfolgt durch einen Linuxrechner, auf dem ein C++-Programm die im Kilohertztakt ankommenden Daten in Echtzeit ausliest. Diese Datenaufnahme wird von einem Windowsrechner durch ein LabView-Programm (LabView 7 Express, National Instruments) gesteuert. Die beiden Rechner kommunizieren während der Messung über das PHP²⁶-Protokoll, das sich als sehr robust erwiesen hat, aber die Daten nicht in Echtzeit übermitteln kann. Deshalb

²⁵ Frequency Resolved Optical Gating

²⁶ PHP: Hypertext Processor

interagieren beide Rechner während der Justage über eine TCP/IP²⁷-Verbindung. Näheres kann man in diesen Diplomarbeiten nachlesen: [Hub06, Eic09].

Auswertung

Die Messdaten wurden mit einem am Lehrstuhl entwickelten auf IDL²⁸ basierenden Programm ausgewertet [Lut01, Spö01]. In einem ersten Schritt können damit einzelne Messkurven gemittelt werden. Daraufhin kann man die Zeitnullpunkte abhängig von der Wellenlänge des Abtastimpulses korrigieren (Chirpkorrektur) und Beiträge des Lösungsmittels abziehen. Diese korrigierten Daten werden in einem dritten Schritt in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit und der Wellenlänge dargestellt. Anschließend ist es möglich, die Daten mittels einer Summe von Exponentialfunktionen, die mit der Apparatefunktion (einer Gaußfunktion) gefaltet wird, anzupassen. Die Zerfallszeiten und ihre Amplitudenspektren werden nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt. Diese Zeitkonstanten aus dem globalen Fit werden anschließend unterschiedlichen Prozessen zugeordnet, um Aussagen über die ultraschnellen Photoreaktionen treffen zu können.

Aufbau zur direkten Messung der Quanteneffizienz nach Voranregung

Für die direkte Messung der Quanteneffizienz von Fulgiden nach optischer Voranregung wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neuer Versuchsaufbau entwickelt. Dieser ist in der Veröffentlichung, die in Abschnitt 2.5 abgedruckt ist, beziehungsweise in der Diplomarbeit [Eic09] ausführlich beschrieben.

1.3.3 Probenvorbereitung

In diesem Abschnitt wird beschrieben, wie die unterschiedlichen Proben für die stationären und zeitaufgelösten Experimente vorbereitet wurden. dabei wird zuerst auf die Fulgidproben und anschließend auf die Proben von Purpurbakterien eingegangen.

Fulgidproben

Die nichtfluorierten Schaltermoleküle Fulgid **3** und Fulgimid wurden am Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Karola Rück-Braun synthetisiert [Ott03, Zar09]. Die Fulgide **1** und **2** wurden am Department of Chemistry and Biochemistry der Florida International University in Miami in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Watson J. Lees hergestellt [Tho01, Wol01, Wol03, Isl08]. Alle Proben lagen in kristalliner Form vor und wurden in den Lösungsmitteln Toluol (Uvasol, Merck), Acetonitril (Sigma Aldrich Chemie) oder 1,4-Dioxan (Sigma Aldrich Chemie) ohne weitere Aufreinigung gelöst. Zur Untersuchung der Ringöffnungsreaktion benötigt man eine Probe, in der hauptsächlich die geschlossenen C-Isomere vorhanden sind. Dies wird durch Anregung der Absorptionsbande

²⁷ Transmission Control Protocol/Internet Protocol

²⁸ Interactive Data Language, ITT VIS

des geöffneten Isomers realisiert. Hierfür wird eine Hg(Xe)-Lampe (8251, Hamamatsu) verwendet und mit Schott-Farbglasfiltern geeignete Spektrallinien selektiert. Für das Fulgimid und Fulgid **3** wird mit dem Farbglasfilter UG1 die Spektrallinie bei 365 nm (PSS³⁶⁵) und für die Fulgide **1** und **2** mit den Filtern BG3 und GG420 die Spektrallinie bei 435 nm herausgefiltert (PSS⁴³⁵). Für die Fulgide **1** und **2**, bei denen das zyklisierbare Isomer mit Z-Form bezeichnet wird, ist das Isomerenverhältnis (C:Z:E) im Lösungsmittel Toluol im PSS⁴³⁵ bekannt [Isl08]: Fulgid **1**: (95:3:2); Fulgid **2**: (87:12:1). Für die Fulgide **1** und **2** erhält man ein ähnliches Isomerenverhältnis, wenn man die Probe mit einem GaN-Laser²⁹ (VLMA-1, Roithner, 0,3 W) bei der Wellenlänge 414 nm in den PSS⁴¹⁴ belichtet.

Für Experimente zur Ringschlussreaktion und zur Ringöffnungsreaktion nach Voranregung wird eine Probe benötigt, in der hauptsächlich offene zyklisierbare Isomere vorliegen. Dazu wird die Probe zuerst in den PSS³⁶⁵ (Fulgid **3** und Fulgimid) beziehungsweise PSS⁴³⁵ (Fulgide **1** und **2**) gebracht und anschließend mit sichtbarem Licht belichtet. Hierfür wurde das Licht einer Kaltlichtlampe (KL1500, Schott) oberhalb der Wellenlänge 550 beziehungsweise 570 nm und die Kantenfilter OG550 oder OG570 verwendet. Da die geöffneten Isomere aller vier untersuchten molekularen Schalter oberhalb der Wellenlänge von 550 nm keine Absorption aufweisen, kann man die Zustände PSS^{>550} und PSS^{>570} als identisch ansehen. Das Isomerenverhältnis (C:Z:E) im Lösungsmittel Toluol in diesem Zustand ist für Fulgid **1** (0:98:2) und für Fulgid **2** (0:99:1) [Isl08].

Da im sichtbaren Spektralbereich langwellig von 550 nm ausschließlich geschlossene Isomere absorbieren, ist es möglich, die Ringöffnungsreaktion allein durch Wahl der Anregungswellenlänge eindeutig zu adressieren. Die Ringschlussreaktion kann durch geeignete Probenpräparation und Detektionswellenlänge selektiv beobachtet werden: Hierzu wählt man zum Beispiel eine Probe im PSS^{>550}, sodass keine geschlossenen Isomere vorhanden sind, regt die geöffneten Isomere an und detektiert im sichtbaren Spektralbereich die entstehenden geschlossenen Isomere.

Die Messungen zur Quantenausbeute fanden in einer Küvette (QS, Hellma) aus Quarzglas mit 1 cm Schichtdicke statt. Für die transienten Experimente wurde eine 200 μm dicke Quarzglasdurchflussküvette (Hellma) verwendet.

Proben von Purpurbakterien

In dieser Arbeit wurden zum einen die Eigenschaften der Antennenkomplexe LH2 von verschiedenen Proben von *Rhodobacter sphaeroides* betrachtet, deren Proteingerüst mutiert wurde (siehe Abschnitt 1.2.2). Zum anderen wurde von *Rhodobacter sphaeroides* eine Probe, die nur das Reaktionszentrum besitzt, und eine Probe mit der gesamten Photosyntheseinheit (LH2, LH1, RC) untersucht. Außerdem wurde die photosynthetische Einheit von *Rhodospirillum rubrum*, das nur Antennenkomplexe LH1 und Reaktionszentren enthält, vermessen. Diese Proben wurden am Department Biologie der Ludwig-Maximilians-Universität München am Lehrstuhl von Prof. Dr. Hugo Scheer und in der Arbeitsgruppe von Dr. Paula Braun hergestellt. Es handelt sich hierbei um Proben, deren photosynthetische Einheiten nicht isoliert wurden, sondern in Membranen vorlagen und in einer Pufferlösung (20mM Tris³⁰ in Wasser bei pH

²⁹ Galliumnitrid

³⁰ Trishydroxymethylaminomethan

1 Einführung

8,0 mit 0,08% LDAO³¹) gelöst wurden. Näheres zur Zucht der Bakterien, Mutationen des Proteingerüsts und Aufreinigung der LH2-Proben ist in diesen Publikationen nachzulesen: [Jon92, Fow95, Bra03, Kwa04, GM06, Sil08].

Die Proben in Pufferlösung wurden zur Aufbewahrung in flüssigem Stickstoff schockgefroren und in einem Tiefkühlschrank bei -79°C gelagert. Vor einer Messung wurden die Proben langsam in der Hand erwärmt und anschließend für Dauerstrichabsorptionsmessungen in eine 1 mm dicke Quarzglasstandküvette (QS, Hellma) gegeben. Die transienten Absorptionsexperimente an den LH2-Komplexen wurden ebenfalls in einer Quarzglasküvette (QS, Hellma) mit Schichtdicke 1 mm durchgeführt. Für die zeitaufgelösten Messungen an den Reaktionszentren mit und ohne Antennenkomplexen wurde eine 1 mm dicke Quarzglasdurchflussküvette (Hellma) verwendet. Vor und nach jeder transienten Absorptionsmessung wurden stationäre Absorptionsspektren aufgezeichnet, um den Zustand der Probe zu überprüfen.

³¹ Lauryldimethylaminoxid

1.4 Ziele und Gliederung dieser Arbeit

Intention dieser Arbeit ist es, ultraschnelle photochemische Prozesse aufzuklären, wobei zwei Themengebiete untersucht werden: Die Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion von Indolyfulgiden und die primären Energietransferprozesse der Photosynthese von Purpurbakterien. Das Augenmerk liegt hierbei zunächst auf den photochromen perizyklischen Reaktionen von Indolyfulgiden und -fulgimiden und deren Beeinflussung. Ein Ziel dieser Arbeit ist, die Dynamik dieser Reaktionen zu verstehen und Erkenntnisse über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der molekularen Schalter zu gewinnen. Zudem sollen unterschiedliche Parameter, wie Proben temperatur, Anregungswellenlänge, Lösungsmittel und Substitution variiert und deren Auswirkungen auf die Eigenschaften der Schaltermoleküle untersucht werden, um mögliche Erkenntnisse zur Optimierung dieser Systeme zu gewinnen. Des Weiteren werden selektiv Schwingungsmoden des Moleküls angeregt, indem der Ringöffnungsreaktion eine Ringschlussreaktion vorgelagert wird. In dieser Arbeit wird hierzu ein neuer Versuchsaufbau vorgestellt, mit dem man die Quantenausbeute der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion direkt in einer einzelnen Messung durch geschicktes Referenzieren bestimmen kann. Somit können Erkenntnisse über die intramolekulare Schwingungsumverteilung in Fulgiden gewonnen werden.

Der andere Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Untersuchung der primären Prozesse der bakteriellen Photosynthese. Hier wird der Energietransferschritt vom B800- zum B850-Ring in den LH2-Antennenkomplexen des Purpurbakteriums *Rhodobacter sphaeroides* betrachtet. Zusätzlich werden die Auswirkungen von Mutationen an der Bindungstasche eines Bakteriochlorophyllmoleküls auf die Funktionalität der Antennenkomplexe, das heißt auf die spektroskopischen Eigenschaften und insbesondere auf die Energietransferzeit, untersucht. Damit soll die Frage beantwortet werden, warum im Laufe der Evolution die natürlich vorkommende Variante bevorzugt wurde. In einer weiteren Studie sollen zum einen die Ergebnisse früherer Arbeiten zur Dynamik des Elektrontransfers im Reaktionszentrum mit besserer spektraler Auflösung aufgenommen und zudem die Transferschritte von den Antennenkomplexen LH2 und LH1 zum Reaktionszentrum untersucht werden.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt: In Kapitel 2 werden die perizyklischen Reaktionen der Indolyfulgide und -fulgimide charakterisiert. Zuerst wird die Ringöffnungsdynamik und die Temperaturabhängigkeit der Quanteneffizienz von Fulgid **3** untersucht (siehe Abschnitt 2.1). Anschließend wird die Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Proben temperatur und der Anregungswellenlänge von Fulgid **3** und dem Fulgimid behandelt (Abschnitt 2.2). Hierbei soll ein Modell aufgestellt werden, das die Umwandlung von optischer Überschussenergie in thermische Besetzung der für die Ringöffnungsreaktion relevanten Schwingungsmoden beschreibt. Anschließend wird der komplette Photozyklus des Fulgimids mit unterschiedlichen zeitaufgelösten Methoden beschrieben (siehe Abschnitt 2.3). Im darauffolgenden Abschnitt 2.4 werden die beiden perizyklischen Reaktionen der ähnlichen trifluorierten Fulgide **1** und **2** in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Die Zusammenhänge zwischen veränderter Reaktionsdynamik, Quantenausbeute, Molekülgeometrie und Photostabilität der Schalter, verursacht durch die Substitution zweier Cyclopropylringe, sollen hier aufgezeigt werden. Der nächste Abschnitt 2.5 stellt den Versuchsaufbau des Mehrimpulsexperiments zur direkten Mes-

sung der Quanteneffizienz nach Voranregung vor. Wie die Ringöffnungsquanteneffizienz aller untersuchten Fulgide durch optische Voranregung erhöht wurde, beschreibt der abschließende Abschnitt 2.6.

Kapitel 3 beschäftigt sich mit den Energie- und Elektrontransferprozessen bei der bakteriellen Photosynthese. In Abschnitt 3.1 wird der Transfer B800-B850 im Antennenkomplex LH2 für verschiedene Mutationen an der Proteinbindungstasche des B850-Bakteriochlorophylls untersucht. Aus Korrelationen mit weiteren spektroskopischen Eigenschaften der untersuchten Mutanten sollen Beziehungen zwischen Struktur und Funktionalität der Komplexe gezogen werden. Dies lässt auch Rückschlüsse auf die von der Evolution optimierte Struktur der LH2-Komplexe zu. Im folgenden Abschnitt 3.2 werden die einzelnen Transferprozesse zwischen den Antennen und dem Reaktionszentrum studiert und der Elektrontransfer im Reaktionszentrum an verschiedenen Proben mit und ohne Antennenkomplexen verfolgt.

Abschließend werden in Kapitel 4 die verschiedenen Ergebnisse dieser Arbeit in einen größeren Zusammenhang gestellt.

2 Ultraschnelle perizyklische Reaktionen der Fulgide

In diesem Kapitel werden die Veröffentlichungen vorgestellt, in denen die Experimente zur Aufklärung und Beeinflussung der perizyklischen Reaktionen der vier untersuchten molekularen Schalter beschrieben sind. Hierzu wird zunächst in den ersten beiden Abschnitten gezeigt, wie die Ringöffnungsquanteneffizienz von der Zuführung thermischer und optischer Überschussenergie abhängt. Es folgt die Komplettkarakterisierung der Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion des Fulgimids, untersucht mit verschiedenen zeitaufgelösten Methoden. Daraufhin werden Quanteneffizienz und Dynamik der Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion von Fulgid **1** und **2** verglichen und mit der photochemischen Stabilität verknüpft. Anschließend wird ein neuartiges Experiment vorgestellt, bei dem die Ringöffnungsquantenausbeute durch optische Voranregung gesteigert wurde. Die Ergebnisse der Veröffentlichungen, die in diesem Kapitel abgedruckt sind, werden in Abschnitt 4.1 in Verbindung gebracht und ausführlich zusammengefasst.

2.1 Quantenausbeute und Dynamik der Ringöffnungsreaktion

Dieser Abschnitt beschreibt die Dynamik der Ringöffnungsreaktion von Fulgid **3** und die Temperaturabhängigkeit ihrer Quanteneffizienz. Er ist ein Abdruck des Artikels¹

Thomas Brust, Simone Draxler, Stephan Malkmus, Christine Schulz, Marc Zastrow, Karola Rück-Braun, Wolfgang Zinth, Markus Braun: „*Ultrafast dynamics and temperature effects on the quantum efficiency of the ring-opening reaction of a photochromic indolyfulgide*“, Journal of Molecular Liquids 141 (2008) 137-139,

den ich zusammen mit den anderen Autoren verfasst habe.

¹ Reprinted from Journal of Molecular Liquids 141(3): Thomas Brust, Simone Draxler, Stephan Malkmus, Christine Schulz, Marc Zastrow, Karola Rück-Braun, Wolfgang Zinth, Markus Braun: Ultrafast dynamics and temperature effects on the quantum efficiency of the ring-opening reaction of a photochromic indolyfulgide, p. 137-139, Copyright 2008, with permission from Elsevier.



Ultrafast dynamics and temperature effects on the quantum efficiency of the ring-opening reaction of a photochromic indolylfulgide

Thomas Brust^a, Simone Draxler^a, Stephan Malkmus^a, Christine Schulz^b, Marc Zastrow^b, Karola Rück-Braun^b, Wolfgang Zinth^a, Markus Braun^{a,*}

^a BioMolekulare Optik, Fakultät für Physik, Ludwig-Maximilians-Universität München, Oettingenstr. 67, D-80538 München, Germany

^b Institut für Chemie, Technische Universität Berlin, Str. d. 17. Juni 135, D-10623 Berlin, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Available online 21 March 2008

Keywords:

Fulgide
Photochromism
Molecular switch
Ultrafast dynamics

ABSTRACT

The ultrafast ring-opening reaction of the molecular switch 1,2-Dimethyl-3-indolylfulgide dissolved in acetonitrile is investigated by temperature dependent quantum efficiency measurements and time-resolved transient absorption spectroscopy in the ultraviolet and visible spectral range. The photoreaction is found to be thermally activated with an activation energy of about 1640 cm^{-1} . The transient absorption signal is bi-exponential with the time constants $\tau_1=0.7 \text{ ps}$ and $\tau_2=12 \text{ ps}$. The fast time constant is due to solvation dynamics, while the main component τ_2 is attributed to the excited state lifetime and product formation. A long-lived intermediate state in the photoreaction can be excluded.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Molecular photochromism is light-induced and reversible change of a molecular structure accompanied by alterations in the absorption spectra of the molecular switches [1,2]. Especially the photochromism of the class of fulgides [3] is based on electrocyclic reactions [4]. These molecules exist in the three photo-isomers C, E and Z (see Scheme 1). Illumination can induce isomerisation (between isomers E and Z) and ring-opening/closure reactions (between isomers C and E). Ultrafast dynamics of the ring-closure reaction [5–7], Z–E isomerisation [8] and ring-opening reaction [9–12] have been recently studied for fulgides and related fulgimides.

Among the fulgides, indolylfulgides are promising candidates for use in data storage [13–17]. Since they are thermally and photochemically stable [14,18] additional applications concern the control of fluorescence yield or energy transfer [19,20].

The isomers of the investigated indolylfulgide have distinct absorption spectra (see Fig. 1a). The isomers E and Z absorb only in the ultraviolet spectral range. It is the ring-closed isomer C, which exhibits a strong absorption band in the visible around 600 nm. This allows addressing the ring-opening reaction $C \rightarrow E$ exclusively by the use of excitation pulses in the visible spectral range. As there is no direct photoreaction path from isomer C to isomer Z [4] the Z-form molecules do not appear in investigations of the ring-opening reaction. In recent studies the ring-opening reaction dynamics of a similar indolylfulgimide (here, the central oxygen atom in the succinic anhydride ring is replaced by an imide group [4]) in the nonpolar

solvent tetrachloroethylene were investigated [9]. These transient absorption experiments in the UV, VIS and mid-IR demonstrate the ultrafast character of the cycloreversion, which was completed within a few picoseconds subsequently. Cooling dynamics in the range of 10–40 ps of the hot ground states of both product and educt were found. The ring-opening quantum efficiency of the indolylfulgimide in tetrachloroethylene is about 11% at room temperature. The fluorescence yield is lower than 0.01%.

In the present study we investigate the ring-opening reaction of a specific indolylfulgide (for the structure see Scheme 1) in the polar solvent acetonitrile by transient absorption spectroscopy in the visible and ultraviolet spectral range. The information on the reaction dynamics is supplemented with experiments on the temperature dependence of the quantum efficiency of the ring-opening reaction.

2. Experimental

Details of the synthesis of 1,2-Dimethyl-3-indolylfulgide are published in [21]. For all experiments the indolylfulgide was dissolved in acetonitrile purchased from Sigma Aldrich Chemie GmbH without further purification. A photostationary state (PSS-365) was prepared by steady-state illumination at 365 nm [9]. All presented experiments were carried out on samples in PSS-365.

For quantum yield measurements the sample was kept in a quartz cuvette (1 cm, Hellma) and illuminated at 532 nm by the second harmonic of a Nd:YAG laser (1 mW, Laser 2000) for an hour. The power of the laser was measured by a powermeter (fieldmaster, type LM-2-VIS, Coherent). The temperature of the sample was adjusted in the range between 255 K and 313 K. Steady-state absorption spectra were recorded by a spectrophotometer (Perkin Elmer, Lambda19)

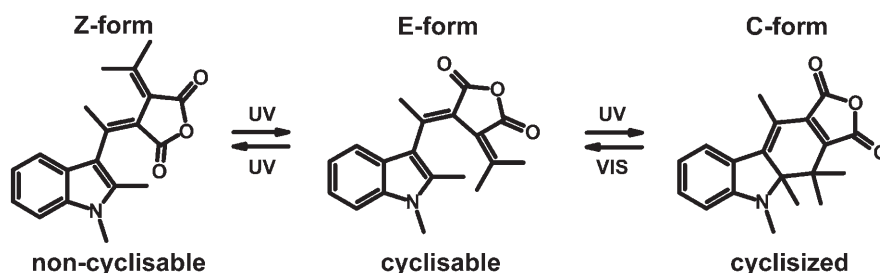
* Corresponding author. Fax: +49 89 2180 9202.

E-mail address: markus.braun@physik.uni-muenchen.de (M. Braun).

2.1 Quantenausbeute und Dynamik der Ringöffnungsreaktion

138

T. Brust et al. / Journal of Molecular Liquids 141 (2008) 137–139



Scheme 1. The three isomers (Z, E, and C) of the investigated indolylfulgide. The ring-closure reaction (E → C) as well as the isomerisation (Z → E, E → Z) can be induced by ultraviolet light. Visible light can selectively initiate the ring-opening reaction (C → E).

before and after illumination. The product of the photoreaction (isomer E) is thermally stable and shows no absorption in the range between 500 and 700 nm. Therefore quantum efficiency was determined from the change of the optical density of isomer C (absorption band centred at 588 nm).

Ultrashort light pulses for the time-resolved pump-probe experiments were obtained by a self-built Ti:sapphire-based laser system (798 nm, repetition rate 1 kHz), which is described in [22]. Pump pulses at 530 nm and broad-band probe pulses were generated by two non-collinear optical parametric amplifiers [23,24]. Probe pulses at 396 nm were produced by second harmonic generation (SHG) of the fundamental laser pulse. The time-resolution of the pump-probe experiment (as obtained from the width (FWHM) of the cross-correlation function) was better than 40 fs for the experiments with broad-band probe pulses and about 120 fs with probe pulses at 396 nm. Probe pulses were detected by a 42-channel diode array [25]. The photo-excited volume of the sample kept in a quartz flow-cuvette (optical pathlength 200 μm , Hellma) was exchanged from shot to shot by a peristaltic pump.

3. Experimental results

The quantum efficiency η for the ring-opening reaction was measured at different sample temperatures T . In Fig. 1b the quantum

efficiency is plotted on a logarithmic scale against the inverse temperature T . The reaction yield varies between $0.2 \pm 0.05\%$ at 255 K and $1.2 \pm 0.2\%$ at 313 K. Hence the temperature rise of about 60 K leads to an increase of the reaction efficiency by a factor of 6.

In Fig. 1c–e the data of the transient absorption experiments at room temperature is shown for three probe wavelengths (396, 595, 624 nm). Wavelengths of pump (530 nm) and probe pulses of the time-resolved experiment are denoted by arrows in Fig. 1a. The delay time is plotted on a linear scale up to 1 ps and then logarithmically.

At a probe wavelength of 396 nm the formation of the product (open E-form molecules) is monitored. The well-known coherent artefact can be seen at delay time zero. Experiments on the pure solvent show that the artefact has completely vanished after at least 0.3 ps. This artefact is superposed by an instantaneous rise of a positive signal (increased absorption) which is due to excited state absorption (ESA). The decay of this signal was fitted mono-exponentially from delay time 0.3 ps on. This signal decays with a time constant of about 15 ps. For longer delay times a weak positive offset remains. This absorption offset indicates the product formation of the newly formed molecules (isomer E), which absorb at this probe wavelength.

At probe wavelengths 595 and 624 nm also the coherent artefact at delay time zero can be seen. This artefact has completely vanished after 0.2 ps. At the probe wavelength of 595 nm also an instantaneous

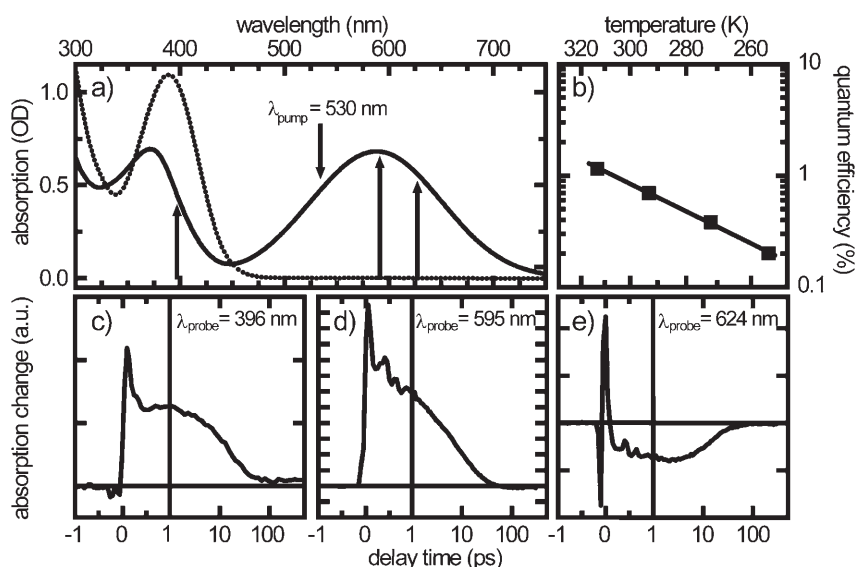


Fig. 1. The ultrafast ring-opening reaction (C → E) of the indolylfulgide in acetonitrile is investigated by transient absorption spectroscopy and temperature dependent quantum efficiency measurements. a) Steady-state absorption spectra of the E-form (dotted) and C-form (solid). Only the closed C-form exhibits an absorption band in the visible spectral range. The arrows denote the pump wavelength and probe wavelengths where data is shown in Fig. 1c–e. b) Quantum efficiency of the ring-opening reaction measured at various temperatures. The temperature is plotted on a reciprocal and the quantum efficiency on a logarithmical scale. The quantum efficiency shows Arrhenius-like behaviour. c)–e) Transient absorption signal ($\lambda_{\text{pump}} = 530 \text{ nm}$) at $\lambda_{\text{probe}} = 396, 595$ and 624 nm . The transient absorption data is plotted on a linear timescale for $t < 1 \text{ ps}$ and on a logarithmic scale for $t > 1 \text{ ps}$. Description see text.

rise of a positive signal is observed, which is attributed to ESA. Oscillatory features due to vibrational wavepacket motions are also seen during the first picosecond. The dynamics of the induced absorption is bi-exponential with the time constants $\tau_1=0.7$ ps and $\tau_2=12$ ps. A small negative offset remaining at longer delay times indicates persistent bleaching of the C-form educt absorption. At the probe wavelength of 624 nm a negative signal can be seen at early times, which may be attributed to ground state bleaching (GSB). At later times this signal decays with a time constant of $\tau_2=12$ ps. This is due to the reformation of the ground state of the C-form of these molecules, which did not undergo the ring-opening reaction. The small negative offset at longer delay times is due to the final bleaching of the C-form isomers (disappearing of C-form molecules).

4. Discussion

The steady-state quantum efficiency η of the ring-opening reaction shows a distinct temperature dependence $\eta(T)$. The quantum efficiency is very low (in the range between 0.2 and 1.2%), which means that the reactive rate k_{reactive} of the photoreaction is much smaller than the non-reactive rate $k_{\text{non-reactive}}$. According to this the total rate ($k_{\text{total}}=k_{\text{reactive}}+k_{\text{non-reactive}}$) is dominated by the non-reactive rate. As the excited state lifetime and therefore also k_{total} is found to be nearly independent from temperature effects (experiments not shown here), the temperature dependence of the quantum efficiency $\eta(T)$ is governed by the reactive rate and well described by the Arrhenius equation (Eq. (1) and Fig. 1b), where E_A is the activation energy.

$$\eta(T) = \frac{k_{\text{reactive}}}{k_{\text{total}}} \propto \exp\left\{\frac{-E_A}{k_B T}\right\} \quad (1)$$

Therefore the photoreaction can be considered as thermally activated and an activation energy E_A of about 1640 cm^{-1} can be deduced from the data (Fig. 1b).

The transient absorption measurements in the visible spectral range show the ultrafast character of the ring-opening reaction. Two time constants are observed: $\tau_1=0.7$ ps and $\tau_2=12$ ps. The time constant τ_1 is attributed to solvation dynamics, as typical time constants of solvation dynamics in acetonitrile are in the range between 0.5 and 1 ps [26,27]. The molecules of the polar solvent acetonitrile align with the changed electronic configuration of the fulgide molecule in the excited state. This leads to a stabilisation of S_1 state.

Product formation is observed in the UV with a time constant of $\tau=15$ ps. The decay times of the ESA and GSB recorded in the visible are measured to be about 12 ps. Both time constants agree within the experimental error. From the absence of slower kinetic components a long-lived intermediate state can be excluded.

It is of special interest to compare the indolylfulgide studied here with a related indolylfulgimide (dissolved in tetrachloroethylene) studied recently [9]. There are distinct differences in reaction times and reaction quantum yields. For the indolylfulgide the reaction is considerably slower (about 12 ps instead of 2.1 ps) and the reaction quantum yield at room temperature is smaller (~0.7% instead ~11%). Both observations indicate, that the activation energy i.e. the barrier in the excited electronic state leading to product formation (cyclorever-

sion) is higher for the indolylfulgide in acetonitrile. Apparently the chemical modification (fulgimide versus fulgide) and the solvent properties (unpolar tetrachloroethylene versus polar acetonitrile) considerably change the potential energy landscape in the excited electronic state.

5. Conclusion

The ultrafast ring-opening photoreaction of the indolylfulgide dissolved in acetonitrile involves activation energy on the potential energy surface of the excited electronic state. The transient absorption signal involves fast ($\tau_1=0.7$ ps) solvation dynamics and slower processes ($\tau_2=12$ ps) related with the decay of the excited state and product formation. There is no indication for a long-lived intermediate state.

Acknowledgements

Supported by Deutsche Forschungsgemeinschaft through the DFG-Cluster of Excellence Munich-Centre for Advanced Photonics and the SFB 749.

References

- [1] R. Exelby, R. Grinter, Chem. Rev. 65 (1965) 247–260.
- [2] H. Bouas-Laurent, H. Dürr, Pure Appl. Chem. 73 (2001) 639–665.
- [3] H. Stobbe, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38 (1905) 3673–3685.
- [4] Y. Yokoyama, Chem. Rev. 100 (2000) 1717–1739.
- [5] M. Handschuh, M. Seibold, H. Port, H.C. Wolf, J. Phys. Chem. A 101 (1997) 502–506.
- [6] S. Kurita, A. Kashiwagi, Y. Kurita, H. Miyasaka, N. Mataga, Chem. Phys. Lett. 171 (1990) 553–557.
- [7] D.A. Parthenopoulos, P.M. Rentzepis, J. Mol. Struct. 224 (1990) 297–302.
- [8] F. Renth, M. Foca, A. Petter, F. Temps, Chem. Phys. Lett. 428 (2006) 62–67.
- [9] S. Malkmus, F.O. Koller, B. Heinz, W.J. Schreier, T.E. Schrader, W. Zinth, C. Schulz, S. Dietrich, K. Rück-Braun, M. Braun, Chem. Phys. Lett. 417 (2006) 266–271.
- [10] B. Heinz, S. Malkmus, S. Laimgruber, S. Dietrich, C. Schulz, K. Rück-Braun, M. Braun, W. Zinth, P. Gilch, J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 8577–8584.
- [11] F.O. Koller, W.J. Schreier, T.E. Schrader, A. Sieg, S. Malkmus, C. Schulz, S. Dietrich, K. Rück-Braun, W. Zinth, M. Braun, J. Phys. Chem. A 110 (2006) 12769–12776.
- [12] F.O. Koller, W.J. Schreier, T.E. Schrader, S. Malkmus, C. Schulz, S. Dietrich, K. Rück-Braun, M. Braun, J. Phys. Chem. A 112 (2008) 210–214.
- [13] S. Malkmus, F. Koller, S. Draxler, T.E. Schrader, W.J. Schreier, T. Brust, J.A. DiGirolamo, W.J. Lees, W. Zinth, M. Braun, Adv. Funct. Mater. 17 (2007) 3657–3662.
- [14] M.A. Wolak, N.B. Gillespie, C.J. Thomas, R.R. Birge, W.J. Lees, J. Photochem. Photobiol., A Chem. 144 (2001) 83–91.
- [15] M.A. Wolak, C.J. Thomas, N.B. Gillespie, R.R. Birge, W.J. Lees, J. Org. Chem. 68 (2003) 319–326.
- [16] D. Geppert, L. Seyfarth, R. de Vivie-Riedle, Appl. Phys., B Lasers Opt. 79 (2004) 987–992.
- [17] D. Geppert, R. de Vivie-Riedle, J. Photochem. Photobiol., A Chem. 180 (2006) 282–288.
- [18] C.J. Thomas, M.A. Wolak, R.R. Birge, W.J. Lees, J. Org. Chem. 66 (2001) 1914–1918.
- [19] T. Inada, S. Uchida, Y. Yokoyama, Chem. Lett. (1997) 321–322.
- [20] I.B. Ramsteiner, A. Hartschuh, H. Port, Chem. Phys. Lett. 343 (2001) 83–90.
- [21] S. Dietrich, Synthese und photochrome Eigenschaften funktionalisierender Indolylfulgimide, Technische Universität Berlin, Berlin, 2006 URL: <http://opus.kobv.de/tuberlin/volltexte/2006/1454/>, URN: urn:nbn:de:kobv:83-opus-14541.
- [22] S. Malkmus, R. Dürr, C. Sobotta, H. Pulvermacher, W. Zinth, M. Braun, J. Phys. Chem., A 109 (2005) 10488–10492.
- [23] T. Wilhelm, J. Piel, E. Riedle, Opt. Lett. 22 (1997) 1494–1496.
- [24] E. Riedle, M. Beutler, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenk, S. Spörlein, W. Zinth, Appl. Phys. B 71 (2000) 457–465.
- [25] M. Seel, E. Wildermuth, W. Zinth, Meas. Sci. Technol. 8 (1997) 449–452.
- [26] M. Maroncelli, J. Chem. Phys. 94 (1991) 2084–2103.
- [27] S.J. Rosenthal, X.L. Xie, M. Du, G.R. Fleming, J. Chem. Phys. 95 (1991) 4715–4718.

2.2 Thermische & optische Überschussenergie: Effekte auf die Ringöffnungsreaktion

Dieser Abschnitt beschreibt die Abhängigkeit der Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion des Fulgids **3** und des Fulgimids von der thermischen und optischen Überschussenergie. Er ist ein Abdruck des Artikels²

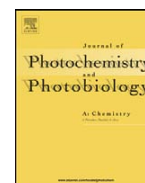
Thomas Brust, Stephan Malkmus, Simone Draxler, Saleh A. Ahmed, Karola Rück-Braun, Wolfgang Zinth, Markus Braun: „*Photochemistry with thermal versus optical excess energy: Ultrafast cycloreversion of indolylfulgides and indolylfulgimides*“, *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry* 207 (2009) 207-216.

² Reprinted from *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry* 207(2-3): Thomas Brust, Stephan Malkmus, Simone Draxler, Saleh A. Ahmed, Karola Rück-Braun, Wolfgang Zinth, Markus Braun: *Photochemistry with thermal versus optical excess energy: Ultrafast cycloreversion of indolylfulgides and indolylfulgimides*, p. 207-216, Copyright 2009, with permission from Elsevier.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jphotochem

Photochemistry with thermal versus optical excess energy: Ultrafast cycloreversion of indolylfulgides and indolylfulgimides

Thomas Brust^a, Stephan Malkmus^a, Simone Draxler^a, Saleh A. Ahmed^{b,1}, Karola Rück-Braun^b, Wolfgang Zinth^a, Markus Braun^{a,*}

^a *BioMolekulare Optik, Fakultät für Physik, Ludwig-Maximilians-Universität München and Center For Integrated Protein Science Munich (CIPSM), Oettingenstr. 67, D-80538 München, Germany*

^b *Institut für Chemie, Technische Universität Berlin, Str. d. Juni 135, D-10623 Berlin, Germany*

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 March 2009
Received in revised form 18 June 2009
Accepted 13 July 2009
Available online 22 July 2009

Keywords:

Fulgide
Fulgimide
Photochromism
Kasha–Vavilov rule
Arrhenius

ABSTRACT

The dependence of the pericyclic ring-opening reaction of indolylfulgides and indolylfulgimides on excess energy is investigated by quantum efficiency measurements and by ultrafast spectroscopy. The ring-opening reaction shows a pronounced improvement of reaction efficiency up to a factor of 6, when excess energy is available either by increasing the temperature or by exciting the molecules above the 0–0-transition. Ultrafast spectroscopy allows to deduce time constants for the ring-opening reaction and leads to a theoretical model, where the redistribution of excess energy among different vibrational modes is considered. The analysis shows that excess energy supplied by optical excitation accelerates the ring-opening reaction less efficiently than thermal energy. Apparently vibrational relaxation from highly excited modes to modes promoting the ring-opening reaction is not completed within the ~10 ps duration of the ring-opening reaction.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Fulgides and the associated fulgimides undergo light induced isomerisation, ring-closure and ring-opening reactions [1,2]. These reactions are related to the photochromism of these molecules, which is associated with the three photoisomers C, E, and Z (see Scheme 1) featuring different optical absorption spectra. It was shown in a number of previous investigations that physical properties, reaction quantum yields, and absorption characteristics of the isomers can be tailored by chemical substitution [3–9]. It was also reported that indolyl substituted fulgides/fulgimides may be thermally stable in the electronic ground state and that these molecules show a high resistance against photochemical fatigue [6,10]. This makes them interesting candidates for different applications as optical switches or memory elements [4–7,10–13]. The attachment of photochromic switches on surfaces explores a new class of materials with photoswitchable properties [14–20]. Photoswitches with thermally stable ground state isomers and different fluorescence properties are also excellent candidates for newly emerging

microscopy techniques summarised by the acronym reversible saturable optical fluorescence transitions (RESOLFT) [21–24]. In the context of potential applications in photoswitching microscopy the fluorescence properties and switching capabilities (durability, quantum efficiency) of photochromic molecules are relevant [25]. The fluorescence dynamics of indolylfulgide photoisomers was investigated recently [26]. Indirect switching of attached molecular probes with high fluorescence yield was demonstrated [27].

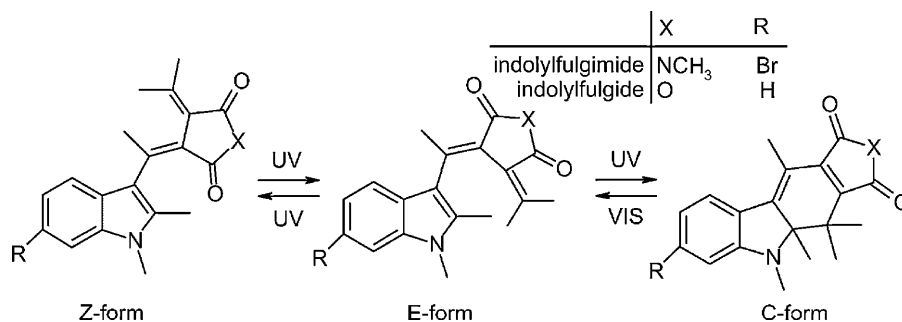
In former studies we investigated in detail the ring-opening reaction of indolylfulgimides and -fulgides in different solvents with various ultrafast methods in the UV, VIS, and mid-IR [26,28–32]. A reaction scheme for the ring-opening reaction of the indolylfulgide and the indolylfulgimide is depicted in Fig. 1 [26,28]. After excitation from the electronic ground state (S_0) into the Franck-Condon (FC) region of the first electronically excited state (S_1), the system relaxes towards the minimum of the S_1 potential energy surface. From here the molecule converts back to the ground state S_0 after passing a barrier with an activation energy E_a . This internal conversion process may proceed via a conical intersection (CI) between ground and excited state and may reach the electronic ground state of either the ring-opened product E or the reactant C. Vibrational cooling of the hot molecules in the ground states (reactant and product) was found to occur on the 10 ps time scale [28,29]. It was shown that the ring-opening proceeds also directly from higher excited states with increased reaction yield [33]. This implies a violation of Kasha's rule [34] which was

* Corresponding author. Tel.: +49 89 2180 9215; fax: +49 89 2180 9202.

E-mail addresses: markus.braun@physik.lmu.de, markus.braun@physik.uni-muenchen.de (M. Braun).

¹ Permanent address: Chemistry Department, Faculty of Science, Assiut University, 71516 Assiut, Egypt.

2.2 Thermische & optische Überschussenergie: Effekte auf die Ringöffnungsreaktion



Scheme 1. The isomers (Z, E, and C) of the investigated indolyfulgide (R=H, X=O) and indolyfulgimide (R=Br, X=NCH₃). Arrows denote the possible photoreactions.

originally formulated for the fluorescence properties of molecules, but is extended meanwhile also to photoreactions [35]. Similarly the Kasha–Vavilov rule [36–38] states that the yield of fluorescence (photoreactions) is independent of the wavelength of exciting radiation [35].

The experimental observations show that typical times for cooling processes to the surrounding solvent are in the same temporal regime or even slower than the reaction time for ring-opening. Therefore, it can be assumed that the ring-opening in the electronically excited state may occur prior to thermal equilibration with the solvent. As a consequence optical excess energy in the electronically excited S_1 state, brought in by exciting the molecules far above the 0–0-transition, is not dumped to the surroundings before the photoreaction occurs. The related non-equilibrium may influence the reaction yield and dynamics of the ring-opening reaction, i.e. the ring-opening reaction may depend on the excitation wavelength and may violate the Kasha–Vavilov rule [36–38]. Reports in the literature on such a behaviour are rare [39–44].

In this study we present results from steady-state and femtosecond time-resolved absorption spectroscopy of the ring-opening reaction of an indolyl substituted fulgimide and fulgide in the visible spectral range. The quantum yield η of the ring-opening

reaction is investigated as a function of temperature and optical excess energy in two different solvents. Time-resolved absorption experiments provide supplementary information on the reaction dynamics. A model is developed to account for the redistribution of optical excess energy and to describe the dependence of the ring-opening reaction on the excess energy.

2. Materials and methods

2.1. Sample preparation

The ring-opening reaction of two different optical switches is investigated (molecular structures see Scheme 1): an indolyfulgide (R=H; X=O) and the associated indolyfulgimide (R=Br; X=NCH₃). Via a substitution of the bromide at position R and the NCH₃ group at position X the indolyfulgimide can be covalently incorporated into complex switching systems. The synthesis of these molecular switches is published in Ref. [45]. For the experiments in the visible spectral range the molecules were dissolved either in toluene (Uvasol) purchased from Merck KGaA or acetonitrile from Sigma–Aldrich Chemie GmbH used without further purification. The solvents represent surroundings with strongly different dielectric constants (toluene: $\epsilon = 2.379$ and acetonitrile: $\epsilon = 35.94$). The C-isomers of both indolyfulgide/imide were photochemically prepared by steady-state illumination at 365 nm (10 mW) with a Hg(Xe) lamp (Hamamatsu, 8251) and an optical filter UG1 (Schott) until the photostationary state (PSS-365) was reached with a constant fraction of isomers in the C-, E-, and Z-form. All presented experiments were performed on samples in PSS-365. The PSS-550, containing a high concentration of the molecules in the E-form is obtained by visible illumination (Schott, KLC 2500 with optical filter OG550) of a PSS-365 sample, where all C-form molecules are converted to the E-form.

In the visible only the closed C-isomers of the indolyl substituted fulgimide and fulgide (see Scheme 1 and Fig. 2) show characteristic absorption bands at around 550 nm, while the E- and Z-isomers do not absorb here. As a consequence, photoexcitation of an isomeric mixture by light in the visible spectral range addresses the ring-opening reaction $C \rightarrow E$ exclusively. Therefore the Z-form content remains unchanged.

2.2. Stationary spectroscopy

Absorption spectra in the visible spectral range were measured using a spectrophotometer (PerkinElmer, Lambda19). For the measurements of the quantum efficiency of the ring-opening, the $C \rightarrow E$ reaction was initiated by illumination either at a fixed wavelength by a cw Nd:YAG laser at 532 nm (1 mW, LCM-T-11, Laser-compact Plus) or spectrally tunable by a system of XBO arc lamp and monochromator. For determination of the reaction yield η as a function of excitation wavelength the power of the excitation light

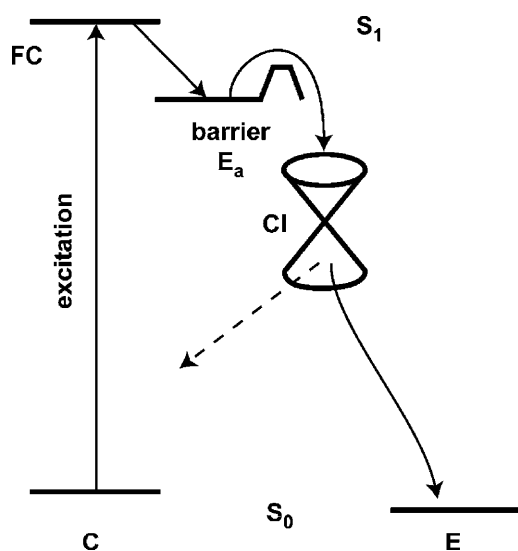


Fig. 1. Scheme of the ring-opening reaction of the indolyfulgimide and the indolyfulgide. After excitation from the electronic ground state S_0 of the C-form the molecule reaches the Franck-Condon (FC) region of the excited state S_1 , which has low radiative coupling to the electronic ground state. Then it relaxes towards the minimum of the S_1 potential energy surface. From here the molecule converts back to the ground state S_0 over a barrier with an activation energy E_a by internal conversion (e.g. via a conical intersection CI).

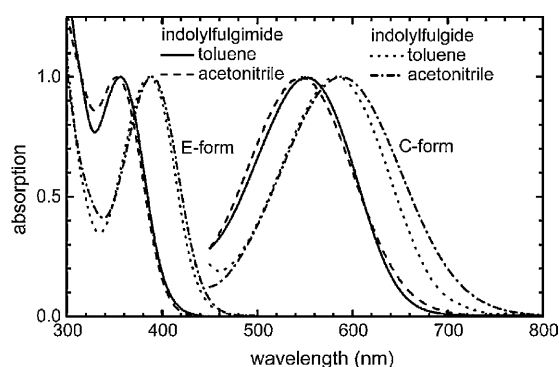


Fig. 2. Normalised optical absorption spectra of the *E*-isomer (PSS-550) in the range between 300 nm and 500 nm and of the *C*-isomer (PSS-365) between 450 nm and 800 nm of the four investigated samples (indolyfulgimide in toluene, indolyfulgimide in acetonitrile, indolyfulgide in toluene, and indolyfulgide in acetonitrile). Both *E*- and *C*-isomers of the indolyfulgimide are about 35 nm blue-shifted compared to the indolyfulgide. The absorption maxima of the *E*- and *C*-forms (see Table 1) of indolyfulgimide and indolyfulgide are not sensitive to the polarity of the solvent. From the absorption data the energy of the 0–0-transition E_{0-0} is estimated (see Table 1).

was measured by a calibrated Si-photodiode PD-9304-1/SN 10532 (Gigahertz-Optik) with a relative uncertainty of $\pm 2\%$. The temperature of the sample was adjusted in the range between 255 K and 313 K with a precision of ± 1 K. The reaction yield η was determined from the change of the optical density of the absorption band of the *C*-isomer in the visible spectral range after illumination [32]. The temperature and wavelength dependent data was fitted according to Eqs. (1) and (2) using data analysis software Origin 6.1 (OriginLab Corporation).

2.3. Ultrafast spectroscopy

For the time-resolved pump-probe experiments a home-built Ti:sapphire based laser spectrometer (repetition rate 1 kHz) was used, which is described in detail in Ref. [46]. Pump pulses centred at 530 nm with a band width of 20 nm (FWHM) and broad-band probe pulses in the visible spectral range (510–740 nm) were generated via two non-collinear optical parametric amplifiers (NOPA) [47,48]. These pulses were compressed in prism compressors. Probe pulses in the UV spectral range at 395 nm were produced by frequency doubling the fundamental of the laser pulses. The time delay between pump and probe pulse was adjusted by a delay stage. The polarisation between pump and probe pulse was parallel for the experiment with broad-band probe pulses and perpendicular for the UV probe pulse. The time-resolution of the experiment (FWHM of the cross-correlation trace) was better than 50 fs for the broad-band probe pulse in the visible spectral range and about 120 fs for the UV probe pulse.

About 3 ml of the sample (kept in PSS-365 by continuous illumination) was pumped in a closed circuit with a fused silica flow-cuvette (200 μm optical path length, Hellma) at a temperature of 300 K. The sample concentration was adjusted to an optical transmission of about 10% at the maximum of the absorption band of the *C*-form in the visible spectral range. The excited sample volume was completely exchanged from shot to shot by a peristaltic pump (Ismatec). The detection set-up (monochromator, 42-channel photodiode array and ADC) [49] allowed single-pulse detection with a repetition rate of 1 kHz. Transient absorption data was fitted by a global fitting procedure including two exponentials and an offset.

3. Experimental results and spectroscopic analysis

The investigated ring-opening reaction $C \rightarrow E$ is initiated by visible light between 480 nm and 700 nm, i.e. in a spectral range, where only molecules in the *C*-form are excited. This is evident from the absorption spectra of the investigated molecules (see Figs. 2 and 4a), which show that only the *C*-form of the investigated molecules absorbs at $\lambda > 480$ nm. Possible photoproducts reached after excitation of the *C*-isomer at $\lambda > 480$ nm are *E*-form molecules with a yield of η and *C*-form molecules with a yield of $(1 - \eta)$. Immediately after internal conversion to the ground state the molecules are vibrationally excited and these hot molecules relax and cool down on the 10 ps time scale. Two general remarks should be added: in all experiments presented here only the *C*-form is excited and no reaction to the *Z*-form occurs [8]. Therefore the *Z*-isomer must not be considered in the further discussion. It has been shown recently that the investigated indolyfulgide and indolyfulgimide have a very low fluorescence yield of $< 1\%$ [29].

3.1. Stationary absorption spectroscopy

In Fig. 2 the absorption spectra of *E*- and *C*-isomers of the investigated molecules in the two solvents toluene ($\epsilon = 2.379$) and acetonitrile ($\epsilon = 35.94$) are shown. The *E*-isomer exhibits an absorption band in the UV spectral range, whereas a broad absorption band related to the S_0 – S_1 absorption of the *C*-isomer is seen peaking around 550 nm (indolyfulgimide in toluene). The positions of the absorption maxima for the four samples are given in Table 1. The absorption band of the indolyfulgide is about 35 nm red-shifted with respect to the indolyfulgimide. The influence of the solvent on the absorption peak is low. In acetonitrile, the absorption band is slightly blue-shifted for the indolyfulgimide while it is red-shifted for the indolyfulgide. For both molecules the polar solvent acetonitrile leads to weak broadening of the absorption band. These observations indicate that the S_0 and S_1 potential energy surfaces of both molecules react in a similar way to the changed polarity of the solvent.

The determination of the energy of the 0–0-transition E_{0-0} between S_1 and S_0 state of the investigated *C*-form molecules caused serious problems since no reliable fluorescence emission spectra could be recorded for the investigated *C*-form samples by standard steady-state fluorescence set-ups. However a rough estimate was obtained by the following procedure. From literature data in Ref. [29] E_{0-0} was estimated as the intersection of the normalised absorption $\alpha(\nu)$ and emission spectra $I_{fl}(\nu)/\nu^2$ for the indolyfulgimide in tetrachloroethylene. These emission spectra were recorded using a highly sensitive and optimised fluorescence spectrometer with the capability of Kerr-shutter gated experiments [26]. Here the wavelength of the 0–0-transition was found to be at 631 nm and the peak of the absorption spectrum at 549 nm. For the four investigated samples we assumed, that the same shifts occur for the absorption peaks as for the 0–0-transitions, which leads to the values of E_{0-0} given in Table 1. It should be noted that the values of E_{0-0} are only used for the analysis of the influence of the optical excess energy on the reaction yield. In the fitting procedure

Table 1

Spectroscopic parameters of indolyfulgimide and indolyfulgide (*C*-isomer) at 300 K: maximum of the visible *C*-form absorption band λ_{max} , 0–0 transition E_{0-0} , quantum yield of the ring-opening reaction η excited at 532 nm (at 293 K), and life time of the electronically excited state τ_2 .

	λ_{max} (nm)	E_{0-0} (nm)	η (%)	τ_2 (ps)
Indolyfulgimide in toluene	551	640	11.5	2
Indolyfulgimide in acetonitrile	547	640	5.5	3
Indolyfulgide in toluene	583	685	6.3	8
Indolyfulgide in acetonitrile	588	690	0.7	12

2.2 Thermische & optische Überschussenergie: Effekte auf die Ringöffnungsreaktion

212

T. Brust et al. / Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 207 (2009) 209–216

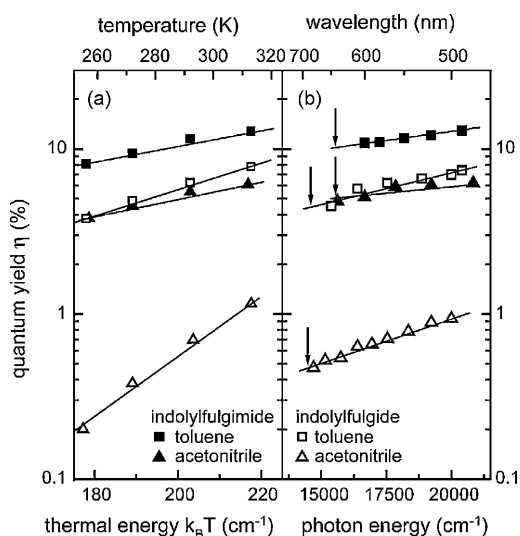


Fig. 3. Quantum yield η of the $C \rightarrow E$ photoreaction for indolyfulgimide and indolyfulgide dissolved in toluene and acetonitrile shown as a function of temperature and photon energy. (a) The yield of the $C \rightarrow E$ photoreaction induced by illumination at 532 nm plotted on a logarithmic scale against thermal energy (temperature). (b) Reaction yield at room temperature (300 K) displayed versus photon energy (wavelength) of the excitation light. The lines are a guide to the eye. For all four investigated samples an increase of the yield is observed with increasing temperature and with increasing photon energy. In general the indolyfulgimide shows a higher reaction yield compared to the indolyfulgide and a polar surrounding (acetonitrile) reduces the yield. The arrows denote the estimated energies of the 0–0-transition (see Table 1).

described below (see Eq. (2) and Fig. 6) the slope of the data points essentially determines the results; the exact value of E_{0-0} is of minor importance.

3.2. Quantum efficiencies of the ring-opening reaction

In Fig. 3a the quantum efficiency η of the ring-opening reaction of the investigated samples is plotted versus thermal energy. In all four samples the reaction yield rises with increasing temperature. At a distinct temperature, e.g. at 293 K it is evident that the quantum efficiency η strongly depends on the specific sample.

Values between 11.5% for the indolyfulgimide in toluene and 0.7% for the indolyfulgide in acetonitrile are observed (see Table 1). In the same solvent the efficiency is higher for the indolyfulgimide than for the indolyfulgide. For the same molecule the efficiency is increased in toluene as compared to acetonitrile. In the investigated temperature range (256–313 K) the quantum efficiency of the indolyfulgimide rises by a factor of about 1.6 in both solvents. The indolyfulgide shows a stronger rise of the quantum efficiency with temperature. In toluene the factor is about 2, while a sixfold increase of the ring-opening efficiency is found in acetonitrile. The strong enhancement of the quantum efficiencies with temperature indicates that the ring-opening reaction of both species is thermally activated.

The yield of the ring-opening reaction can also be influenced by the wavelength of the excitation light [42]. In Fig. 3b the results of an experiment performed at constant temperature (300 K) is shown, where the illumination wavelength has been varied over the long-wavelength absorption band of the C-isomers. The quantum efficiency η is plotted versus the wavelength (top scale) and the photon energy ν/c of the excitation light. Here again a distinct variation of quantum efficiency η with excitation frequency ν/c is observed. The rise of quantum efficiency with optical excitation frequency or photon energy can be modelled, for the logarithmic plot used here, by a linear function. The different samples show the same trend as observed in Fig. 3a the indolyfulgimide in acetonitrile shows the steepest slope. In the investigated wavelength range the quantum yield rises by a factor of about 1.2 for the indolyfulgimide in both solvents, for the indolyfulgide the increase is about 1.6 for toluene and about 2 for acetonitrile.

Both experiments show that the efficiency of the ring-opening reaction is increased when more excess energy is available for the molecules in the excited electronic state. This energy may be supplied either from the thermal bath and increases with the temperature of the sample or by the optical excitation, where the energy supplied by the photons in excess to the 0–0-transition energy can be used.

3.3. Time-resolved spectroscopy

For the determination of the rates of the ring-opening reaction, time-resolved transient absorption experiments were performed in the UV and visible spectral range for all four samples in PSS-365 at a

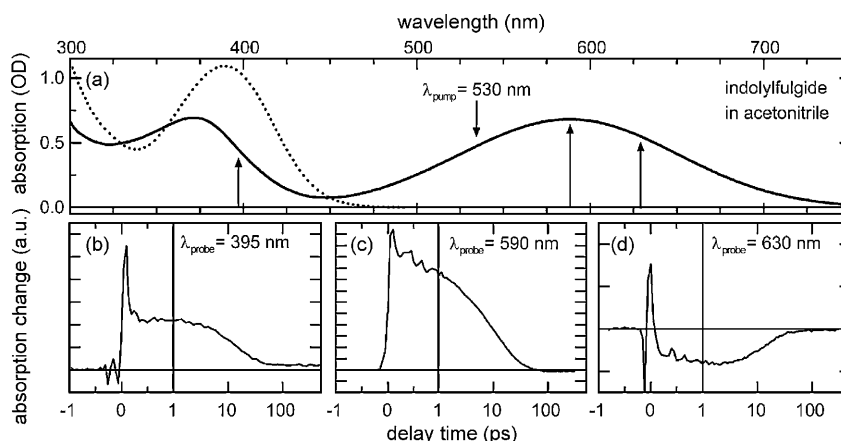


Fig. 4. Steady-state and transient absorption spectra of the indolyfulgide dissolved in acetonitrile at 300 K. (a) Steady-state absorption spectra of the PSS-365 (mainly C-isomer, solid line) and PSS-550 (mainly E-isomer, dotted line) of the indolyfulgide. A broad absorption band in the visible (wavelength > 450 nm) is characteristic for the C-form. The maximum of the E-form absorption is located at about 390 nm. The wavelength of the pump pulse (530 nm) and three different probe wavelengths (395 nm, 590 nm, and 630 nm), where the transient data is shown in b–d, are indicated with arrows. (b–d) The transient absorption signal probed at 395 nm (b), 590 nm (c), and 630 nm (d). Please note that the time scale is linear up to 1 ps and logarithmic at longer delay times. All signals show at early times ground state bleaching and excited state absorption and decay with a time constant of about 12 ps to offset values related to product formation.

temperature of 300 K. As an example we present experimental data recorded for the indolylfulgide dissolved in acetonitrile (see Fig. 4). The steady-state absorption spectra of this sample in the PSS-365 (solid line) and after visible illumination to the PSS-550 (dashed line) is shown in Fig. 4a. The open form (*E*-isomer) present in PSS-550 shows the long-wavelength absorption band at 389 nm and negligible absorption at wavelengths longer than 475 nm, where the closed form shows its S_0 - S_1 absorption band. The wavelength positions used in the time-resolved experiment are indicated by arrows.

In Fig. 4b–d the transient absorption change of the ring-opening reaction is plotted as a function of time delay between excitation and probe pulse. A linear axis is used for delay times between -1.0 ps and 1.0 ps and a logarithmic one for longer delay times.

Fig. 4b shows the transient absorption changes recorded with an UV probe pulse at 395 nm, where the open *E*-isomers (product of the ring-opening reaction) show an absorption band. Around time zero the signal displays strong modulations from the coherent artifact [50]. Subsequently weaker modulations are found which are superimposed to a strongly increased absorption, which is attributed to excited state absorption (ESA). Finally an exponential decay with a time constant of about 12 ps leads to a weak positive absorption offset observed at longer delay times. This offset is related to the newly formed *E*-isomer.

Fig. 4c and d shows data from the probe wavelengths 590 nm and 630 nm where the closed form absorbs. At both probing wavelengths a coherent artifact around delay time zero is followed by oscillatory features. These modulations indicate that distinct vibrational modes are excited by the pump pulse and will not be discussed in this paper. At the probe wavelength of 590 nm a positive signal is observed at early delay times which can be attributed to ESA. The negative signal observed in the same time domain at the probe wavelength of 630 nm (Fig. 4d) may be due to ground state bleach (GSB) and stimulated emission. Further time-resolved data have been recorded over the whole spectral range from 575 nm to 631 nm. A global fitting procedure of the complete data set shows that the absorption changes can be modelled by two exponentials with time constants $\tau_1 = 0.7$ ps and $\tau_2 = 12$ ps. The weak negative offset at long delay times displays the decrease in *C*-form molecules and so the newly formed *E*-form molecules due to the ring-opening reaction.

Time-resolved experiments have been performed for the other samples, too. All four samples qualitatively show a very similar behaviour with the same spectral features and somewhat different time constants. An example is given in Fig. 5. Here, probing wavelengths were used where the decay of the excited electronic state is clearly visible and where only minor signal contributions due to vibrational cooling are present. In all cases initial wavepacket motion (oscillatory signal component) is observed followed by the decay of the ESA to the long-lived offset absorption signal due to the $C \rightarrow E$ photoreaction. The decay of the excited state population is faster for the indolylfulgimide samples as compared to the indolylfulgide. The polar surrounding (acetonitrile) leads to a slower decay for both compounds. The time constants observed for the different samples are summarised in Table 1.

4. Discussion

4.1. Reaction model

The femtosecond time-resolved measurements on the investigated indolylfulgimide and indolylfulgide (Figs. 4 and 5) are in full agreement with the reaction model described previously for indolylfulgimides [26,28–31]. The dynamics found for the four investigated samples can be assigned as follows: (i) on the time

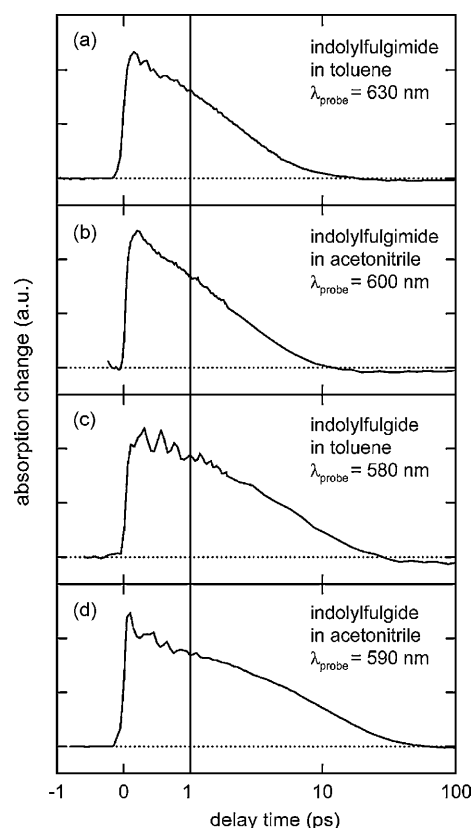


Fig. 5. Comparison of the transient absorption signals of the four investigated samples. All traces exhibit oscillatory components due to wavepacket motion at early times. For later times a small negative absorption offset is found due to disappearance of the *C*-form (reactant) upon ring-opening. (a) Indolylfulgimide in toluene (time constants: 2 ps). (b) Indolylfulgimide in acetonitrile (time constants: 0.6 ps, 3 ps). (c) Indolylfulgide in toluene (time constants: 1.5 ps, 8 ps). (d) Indolylfulgide in acetonitrile (time constants: 0.7 ps, 12 ps).

scale of about 1 ps the system leaves the Franck-Condon state prepared by the optical excitation. Fast wavepacket-like motions in combination with a rearrangement of the surrounding solvent molecules (solvation) lead to a relaxed state on the excited states potential energy surface. (ii) The second relaxation time is essentially connected with the decay of the excited electronic state. This population decay time τ_2 is 2 ps and 3 ps for the indolylfulgimide and 8 ps and 12 ps for the indolylfulgide in non-polar and polar solvent, respectively. With the time constant τ_2 the ring-opening reaction is finished. There are some indications for absorption changes on the 10 ps time scale, related to cooling of hot ground state molecules to the surrounding solvent.

For the *E* and *C* isomer only very weak fluorescence is observed, which may be rationalised by the ultrafast reaction dynamics and the short lifetime of the S_1 state. However, a detection of this fluorescence signals for the investigated isomers was possible by a highly optimised fluorescence spectrometer [26]. Therefore the radiative relaxation pathway can be neglected for the following considerations about the photochemical reaction dynamics.

4.2. Temperature dependence

The temperature dependent steady-state measurements of the reaction yield (illumination at 532 nm) clearly show that the ring-opening reaction is thermally activated. The values of the activation energy $E_a^{(Arrhenius)}$ are determined from the fit of the experimental

2.2 Thermische & optische Überschussenergie: Effekte auf die Ringöffnungsreaktion

214

T. Brust et al. / Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 207 (2009) 209–216

data (Fig. 3a) to an Arrhenius behaviour [32]:

$$\eta(T) = A \exp \left\{ \frac{-E_a^{(\text{Arrhenius})}}{k_B T} \right\} \quad (1)$$

Activation energies $E_a^{(\text{Arrhenius})}$ are in the range of 451–1625 cm^{-1} (see Table 2). Several arguments indicate that the observed energy barrier is located on the excited state potential energy surface: the ring-opening reaction occurs via the excited electronic state [29,30], no long-lived intermediate state is observed in the electronic ground state and the involved isomers in the ground state are thermally stable [7]. In addition, it was shown for other fulgides that the decay of the excited electronic state is thermally activated [51,52]. At room temperature only low frequency modes have noticeable contribution to the heat capacity. Therefore the increase in quantum yield η for the indolyfulgimide in toluene by a factor of 1.6 during a temperature change of 60 K implies that predominantly low frequency modes are responsible for the increased reaction yield η of the ring-opening.

4.3. Optical excess energy

In the following we discuss the question whether equilibrated thermal population of vibrational modes originating from the temperature of the molecules or excess energy supplied initially by the excitation process to specific vibrational modes promotes the reaction yield. This question is directly related to the energy equilibration in the excited electronic state. In the experiment (Fig. 3b) the optical excess energy was varied by tuning the wavelength of the excitation pulse over the long-wavelength absorption band. This tuning changed the excess energy in the range from 0 to up to about 6000 cm^{-1} . The data clearly demonstrate that the quantum yield η of the ring-opening is strongly affected by the optical excess energy, which implies a violation of the Kasha–Vavilov rule [36–38]. The increase of the quantum yield with excess energy indicates that the optical excess energy leads to vibrationally excited (hot) molecules in the excited state which facilitate to overcome the reaction barrier in the excited state. Apparently the excess energy supplied by photoexcitation can only play a significant role in the photoreaction if the modes relevant for the reaction are populated. In other words, intramolecular vibrational redistribution (IVR) should be faster than the lifetime of the excited state, i.e. faster than 2–12 ps, while the relaxation of the vibrational energy to the solvent surroundings should be slower [53–56].

Information on the energy redistribution may be obtained from the quantitative analysis of the dependence of the reaction yield on the optical excess energy. For this purpose we assume that a fraction D of the optical excess energy ($hc/\lambda - E_{0-0}$) is present in the reactive modes during the course of the reaction and can promote the passage over the reaction barrier. Within this model, the quantum yield $\eta(T, \lambda)$ as a function of temperature T and excitation

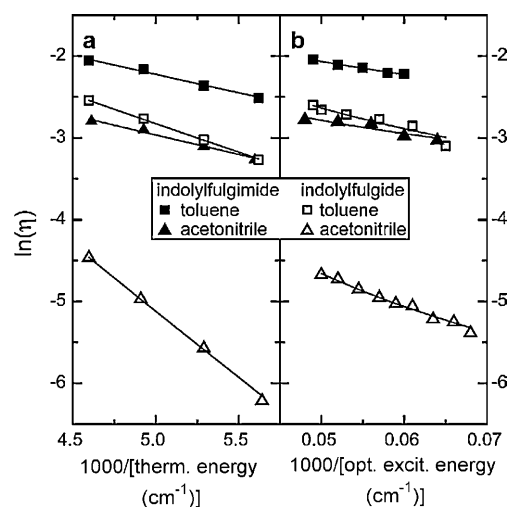


Fig. 6. Temperature and excitation wavelength dependent quantum efficiency η of the four investigated samples. Lines are the results of the successive fit to the data with the modified Arrhenius equation (Eq. (2)) for each sample. The energy barriers E_a obtained by this fit are listed in Table 2.

wavelength λ follows an Arrhenius-like behaviour:

$$\eta(T, \lambda) = A \exp \left\{ \frac{-E_a}{k_B T + D(hc/\lambda - E_{0-0})} \right\} \quad (2)$$

Here E_a is the activation energy, E_{0-0} is the energy of the 0–0 transition for the respective molecule (estimated from absorption data in Fig. 2, given in Table 1) and the parameter D describes the effective conversion of optical excess energy.

Both temperature and wavelength dependent quantum efficiency data were modelled in one successive fitting procedure. In Fig. 6 the experimental data (from Fig. 3) and the resulting fits according to Eq. (2) are shown for the investigated samples. The experimental results for E_a and D_{exp} obtained by the fitting procedure are summarised in Table 2. The values for the activation energy E_a are found to be similar to the results obtained from the classical Arrhenius behaviour $E_a^{(\text{Arrhenius})}$ according to Eq. (1). The values D_{exp} in the range of 0.004 indicate, that only a small fraction of the excess energy has reached the modes promoting the ring-opening reaction.

For the hypothetical case that the optical excess energy is thermalised completely (temperature rise ΔT) between all vibrational modes of the excited electronic state prior to the ring-opening reaction, a value D_{theo} for the parameter D in Eq. (2) may be calculated. For this purpose we assume that the optical excess energy ($hc/\lambda - E_{0-0}$) is completely converted into intramolecular vibrational energy ΔE_{vib} and distributed over the $3N - 6$ vibrational degrees of freedom with normal modes ν_i . The increase ΔT in intramolecular temperature is deduced from:

$$\Delta T = \frac{\Delta E_{vib}}{c_v^{vib}} = \frac{hc/\lambda - E_{0-0}}{c_v^{vib}} \quad (3)$$

The vibrational heat capacity per molecule c_v^{vib} is deduced from the Einstein model [57]:

$$c_v^{vib}(T_0) = k_B \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{h\nu_i}{k_B T_0} \right)^2 \frac{\exp(h\nu_i/k_B T_0)}{(\exp(h\nu_i/k_B T_0) - 1)^2} \quad (4)$$

Table 2

Parameters from the fit of temperature and wavelength dependent quantum yield data. Activation energy $E_a^{(\text{Arrhenius})}$ according to the Arrhenius formula (Eq. (1)), activation energy E_a and conversion parameter D_{exp} according to Eq. (2), upper limit for the conversion parameter D_{theo} (Eq. (5)), and conversion efficiency α of optical excess energy (Eq. (6)).

	$E_a^{(\text{Arrhenius})}$ (cm^{-1})	E_a (cm^{-1})	D_{exp}	D_{theo}	α
Indolyfulgimide in toluene	451	517	0.0044	0.022	0.20
Indolyfulgimide in acetonitrile	475	542	0.0043	0.022	0.19
Indolyfulgide in toluene	701	844	0.0046	0.025	0.18
Indolyfulgide in acetonitrile	1625	1861	0.0033	0.025	0.13

For this situation of complete intramolecular thermalisation the conversion parameter D_{theo} is calculated:

$$k_B(T + \Delta T) = k_B T + k_B \frac{\Delta E_{vib}}{c_{vib}^v} = k_B T + \frac{k_B(hc/\lambda - E_{0-0})}{c_{vib}^v} \quad (5)$$

$$D_{theo} = \frac{k_B}{c_{vib}^v}$$

For the investigated indolyfulgimide 132 (indolyfulgide 120) vibrational normal modes ν_i have to be considered, which are determined from ground state DFT calculations (with a scaling factor of 0.92) [30]. This calculation leads at $T_0 = 300\text{ K}$ to values of the conversion efficiency $D_{theo} = 0.022$ for the indolyfulgimide and $D_{theo} = 0.025$ for the indolyfulgide (see Table 2).

The experimental conversion parameters D_{exp} extracted from the fit are smaller than D_{theo} and thus indicate that the relevant vibrations carry only a small excess population. To describe the degree of energy conversion a relative efficiency α may be introduced according to:

$$\alpha = \frac{D_{exp}}{D_{theo}} \quad (6)$$

For the case of the investigated indolyfulgimide (and indolyfulgide, respectively) this relative conversion efficiency α is in the range between 13% and 20% (see Table 2).

The small value of the conversion efficiency shows convincingly, that (i) the relevant vibrational modes are not directly populated in the optical excitation process, (ii) intramolecular vibrational relaxation is not finished during the short period (few picoseconds) of the excited state lifetime and/or (iii) intermolecular vibrational energy redistribution to the solvent molecules prevents the complete build-up of vibrational excess population. Nevertheless, the observed increase in reaction efficiency with optical excess energy demonstrates that IVR operates on the few picosecond time scale. However IVR is not completed before internal conversion and intermolecular vibrational energy redistribution terminate the ring-opening reaction.

The possibilities to tune the photoreaction yields and dynamics as described in this work are relevant for several applications (RESOLFT or photoswitchable surfaces) of those molecular switches as indicated in the introduction. The overall very low fluorescence yield ensures that disturbing background emission from the switching units is not recorded. The excitation wavelength dependence of the photoreaction can be used to control the efficiency of the switching process, e.g. in non-destructive readout concepts for molecular memory applications.

5. Conclusion

In conclusion, the investigated indolyfulgimides and indolyfulgides show ring-opening reactions on the few picosecond time scale and quantum efficiencies which strongly depend not only on temperature but also on optical excess energy. For the investigated molecules equilibration of vibrational energy is not completed before the ring-opening reaction and intermolecular energy redistribution occurs. The experiments demonstrate that the optical excess energy contributes with 13–20% to the promotion of the ring-opening reaction. This causes the violation of the Kasha–Vavilov rule [36–38] for the investigated indolyfulgimide and indolyfulgide.

Acknowledgements

Supported by Deutsche Forschungsgemeinschaft through the DFG-Cluster of Excellence Munich-Centre for Advanced Photonics,

Cluster of Excellence 314, SFB 658 and SFB 749, the Volkswagen Foundation and the Fonds der Chemischen Industrie. Part of this work was supported by the Alexander von Humboldt-Stiftung through a research grant to Dr. Saleh A. Ahmed.

References

- [1] H. Stobbe, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38 (1905) 3673–3685.
- [2] H. Bouas-Laurent, H. Dürr, Pure Appl. Chem. 73 (2001) 639–665.
- [3] M. Handschuh, M. Seibold, H. Port, H.C. Wolf, J. Phys. Chem. A 101 (1997) 502–506.
- [4] I.B. Ramsteiner, A. Hartschuh, H. Port, Chem. Phys. Lett. 343 (2001) 83–90.
- [5] T. Inada, S. Uchida, Y. Yokoyama, Chem. Lett. (1997) 321–322.
- [6] M.A. Wolak, N.B. Gillespie, C.J. Thomas, R.R. Birge, W.J. Lees, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 144 (2001) 83–91.
- [7] M.A. Wolak, C.J. Thomas, N.B. Gillespie, R.R. Birge, W.J. Lees, J. Org. Chem. 68 (2003) 319–326.
- [8] Y. Yokoyama, Chem. Rev. 100 (2000) 1717–1739.
- [9] B. Otto, K. Rück-Braun, Eur. J. Org. Chem. (2003) 2409–2417.
- [10] C.J. Thomas, M.A. Wolak, R.R. Birge, W.J. Lees, J. Org. Chem. 66 (2001) 1914–1918.
- [11] D. Geppert, L. Seyfarth, de Vivie-Riedle F.R., Appl. Phys. B: Lasers Opt. 79 (2004) 987–992.
- [12] D. Geppert, R. de Vivie-Riedle, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 180 (2006) 282–288.
- [13] S. Malkmus, F. Koller, S. Draxler, T.E. Schrader, W.J. Schreier, T. Brust, J.A. DiGiro-lamo, W.J. Lees, W. Zinth, M. Braun, Adv. Funct. Mater. (2007) 3657–3662.
- [14] N. Henningsen, K.J. Franke, G. Schulze, I. Fernandez-Torrente, B. Prieuwisch, K. Rück-Braun, J.I. Pascual, Chem. Phys. Chem. 9 (2008) 71–73.
- [15] P. Dietrich, F. Michalik, R. Schmidt, C. Gahl, G. Mao, M. Breusing, M.B. Raschke, B. Prieuwisch, T. Elsaesser, R. Mendelsohn, M. Weinel, K. Rück-Braun, Appl. Phys. A 93 (2008) 285–292.
- [16] N. Henningsen, K.J. Franke, I.F. Torrente, G. Schulze, B. Prieuwisch, K. Rück-Braun, J. Dokic, T. Klamroth, P. Saalfrank, J.I. Pascual, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 14843–14848.
- [17] M.J. Comstock, N. Levy, A. Kirakosian, J.W. Cho, F. Lauterwasser, J.H. Harvey, D.A. Strubbe, J.M.J. Frechet, D. Trauner, S.G. Louie, M.F. Crommie, Phys. Rev. Lett. 99 (2007).
- [18] B.Y. Choi, S.J. Kahng, S. Kim, H. Kim, H.W. Kim, Y.J. Song, J. Ihm, Y. Kuk, Phys. Rev. Lett. 96 (2006).
- [19] J. Henzl, M. Mehlhorn, H. Gawronski, K.H. Rieder, K. Morgenstern, Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006) 603–606.
- [20] J. Gaudio, L.J. Lauhon, W. Ho, Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 1918–1921.
- [21] M. Bates, B. Huang, G.T. Dempsey, X.W. Zhuang, Science 317 (2007) 1749–1753.
- [22] M. Hofmann, C. Eggeling, S. Jakobs, S.W. Hell, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 102 (2005) 17565–17569.
- [23] T.A. Klar, S. Jakobs, M. Dyba, A. Egner, S.W. Hell, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 97 (2000) 8206–8210.
- [24] S.W. Hell, J. Wichmann, Opt. Lett. 19 (1994) 780–782.
- [25] M. Heilemann, P. Dedeker, J. Hofkens, M. Sauer, Laser Photon. Rev. 3 (2009) 180–202.
- [26] B. Heinz, S. Malkmus, S. Laimgruber, S. Dietrich, C. Schulz, K. Rück-Braun, M. Braun, W. Zinth, P. Gilch, J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 8577–8584.
- [27] Y.C. Liang, A.S. Dvornikov, P.M. Rentzepis, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 100 (2003) 8109–8112.
- [28] S. Draxler, T. Brust, S. Malkmus, F.O. Koller, B. Heinz, S. Laimgruber, C. Schulz, S. Dietrich, K. Rück-Braun, W. Zinth, M. Braun, J. Mol. Liq. 141 (2008) 130–136.
- [29] S. Malkmus, F.O. Koller, B. Heinz, W.J. Schreier, T.E. Schrader, W. Zinth, C. Schulz, S. Dietrich, K. Rück-Braun, M. Braun, Chem. Phys. Lett. 417 (2006) 266–271.
- [30] F.O. Koller, W.J. Schreier, T.E. Schrader, A. Sieg, S. Malkmus, C. Schulz, S. Dietrich, K. Rück-Braun, W. Zinth, M. Braun, J. Phys. Chem. A 110 (2006) 12769–12776.
- [31] F.O. Koller, W.J. Schreier, T.E. Schrader, S. Malkmus, C. Schulz, S. Dietrich, K. Rück-Braun, M. Braun, J. Phys. Chem. A 112 (2008) 210–214.
- [32] T. Brust, S. Draxler, S. Malkmus, C. Schulz, M. Zastrow, K. Rück-Braun, W. Zinth, M. Braun, J. Mol. Liq. 141 (2008) 137–139.
- [33] T. Cordes, S. Malkmus, J.A. DiGiro-lamo, W.J. Lees, A. Nenov, R. de Vivie-Riedle, M. Braun, W. Zinth, J. Phys. Chem. A 112 (2008) 13364–13371.
- [34] M. Kasha, Discuss. Faraday Soc. (1950) 14–19.
- [35] A.D. McNaught, A. Wilkinson, IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the “Gold Book”), Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.
- [36] S.I. Vavilov, Philos. Mag. 43 (1922) 307–320.
- [37] S.I. Vavilov, Z. Physik 42 (1927) 311–318.
- [38] G.N. Lewis, M. Kasha, J. Am. Chem. Soc. 66 (1944) 2100–2116.
- [39] J.E. Kim, M.J. Tauber, R.A. Mathies, Biochemistry 40 (2001) 13774–13778.
- [40] A. Migani, P.L. Gentili, F. Negri, M. Olivucci, A. Romani, G. Favaro, R.S. Becker, J. Phys. Chem. A 109 (2005) 8684–8692.
- [41] K. Stock, T. Bizjak, S. Lochbrunner, Chem. Phys. Lett. 354 (2002) 409–416.
- [42] F. Matsui, H. Taniguchi, Y. Yokoyama, K. Sugiyama, Y. Kurita, Chem. Lett. (1994) 1869–1872.
- [43] Y. Yokoyama, Y. Kurita, Nippon Kagaku Kaishi (1992) 998–1006.
- [44] A.P. Glaze, H.G. Heller, J. Whittall, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 (1992) 591–594.
- [45] S. Zarwell, S. Dietrich, C. Schulz, P. Dietrich, F. Michalik, K. Rück-Braun, Eur. J. Org. Chem. (2009) 2088–2095.
- [46] S. Malkmus, R. Dürr, C. Sobotta, H. Pulvermacher, W. Zinth, M. Braun, J. Phys. Chem. A 109 (2005) 10488–10492.

2.2 Thermische & optische Überschussenergie: Effekte auf die Ringöffnungsreaktion

- [47] T. Wilhelm, J. Piel, E. Riedle, *Opt. Lett.* 22 (1997) 1494–1496.
- [48] E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein, W. Zinth, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* 71 (2000) 457–465.
- [49] M. Seel, E. Wildermuth, W. Zinth, *Meas. Sci. Technol.* 8 (1997) 449–452.
- [50] R.A. Engh, J.W. Petrich, G.R. Fleming, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 618–621.
- [51] S. Draxler, T. Brust, S. Malkmus, J.A. DiGirolamo, W.J. Lees, W. Zinth, M. Braun, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 5019–5027.
- [52] M. Rappon, R.T. Syvitski, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 94 (1996) 243–247.
- [53] T. Elsaesser, W. Kaiser, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 42 (1991) 83–107.
- [54] E.T.J. Nibbering, H. Fidder, E. Pines, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 56 (2005) 337–367.
- [55] A.L. Malinovsky, Y.S. Doljikov, A.A. Makarov, N.D.D. Ogurok, E.A. Ryabov, *Chem. Phys. Lett.* 419 (2006) 511–516.
- [56] T. Kiba, S. Sato, S. Akimoto, T. Kasajima, I. Yamazaki, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 178 (2006) 201–207.
- [57] G. Adam, O. Hittmair, *Wärmetheorie*, Vieweg, Braunschweig, 1992.

2.3 Photozyklus des Fulgimids

Dieser Abschnitt stellt den kompletten Photozyklus des Fulgimids vor, der mit den Methoden der transienten Absorptionsspektroskopie im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich und der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie untersucht wurde. Er ist ein Abdruck des Artikels³

Simone Draxler, Thomas Brust, Stephan Malkmus, Florian O. Koller, Björn Heinz, Stefan Laimgruber, Christine Schulz, Steffen Dietrich, Karola Rück-Braun, Wolfgang Zinth, Markus Braun: „*Ultrafast reaction dynamics of the complete photo cycle of an indolyfulgimide studied by absorption, fluorescence and vibrational spectroscopy*“, *Journal of Molecular Liquids* 141 (2008) 130-136.

Die Fluoreszenzexperimente, die Experimente im Nahinfraroten und die transienten Absorptionsmessungen zur Ringschlussreaktion wurden dabei in Zusammenarbeit mit anderen Arbeitsgruppen am Lehrstuhl für BioMolekulare Optik durchgeführt. Genauere Beschreibungen der verwendeten Versuchsaufbauten finden sich in [Lai06, Kol07a, Hei08].

³ Reprinted from *Journal of Molecular Liquids* 141(3): Simone Draxler, Thomas Brust, Stephan Malkmus, Florian O. Koller, Björn Heinz, Stefan Laimgruber, Christine Schulz, Steffen Dietrich, Karola Rück-Braun, Wolfgang Zinth, Markus Braun: *Ultrafast reaction dynamics of the complete photo cycle of an indolyfulgimide studied by absorption, fluorescence and vibrational spectroscopy*, p. 130-136, Copyright 2008, with permission from Elsevier.



ELSEVIER

Journal of Molecular Liquids 141 (2008) 130–136

 journal of
**MOLECULAR
 LIQUIDS**

www.elsevier.com/locate/molliq

Ultrafast reaction dynamics of the complete photo cycle of an indolylfulgimide studied by absorption, fluorescence and vibrational spectroscopy

Simone Draxler^a, Thomas Brust^a, Stephan Malkmus^a, Florian O. Koller^a, Björn Heinz^a, Stefan Laimgruber^a, Christine Schulz^b, Steffen Dietrich^b, Karola Rück-Braun^b, Wolfgang Zinth^a, Markus Braun^{a,*}

^a *BioMolekulare Optik, Fakultät für Physik, Ludwig-Maximilians-Universität München, Oettingenstr. 67, D-80538 München, Germany*
^b *Institut für Chemie, Technische Universität Berlin, Str. d. 17. Juni 135, D-10623 Berlin, Germany*

Available online 13 February 2008

Abstract

The reaction dynamics of the complete photo cycle, ring-opening ($C \rightarrow E$) and ring-closure ($E \rightarrow C$), of *N*-methyl-(6-bromo-1,2-dimethyl-3-indolyl)fulgimide dissolved in acetonitrile are analysed via steady-state and ultrafast spectroscopy using transient absorption in the UV/VIS and mid-IR complemented by ultrafast fluorescence broad-band spectroscopy with a Kerr-gate setup. For the $C \rightarrow E$ ring-opening reaction induced by light at ~ 550 nm, a time constant of ~ 3 ps was found for the S_1 decay and the S_0 repopulation. Non-exponential signatures, which occur in the 10 ps time domain, were observed and are assigned to the cooling of hot molecules in the electronic ground state. The $E \rightarrow C$ reaction dynamics induced by UV-light pulses at 360 nm and 387 nm occur within less than 1 ps and are followed by vibrational cooling on the 10 ps time domain. Thus, both ring-opening and ring-closure reactions are completed within a few picoseconds. From transient IR studies and fluorescence measurements it is concluded that these pericyclic reactions occur from different geometries on the excited state potential energy surface.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Fulgide; Photochromism; Ultrafast dynamics; Molecular switch

1. Introduction

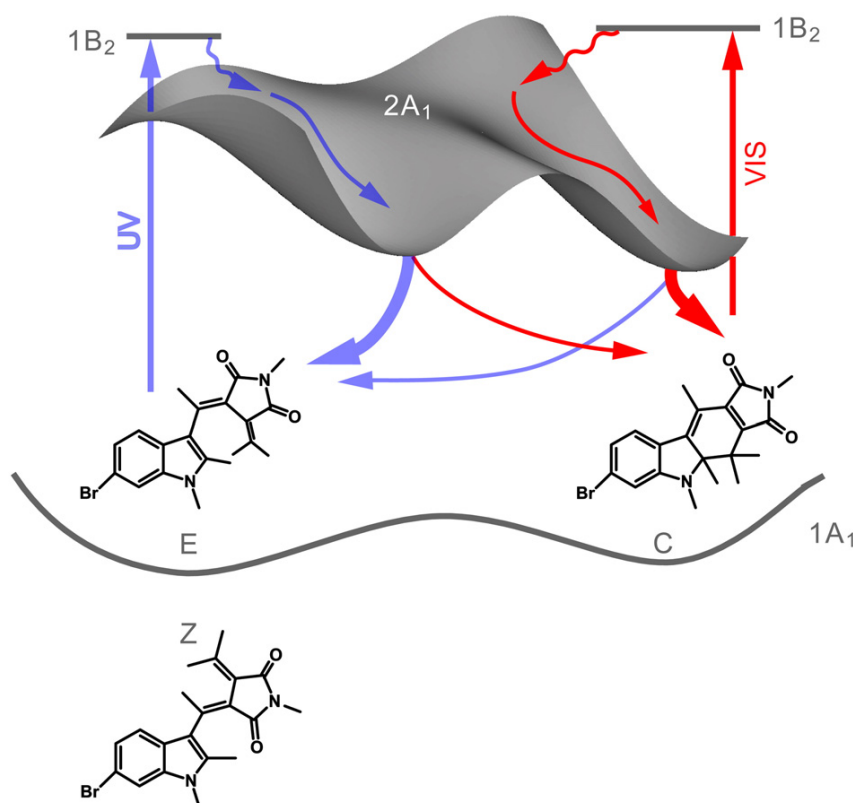
Fulgimides and fulgides are photochromic molecular switches [1] where ring-opening, ring-closure and isomerisation reactions take place. The active centre is a cyclohexadiene (CHD) motif, which photoconverts to all-cis hexatriene (HT). Fulgimides and fulgides are found in three isomers C, E and Z which all absorb in the UV, structures see for example bottom of Scheme 1. Only the closed C-isomer has an additional broad absorption band in the VIS or the NIR spectral range. The different isomers can be converted reversibly into each other upon light illumination via two types of photoreactions: the pericyclic ring-opening ($C \rightarrow E$) and ring-closure ($E \rightarrow C$) reactions, and the isomerisation reactions $E \rightarrow Z$ and $Z \rightarrow E$. The pronounced photochromism is

caused by the pericyclic reactions, which induce strong changes in the UV and visible absorption spectra.

Fulgimides and fulgides have been used extensively for different applications. They serve as molecular switches to trigger energy transfer [2], fluorescence yield [3] or the structure of biopolymers. For data storage applications molecular switches are desired, which are not only well addressable, but also exhibit ultrafast switching for write, erase and read-out operations. Fulgimides and fulgides turn out to be promising candidates for such ultrafast applications [2–8]. Especially indolyl-substituted fulgimides are known for the thermal stability of their isomers and low chemical fatigue [7,9]. Ultrafast reaction dynamics of fulgimides and fulgides have been found for the ring-closure [10–13], $Z \rightarrow E$ isomerisation [14] and recently for the ring-opening [10,15–17].

Recent studies on the ring-opening reaction dynamics of a special *N*-methyl-(6-bromo-1,2-dimethyl-3-indolyl)fulgimide were carried out in the nonpolar solvent tetrachloroethylene [15]. Transient absorption experiments in the VIS and mid-IR

* Corresponding author. Tel.: +49 89 2180 9215; fax: +49 89 2180 9202.
 E-mail address: markus.braun@physik.uni-muenchen.de (M. Braun).



Scheme 1. Reaction scheme of the investigated *N*-methyl-(6-bromo-1,2-dimethyl-3-indolyl)fulgimide. The structures of the isomers relevant in this study (E and C) are shown in their respective ground state minima. The structure of the Z-form is depicted below the intrinsic part of the scheme for the sake of completeness. The ring-opened E-form is excited by UV-light from the $1A_1$ state to the $1B_2$ state, than goes to the dark $2A_1$ state and reacts to either of the ground state minima (nomenclature see text). The closed C-form vice versa is excited by visible light and reacts through another electronic minimum of the $2A_1$ surface to the two ground state isomers.

demonstrated the ultrafast character of the ring-opening reaction, with a time constant of 2.1 ps. Cooling dynamics in the range of 10–40 ps of the hot ground states of both product and educt were found. The ring-opening reaction occurs with a quantum efficiency of 11%. Further experiments in the infrared spectral range confirmed these results [17].

Somewhat different kinetics were observed for indolylfulgimide dissolved in the polar solvent acetonitrile [16] investigated by time-resolved fluorescence and transient absorption spectroscopy in the VIS. For the ring-opening reaction two time constants, 90 fs and 2.4 ps, and for the ring-closure reaction also two time constants, 55 fs and 0.4 ps, were observed. In Scheme 1 we show a reaction model which follows a two-dimensional model, suggested for the CHD/HT system [6] and for a furylfulgide [18] from quantum dynamics simulations. The nomenclature of the electronic states ($1A_1$, $2A_1$ and $1B_2$) was adopted from the molecules CHD/HT representing the photochromic core of the indolylfulgimide molecule. After excitation into the $1B_2$ state the isomers undergo internal conversion to the excited $2A_1$ state (90 fs ring-opening, 55 fs ring-closure). On the $2A_1$ potential energy surface both isomers reach different electronic minima on the excited state potential energy surface from which they undergo a further internal conversion into the $1A_1$ ground state of the C- and E-form (2.4 ps for the ring-opening, 0.4 ps for the ring-closure).

In the literature most studies use only one method of ultrafast spectroscopy, which may be insensitive to relevant processes. However, photochromic reactions can be examined by many types of experiments. With UV/VIS stationary absorption spectroscopy, transitions in the Franck–Condon geometry are monitored. IR steady-state spectroscopy monitors the molecular structure in the geometry of the electronic ground state. Emission from the relaxed S_1 geometry is observed by steady-state fluorescence measurements. The dynamics of photochromic reactions can be examined by time-resolved measurements: In the transient absorption spectroscopy in the UV/VIS spectral range, ground state and excited state dynamics may be observed simultaneously. They contain much information, but sometimes it is hard to assign the origin of the signal. By time-resolved fluorescence spectroscopy only excited state dynamics are monitored. So the combination of both methods should allow for a better assignment of the recorded dynamics to ground and excited state processes. In addition, transient absorption spectroscopy in the infrared spectral range yields clear signatures of structural changes via their vibrational characteristics.

In this work we present the results of steady-state and transient experiments on the complete ultrafast reaction cycle (ring-opening and ring-closure) of *N*-methyl-(6-bromo-1,2-dimethyl-3-indolyl)fulgimide in the polar solvent (acetonitrile) with different

spectroscopic methods. The reactions were investigated by steady-state fluorescence and absorption spectroscopy in the UV/VIS and mid-IR. Transient absorption spectroscopy was performed in the UV/VIS and mid-IR spectral range and combined with broadband time-resolved fluorescence spectroscopy. The dynamics found for the electronic transitions are compared to structural changes monitored by vibrational spectroscopy.

2. Experimental

2.1. Sample preparation

The synthesis of the investigated *N*-methyl-(6-bromo-1,2-dimethyl-3-indolyl)fulgimide is published in Ref. [19]. In all experiments the indolylfulgimide was dissolved in acetonitrile purchased from Sigma Aldrich Chemie GmbH without further purification. Flow-cuvettes and a peristaltic pump were used to exchange the sample between consecutive laser shots. The absorption at the excitation wavelengths was adjusted to ~ 1 OD for the flow-cuvettes. The photostationary state PSS-365 was prepared by illuminating the sample with an Hg(Xe) lamp (10 mW at 365 nm). The PSS-570 was generated via VIS illumination of the molecules in the PSS-365 with a cold light source (Schott, KLC2500 with optical filters GG400 and KG2). In the PSS-570 where the visible band is totally bleached, no molecules in the C-form remain in the sample. The fulgimide samples in the PSS-365 contain a mixture of the three isomers C, E and Z with defined concentrations (Z: 22%, E: 19%, C: 59%) [19]. A sample containing pure C-form was obtained by HPLC of an isomeric mixture. To produce a sample containing only the E-form, the C-form sample was exposed to visible light until all C-form molecules were transformed. Note: no Z-form molecules are formed by illumination of the C-form by visible light as was shown by NMR analyses.

The E \rightarrow Z photoisomerisation reaction has been measured in chemically very similar molecules and the respective quantum yields are found to be much smaller (1/46 to 1/14) [8] as for the competing E \rightarrow C ring-closure reaction. As a consequence the E \rightarrow Z isomerisation reaction plays a minor role in the photochemistry of the E-form. In addition, for the performed experiments on the ring-closure reaction, the detection wavelengths in the VIS were chosen in a way, that the formation of the Z-form is not tracked. Also in the IR measurements there is no indication of absorption transients related to the Z-form. Therefore, the Z-form is neglected below in the discussion of the presented results.

2.2. Steady-state measurements

Steady-state fluorescence spectra were recorded by a system consisting of spectrometer and CCD array. The sample was excited at 540 nm for C \rightarrow E and 387 nm for E \rightarrow C (see below). The obtained spectra were corrected for the efficiency and spectral sensitivity of the detection system. The mid-IR characterisation was done with an IFS66 FT-IR from Bruker. Steady-state absorption spectra in the UV/VIS range were measured with a Perkin Elmer lambda 19.

2.3. Time-resolved experiments

For all time-resolved measurements Ti:sapphire amplifier systems working at 1 kHz repetition rate were used. The reactions were investigated with three complementary methods described below in a PSS-365 sample for the ring-opening reaction and in a PSS-570 sample for the ring-closure reaction.

2.3.1. Transient absorption measurements in the UV/VIS spectral range

For the time-resolved pump-probe experiment of the C \rightarrow E reaction a self-built Ti:sapphire based laser system was used (for details see [20]). Two non-collinear optical parametric amplifiers (NOPA) [21,22] delivered pump pulses at 540 nm and spectrally broad probe pulses between 570 and 630 nm. The broad-band probe pulses were detected by a 42-channel diode array [23]. The time-resolution of the experiment was better than 50 fs, as determined via a cross-correlation experiment.

Transient absorption of the E \rightarrow C reaction was recorded using the frequency-doubled output of a Clark CPA2001 at 387 nm for the excitation of the sample. CaF₂ white light pulses [24,25] with magic angle polarisation with respect to the pump pulse were used as probe light and detected by a 512 channel diode array at 1 kHz read-out rate [25]. A time-resolution of 200 fs (fwhm) was determined for the experiment, using the Kerr effect induced by the pump pulse in a cuvette, containing pure solvent, to gate the probe light.

2.3.2. Time-resolved fluorescence spectroscopy

The time-resolved fluorescence was recorded using a Kerr-gate setup described in detail in Ref. [26]. Briefly, a NOPA was used for excitation at 540 nm (C \rightarrow E), and the frequency-doubled CPA output for excitation at 387 nm (E \rightarrow C). An optical parametric amplifier (OPA) delivered gate pulses at 1100 nm. Gated fluorescence light was detected using a system of spectrometer and CCD array. The time-resolution of the setup was determined via cross-correlating scattered excitation light with the gate pulse, values of 90 fs (fwhm) for the C \rightarrow E and 140 fs for the E \rightarrow C reaction were obtained. Experimental data are analysed by using the global fitting procedure described in Ref. [16].

2.3.3. Transient absorption measurements in the IR spectral range

The femtosecond time-resolved pump-probe experiments in the IR spectral range used a self-built Ti:sapphire based laser system. For the C \rightarrow E reaction pump pulses at 550 nm with an autocorrelation length (fwhm) of 55 fs were delivered by a single stage NOPA. For the E \rightarrow C reaction pump pulses at 360 nm were created by sum frequency generation (SFG), whereby the output of a NOPA was mixed with the laser fundamental [27]. Tuneable mid-IR probe pulses were generated by a multistage parametric process (for details see [28]). After passing the sample the spectrally dispersed probe pulses were detected with MCT arrays (32 elements, Infrared Associated). The data were recorded for parallel polarisation of pump and probe pulse. The instrumental response function had a width of less than 300 fs (fwhm) as determined by cross-correlation.

3. Results

3.1. Stationary spectroscopy

In Fig. 1 a) the stationary absorption and fluorescence spectra of the two involved isomers of the indolylfulgimide are shown. Both isomers exhibit absorption in the UV, whereas only the C-form shows a characteristic absorption band in the VIS spectral range (peak at 550 nm). The fluorescence spectra of both isomers are unstructured with maxima at 830 nm for the C-form and 520 nm for the E-form. The vibrational mid-IR absorption spectra in the fingerprint region of the C- and E-isomer exhibit several well-separated bands, which provide specific information about the isomeric state of the molecule, see Fig. 1 b). They show about a dozen bands in the displayed spectral region from 1300 cm^{-1} to 1800 cm^{-1} that change distinctly due to isomerisation.

DFT calculations for these two isomers were performed [17]. Combining the experimental absorption spectra with the calculations, it was possible to assign the absorption bands to the corresponding vibrational modes providing structural information about the molecule [17]. For example, the pericyclic ring-opening reaction changes the bond of the basis of the succinic anhydride ring (see Scheme 1) from a double to a single bond character. Consequently, also the electronic configuration of the succinic anhydride ring is altered resulting in a shift of the C=O oscillation frequencies around 1700 cm^{-1} . Therefore the strong and discrete C=O oscillations are ideal marker bands of the pericyclic reactions for transient absorption spectroscopy in the mid-IR.

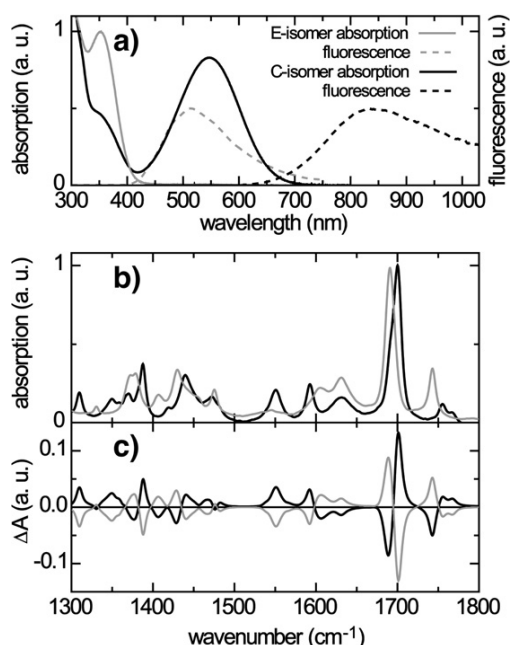


Fig. 1. Steady-state spectra of the indolylfulgimide. a) Electronic absorption spectra (solid lines), of the pure C-form (black) and the pure E-form (grey) and corresponding fluorescence spectra (dashed lines). b) Absorption spectra in the mid-IR range, pure C-form (black), and pure E-form (grey). c) Steady-state difference spectra between the photostationary states PSS-365 and PSS-570: ring-closure reaction (black) and ring-opening reaction (grey).

In Fig. 1 c) steady-state difference IR-spectra between the PSS-365 and PSS-570 are depicted. They are well reproducible for several illumination cycles, implying that there is low chemical fatigue [7,9]. In addition the symmetry of the steady-state difference spectra indicates that there is no further reaction channel. So the black line (grey line) corresponds to the absorption changes due to the ring-closure reaction (ring-opening reaction).

The quantum efficiencies for the photoreactions of the indolylfulgimide molecule dissolved in acetonitrile are found to be $6\% \pm 1\%$ for the ring-opening reaction $C \rightarrow E$ and about $20\% \pm 5\%$ for the ring-closure reaction $E \rightarrow C$ (data not shown).

3.2. Ultrafast spectroscopy

3.2.1. C → E ring-opening reaction

The ring-opening reaction was investigated with three complementary methods using the PSS-365 sample. In each experiment the data were detected over a wide spectral range. In Fig. 2 the ultrafast dynamics of the C → E ring-opening reaction are shown at specific observation wavelengths.

3.2.1.1. Transient absorption in the visible spectral range.

A global analysis of the absorption data recorded in the VIS reveals three time constants, 60 fs, 2.4 ps and 8 ps. In Fig. 2 a) and b) transient absorption is shown for the probe wavelengths 653 nm and 602 nm, both in the range of the excited state absorption (ESA). The dominant time constant of 2.4 ps is clearly visible in both transients. For short probe wavelengths, displayed in Fig. 2 a), the fast component of 60 fs can also be seen. The slow component (8 ps), which is very weak, has a typical spectral signature (not shown here) corresponding to the vibrational cooling of the hot molecules in the ground state. For long delay times a weak negative offset due to product formation (disappearance of the educt) is observed. This loss is most pronounced at about 550 nm and corresponds to the maximum of the C-form steady-state absorption. The steady-state difference spectrum (additional E absorption and less C absorption, not shown here) is matched after 50 ps. This indicates that the ring-opening reaction is completed on the picosecond time scale.

3.2.1.2. Time-resolved fluorescence.

The time-resolved fluorescence measurements with the broad-band Kerr-gate setup monitor, in contrast to the transient absorption measurements, excited state dynamics exclusively. In Fig. 2 c) and d) time-resolved fluorescence data are plotted for emission wavelengths of 820 nm and 695 nm. Here, the observed time constants directly represent the dynamics in the excited state. Obviously the emission decay takes place on two different time scales: 90 fs and 2.4 ps. The blue part of the spectrum (max. at $\sim 700\text{ nm}$) decays with a time constant of 90 fs, whereas in the red part (max at $\sim 850\text{ nm}$) a dominant time constant of 2.4 ps monitors the decay of the excited state.

3.2.1.3. Transient absorption in the infrared spectral range.

The transient absorption measurements in the IR spectral range also indicate that the ring-opening reaction is finished within

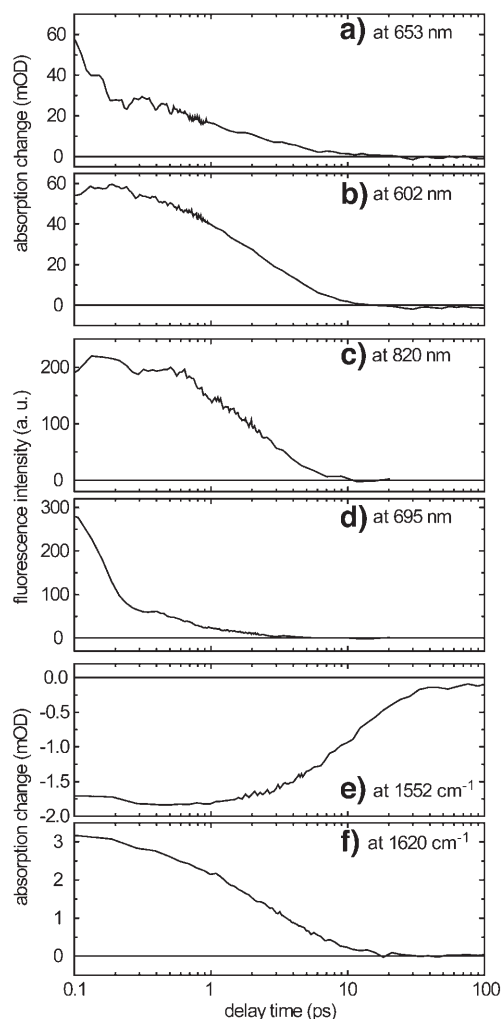


Fig. 2. Transients of the ring-opening reaction pumped in the VIS at a)–d) 540 nm, and e), f) 550 nm. a), b) transient absorption and c), d) time-resolved fluorescence probed at different wavelengths (see legend). e), f) transient absorption signals at two IR frequencies.

50 ps. Here, the transient spectrum reproduces the steady-state difference spectrum (grey line in Fig. 1 c). In the transient data set also absorption bands are observed at spectral positions different from those of ground states of the isomers E and C (Fig. 1b). These additional transient absorption bands exhibit positive amplitude changes which appear instantaneously after photo excitation (within the time-resolution of the experiment) and decay to a zero offset with a time constant of about 3–4 ps. A similar time constant (2.4 ps) was already observed in the transient absorption spectroscopy in the VIS spectral range and in the time-resolved fluorescence. Hence it is implied that bands at these wavenumbers correspond to modes in the excited electronic state.

In Fig. 2 e) the dynamics of the educt ground state mode at 1552 cm^{-1} are shown. At this wavenumber the ground state of the C-form absorbs, whereas there is no absorption from the E-form ground state (compare also Fig. 1b). One observes an

instantaneous bleach of absorption, which decays with a time constant of 3–4 ps. A strong non-exponential contribution in the 10 to 20 ps range is found which is assigned to vibrational cooling. For long delay times an absorption decrease due to product formation (disappearance of the educt) is found.

In Fig. 2 f) the transient absorption signal at 1620 cm^{-1} , a spectral range without any absorption from the ground states of the C- and E-form, is shown. Here, the observed positive absorption change decays with a time constant of about 3–4 ps without offset. These transients are due to vibrational modes in the excited electronic state.

3.2.2. $E \rightarrow C$ ring-closure reaction

For the ring-closure reaction, the time-resolved experiments were performed with a PSS-570 sample. Signals were recorded at specific observation wavelengths as a function of delay time. They are displayed in Fig. 3.

3.2.2.1. Transient absorption in the visible spectral range.

By a global fit analysis three kinetic components with the time constants 150 fs, 0.4 ps and 7 ps are extracted from the transient absorption data set. The main components 0.4 ps and 7 ps are well seen in Fig. 3 a) (transient for 577 nm) and b) (transient for 432 nm), both in the spectral region dominated by ESA. The 0.4 ps kinetic corresponds to the S_1 decay as inferred from the fluorescence experiments (see below). The 7 ps with a typical spectral signature (not shown here) represents vibrational cooling of the hot molecules in the electronic ground state. For long delay times a positive offset indicating product formation is clearly seen. This offset has a maximum at about 550 nm (not shown here), corresponding to the maximum of the C-form steady-state absorption.

3.2.2.2. Time-resolved fluorescence. The time-resolved emission data yield time constants of 60 fs and 0.4 ps. Characteristic time traces of the fluorescence decay are plotted in Fig. 3 c) for 525 nm and d) for 425 nm. The 60 fs component is most pronounced around 450 nm, whereas the 0.4 ps component is centred at approximately 520 nm. The decay of the emission with 0.4 ps supports the idea that the lifetime of the excited electronic state occurs with this time constant.

3.2.2.3. Transient absorption in the infrared spectral range.

In Fig. 3 e) the transient absorption signal at 1745 cm^{-1} is shown. Here the ground state of the E-form absorbs. There is no absorption of the C-form ground state. At this wavenumber the absorption is instantaneously bleached after photo excitation. A part of the bleach recovers with a time constant of 0.5 ps. Additionally a non-exponential absorption change points to vibrational cooling in the 10 ps time range. For later delay times a negative offset due to product formation (reduced concentration of the educt) is left. The steady-state difference spectrum (see Fig. 1c) is reproduced 50 ps (not shown here).

The dynamics shown in Fig. 3 f) at 1655 cm^{-1} reveal features typical for a vibrational mode in the excited state. At this wavenumber neither of the isomers E and C in the electronic ground states absorb. Here, an additional absorption

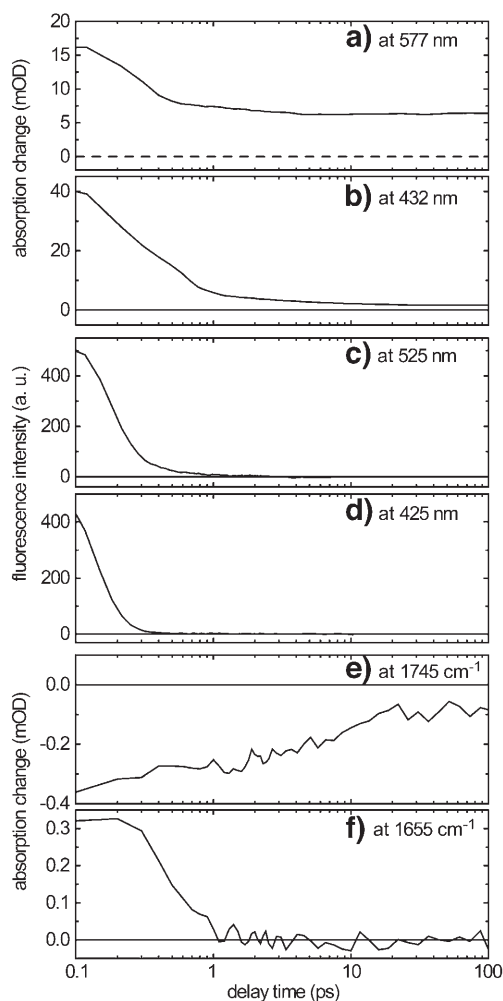


Fig. 3. Transients of the ring-closure reaction pumped in the UV at a)–d) 387 nm and e), f) 360 nm. a), b) transient absorption and c), d) time-resolved fluorescence probed at different wavelengths in the visible spectral range. e), f) transient absorption signals at various IR frequencies (see legend).

arises instantaneously after photo excitation and decays with a time constant of 0.5 ps to a zero offset. This time constant corresponds again to the lifetime of the excited state.

4. Discussion

The presented experiments on the full reaction cycle of the indolylfulgimide in the polar solvent acetonitrile give a consistent picture of the pathway of the reaction cycle. The combination of transient absorption spectroscopy in the visible and ultraviolet spectral range together with time-resolved fluorescence spectroscopy allows a clear assignment of the recorded dynamics. Additional information is obtained from transient absorption spectroscopy in the infrared spectral range.

For the ring-opening reaction a biphasic fluorescence decay is found. The blue part of the emission spectrum decays within less than 100 fs, whereas in the red part a time constant of 2.4 ps

is most pronounced (excited state lifetime). This slower time constant is also observed in the transient absorption measurement in the UV/VIS range. In the IR spectral range a related picosecond time constant is found.

The combination of these data leads to the following picture: The absorption of a photon populates the Franck–Condon state which is left on the time scale of 100 fs presumably by solvation processes and by the transition to the $2A_1$ state. With ~ 3 ps the excited electronic state is left and the vibrationally hot product is formed. After cooling processes on the 10 ps time scale no further reaction dynamics are observed. Therefore participation of any long-lived intermediate state can be excluded.

For the ring-closure reaction we find a 90 fs reaction in the excited electronic state and the ultrarapid product formation with a 0.4 ps time constant. Also for the ring-closure reaction vibrational cooling on the 10 ps domain is observed.

Ring-opening and ring-closure reaction have many similarities. They both show biphasic dynamics and a direct transfer to the product ground state without any long-lived intermediate state.

Nevertheless there are also differences to notice. For the ring-opening reaction the fluorescence spectrum peaks at 830 nm and for the ring-closure reaction at 520 nm. This means that the configurations of the relaxed excited state from where the ring-opening/ring-closure reaction starts differ for the two reactions. Also, there are different vibrational spectra of the excited electronic states for the two reactions, indicating structurally different molecular configurations of the relaxed excited state. Additionally, the product formation time for the ring-opening reaction is longer than for the ring-closure reaction by a factor of 6 and the quantum efficiency is considerably smaller. Therefore we conclude that the reaction path is different for the two reactions and that they occur from two different electronic minima of the potential energy surface of the excited state as depicted in Scheme 1.

5. Conclusion

We have investigated the full ultrafast reaction cycle (ring-opening and ring-closure) of an indolylfulgimide with three complementary methods. Thereby we find that the excited state lifetime equals the photoproduct formation time and that there is a direct transfer from the electronically excited to the ground state of the C- and E-form within approximately 3 ps for the ring-opening and 0.5 ps for the ring-closure reaction. There is no long-lived intermediate state. Time constants on the 10 ps time scale can be assigned to vibrational cooling. We conclude, that the reactions occur from two different relaxed geometries in the electronically excited state.

Acknowledgements

We thank P. Gilch for the fluorescence data recorded in his lab and for the fruitful discussion. This work was supported by Deutsche Forschungsgemeinschaft through the DFG-Cluster of Excellence Munich-Centre for Advanced Photonics and the SFB 749.

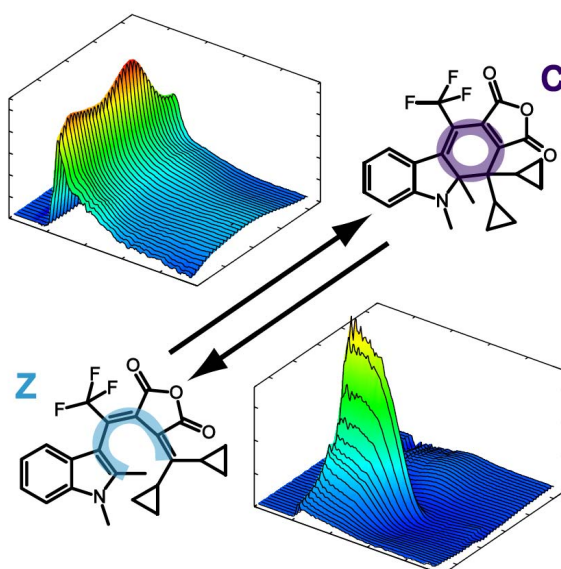
References

- [1] Y. Yokoyama, Chem. Rev. 100 (2000) 1717.
- [2] I.B. Ramsteiner, A. Hartschuh, H. Port, Chem. Phys. Lett. 343 (2001) 83.
- [3] T. Inada, S. Uchida, Y. Yokoyama, Chem. Lett. (1997) 321.
- [4] S. Malkmus, F.O. Koller, S. Draxler, T.E. Schrader, W.J. Schreier, T. Burst, J.A. DiGirolamo, W.J. Lees, W. Zinth, M. Braun, Adv. Funct. Mater. 17 (2007) 3657.
- [5] D. Geppert, R. de Vivie-Riedle, J. Photochem. Photobiol., A Chem. 180 (2006) 282.
- [6] D. Geppert, L. Seyfarth, R. de Vivie-Riedle, Appl. Phys., B Lasers Opt. 79 (2004) 987.
- [7] M.A. Wolak, N.B. Gillespie, C.J. Thomas, R.R. Birge, W.J. Lees, J. Photochem. Photobiol., A Chem. 144 (2001) 83.
- [8] M.A. Wolak, C.J. Thomas, N.B. Gillespie, R.R. Birge, W.J. Lees, J. Org. Chem. 68 (2003) 319.
- [9] C.J. Thomas, M.A. Wolak, R.R. Birge, W.J. Lees, J. Org. Chem. 66 (2001) 1914.
- [10] F.O. Koller, W.J. Schreier, T.E. Schrader, S. Malkmus, C. Schulz, S. Dietrich, K. Rück-Braun, M. Braun, J. Phys. Chem., A 112 (2008) 210.
- [11] M. Handschuh, M. Seibold, H. Port, H.C. Wolf, J. Phys. Chem., A 101 (1997) 502.
- [12] S. Kurita, A. Kashiwagi, Y. Kurita, H. Miyasaka, N. Mataga, Chem. Phys. Lett. 171 (1990) 553.
- [13] D.A. Parthenopoulos, P.M. Rentzepis, J. Mol. Struct. 224 (1990) 297.
- [14] F. Renth, M. Foca, A. Petter, F. Temps, Chem. Phys. Lett. 428 (2006) 62.
- [15] S. Malkmus, F.O. Koller, B. Heinz, W.J. Schreier, T.E. Schrader, W. Zinth, C. Schulz, S. Dietrich, K. Rück-Braun, M. Braun, Chem. Phys. Lett. 417 (2006) 266.
- [16] B. Heinz, S. Malkmus, S. Laimgruber, S. Dietrich, C. Schulz, K. Rück-Braun, M. Braun, W. Zinth, P. Gilch, J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 8577.
- [17] F.O. Koller, W.J. Schreier, T.E. Schrader, A. Sieg, S. Malkmus, C. Schulz, S. Dietrich, K. Rück-Braun, W. Zinth, M. Braun, J. Phys. Chem., A 110 (2006) 12769.
- [18] J. Voll, T. Kerscher, D. Geppert, R. de Vivie-Riedle, J. Photochem. Photobiol., A 190 (2007) 352.
- [19] S. Dietrich, <http://opus.kobv.de/tuberlin/volltexte/2006/1454/>, URN: urn:nbn:de:kobv:83-opus-14541, Synthese und photochrome Eigenschaften funktionalisierter Indolyfulgimide, Dissertation, Institut für Chemie der Fakultät II — Mathematik und Naturwissenschaften, Technische Universität Berlin, 2006.
- [20] S. Malkmus, R. Dürr, C. Sobotta, H. Pulvermacher, W. Zinth, M. Braun, J. Phys. Chem., A 109 (2005) 10488.
- [21] E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein, W. Zinth, Appl. Phys., B 71 (2000) 457.
- [22] T. Wilhelm, J. Piel, E. Riedle, Opt. Lett. 22 (1997) 1494.
- [23] M. Seel, E. Wildermuth, W. Zinth, Meas. Sci. Technol. 8 (1997) 449.
- [24] R. Huber, H. Satzger, W. Zinth, J. Wachtveitl, Opt. Commun. 194 (2001) 443.
- [25] S. Laimgruber, H. Schachenmayr, B. Schmidt, W. Zinth, P. Gilch, Appl. Phys., B Lasers Opt. 85 (2006) 557.
- [26] B. Schmidt, S. Laimgruber, W. Zinth, P. Gilch, Appl. Phys., B Lasers Opt. 76 (2003) 809.
- [27] I.Z. Kozma, P. Baum, S. Lochbrunner, E. Riedle, Opt. Express 11 (2003) 3110.
- [28] T. Schrader, A. Sieg, F. Koller, W. Schreier, Q. An, W. Zinth, P. Gilch, Chem. Phys. Lett. 392 (2004) 358.

2.4 Beziehung zwischen Dynamik, Ausbeute, Photostabilität und Molekülgeometrie

Dieser Abschnitt beschreibt die Dynamik und Ausbeute der Ringöffnungs- und Ringschlussreaktion von Fulgid **1** und des neu synthetisierten Fulgids **2** sowie den Zusammenhang zwischen Photostabilität und Geometrie dieser Moleküle. Er ist ein Abdruck des Artikels⁴

Thomas Brust, Simone Draxler, Alexander Popp, Xi Chen, Watson J. Lees, Wolfgang Zinth, Markus Braun: „*Stability and reaction dynamics of trifluorinated indolyfulgides*“, *Chemical Physics Letters* 477 (2009) 298-303.



Ultrafast dynamics and efficiencies of the pericyclic photoreactions of a photochromic trifluorinated indolyfulgide with substituted cyclopropyl rings.

⁴ Reprinted from *Chemical Physics Letters* 477(4-6): Thomas Brust, Simone Draxler, Alexander Popp, Xi Chen, Watson J. Lees, Wolfgang Zinth, Markus Braun: *Stability and reaction dynamics of trifluorinated indolyfulgides*, p. 298-303, Copyright 2009, with permission from Elsevier.



Stability and reaction dynamics of trifluorinated indolylfulgides

Thomas Brust^a, Simone Draxler^a, Alexander Popp^a, Xi Chen^b, Watson J. Lees^b, Wolfgang Zinth^a, Markus Braun^{a,*}

^aBioMolekulare Optik, Fakultät für Physik, Ludwig-Maximilians-Universität München and Center for Integrated Protein Science Munich (CIPSM), Oettingenstr. 67, D-80538 München, Germany

^bDepartment of Chemistry and Biochemistry, Florida International University, 11200 SW 8th Street, Miami, Florida 33199, USA

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 June 2009

In final form 2 July 2009

Available online 5 July 2009

ABSTRACT

Quantum efficiencies and ultrafast dynamics of the ring-closure and ring-opening reaction of a trifluorinated dicycloparyl indolylfulgide with improved photostability are investigated by stationary and ultrafast absorption spectroscopy. The ring-closure reaction occurs on the time scale of 200 fs and is found to be temperature independent ($T = 287\text{--}333\text{ K}$). However, an activated behaviour is observed for the ring-opening reaction. A comparison with the corresponding non-substituted indolylfulgide shows that the dicycloparyl group favours the open isomer via lower cyclisation and higher cycloreversion quantum efficiencies and faster dynamics of the ring-opening reaction.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Fulgides are photochromic switches, which can undergo ring-opening, ring-closure and *E/Z*-isomerisation reactions after photoexcitation [1–4]. Therefore fulgides are possible candidates for applications as optical switches and memories for data storage [5–12]. Fluorinated indolylfulgides stand out due to well separated absorption spectra for the *Z*- and *C*-form in the UV and visible spectral range and high thermal and photochemical stability [13].

Recently, reaction dynamics and efficiencies of the ring-opening and ring-closure reactions of a trifluorinated indolylfulgide (fulgide **1** in Scheme) were studied in several investigations and the following reaction model was proposed [5,14–17] (values for reaction times and quantum efficiencies were obtained for fulgide **1** dissolved in 1,4-dioxane at room temperature):

(i) Ring-closure reaction: The *Z*-form isomers exist in two pairs of enantiomers [2,18]. One pair can perform the ring-closure reaction and the other may not. After photoexcitation at 400 nm *Z*-form molecules are excited from the electronic ground state S_0 to the first excited state S_1 . From the S_1 state (lifetime about 0.3 ps) ring-closure to the *C*-form ground state (quantum efficiency about 15%) and internal conversion to the *Z*-form ground state (about 84%) occur. A small fraction (about 1%) can switch into the *E*-isomer, which will be neglected in the further examinations. Additional cooling dynamics of the newly formed hot ground state *C*- and *Z*-form molecules are observed in the 10 ps time range.

(ii) Ring-opening reaction: Photoexcitation of the closed *C*-form by visible light populates the Franck–Condon state. With a time constant of several hundred fs wave packet motion, vibrational re-arrangement and solvent dynamics are observed and a relaxed S_1 state is formed. The depopulation of the first excited state to the ground state of the product, the *Z*-form (yield about 4%), and back to the original *C*-form (yield about 96%) proceeds on the time scale of about 9 ps. Subsequent cooling dynamics are observed in the same time range.

The ring-opening reaction was found to be thermally activated with barriers located on the S_1 potential energy surface. It was shown that two different reaction channels exist in the S_1 state of the closed *C*-isomer. One channel, the so-called nonreactive pathway, has a small barrier (375 cm^{-1}) and leads exclusively back to the ground state of the *C*-form. The other, the reactive channel, which allows also access to the open *Z*-form, exhibits a higher barrier (1055 cm^{-1}), see Table 1 [15].

Recently a new trifluorinated indolylfulgide with two cyclopropyl rings was synthesised (fulgide **2** in Scheme) exhibiting very high resistance against photochemical degradation [19]. Former investigations on other fulgides let assume that this substitution can influence the quantum yield and the dynamics of the photoreactions of fulgide **2** in comparison to fulgide **1** [20,21]. In this study we investigate the photophysics of this new fulgide **2** by temperature dependent stationary and transient absorption spectroscopy. Geometries of the *C*- and *Z*-forms of both indolylfulgides were determined by DFT calculations. A comparison of the properties of fulgide **2** with the well-studied fulgide **1** reveals interesting correlations between the molecular structure and resulting dynamics of the pericyclic reactions.

* Corresponding author. Present address: Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Goethe-Universität Frankfurt am Main, Max-von-Laue Str. 7, D-60438 Frankfurt am Main, Germany. Fax: +49 69 798 29709.

E-mail address: braun@theochem.uni-frankfurt.de (M. Braun).

2.4 Beziehung zwischen Dynamik, Ausbeute, Photostabilität und Molekülgeometrie

300

T. Brust et al./Chemical Physics Letters 477 (2009) 298–303

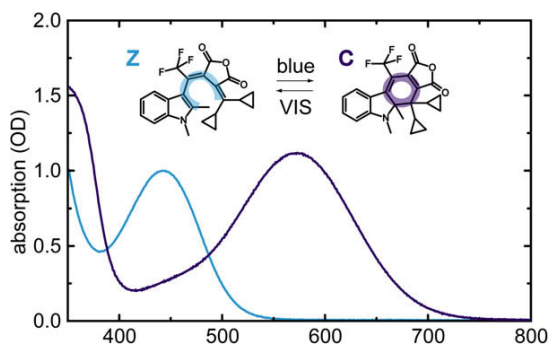


Fig. 1. Steady-state absorption spectra of PSS-570 (mainly Z-form) and PSS-435 (mainly C-form) of the same fulgide **2** sample in the solvent 1,4-dioxane. The structures of both isomers, which can be converted into each other by illumination with adequate wavelengths, are depicted in the upper part.

740 nm by a system of monochromator, 42-channel photodiode array and ADC, which allows single pulse detection with a repetition rate of 1 kHz [25]. Transient absorption data was fitted in a global fitting procedure including three exponentials and an offset for both experiments.

2.4. Theoretical calculations

DFT calculations for the Z- and C-form of both fulgides in vacuum were carried out using the GAUSSIAN 98 program package [26]. The molecular geometry was optimised employing the density functional Becke's three-parameter hybrid method using the LYP correlation function (B3LYP) with the 6-31G* basis set [27–29].

3. Experimental results

3.1. Steady-state absorption spectra

In Fig. 1 the chemical structure and the steady-state absorption spectra in the PSS-435 (mainly C-form) and PSS-570 (mainly Z-form) of fulgide **2** in the solvent 1,4-dioxane are shown. The closed C-isomer of fulgide **2** exhibits a broad absorption band in the visible spectral range with its maximum at about 573 nm while the absorption band of the Z-isomer is centred at 440 nm. The absorption bands of fulgide **2** are slightly red-shifted and broadened in comparison to fulgide **1** without cyclopropyl rings, where the C-form peaks at 563 nm and the Z-form at 424 nm.

3.2. Results of the calculations

The structural difference between the two investigated indolyl-fulgides is determined by the cyclopropyl rings at the photochromic hexatriene/cyclohexadiene motif (carbon atoms 1–6, see Scheme) of fulgide **2**, which replace the methyl groups of fulgide **1**. The results of the DFT calculations are summarised in Table 2.

These quantum chemical calculations show that the difference between ground state energy of C- and Z-isomer is 665 cm^{-1} for fulgide **1** and 4925 cm^{-1} for fulgide **2**. This means that the C-form lies above the Z-form and that this difference is considerably larger in fulgide **2**. This finding is supported by a closer inspection of the bond distances and angles of the photochromic cyclohexadiene motif near the cyclopropyl rings. The single bonds between carbon atoms 1 and 6 and between carbon atoms 5 and 6 of the closed C-isomer are enlarged for fulgide **2** by about 0.02 \AA (see Scheme and Fig. 1). Accordingly the dihedral angles defined by the carbon atoms 1, 2, 4, 5 and 1, 2, 3, 4 are about 2 degrees larger for fulgide **2**.

The described differences in molecular properties can be explained by the steric interactions of the bulky cyclopropyl rings, which distort the cyclohexadiene motif. For the Z-isomer, which is more flexible the steric interactions by the cyclopropyl rings have a smaller effect on the molecular properties.

3.3. Ring-closure reaction

All experiments investigating the cyclisation reaction of fulgide **2** in the solvent 1,4-dioxane were performed using PSS-570. Quantum efficiency η was measured (steady-state illumination at 414 nm) at four different temperatures (287, 297, 309, and 333 K) and was found to be independent on temperature with a value of $7.9 \pm 0.9\%$.

In Fig. 2, transient absorption data of the ring-closure reaction of fulgide **2** at 300 K after excitation at 480 nm are shown. At time zero an instantaneous rise of a positive signal can be monitored in the whole detection range between 510 and 720 nm, which decays multi-exponentially to a constant positive offset. A global fitting procedure yields three time constants $\tau_1 = 0.2\text{ ps}$, $\tau_2 = 1.0\text{ ps}$ and $\tau_3 = 4.3\text{ ps}$. Thereby the dominant component τ_1 is due to the very fast decay of the excited state absorption (ESA) of the S_1 state of the Z-isomer. The shape of the decay associated spectra (not shown here) of the longer time constants τ_2 and τ_3 indicates cooling processes of hot ground state Z- and C-isomers. The weak positive offset at delay times $>100\text{ ps}$ agrees with the steady-state difference spectra of the ring-closure reaction and represents the formation of the photoproduct, the C-isomer. Experiments with excitation at 400 nm were performed on the ring-closure reaction upon varying the sample temperature (data not shown here). No distinct temperature dependence was found in the range between 287 and 333 K.

3.4. Ring-opening reaction

The experiments on the ring-opening reaction of fulgide **2** dissolved in 1,4-dioxane were performed on samples at PSS-435. Quantum efficiency η (steady-state excitation at 594 nm) was determined between 287 and 333 K and was found to be temperature dependent; it rises from 10.8% at 287 K up to 14.5% at 333 K (see Table 1).

Table 2

Results of the DFT calculations of the structure of fulgides **1** and **2**. The carbon atoms 1–6 are denoted in the Scheme.

	Fulgide 1		Fulgide 2	
	C-isomer	Z-isomer	C-isomer	Z-isomer
Ground state energy (cm^{-1})	–288 304 056	–288 304 721	–322 265 397	–322 270 322
Energy difference $\Delta E_{C-Z} = E_C - E_Z$ (cm^{-1})	665		4925	
Distance between atoms 1 and 6 (\AA)	1.58	3.60	1.60	3.65
Angle 1, 2, 4, 5 ($^\circ$)	–19.77	–49.34	–21.57	–48.31
Distance between atoms 5 and 6 (\AA)	1.52	1.36	1.54	1.38
Angle 1, 2, 3, 4 ($^\circ$)	–5.70	–53.78	–6.97	–54.90

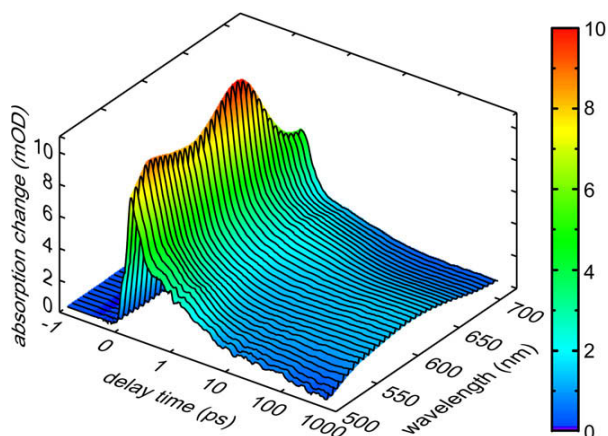


Fig. 2. Transient absorption data of the ring-closure reaction of fulgide **2** in 1,4-dioxane. The sample was excited at 480 nm and absorption was detected in the range between 510 and 720 nm. Please note that the timescale is linear up to 1 ps and logarithmic afterwards.

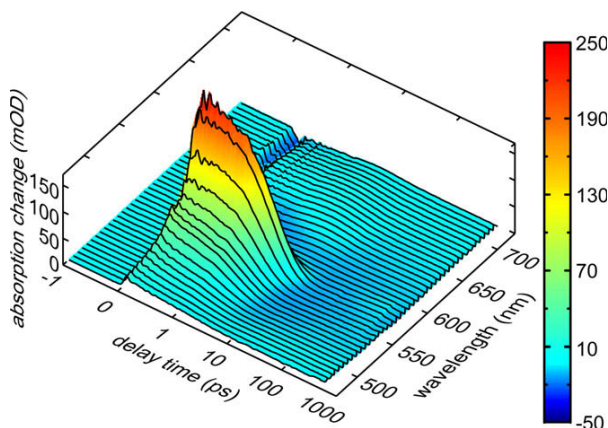


Fig. 3. Transient absorption data of the ring-opening reaction of fulgide **2** in 1,4-dioxane. The sample was excited at 560 nm and absorption was detected in the range between 480 and 720 nm. Please note that the timescale is linear up to 1 ps and logarithmic there after.

In Fig. 3 an overview of the transient absorption data (480–720 nm) at 297 K for the ring-opening reaction of fulgide **2** excited at 560 nm is shown. In the wavelength range between 480 and 600 nm a strong positive signal due to ESA can be observed at early delay times. At wavelengths around 630 nm the reduced absorption due to ground state bleach (GSB) and stimulated emission (SE) can be seen. Here also cooling dynamics occur on the 5 ps time scale. A global fitting procedure leads to three time constants: $\tau_1 = 1.2$ ps, $\tau_2 = 3.9$ ps and $\tau_3 = 6.4$ ps. The short time constant τ_1 can be related to solvation dynamics in the excited state [30]. The ESA, GSB and SE signals decay with the dominant time constant τ_2 . Hence this time constant can be interpreted as the ring-opening reaction time. The spectral shape of the time constant τ_3 indicates that it is related to cooling of hot C-form ground state molecules (not shown here). The oscillatory component superimposed to the ESA at early delay times is due to wave packet motion, which will not be further discussed in this Letter. The weak negative offset at late delay times >100 ps corresponds to the loss of C-form molecules (reactant) after the ring-opening reaction. The spectral shape of this offset is in agreement with the steady-state difference spectra of the ring-opening reaction.

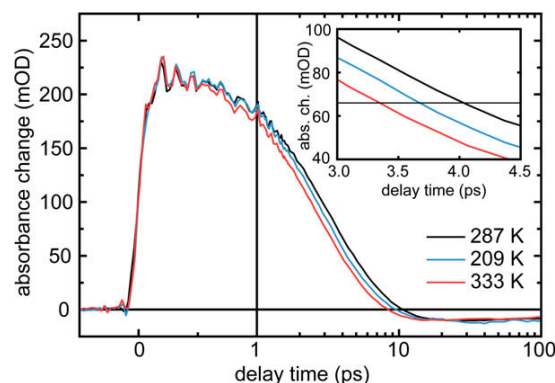


Fig. 4. Transient absorption at the probe wavelength of 573 nm of fulgide **2** in 1,4-dioxane at three different temperatures (287, 309, 333 K). With increasing temperature the reaction is accelerated, which can be seen more clearly in the inset, where only the relevant section is shown in detail.

This experiment was also performed at different temperatures (287, 309, 333 K). In Fig. 4 the transient absorption at 573 nm (maximum of ESA signal, where the excited electronic state dominates the decay of the signal) is presented for these temperatures. In all traces very similar absorption transients are observed. The exact values for the time constants are temperature dependent as can be seen in Fig. 4 and more clearly in its inset. A clear acceleration of the reaction time with increasing temperature is observed. The global fitting procedure reveals a decrease of τ_2 from 4.0 ps (287 K) to 3.4 ps (333 K) (see Table 1), whereas the time constants τ_1 and τ_3 remain nearly unchanged. Thus quantum yield measurements and transient absorption experiments show a temperature dependence, which points to an activated behaviour for the ring-opening reaction [2,31].

4. Discussion

4.1. Ring-closure reaction

The transient absorption data clearly show that the excited state of the Z-form is short-lived (0.2 ps) and that the photoinduced ring-closure reaction of fulgide **2** occurs on a very short timescale. The further time constants observed in the transient absorption data can be assigned to cooling dynamics of the hot ground state of the reactant and product molecules. This result is in very good agreement with data on the ring-closure reaction of other indolylfulgides and indolylfulgimides, though the quantum efficiency η of fulgide **2** (about 8%) is lower and the reaction time is somewhat faster than in the previous investigated molecules [15,16,32–34]. It is observed that this reaction is not thermally activated, since reaction rates and efficiencies do not vary in the investigated temperature range between 287 and 333 K.

4.2. Ring-opening reaction

The essential features observed for fulgide **2** agree well with those found for other indolylfulgides and indolylfulgimides [15,17,30,33–37]. The experiments on the ring-opening reaction of fulgide **2** indicate that cycloreversion occurs on a time scale of about 4 ps (corresponding to the lifetime τ_2 of the excited state), whereas other signal components can be attributed to solvation and cooling dynamics.

The ring-opening reaction (yield η and dynamics τ_2) is temperature dependent and this implies an activated behaviour. The differences in temperature dependence of the reaction yield η and

2.4 Beziehung zwischen Dynamik, Ausbeute, Photostabilität und Molekülgeometrie

302

T. Brust et al./Chemical Physics Letters 477 (2009) 298–303

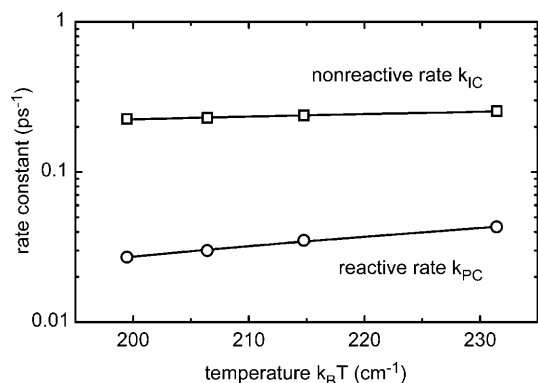


Fig. 5. Temperature dependence of the reactive and nonreactive rate of the ring-opening reaction (fulgide **2**). This photoreaction is thermally activated. Lines are fits to the data according Eq. (2) and the resulting barriers deduced from the analysis are listed in Table 1.

the ring-opening time τ_2 indicate that a similar reaction scheme to that that used previously for fulgide **1** can be applied [15]. Here two rates are considered: k_{PC} for the photochemical pathway of the ring-opening reaction and k_{IC} for the rate of internal conversion to the reactant ground state, both characterised with an Arrhenius-type behaviour [38]:

$$k_i(T) = A_i \cdot \exp\left\{\frac{-E_{a,i}}{k_B T}\right\}, \quad \text{for } i = PC, IC, \quad (2)$$

$k_i(T)$ is the reaction rate for photochemical or internal conversion pathway, A_i the pre-exponential factor and $E_{a,i}$ the height of the respective energy barrier in the excited state.

When we assume that the excited electronic state decays only via these two channels ($1/\tau_2 = k_{PC} + k_{IC}$) the rate constants can be calculated from the experimental values for η and τ_2 :

$$k_{PC} = \frac{\eta}{\tau_2}; \quad k_{IC} = \frac{1 - \eta}{\tau_2}. \quad (3)$$

Fig. 5 shows the values for $k_{PC}(T)$ and $k_{IC}(T)$ for the different temperatures. The reactive rate k_{PC} is about 10 times smaller than the nonreactive rate k_{IC} . Both rates rise with increasing temperature, but k_{PC} shows a stronger temperature dependence. According to Eq. (2) energy barriers $E_{a,i}$ can be determined to 675 cm⁻¹ for the photochemistry pathway and 180 cm⁻¹ for internal conversion. So the barrier for the ring-opening photoreaction is about four times higher than for internal conversion.

4.3. Comparison of the two fulgides

Fulgide **2**, studied in this publication, was initially designed to reduce photochemical degradation of indolylfulgides by substitutions. Indeed photochemical degradation of fulgide **2** was found to be 0.0013% in a photocycle as compared to fulgide **1**, which has a six times larger photochemical degradation [19]. The improvement in photostability of fulgide **2** is related with a number of changes in the molecular properties.

(i) The thermal stability of the Z-form of fulgide **2** is strongly improved as compared to fulgide **1**, whereas the thermal stability of the C-form is reduced. This finding is supported by the change in energy difference ΔE_{C-Z} calculated by DFT (Table 2), which is larger in fulgide **2** by about 4260 cm⁻¹. This change modifies the thermal equilibrium between the two forms and reduces the height of the ground state barrier for the ring-opening reaction.

(ii) The light-induced ring-closure reaction, which is ultrafast ($\tau = 0.3$ ps) in fulgide **1** is further accelerated ($\tau = 0.2$ ps) for fulgide

2. In addition its quantum efficiency η_{Z-C} is reduced in fulgide **2** by a factor of 2 ($\eta_{Z-C} = 7.9\%$ versus 15%). These observations show that the photochemical reaction is hindered by substitution of the methyl groups with cyclopropyl rings.

(iii) The most important modifications are observed for the light-induced ring-opening reaction. The quantum efficiency η_{C-Z} rises by a factor of about 3 and the reaction is speeded up by a factor of about 2.5 for fulgide **2**. The related energy barriers in the excited electronic state are considerably reduced. These change can be explained by the steric interactions of the cyclopropyl rings in the closed C-form. The related distortion destabilises the C-form of fulgide **2** both in the electronic ground and the excited state; this lowers the reaction barriers and accelerates the reaction.

The changed reaction dynamics can also be related to the improved photochemical stability of fulgide **2**. Based on the structural similarity of fulgides **1** and **2** one can assume that the photochemical degradation pathways for both molecules are the same. Besides, the high thermal stability of the isomers in the electronic ground state indicates that photochemical degradation should be proportional to the time the molecules stay in the excited state in a complete photocycle. So the yield of photochemical degradation is closely related to the time the molecules remain after illumination in an excited electronic state and to the quantum efficiencies of the reaction steps in the photocycle. For the studied fulgides the excited state lifetime is much shorter for the ring-closure reaction than for the ring-opening reaction. As a consequence photochemical degradation upon starting the ring-opening reaction should be most important. Here fulgide **2** with its accelerated reaction speed (2.5 times) and improved reaction efficiency (three times) should be less susceptible to photochemical degradation by a factor of $2.5 \cdot 3 = 7.5$. This number is close to the improvement of photostability seen above.

5. Conclusion

In this study a recently synthesised dicyclopropyl indolylfulgide of improved photochemical stability was investigated. Temperature dependent quantum efficiency and transient absorption measurements of the ring-closure and ring-opening reaction were presented. It was found that the ring-closure reaction is not activated. However, the ring-opening reaction is a thermally activated reaction incorporating two energy barriers in the excited electronic state. In comparison with a very similar indolylfulgide without cyclopropyl rings a preference of the open Z-isomer was found, which explains the differences in reaction rates, efficiencies and the improved photochemical stability.

Acknowledgements

Supported by Deutsche Forschungsgemeinschaft through the DFG-Cluster of Excellence Munich-Centre for Advanced Photonics and the SFB 749. Financial support to W.J.L. from the NfH/NIGMS Program (SC3GM084752) is gratefully acknowledged.

References

- [1] H. Stobbe, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38 (1905) 3673.
- [2] Y. Yokoyama, Chem. Rev. 100 (2000) 1717.
- [3] H. Bouas-Laurent, H. Dürr, Pure Appl. Chem. 73 (2001) 639.
- [4] F. Renth, M. Foca, A. Petter, F. Temps, Chem. Phys. Lett. 428 (2006) 62.
- [5] S. Malkmus et al., Adv. Funct. Mat. 17 (2007) 3657.
- [6] I.B. Ramsteiner, A. Hartschuh, H. Port, Chem. Phys. Lett. 343 (2001) 83.
- [7] M.A. Wolak, C.J. Thomas, N.B. Gillespie, R.R. Birge, W.J. Lees, J. Org. Chem. 68 (2003) 319.
- [8] T. Inada, S. Uchida, Y. Yokoyama, Chem. Lett. (1997) 321.
- [9] B. Otto, K. Rück-Braun, Eur. J. Org. Chem. (2003) 2409.
- [10] M.A. Wolak, N.B. Gillespie, C.J. Thomas, R.R. Birge, W.J. Lees, J. Photochem. Photobiol. A – Chem. 144 (2001) 83.

2 Ultraschnelle perizyklische Reaktionen der Fulgide

T. Brust et al./Chemical Physics Letters 477 (2009) 298–303

303

- [11] D. Geppert, L. Seyfarth, R. de Vivie-Riedle, *Appl. Phys. B – Lasers Opt.* 79 (2004) 987.
- [12] D. Geppert, R. de Vivie-Riedle, *J. Photochem. Photobiol. A – Chem.* 180 (2006) 282.
- [13] Y. Yokoyama, K. Takahashi, *Chem. Lett.* (1996) 1037.
- [14] S. Draxler, S. Malkmus, T. Brust, J.A. DiGirolamo, W.J. Lees, M. Braun, W. Zinth, Ultrafast phenomena XVI, in: P. Corkum et al. (Eds.), *Proceedings of the 16th International Conference*, Springer, Berlin, 2009.
- [15] S. Draxler, T. Brust, S. Malkmus, J.A. DiGirolamo, W.J. Lees, W. Zinth, M. Braun, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 5019.
- [16] T. Cordes et al., *Photochem. Photobiol. Sci.* 8 (2009) 528.
- [17] T. Cordes et al., *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 13364.
- [18] M.A. Wolak et al., *Acta Cryst. C* 58 (2002) o389.
- [19] N.I. Islamova, X. Chen, S.P. Garcia, G. Guez, Y. Silva, W.J. Lees, *J. Photochem. Photobiol. A – Chem.* 195 (2008) 228.
- [20] A.P. Glaze, H.G. Heller, J. Whittall, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1992) 591.
- [21] S.C. Martin, N. Singh, S.C. Wallace, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 8066.
- [22] C.J. Thomas, M.A. Wolak, R.R. Birge, W.J. Lees, *J. Org. Chem.* 66 (2001) 1914.
- [23] T. Wilhelm, J. Piel, E. Riedle, *Opt. Lett.* 22 (1997) 1494.
- [24] E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenk, S. Spörlein, W. Zinth, *Appl. Phys. B – Lasers Opt.* 71 (2000) 457.
- [25] M. Seel, E. Wildermuth, W. Zinth, *Meas. Sci. Technol.* 8 (1997) 449.
- [26] M.J. Frisch et al., *GAUSSIAN 98 (Revision A.7)*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [27] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [28] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [29] D.C. Young, *Computational Chemistry*, Wiley and Sons, Inc., New York, 2001.
- [30] T. Brust et al., *J. Mol. Liq.* 141 (2008) 137.
- [31] H.G. Heller, *Spec. Publ. – Roy. Soc. Chem.* 60, *Fine Chem. Electron. Ind.* (1986) 120.
- [32] F.O. Koller et al., *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 210.
- [33] S. Draxler et al., *J. Mol. Liq.* 141 (2008) 130.
- [34] B. Heinz et al., *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 8577.
- [35] T. Brust, S. Malkmus, S. Draxler, S.A. Ahmed, K. Rück-Braun, W. Zinth, M. Braun, *J. Photochem. Photobiol. A – Chem.*, submitted for publication.
- [36] F.O. Koller et al., *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 12769.
- [37] S. Malkmus et al., *Chem. Phys. Lett.* 417 (2006) 266.
- [38] S. Arrhenius, *Z. Phys. Chem.* 4 (1889) 226.

2.5 Aufbau zur direkten Messung der Quanteneffizienz nach Voranregung

Dieser Abschnitt beschreibt ausführlich den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Versuchsaufbau zur direkten Messung der Ringöffnungsquanteneffizienz nach Voranregung am Beispiel von Fulgid 3. Er ist ein Abdruck des Artikels⁵

Simone Draxler, Thomas Brust, Jonas Eicher, Wolfgang Zinth, Markus Braun:
„Novel detection scheme for application in pump-repump-probe spectroscopy“,
Optics Communications 283 (2010) 1050-1054.

⁵ Reprinted from Optics Communications 283(6): Simone Draxler, Thomas Brust, Jonas Eicher, Wolfgang Zinth, Markus Braun: Novel detection scheme for application in pump-repump-probe spectroscopy, p. 1050-1054, Copyright 2010, with permission from Elsevier.



Contents lists available at ScienceDirect

Optics Communications

journal homepage: www.elsevier.com/locate/optcom

Novel detection scheme for application in pump–repump–probe spectroscopy

Simone Draxler, Thomas Brust, Jonas Eicher, Wolfgang Zinth, Markus Braun*

BioMolekulare Optik, Fakultät für Physik, Ludwig-Maximilians-Universität München and Center for Integrated Protein Science Munich (CIPSM), Oettingenstr. 67, D-80538 München, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 September 2009
Received in revised form 28 October 2009
Accepted 28 October 2009

Keywords:

Pump–repump spectroscopy
Indolylfulgide
Detection setup
Photochemistry
Ultrafast

ABSTRACT

A novel detection scheme for pump–repump–probe spectroscopy is presented, where the use of modulation and referencing allows to record the efficiency of a photochemical reaction as a function of the pump–repump delay in a single measurement. This new technique is applied to investigate the ring-opening reaction of an indolylfulgide after pre-excitation. Here the reaction efficiency doubles, when the excitation pulse is very close to the pre-excitation pulse, and the improvement of the efficiency decays with increasing pump–repump delay on the time scale of about 5 ps.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In numerous investigations the pump–probe scheme has been used to record the dynamic properties of the investigated system. In the last 25 years femtosecond pump–probe spectroscopy has evolved as one of the most important techniques to investigate ultrafast processes in biology, chemistry and physics [1]. Ti:Sa-based laser systems play a key role in the generation of the pulses required for these investigations [2,3]. The development of different frequency conversion mechanisms (like second harmonic generation (SHG), white light continuum generation (WL), optic parametric processes) has made accessible a broad frequency range. In pump–probe spectroscopy a laser pulse excites the sample and thereby changes its optical properties. Afterwards another, often less intense, laser pulse records the transmission of the sample as a function of the time-delay between the two pulses. These transmission changes contain the information on the dynamics of the system under investigation. In more advanced experiments pump–dump or pump–repump schemes [4–9] were used to investigate special properties of reacting systems.

In a recent study we investigated the ring-opening reaction (initiated by the excitation pulse) of a trifluorinated indolylfulgide after a preceding ring-closure reaction (initiated by the pre-excitation pulse) [9]. It was shown that reaction dynamics and quantum efficiency of the ring-opening reaction strongly depend on the de-

lay time Δt_1 between pre-excitation and excitation pulse. In this experiment it was difficult to record the dynamics of the small quantum yield with sufficient precision. Therefore we developed a new experimental scheme, where the change in quantum efficiency as a function of pump–repump delay Δt_1 can be measured directly.

2. Experimental

2.1. The laser system

The home-built Ti:Sapphire laser system working at 800 nm with repetition rate of 1 kHz has been described in detail in reference [10]. It provides a fundamental laser pulse that is split into several parts. For the probe and reference pulses a white light continuum (WL) is generated in a 3 mm thick sapphire plate. The excitation pulse at 630 nm (duration 35 fs) with 45 nJ pulse energy is produced in a noncollinear optical parametric amplifier (NOPA) [11,12] and afterwards compressed in a quartz prism compressor. Second harmonic generation (SHG) of the fundamental laser pulse in a 0.5 mm thin β -BaB₂O₄ crystal provides the pre-excitation pulse. Its energy at the sample position was adjusted to about 1 μ J. To avoid destruction of the sample the pulses were stretched in a 250 mm fused silica glass block. In a reference measurement on the laser dye Oxazine 1 [13], the pulse duration (FWHM) was determined to 1050 fs and the zero point of the delay time $\Delta t_2 = 0$ was determined (see Section 3.3). Reference (*p*-polarisation), pre-excitation (*s*-polarisation), excitation (*p*-polarisation)

* Corresponding author. Present address: Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Goethe-Universität Frankfurt am Main, Max-von-Laue Str. 7, D-60438 Frankfurt am Main, Germany. Tel.: +49 69 798 29711; fax: +49 69 798 29709.

E-mail address: braun@theochem.uni-frankfurt.de (M. Braun).

2.5 Aufbau zur direkten Messung der Quanteneffizienz nach Voranregung

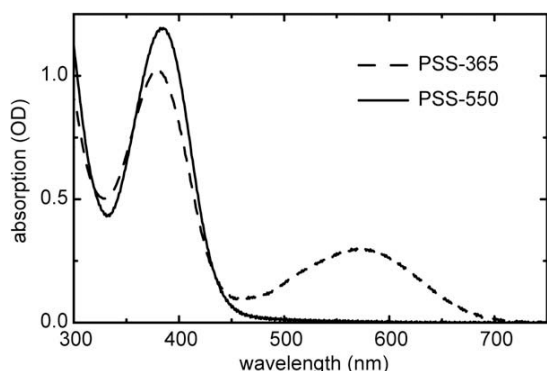


Fig. 1. Steady-state absorption spectra for PSS-365 (mainly C-form, broken line) and PSS-550 (mainly E-form, solid line) of indolyfulgide in the solvent 1,4-dioxane.

and probe pulse (*p*-polarisation) are spatially overlapped in the sample.

The sample concentration was adjusted to an optical transmission of about 10% at 400 nm. It was kept in a fused silica flow cuvette with optical pathlength of 200 μm (Hellma). The excited volume of the sample was exchanged by a peristaltic pump from shot to shot and the sample reservoir was illuminated continuously to preserve the defined concentration of the open *E*-isomer. Two identical multi-channel detection setups each consisting of a monochromator, 42 diode array and ADC were used [14] to record the spectra of the probe and the reference pulse.

2.2. The sample

Details of the synthesis of the investigated indolyfulgide are published in [15]. These indolyfulgides can occur in three thermally stable isomers, the closed *C*-form and the open forms *E* (which is cyclisable) and *Z* (which is not cyclisable and can be neglected for the further observations) [16]. The indolyfulgide molecules were dissolved in 1,4-dioxane (Sigma Aldrich Chemie). The reaction efficiencies and reaction dynamics were determined as presented for similar indolyfulgides and indolyfulgimides in [10]. The ring-opening pump–probe experiment was performed on a sample in the photostationary state PSS-365 prepared by illuminating the sample around 365 nm with a Hg(Xe) lamp (Hamamatsu, 8251, 10 mW) using an optical filter UG1 (1 mm, Schott). In this PSS-365 state the sample mainly consists of closed *C*-isomers. The ring-closure reaction and the ring-opening after pre-excitation were studied on a sample in the PSS-550, where mainly *E*-form molecules and no *C*-form molecules exist. To obtain the PSS-550 the sample was first transferred to the PSS-365 and then illuminated by a cold light source (KL 1500 electronic, Schott) filtered with an optical long pass OG550 (3 mm, Schott).

Fig. 1 shows the absorption spectra of the indolyfulgide dissolved in 1,4-dioxane in the two photostationary states PSS-365 and PSS-550 measured in a spectrophotometer (Perkin–Elmer, Lambda 19). Only the *C*-isomer absorbs in the visible spectral range at $\lambda > 550$ nm, so the ring-opening reaction is selectively accessible.

3. Novel experimental detection scheme and results

Fig. 2 shows three experimental setups for the different transient absorption experiments. The classical pump–probe design is depicted on the top (a). In (b) the build-up used in [9] for pump–repump–probing and in (c) the new setup presented in this publication are shown.

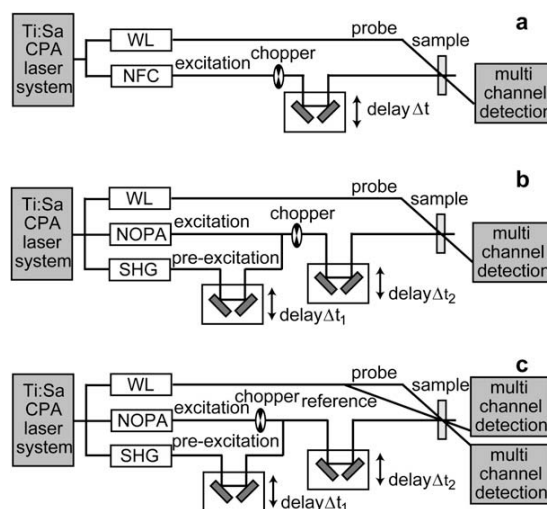


Fig. 2. Three different setups for time resolved spectroscopy. (a) Setup for standard pump–probe spectroscopy. (b) Setup for pump–repump–probe spectroscopy from reference [9]. Here for referencing two delay time (Δt_2) traces at distinct Δt_1 values have to be recorded, one with and one without the pre-excitation pulse. (c) Novel setup for pump–repump–probe spectroscopy with improved detection possibilities. Details see text.

3.1. Pump–probe

In a standard pump–probe experiment (Fig. 2a) an ultrafast laser pulse is split into two parts, the excitation and the probing pulse. Frequency conversion of the probe pulse occurs in a thin sapphire plate (white light continuum generation). The excitation pulse is converted to the required wavelength by non-linear frequency conversion (NFC): SHG to 400 nm for the ring-closure or NOPA to 630 nm for the ring-opening reaction. The time interval Δt between excitation and probe pulse can be regulated via a mechanical delay stage. Both pulses are overlapped in the sample and the transmission of the probe pulse is detected by a multi-channel detection setup. Two different techniques are used to improve the precision of the measurement of the excitation induced transmission change: (i) Chopping: every second excitation pulse is blocked by a chopper. The transmission change is directly determined from the data recorded for open and closed chopper position. (ii) Referencing: another possibility not shown in Fig. 2a (but used in the scheme of Fig. 2c), is to split the probe pulse into two parts: The actual probe pulse and the reference pulse, which passes the sample prior to excitation and probe pulse. The transmitted energy of reference and probe pulse is detected by two identical spectrometers and the change in transmission/absorption induced by the excitation pulse is calculated with high precision.

As an example the transient absorption data of ring-closure and ring-opening reaction of the indolyfulgide dissolved in 1,4-dioxane are depicted in Fig. 3. Fig. 3a shows the transient absorption of the indolyfulgide sample in PSS-550 (containing predominantly the open *E*-isomer) excited by the SHG of the laser fundamental at 400 nm and detected at the probe wavelength 630 nm. The data show around delay time $\Delta t = 0$ an absorption feature, a coherent artifact [17]. Subsequently an absorption increase due to the absorption of the excited state is observed and the signal decays on the time scale of 200 fs until a positive offset remains for longer delay times. This offset indicates the absorption due to the newly formed *C*-form molecules. The data are in very good agreement with other experiments on the ring-closure reaction of related indolyfulgides and indolyfulgimides, where it was found that the ring-closure reaction is an ultrafast process on the sub-picosecond

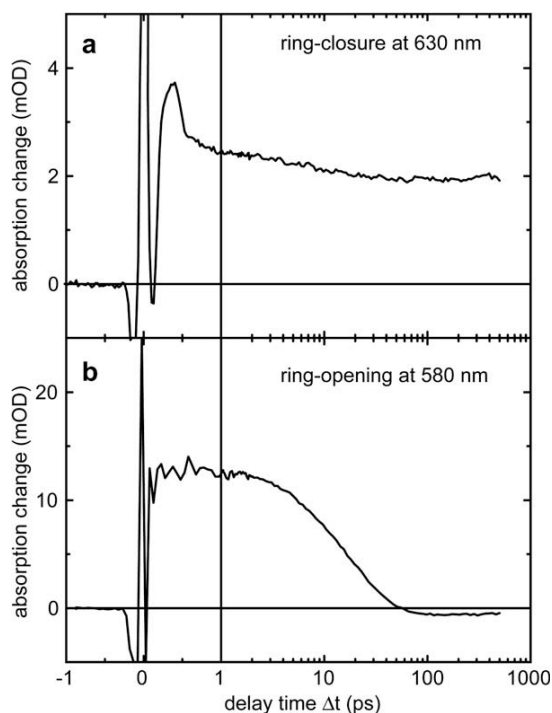


Fig. 3. (a) Transient absorption data of the ultrafast ring-closure reaction (excitation 400 nm of PSS-550 and detection at 630 nm). (b) Transient absorption data of the ring-opening reaction (excitation 630 nm of PSS-365 and detection at 580 nm). Please note that the time scale is linear up to 1 ps and logarithmic afterwards.

time scale without long-lived intermediates [9,10,18–22]. For the indolylfulgide in 1,4-dioxane investigated here, the ring-closure reaction occurs with a time-constant of $\tau = 0.2$ ps and a quantum efficiency of about 20%.

Fig. 3b shows the transient absorption data of the ring-opening reaction initiated by a NOPA pulse at 630 nm of the indolylfulgide sample in the PSS-365 containing predominately the C-isomer. A detection wavelength of 580 nm, close to the maximum of the excited state absorption is used. A coherent artifact at delay time $\Delta t = 0$ and oscillations due to wave packet motion during the first picoseconds can be monitored. Afterwards a decay of the excited state absorption with a time constant of about 14 ps is observed. The negative offset seen at late delay times is due to the loss of C-form molecules upon ring-opening reaction. The steady-state ring-opening efficiency was determined to 2.5% at 300 K. These findings correspond very well to other studies on this molecule and related indolylfulgides and indolylfulgimides [9,10,18,19,22–27], where the ring-opening reaction was always found to be slower than the ring-closure. In the literature it was demonstrated that the ring-opening of indolylfulgides is an activated reaction without long-lived intermediates.

3.2. Pump–repump–probe (2 steps)

In Fig. 2b the experimental scheme introduced in [9] is depicted. Here the fundamental laser pulse is split into three parts: The pre-excitation pulse (400 nm) is produced via SHG, the excitation pulse (630 nm) in a NOPA and for the probe pulse a white light continuum is used. Pre-excitation and excitation pulse are superimposed using a dielectric mirror (HR400, Laser Components) and both can be delayed together relative to the probe pulse by a mechanical delay stage Δt_2 . Additionally the pre-excitation pulse can be delayed against the excitation pulse. So the time intervals

Δt_1 between pre-excitation and excitation and Δt_2 between excitation and probe pulse can be adjusted independently. A chopper blocks every second pair of pre-excitation and excitation pulse for referencing. In order to obtain the data of the ring-opening reaction after pre-excitation two measurements have to be performed as described in reference [9]: (i) for certain delay times Δt_1 as a function of Δt_2 the data with pre-excitation and excitation pulse are recorded and (ii) the data with the excitation pulse alone, i.e. with blocked pre-excitation pulse, recorded as a function of Δt_2 . Afterwards these two datasets have to be subtracted to remove the remaining signal contributions due to the ring-closure reaction and to obtain the pure ring-opening data after pre-excitation. Thus always two measurements have to be recorded for one dataset with high precision.

3.3. Pump–repump–probe (1 step)

In the following part the novel setup is presented, where the dynamics and quantum efficiency of the ring-opening reaction after pre-excitation can be determined directly in one single measurement (see Fig. 2c). Here the fundamental pulse is first split into three parts: The pre-excitation pulse (400 nm, SHG), the excitation pulse (630 nm, NOPA) and the probe pulse (WL). The probe pulse is subsequently split in two parts: the actual probe pulse and the reference pulse. The reference pulse passes the sample at exactly the same location as the probe pulse with a fixed time delay of 1000 ps before the pre-excitation and excitation pulses. Again the time-delay between pre-excitation and excitation pulse (Δt_1) and the time-delay between excitation and probe pulse (Δt_2) can be varied by two mechanical delay stages independently. As compared to Fig. 2b, the chopper is now in the excitation path and blocks every second excitation pulse, whereas the pre-excitation pulse is not chopped and always hits the sample. The transmission of probe and reference pulse is measured in two identical multi-channel detection setups. By the combination of excitation chopping and referencing, it is possible to subtract the signals of the pre-excitation pulse alone (excitation path closed) during the measurement. Thus both datasets described in Section 3.2 can be recorded simultaneously.

The pulse sequence of the experimental setup is depicted in Fig. 4. The reference pulse first passes the unexcited sample of indolylfulgides in the open E-form (in PSS-550) and is detected by the multi-channel detection setup. Next, the pre-excitation pulse excites the sample. With a time-constant of 0.2 ps about 20% of the molecules react to the closed C-form. The subsequent (Δt_1) excitation pulse is only absorbed by newly formed closed C-form molecules, which react on the picosecond time scale with an efficiency of several % back to the E-form. At the delay time Δt_2 after the excitation pulse (and 1000 ps after the reference pulse) the probe pulse passes the sample and is detected by the multi-channel detection setup.

If the delay time Δt_1 is held at a constant value and the delay time Δt_2 is varied, one records the dynamics of the ring-opening reaction of indolylfulgides after a preceding ring-closure reaction for the defined delay Δt_1 between pre-excitation and excitation. Fig. 5 displays this transient absorption data for a time delay $\Delta t_1 = 2$ ps between pre-excitation and excitation pulse at the detection wavelength 580 nm. The data are similar to those of the ring-opening reaction without pre-excitation in Fig. 3b. The advantages of the new method are a reduced data acquisition time, lower noise level due to referencing on the same sample volume, elimination of fake signals due to long-term drifts and an easier analysis of the experimental data.

We focus now on another quantity, the reaction yield as a function of pre-excitation-delay Δt_1 . For this purpose it is advantageous to vary Δt_1 and keep Δt_2 constant at a value, where the

2.5 Aufbau zur direkten Messung der Quanteneffizienz nach Voranregung

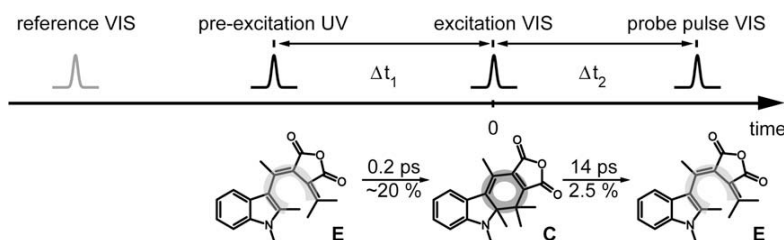


Fig. 4. Pulse scheme applied in the novel setup for pump–repump–probe spectroscopy. The reference pulse passes the (unexcited) sample before all other pulses. Then the pre-excitation pulse initiates the ring-closure reaction of *E*-form indolylfulgide molecules. After the variable delay time Δt_1 the excitation pulse is applied and initiates the ring-opening reaction of newly formed *C*-form molecules. Afterwards the probe pulse with the delay time Δt_2 after the excitation pulse passes the sample. Probe and reference pulse are detected to measure the transmission change. The values indicate the reaction time constants and quantum efficiencies of the ring-opening and ring-closure reaction without pre-excitation.

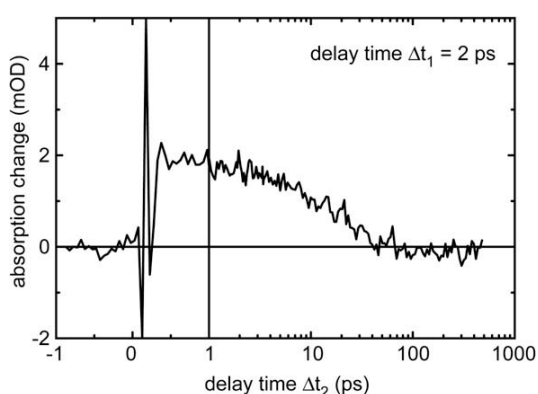


Fig. 5. Transient absorption change of the ring-opening after pre-excitation at detection wavelength 580 nm. The time delay Δt_1 was fixed to 2 ps and Δt_2 was varied. The dynamics are similar to those of the ring-opening reaction without a preceding ring-closure in Fig. 3a. Please note that the time scale is linear up to 1 ps and logarithmic thereafter.

ring-opening reaction is completed. In Fig. 6 this kind of transient absorption data is shown for the probe wavelength 547 nm with a fixed delay time setting of $\Delta t_2 = 100$ ps after the excitation pulse. The time zero point of the delay time Δt_1 was determined in reference measurements on the pure solvent 1,4-dioxane and on the laser dye Oxazine 1.

In this experiment negative delay times (Fig. 6) indicate that the pre-excitation pulse (400 nm) hits the sample after the excitation pulse. So the excitation pulse (630 nm) encounters the original

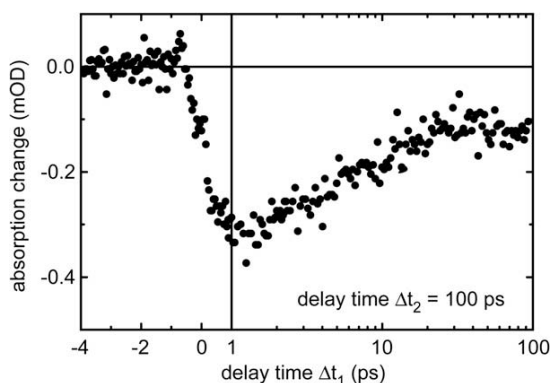


Fig. 6. Transient absorption change of the ring-opening reaction after pre-excitation depending on the delay Δt_1 time between pre-excitation and excitation pulse detected 100 ps after the excitation pulse at a wavelength of 547 nm. This signal indicates an increased quantum efficiency for short delay times Δt_1 . Please note the linear-logarithmic time scale.

sample which contains mostly molecules in the *E*-form, and no *C*-form. There will be no excitation induced transmission/absorption change recorded by the probing pulse.

In Fig. 6 a negative signal can be observed, when the excitation pulse hits the sample after the pre-excitation pulse (positive delay times). In this case the pre-excitation pulse excites the *E*-form molecules and a part of these molecules reacts with a time constant of about 0.2 ps to the *C*-form, which can now absorb the excitation pulse. Some of these molecules react back to the *E*-form, which reduces the *C*-form concentration and the corresponding absorption in the sample at the instant of probing. Thus the negative absorption change in Fig. 6 is connected to the ring-opening quantum efficiency of the newly formed *C*-form molecules.

For delay times >40 ps between pre-excitation and excitation pulse the signal has a constant negative offset, which is correlated to the steady-state quantum efficiency of the ring-opening reaction (2.5%). For shorter delay times this negative absorption change is larger, which indicates that the quantum efficiency of the ring-opening reaction has increased. Around delay time zero both pulses hit the sample at the same time and the excitation pulse may hit *E*-form molecules in the excited state. Here excitation to higher states can occur and thus interpretation of the data in this time-regime is difficult.

For a quantitative determination of the quantum efficiency, the absorption data shown in Fig. 6 have to be normalised to the actual absorption of the sample at the time when the excitation pulse hits the (hot) molecules after the pre-excitation pulse. In Fig. 3a it can be seen, that some absorption changes, which can be assigned to cooling of hot *C*-form molecules, occur on a time scale of about 10 ps. Therefore the data in Fig. 6 have to be normalised to the actual absorption value. In Fig. 7 the corrected data are shown on a logarithmic scale from 1 ps (when the preceding ring-closure reaction is completed) to 100 ps. The values at long delay times are used to calibrate the absolute scale of the quantum efficiency. Values recorded at late delay times $\Delta t_1 > 40$ ps are averaged and set to 2.5%, which is the value recorded in steady-state experiments. The data show that shortly after the pre-excitation process, the quantum efficiency η is nearly doubled. A value of 5.0% is observed in the time interval Δt_1 between 1.0 and 2.0 ps. Subsequently η decreases with a time constant of 5.8 ps determined by a mono-exponential fit and approaches the steady-state value after >40 ps.

The interpretation for the improvement of the quantum efficiency at early values of Δt_1 follows the argumentation as given before for another indolylfulgide [9]: immediately after pre-excitation, i.e. after formation of the *C*-form, the *C*-form molecules are vibrationally excited preferably in the reactive modes. The excitation process transfers this vibrational excess population to the excited electronic state S_1 . Since the reactive S_1 -process proceeds via a barrier, the vibrational excess excitation of reactive modes may increase the fraction of molecules undergoing the ring-opening

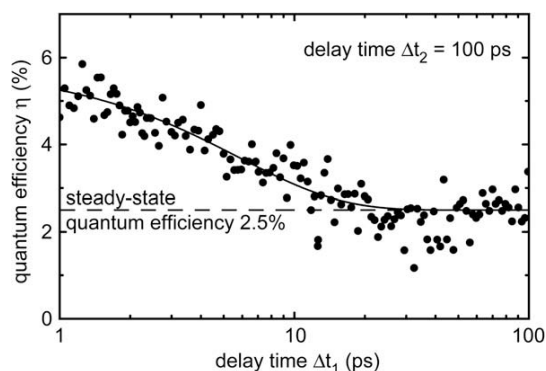


Fig. 7. Quantum efficiency of the ring-opening reaction after a preceding ring-closure reaction of the investigated indolylfulgide depending on the delay time between pre-excitation and excitation pulse. The efficiency is calculated from Fig. 3a and 6, details see text. For shorter delay times the quantum efficiency has nearly doubled and decreases on the picosecond time scale. A mono-exponential fit leads to a decay time constant of 5.8 ps.

reaction and may improve the quantum efficiency of this process. With vibrational relaxation the non-equilibrium population vanishes and the steady-state quantum efficiency is observed.

4. Conclusion

In this publication we presented a novel detection scheme for a pump–repump–probe experiment. The splitting of the probe pulse into two identical parts and the special placement of the chopper made it possible to detect the complex transient absorption difference signal in a single measurement. It could be demonstrated that this special experimental setup allows the investigation of the dynamics and the quantum efficiency of the ring-opening reaction of an indolylfulgide after a preceding ring-closure reaction. We observed an increase in quantum efficiency by a factor of about 2 for short delay times between pre-excitation and excitation pulse.

Acknowledgements

Supported by Deutsche Forschungsgemeinschaft through the DFG-Cluster of Excellence Munich-Centre for Advanced Photonics

and the SFB 749. The authors thank Karola Rück-Braun for providing the indolylfulgide sample and many fruitful discussions.

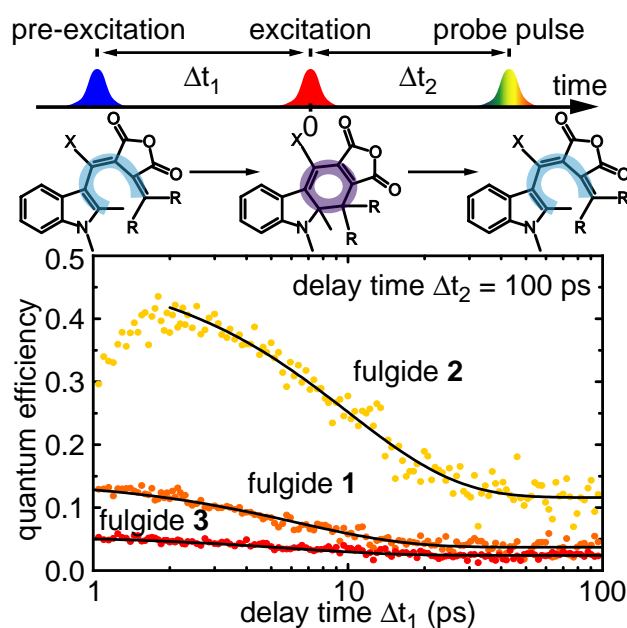
References

- [1] A.H. Zewail, *Science* 242 (1988) 1645.
- [2] T. Brabec, F. Krausz, *Rev. Mod. Phys.* 72 (2000) 545.
- [3] D.E. Spence, P.N. Kean, W. Sibbett, *Opt. Lett.* 16 (1991) 42.
- [4] E. Papagiannakis, M. Vengris, D.S. Larsen, I.H.M. van Stokkum, R.G. Hiller, R. van Grondelle, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 512.
- [5] A. Thaller, R. Laenen, A. Laubereau, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 024515.
- [6] W. Wohlleben, T. Buckup, H. Hashimoto, R.J. Cogdell, J.L. Herek, M. Motzkus, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 3320.
- [7] F. Gai, J.C. McDonald, P.A. Anfinrud, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 6201.
- [8] S. Malkmus, F. Koller, S. Draxler, T.E. Schrader, W.J. Schreier, T. Brust, J.A. DiGirolamo, W.J. Lees, W. Zinth, M. Braun, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 3657.
- [9] S. Draxler, T. Brust, S. Malkmus, J.A. DiGirolamo, W.J. Lees, W. Zinth, M. Braun, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 5019.
- [10] T. Brust, S. Draxler, A. Popp, X. Chen, W.J. Lees, W. Zinth, M. Braun, *Chem. Phys. Lett.* 477 (2009) 298.
- [11] T. Wilhelm, J. Piel, E. Riedle, *Opt. Lett.* 22 (1997) 1494.
- [12] E. Riedle, M. Beutler, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein, W. Zinth, *Appl. Phys. B-Lasers Opt.* 71 (2000) 457.
- [13] S. Malkmus, R. Dürr, C. Sobotta, H. Pulvermacher, W. Zinth, M. Braun, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 10488.
- [14] M. Seel, E. Wildermuth, W. Zinth, *Meas. Sci. Technol.* 8 (1997) 449.
- [15] S. Zarwell, S. Dietrich, C. Schulz, P. Dietrich, F. Michalik, K. Rück-Braun, *Eur. J. Org. Chem.* (2009) 2088.
- [16] Y. Yokoyama, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1717.
- [17] R.A. Engh, J.W. Petrich, G.R. Fleming, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 618.
- [18] S. Draxler, S. Malkmus, T. Brust, J.A. DiGirolamo, W.J. Lees, M. Braun, W. Zinth, in: P. Corkum et al. (Eds.), *Ultrafast Phenomena XVI, Proceedings of the 16th International Conference*, Springer, Berlin, 2009, p. 379.
- [19] S. Draxler, T. Brust, S. Malkmus, F.O. Koller, B. Heinz, S. Laimgruber, C. Schulz, S. Dietrich, K. Rück-Braun, W. Zinth, M. Braun, *J. Mol. Liq.* 141 (2008) 130.
- [20] T. Cordes, T.T. Herzog, S. Malkmus, S. Draxler, T. Brust, J.A. DiGirolamo, W.J. Lees, M. Braun, *Photochem. Photobiol. Sci.* 8 (2009) 528.
- [21] F.O. Koller, W.J. Schreier, T.E. Schrader, S. Malkmus, C. Schulz, S. Dietrich, K. Rück-Braun, M. Braun, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 210.
- [22] B. Heinz, S. Malkmus, S. Laimgruber, S. Dietrich, C. Schulz, K. Rück-Braun, M. Braun, W. Zinth, P. Gilch, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 8577.
- [23] T. Brust, S. Malkmus, S. Draxler, S.A. Ahmed, K. Rück-Braun, W. Zinth, M. Braun, *J. Photochem. Photobiol. A* 207 (2009) 209.
- [24] T. Brust, S. Draxler, S. Malkmus, C. Schulz, M. Zastrow, K. Rück-Braun, W. Zinth, M. Braun, *J. Mol. Liq.* 141 (2008) 137.
- [25] T. Cordes, S. Malkmus, J.A. DiGirolamo, W.J. Lees, A. Nenov, R. de Vivie-Riedle, M. Braun, W. Zinth, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 13364.
- [26] S. Malkmus, F.O. Koller, B. Heinz, W.J. Schreier, T.E. Schrader, W. Zinth, C. Schulz, S. Dietrich, K. Rück-Braun, M. Braun, *Chem. Phys. Lett.* 417 (2006) 266.
- [27] F.O. Koller, W.J. Schreier, T.E. Schrader, A. Sieg, S. Malkmus, C. Schulz, S. Dietrich, K. Rück-Braun, W. Zinth, M. Braun, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 12769.

2.6 Ringöffnungsquantenausbeute nach vorgeschalteter Ringschlussreaktion

Dieser Abschnitt beschreibt die Änderung der Ringöffnungsquanteneffizienz aller drei Fulgide, die in dieser Arbeit untersucht werden, abhängig von der Verzögerungszeit zu einer vorgeschalteten Ringschlussreaktion. Er ist ein Abdruck des Artikels⁶

Thomas Brust, Simone Draxler, Jonas Eicher, Watson J. Lees, Karola Rück-Braun, Wolfgang Zinth, Markus Braun: „Increasing the efficiency of the ring-opening reaction of photochromic indolylfulgides by optical pre-excitation“, Chemical Physics Letters 489 (2010) 175-180.



Strong increase of the ring-opening quantum efficiency of indolylfulgides induced by an immediately preceding ring-closure reaction investigated by a multipulse femtosecond absorption experiment.

⁶ Reprinted from Chemical Physics Letters 489(4-6): Thomas Brust, Simone Draxler, Jonas Eicher, Watson J. Lees, Karola Rück-Braun, Wolfgang Zinth, Markus Braun: Increasing the efficiency of the ring-opening reaction of photochromic indolylfulgides by optical pre-excitation, p. 175-180, Copyright 2010, with permission from Elsevier.



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Physics Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cpllett

Increasing the efficiency of the ring-opening reaction of photochromic indolyfulgides by optical pre-excitation

Thomas Brust^a, Simone Draxler^a, Jonas Eicher^a, Watson J. Lees^b, Karola Rück-Braun^c, Wolfgang Zinth^a, Markus Braun^{a,*}^a BioMolekulare Optik, Fakultät für Physik, Ludwig-Maximilians-Universität München and Center For Integrated Protein Science Munich (CIPSM), Oettingenstr. 67, D-80538 München, Germany^b Department of Chemistry and Biochemistry, Florida International University, 11200 SW 8th Street, Miami, FL 33199, USA^c Institut für Chemie, Technische Universität Berlin, Str. d. 17. Juni 135, D-10623 Berlin, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 January 2010

In final form 28 February 2010

Available online 3 March 2010

ABSTRACT

For three indolyfulgides the quantum efficiency of the ring-opening reaction upon pre-excitation is investigated in a multipulse experiment. The quantum efficiency grows by factor of up to 3.4, when the pre-excitation pulse immediately precedes the excitation process. The change in quantum efficiency after pre-excitation is discussed as a function of reaction time, steady-state quantum efficiency and energetic barriers in the excited electronic state. The observed differences can be explained by the molecular properties of the investigated indolyfulgides.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Fulgides are photochromic molecules that can undergo ultrafast pericyclic ring-opening and ring-closure reactions (see Scheme 1). This and especially their high thermal and photochemical stability make fulgides interesting candidates for applications in molecular memories or as molecular switches [1–10]. Recent studies have shown that the ring-closure reaction of indolyfulgides is a very rapid, non-activated process with a time constant in the range between 200 and 400 fs [11–15]. In contrast, the ring-opening reaction of these molecules is slower and occurs with time constants between 2 and 20 ps [11,14–21]. To summarise these studies: it was found that the ring-opening reaction is thermally activated. It becomes faster and more efficient, if thermal energy is supplied [11,20]. From these experiments it was concluded that two barriers exist in the excited state. Furthermore the ring-opening reaction depends on illumination wavelength, chemical surrounding and substitution of the molecule [16,17]. The following reaction model has been proposed [11,21] for the ring-opening reaction (all values are given for fulgide **1** in the solvent 1,4-dioxane at room temperature without pre-excitation): Photoexcitation of the closed form by light in the visible spectral range populates the Franck-Condon state. Subsequently wave packet motion and initial solvent dynamics (solvation) occur on a time scale of several hundred femtoseconds leading to the formation of a relaxed S_1 state. The

depopulation of the first electronically excited state to the ground state of the product, the cyclisable open form (yield about 4%), or back to the reactant, the ground state of the closed form (yield about 96%), proceeds on the time scale of about 9 ps. Cooling dynamics of the fulgides in the ground state and heat transfer to the surrounding solvent are observed in the same time range. Hereby two different reaction channels exist from the relaxed S_1 state of the closed isomer: The so-called non-reactive pathway with a small barrier of about 375 cm^{-1} (pre-exponential factor of 0.63 ps^{-1}) leads exclusively back to the ground state of the closed form. The reactive channel, which also allows access to the cyclisable open form, proceeds via a higher barrier of about 1055 cm^{-1} (pre-exponential factor of 0.63 ps^{-1}) [17]. The described reaction model can be applied to all three fulgides **1**, **2** and **3**, considered in this study (for reaction parameters see Table 1). Previous investigations have shown that the ultrafast reaction times for ring-closure and ring-opening are faster (ring-closure) than or at least in the same time range (ring-opening) as vibrational relaxation and intermolecular cooling. Therefore the photochromic reactions proceed essentially from vibrationally unrelaxed electronic states. This finding makes indolyfulgides ideal candidates for investigations aiming to unravel the influence of vibrational excess population on pericyclic reactions. In recent experiments using pump–repump schemes, where the ring-opening reaction followed a preceding ring-closure reaction, the importance of vibrational excess population has been demonstrated [21–23]. The ring-opening reaction of fulgides was strongly accelerated and the quantum efficiency for ring-opening was increased by more than a factor of 3, when the reaction started from a light-generated non-equilibrium state [21]. The thorough analysis of the non-exponential kinetics of the ring-opening after

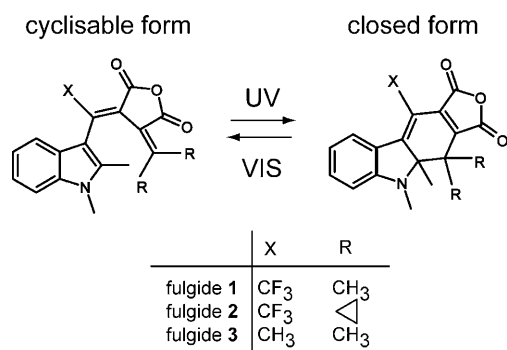
* Corresponding author. Present address: Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Goethe-Universität Frankfurt am Main, Max-von-Laue Str. 7, D-60438 Frankfurt am Main, Germany. Fax: +49 69 798 29709.

E-mail address: braun@theochem.uni-frankfurt.de (M. Braun).

2.6 Ringöffnungsquantenausbeute nach vorgeschalteter Ringschlussreaktion

176

T. Brust et al./Chemical Physics Letters 489 (2010) 175–180



Scheme 1. Molecular structures of the cyclisable open and the closed form of the three investigated indolyfulgides.

Table 1

Properties of the ring-opening reaction of the three indolyfulgide compounds. The steady-state ring-opening quantum efficiency η_0 , excited state life time τ_{S1} , energy barriers for the photochemistry and internal conversion pathway $E_{A,PC}$ and $E_{A,IC}$ and pre-exponential factors A_{PC} and A_{IC} are listed for the fulgides at 302 K in the solvent 1,4-dioxane. The quantum efficiency after pre-excitation η_{max} was averaged between $\Delta t_1 = 1.5$ –2.3 ps, the enlargement factor $\alpha = \eta_{max}/\eta_0$ and the decay time constant of the quantum efficiency after pre-excitation τ_{η} are also given.

	Fulgide 1 [21]	Fulgide 2 [11]	Fulgide 3 [23]
η_0 (%)	3.7	11.6	2.5
τ_{S1} (ps)	9	3.8	14
$E_{A,PC}$ (cm ⁻¹)	1055	675	1030
$E_{A,IC}$ (cm ⁻¹)	375	180	275
A_{PC} (ps ⁻¹)	0.63	0.80	0.25
A_{IC} (ps ⁻¹)	0.63	0.55	0.26
η_{max} (%)	12.2	39.9	4.8
$\alpha = \eta_{max}/\eta_0$	3.3	3.4	1.9
τ_{η} (ps)	6.3	10.0	5.8

pre-excitation showed that the observed increase in reactivity is larger than expected from a model where a temperature dependent reaction from a hot ground state in thermal equilibrium is assumed.

In this Letter we investigate the ring-opening quantum efficiency after pre-excitation of indolyfulgides with a novel experimental technique [23]. We present data from pre-excitation experiments of two fluorinated indolyfulgides [11] and one non-fluorinated indolyfulgide [23]. We will show that the increase in reaction yield differs for the three molecules and that the observations can be correlated with the specific molecular properties of the three indolyfulgides.

2. Materials and methods

2.1. The multipulse detection scheme

In this publication changes in the quantum efficiency induced by vibrational non-equilibrium of the reactant are investigated. For this purpose we use a multipulse investigation scheme (Fig. 1), where the first pre-excitation pulse prepares the reactant (in our case fulgides in the closed form) in a vibrational non-equilibrium. The reactivity of this ensemble is monitored subsequently by a delayed (Δt_1) pump–probe experiment. In details:

Pre-excitation process: Fulgide molecules in the cyclisable open form are excited by the pre-excitation pulse in the near UV. A fraction of the excited molecules performs rapid ring-closure reaction to the closed form on the time scale of a few hundred femtoseconds. The majority of fulgides undergoes internal conversion back to the ground state of the open form. The molecules in the closed

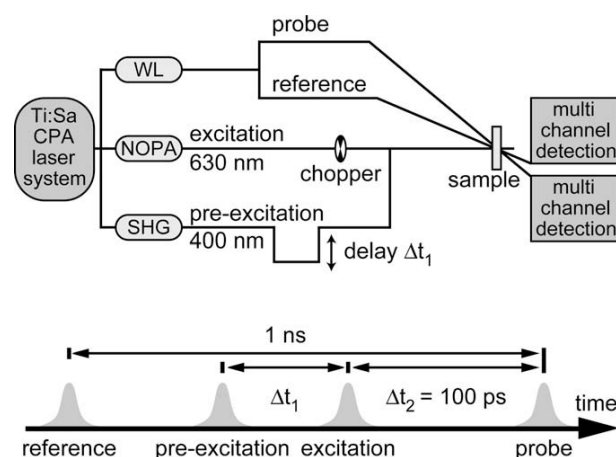


Fig. 1. Top: Scheme of the setup for the transient absorption pump–repump–probe experiment. Bottom: Pulse sequence and corresponding delay times used in the pump–repump–probe experiment. Delay time Δt_1 was varied between -4 and 100 ps. Further details see text.

form are initially in a non-equilibrium vibrational state, which thermalises and cools down by heat transfer to the surroundings on the 10 ps time scale. Only these molecules in the closed form exhibit pronounced absorption in the visible part of the spectrum.

Pump–probe experiment of pre-excited fulgides in the closed form: At a time Δt_1 after the pre-excitation process a second light pulse, the excitation pulse, enters the sample. This excitation pulse is tuned to the red, i.e. to a spectral region, where fulgides in the closed form are excited exclusively. The absorption changes induced by the excitation pulse are sampled by the third, the probe pulse, which enters the sample at a time Δt_2 after the excitation pulse. Since the aim of the present investigation is to monitor the reaction yield of the ring-opening reaction as a function of pre-excitation delay, we perform probing at a fixed and late delay time of $\Delta t_2 = 100$ ps, when the ring-opening reaction (including vibrational cooling in the electronic ground state) is finished, and in a spectral region ($\lambda_{probe} = 547$ nm), where the absorption changes monitor the amount of closed form fulgides reconverted to the open form.

Special features of the multipulse experiment have to be considered for the practical realisation: (i) A sufficiently large fraction of fulgide molecules has to be converted to the closed form in order to allow accurate determination of the yield of the cycloreversion. This requires considerable energy of the pre-excitation pulse. (ii) The duration of the pre-excitation pulse must be short enough in order to allow experiments on the time scale of vibrational relaxation. (iii) Optical nonlinearities induced by the pre-excitation process should be avoided. Therefore the duration of the pre-excitation pulse should be sufficiently long to avoid excessive intensities. In order to obtain a compromise between the conflicting requirements (i) to (iii) we chose a pulse duration of the pre-excitation pulse of about 1 ps. (iv) For an accurate determination of the ring-opening yield as a function of Δt_1 , the absorption changes occurring at the excitation wavelength after pre-excitation have to be considered and the resulting signals have to be scaled to the amount of molecules in the vibrationally excited closed form at the time Δt_1 . (v) For the precise determination of the ring-opening yield remaining absorption transients from pre-excitation process at the probing wavelength have to be eliminated. This was done by recording the data with and without excitation by chopping the excitation beam and appropriate referencing [23].

2.2. Sample preparation and steady-state spectroscopy

The fluorinated indolylfulgides **1** and **2** (structures see Scheme 1) were synthesised as described in [3,6,24,25] and indolylfulgide **3** was prepared according to [26]. The molecules were dissolved in 1,4-dioxane purchased from Sigma Aldrich Chemie GmbH and used without further purification. For defined experimental conditions the samples were kept in the photostationary state PSS-550, where nearly all fulgides are in the cyclisable open form [25]. To obtain PSS-550 the sample was first transferred into the closed form (PSS-435) by a Hg(Xe)-lamp (Hamamatsu, 8251) and optical filters BG3 (1 mm, Schott) and GG420 (3 mm, Schott). Afterwards the sample was illuminated by a cold light source (KL 1500 electronic, Schott) with an optical filter OG550 (3 mm, Schott) to form PSS-550. This PSS-550 state was preserved during the experiment by illuminating the sample reservoir by the cold light source using filter OG550.

The temperature dependent steady-state quantum yield η_0 of the ring-opening reaction of all indolylfulgides was measured by a procedure described recently [11,20]. As illumination source of these quantum yield determinations a HeNe laser (JDSU, 1677P, 2 mW) at 594 nm was used for fulgides **2** and **3** and a frequency-doubled Nd:YAG laser (Laser 2000, LCM-T-111, 1 mW) at 532 nm for fulgide **1**.

2.3. Transient absorption measurements

For the time resolved experiments a home-built Ti:sapphire laser system was used, which is described in Refs. [11,27]. The experimental procedure for the transient absorption measurements of the ring-opening reaction with variable sample temperature has been described in detail in Ref. [11]. For the measurements of the quantum efficiency after optical pre-excitation the experimental pump–repump–probe setup presented in Ref. [23] and depicted in Fig. 1 was used. Its essential features here in short:

The pre-excitation pulse (triggering of the ring-closure reaction) was generated via second harmonic generation (SHG) from the fundamental laser pulse to 400 nm. To avoid sample decomposition and multi-photon processes these pulses were stretched in a 250 mm fused silica glass block (GVD at 400 nm: 97 fs²/mm [28]). The duration of the pre-excitation pulse in this experiment was determined to be 1050 fs (FWHM) at a pulse energy of 1 μ J.

The excitation pulses (used for triggering of the ring-opening reaction) at 630 nm with a pulse duration of 35 fs (FWHM) and pulse energy of 45 nJ were generated by a NOPA [29,30]. A white light continuum (WL) served to monitor the concentration of the closed isomers in a multi-channel detection setup [31]. Temporal resolution, time zero and quantum efficiency were deduced from the multipulse data as described recently [23].

The delay times Δt_1 between pre-excitation and excitation pulse and Δt_2 between excitation and probe pulse were adjusted by two independent mechanical delay stages. In the presented experiment, the delay time Δt_2 between excitation and probe pulse was kept fixed at $\Delta t_2 = 100$ ps and only Δt_1 between pre-excitation and excitation pulse was varied. By this way the excitation induced absorption changes at late delay times, which reflect the quantum efficiency upon the excitation process are monitored as a function of Δt_1 . The accuracy of the experiment was improved by using a chopper blocking every second excitation pulse. This allowed to measure the difference between the transient absorption signal under 'pre-excitation pulse only'-condition and the signal under 'pre-excitation and excitation pulse'-condition with reduced noise [23].

3. Experimental results and discussion

3.1. Experimental results

In Fig. 2a transient absorption data for fulgide **1** at a probe wavelength of 547 nm are shown. The time axis displays the delay time Δt_1 between pre-excitation and excitation pulse on a linear-logarithmic scale and the data points represent the transient absorption signal at the fixed time $\Delta t_2 = 100$ ps after the excitation pulse. Negative delay times in Fig. 2 indicate that the pre-excitation pulse arrives at the sample after the excitation pulse. So the excitation pulse (630 nm) is focussed on a sample consisting of open isomers exclusively, which only absorb at wavelengths < 450 nm, and thus has no effect. As expected, no signal can be observed. For positive delay times below than 1.5 ps signal contribution from open form molecules in the excited state are expected. For longer positive delay times, when the excitation pulse arrives at the sample after the pre-excitation pulse, a negative signal amplitude is observed. Here a small fraction of the cyclisable open isomers were converted by the pre-excitation pulse within about 0.3 ps to the closed form. These fulgides can now absorb the excitation pulse ($\lambda_{\text{exc}} = 630$ nm) and may be reconvered back to the open form. In this reaction the concentration of the closed isomers in the sample is reduced. The negative signal in Fig. 2a reflects this reconversion to the open form. The absorption decrease is proportional to the ring-opening quantum efficiency of the newly formed (vibrationally hot) closed isomers.

For short delay times Δt_1 around 1.5 ps this quantum efficiency reaches an optimal value (minimum of the negative absorption sig-

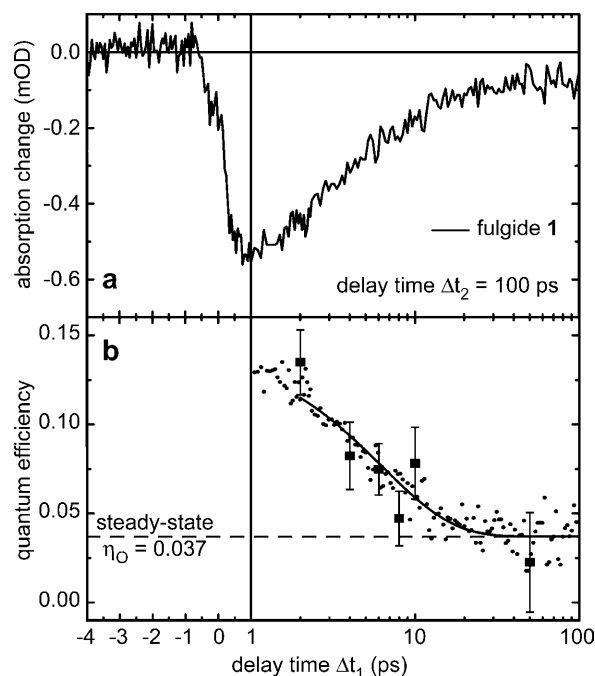


Fig. 2. (a) Transient absorption change of fulgide **1** detected at 547 nm and recorded at fixed time delay $\Delta t_2 = 100$ ps between excitation and probe pulse on a linear-logarithmic scale. The signal is plotted against the time delay Δt_1 between pre-excitation and excitation pulse. (b) Quantum efficiency after pre-excitation of fulgide **1**. The dashed line indicates the steady-state quantum efficiency $\eta_0 = 3.7\%$ at 302 K. The squares are the values taken from [21]. Dots are the measured values deduced from Fig. 2a. Both measurements agree very well. The line is the fit of Fig. 3. For short delay times Δt_1 a strong improvement of the quantum efficiency is found compared to the steady-state value.

2.6 Ringöffnungsquantenausbeute nach vorgeschalteter Ringschlussreaktion

178

T. Brust et al./Chemical Physics Letters 489 (2010) 175–180

nal) and becomes smaller for longer delay times. For delay times $\Delta t_1 > 40$ ps between pre-excitation and excitation pulse the signal reaches a constant negative offset. This amplitude can be correlated to the steady-state quantum efficiency of the ring-opening reaction for fulgides in thermal equilibrium, i.e. at room temperature.

In Fig. 2b the quantum efficiency η of the ring-opening reaction is plotted as a function of Δt_1 . η was calculated from the experimental transient absorption signal for fulgide **1** from Fig. 2a as described in Ref. [23]: In this conversion process one had to consider that the absorption of hot molecules in the electronic ground state of the closed form at the moment of the excitation pulse is different from the absorption of thermalised molecules. This influences the fraction of molecules excited by the red excitation pulse. To consider this effect the data were scaled to the amplitude of a transient absorption reference measurement at a probing wavelength 630 nm which was performed with the same setup while keeping the excitation pulse blocked [23].

The quantum efficiency η of fulgide **1** is plotted in Fig. 2b (small dots). The largest values of η (of up to 13%) are found at short times around $\Delta t_1 = 1$ ps. Subsequently the efficiency decays and reaches the steady-state quantum efficiency of 3.7% (dashed line, value for fulgide **1** in 1,4-dioxane at 302 K, see Table 1) after approximately 20 ps. The results show that the quantum efficiency found at early times is increased by a factor of >3 with respect to the stationary value. This agrees very well with the values found earlier for the same molecule, where a different detection scheme was used [21]. The squares (with arrow bars) plotted in Fig. 2b denote the quantum efficiency values taken from this earlier experiment [21].

Fig. 3a shows data from the multipulse experiments on the three molecules denoted in Scheme 1. In Fig. 3b a logarithmic scal-

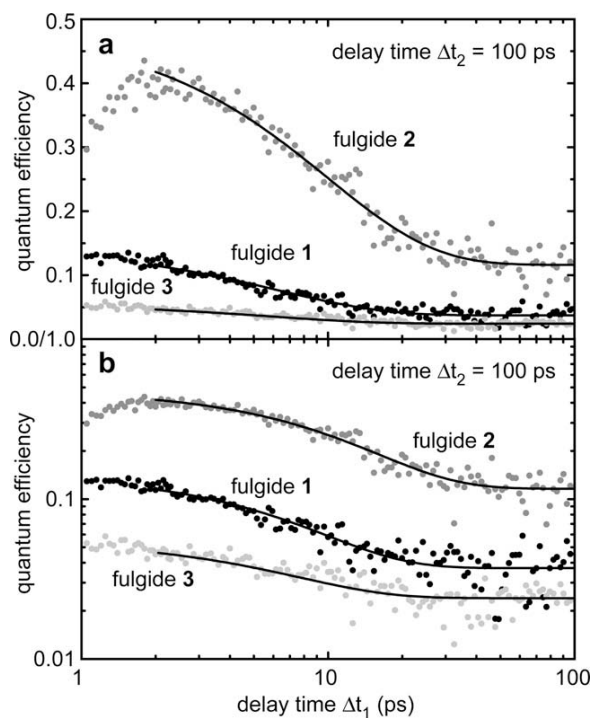


Fig. 3. Quantum efficiency after pre-excitation for all investigated indolylfulgide compounds on a linear (a) and a logarithmic scale (b). The time dependences of quantum efficiencies at later times Δt_1 can be fitted by a mono-exponential decay, time constants see Table 1.

ing is used to allow a ready comparison of the three molecules having different values of the stationary quantum efficiency. For all three investigated fulgides the quantum efficiency of the ring-opening reaction is strongly increased for shorter time delays Δt_1 between pre-excitation and excitation pulse. For fulgide **1** a gain in efficiency from $\eta_0 = 3.7\%$ up to about $\eta_{\max} = 12.2\%$ is observed (averaged between $\Delta t_1 = 1.5$ – 2.3 ps, see Table 1). Fulgide **2** shows an increase from 11.6% up to about 40%. For fulgide **3** an increase from 2.5% up to about 5% is found. The enlargement factor $\alpha = \eta_{\max}/\eta_0$ for the quantum efficiency induced by pre-excitation varies between 1.9 (fulgide **3**) and 3.4 (fulgide **2**). The time dependences of the quantum efficiencies of the three compounds were fitted by mono-exponential functions (solid curves in Fig. 3). For fulgides **1** and **3** decay times τ_η with very similar values of 6.3 ps and 5.8 ps, respectively, were found (see Table 1). Fulgide **2** shows a longer decay time τ_η of 10.0 ps.

3.2. Discussion of the experimental results

The investigations have shown clearly that the yield for the ring-opening reaction is influenced by the pre-excitation pulse. The three fulgides show a strong increase in reaction yield for short delay times between pre-excitation and excitation pulse. In general, changes in the reaction yield upon pre-excitation are expected when the photochemical reaction proceeds via a non-thermalised excited electronic state. Three situations should be discussed here:

- (i) When pre-excitation and excitation promote the molecules to critical locations on the potential energy landscape of the excited electronic state (e.g. towards a conical intersection) the reaction can occur with high efficiency. The use of shaped pulses or adaptive optimisation of the pulses have been discussed in this respect [32,33]. The success of this type of femtochemistry strongly depends on the time scales of the involved processes. Since vibrational relaxation prevents selective population of specific locations on the excited state potential surface, the photochemical reaction has to proceed faster than the vibrational relaxation time.
- (ii) A second situation may involve selective reactivity from vibrationally excited states. Here the specific population of reactive vibrations by pre-excitation and excitation processes may change the reaction yield. However, the relaxation in the vibrational system (thermalisation) and intramolecular vibrational energy redistribution (IVR) reduce this selectivity. As a consequence a change in reaction yield is only expected when the reaction time is on the same order as vibrational relaxation: $\tau_{S1} < \tau_{\text{vib}}$.
- (iii) Energetic barriers between the initially populated Franck-Condon region on the excited electronic potential surface and locations on the reactive path may increase the influence of specific excitation and pre-excitation conditions. Molecules carrying high excitation in the promoting modes will react preferentially.

For situation (i) pre-excitation and excitation pulse have to act on the molecule in the excited state and a well-defined phase relation is necessary to steer wave packets in the desired region of the excited state surface. In the described experiment, however, the ring-closure reaction occurs between pre-excitation and excitation pulse and any phase relation is lost due to relaxation processes. Also situation (ii) does not apply here, as a selective excitation of specific vibrational modes as demonstrated, e.g. for chromenes [34] would require selective tuning of the excitation wavelength. Therefore, according to the nature of the presented multipulse experiment situation (iii) is valid here. This will be discussed in detail below.

The structural differences of the three investigated indolyfulgides lead directly to changes in the potential energy surfaces and also energetic barriers involved in the ring-opening reaction. The influence on the photochemistry by the trifluoromethyl substitution at position X and the introduction of bulky side groups (cyclopropyl) at position R was already studied by Yokoyama and coworkers [35–37]. Here the observed differences are associated to the reaction/cooling dynamics and reaction barriers.

Fulgide **2** is the molecule with the highest steady-state efficiency for ring-opening, $\eta_0 = 11.6\%$ and with the shortest lifetime of the excited electronic state $\tau_{S1} = 3.8$ ps. The analysis of temperature dependencies of fulgide **2** [11] revealed low barriers in the excited electronic state. In this molecule thermalisation (occurring on the time scale of $\tau_{\text{therm}} \approx 10$ ps) is slower than the decay of the excited electronic state. Therefore a strong influence of vibrational pre-excitation is expected and observed. Indeed the yield of the ring-opening reaction is increased at short delay times Δt_1 by a factor $\alpha = 3.4$ to $\eta_{\text{max}} = 39.9\%$. The pre-excitation gain $\alpha = 3.4$ decreases slowly with a decay time $\tau_\eta = 10$ ps, a time constant similar to vibrational cooling of fulgides. The rather long decay time may be explained by the small height of the reaction barrier. For low energy barriers in the reactive channel improvements of the reactivity can occur even for the small increase in vibrational excess energy found late in the vibrational relaxation process. In fulgide **2** the steric effects from the cyclopropyl groups accelerate the ring-opening reaction by lowering the reactive barrier [11]. The associated fast reaction times which are faster than vibrational relaxation lead to a pronounced influence of pre-excitation.

Fulgide **1** shows a longer excited state lifetime of $\tau_{S1} = 9$ ps and a lower reaction yield $\eta_0 = 3.7\%$ [21]. The gain in reaction efficiency is large ($\alpha = 3.3$) however, its decay time of $\tau_\eta = 6.3$ ps is considerably shorter. In this molecule the reaction barrier ($E_{A,PC} = 1055 \text{ cm}^{-1}$) is higher by nearly $2 k_B T$ than in fulgide **2** [11]. As a consequence a gain in reaction yield can only occur during the short period when high vibrational excess energies allow the efficient crossing of the large reactive barrier and no gain in reaction yield will prevail late in the thermalisation process. This explains the accelerated decay of the reaction yield with $\tau_\eta = 6.3$ ps. The overall reduction of quantum efficiency of fulgide **1** relative to fulgide **2** is connected with differences in the height of the energetic barriers: the reduced steric effects in fulgide **1** decrease the efficiency of the photochemical active channel relative to that of internal conversion.

Fulgide **3** has the smallest steady-state reaction yield $\eta_0 = 2.5\%$ and the longest decay time of the excited electronic state $\tau_{S1} = 14$ ps [23]. In this fulgide a methyl group is attached as substituent X (see Scheme 1). In fulgides **1** and **2** X represents a trifluoromethyl group. In fulgide **3** the lack of the electron withdrawing trifluoromethyl group is connected with a reduction of the ring-opening quantum yield [38]. In this molecule the influence of pre-excitation is reduced ($\alpha = 1.9$) and restricted to short times ($\tau_\eta = 5.8$ ps). These values are well explained by an excited electronic state persisting considerable longer than the time required for vibrational cooling. As a consequence many molecules react only after vibrational cooling and therefore a small pre-excitation effect is observed.

The comparison of the three molecules reveals the role of the different reaction parameters for pre-excitation induced gain of reaction efficiency: (i) most important is a short excited state lifetime ($\tau_{S1} < \tau_{\text{vib}}$), which guarantees that vibrationally hot molecules are present during the occupation of the reactive excited electronic state. When (ii) the height of the barrier for the reactive channel is larger than that of the non-reactive channel, photochemistry is privileged by an excess of vibrational excitation and the reaction efficiency is improved. The experiments also reveal the dominant

role of the potential energy landscape in the excited electronic state. It controls product yield not only by the existence of specific regions (conical intersections) and their branching ratios to product and reactant states but also the probability to reach them selectively. In the case of the investigated fulgides selectivity is tuned by the height of the energetic barriers. For the molecules studied here, pre-excitation pulses allowed a strong improvement of the reaction yield by up to a factor of 3.4.

4. Conclusion

In this publication we investigated the ring-opening quantum efficiency after a preceding ring-closure reaction of three indolyfulgide compounds. An increase of the quantum efficiency by a factor of up to 3.4 was found (fulgide **2**) for shorter delay time between pre-excitation and excitation pulse. A fast ring-opening reaction time, a high quantum efficiency and small barriers in the excited state energy surface make the pre-excitation energy available to improve the quantum efficiency during a few picoseconds.

Acknowledgements

The work was supported by Deutsche Forschungsgemeinschaft through the DFG-Cluster of Excellence Munich-Centre for Advanced Photonics and the SFB 749. Financial support to WJL from the NIH/NIGMS programs (SC3GM084752) is gratefully acknowledged.

References

- [1] Y. Yokoyama, Chem. Rev. 100 (2000) 1717.
- [2] I.B. Ramsteiner, A. Hartschuh, H. Port, Chem. Phys. Lett. 343 (2001) 83.
- [3] M.A. Wolak, C.J. Thomas, N.B. Gillespie, R.R. Birge, W.J. Lees, J. Org. Chem. 68 (2003) 319.
- [4] T. Inada, S. Uchida, Y. Yokoyama, Chem. Lett. (1997) 321.
- [5] B. Otto, K. Rück-Braun, Eur. J. Org. Chem. (2003) 2409.
- [6] M.A. Wolak, N.B. Gillespie, C.J. Thomas, R.R. Birge, W.J. Lees, J. Photochem. Photobiol. A – Chem. 144 (2001) 83.
- [7] D. Geppert, L. Seyfarth, R. de Vivie-Riedle, Appl. Phys. B – Lasers Opt. 79 (2004) 987.
- [8] D. Geppert, R. de Vivie-Riedle, J. Photochem. Photobiol. A – Chem. 180 (2006) 282.
- [9] S. Malkmus et al., Adv. Funct. Mater. 17 (2007) 3657.
- [10] R. Siewertsen, F. Renth, F. Temps, F. Sonnichsen, Phys. Chem. Chem. Phys. 11 (2009) 5952.
- [11] T. Brust, S. Draxler, A. Popp, X. Chen, W.J. Lees, W. Zinth, M. Braun, Chem. Phys. Lett. 477 (2009) 298.
- [12] T. Cordes et al., Photochem. Photobiol. Sci. 8 (2009) 528.
- [13] F.O. Koller et al., J. Phys. Chem. A 112 (2008) 210.
- [14] B. Heinz et al., J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 8577.
- [15] S. Draxler et al., J. Mol. Liq. 141 (2008) 130.
- [16] T. Brust, S. Malkmus, S. Draxler, S.A. Ahmed, K. Rück-Braun, W. Zinth, M. Braun, J. Photochem. Photobiol. A – Chem. 207 (2009) 209.
- [17] T. Cordes et al., J. Phys. Chem. A 112 (2008) 13364.
- [18] S. Malkmus et al., Chem. Phys. Lett. 417 (2006) 266.
- [19] F.O. Koller et al., J. Phys. Chem. A 110 (2006) 12769.
- [20] T. Brust et al., J. Mol. Liq. 141 (2008) 137.
- [21] S. Draxler, T. Brust, S. Malkmus, J.A. DiGirolamo, W.J. Lees, W. Zinth, M. Braun, Phys. Chem. Chem. Phys. 11 (2009) 5019.
- [22] S. Draxler, S. Malkmus, T. Brust, J.A. DiGirolamo, W.J. Lees, M. Braun, W. Zinth, in: P. Corkum et al. (Eds.), Proceedings of the 16th International Conference Ultrafast Phenomena XVI, Springer, Berlin, 2009, pp. 379–381.
- [23] S. Draxler, T. Brust, J. Eicher, W. Zinth, M. Braun, Opt. Commun. 283 (2010) 1050.
- [24] C.J. Thomas, M.A. Wolak, R.R. Birge, W.J. Lees, J. Org. Chem. 66 (2001) 1914.
- [25] N.I. Islamova, X. Chen, S.P. Garcia, G. Guez, Y. Silva, W.J. Lees, J. Photochem. Photobiol. A – Chem. 195 (2008) 228.
- [26] S. Zarwell, S. Dietrich, C. Schulz, P. Dietrich, F. Michalik, K. Rück-Braun, Eur. J. Org. Chem. (2009) 2088.
- [27] T. Brust, S. Draxler, A. Rauh, M.V. Silber, P. Braun, W. Zinth, M. Braun, Chem. Phys. 357 (2009) 28.
- [28] W. Zinth, U. Zinth, Optik, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, 2005.
- [29] T. Wilhelm, J. Piel, E. Riedle, Opt. Lett. 22 (1997) 1494.

2.6 Ringöffnungsquantenausbeute nach vorgeschalteter Ringschlussreaktion

- [30] E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenk, S. Spörlein, W. Zinth, *Appl. Phys. B-Lasers Opt.* 71 (2000) 457.
- [31] M. Seel, E. Wildermuth, W. Zinth, *Meas. Sci. Technol.* 8 (1997) 449.
- [32] T.C. Weinacht, J. Ahn, P.H. Bucksbaum, *Nature* 397 (1999) 233.
- [33] J.L. Herek et al., *Biophys. J.* 78 (2000) 2590.
- [34] R.S. Becker, E. Dolan, D.E. Balke, *J. Chem. Phys.* 50 (1969) 239.
- [35] S. Uchida, S. Yamada, Y. Yokoyama, Y. Kurita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 68 (1995) 1677.
- [36] S. Uchida, Y. Yokoyama, J. Kiji, T. Okano, H. Kitamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 68 (1995) 2961.
- [37] Y. Yokoyama, T. Tanaka, T. Yamane, Y. Kurita, *Chem. Lett.* (1991) 1125.
- [38] Y. Yokoyama, K. Takahashi, *Chem. Lett.* (1996) 1037.

3 Energie- und Elektrontransfer bei der bakteriellen Photosynthese

In diesem Kapitel werden Energie- und Elektrontransferprozesse bei der Photosynthese von Purpurbakterien untersucht. Hierbei wird zunächst auf den B800-B850-Energietransfer in mutierten Antennenkomplexen LH2 und anschließend auf den Energietransfer von den Lichtsammelkomplexen zum Reaktionszentrum und den dort ablaufenden Elektrontransfer eingegangen. Eine ausführliche Zusammenfassung dieser Ergebnisse befindet sich in Abschnitt 4.2.

3.1 Energietransfer B800-B850 in mutierten LH2-Antennenkomplexen

Dieser Abschnitt beschreibt die Abhängigkeit der Energietransferzeit B800-B850 von Mutationen der BChl B850-Bindungstasche des Proteingerüsts der Antennenkomplexe LH2 von *Rhodobacter sphaeroides*. Außerdem werden die Zusammenhänge der Transferzeit mit anderen spektroskopischen Eigenschaften, wie Position und Form der B850-Absorptionsbande sowie thermischer Stabilität der Proben, untersucht. Der Abschnitt ist ein Abdruck des Artikels¹

Thomas Brust, Simone Draxler, Andrea Rauh, Martina V. Silber, Paula Braun, Wolfgang Zinth, Markus Braun: „*Mutations of the peripheral antenna complex LH2 – correlations of energy transfer time with other functional properties*“, Chemical Physics 357 (2009) 28-35.

Die darin vorgestellten Zirkulardichroismusmessungen zur Bestimmung der thermischen Stabilität wurden in der Arbeitsgruppe von Dr. Paula Braun, Department für Biologie, Ludwig-Maximilians-Universität München durchgeführt. Eine ausführliche Beschreibung dieser Experimente kann in folgenden Veröffentlichungen nachgelesen werden: [Bra03, Kwa04, GM06, Sil08].

¹ Reprinted from Chemical Physics 357(1-3): Thomas Brust, Simone Draxler, Andrea Rauh, Martina V. Silber, Paula Braun, Wolfgang Zinth, Markus Braun: Mutations of the peripheral antenna complex LH2 – correlations of energy transfer time with other functional properties, p. 28-35, Copyright 2009, with permission from Elsevier.



Mutations of the peripheral antenna complex LH2 – correlations of energy transfer time with other functional properties

Thomas Brust^a, Simone Draxler^a, Andrea Rauh^a, Martina V. Silber^b, Paula Braun^b, Wolfgang Zinth^a, Markus Braun^{a,*}

^aBioMolekulare Optik, Fakultät für Physik, Ludwig-Maximilians-Universität München and Munich Center For Integrated Protein Science (CIPSM), Oettingenstr. 67, D-80538 München, Germany

^bBiozentrum der Ludwig-Maximilians-Universität München, Großhaderner Str. 2-4, D-82152 Planegg-Martinsried, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 June 2008

Accepted 19 August 2008

Available online 23 August 2008

Keywords:

Light harvesting complex LH2

Rhodobacter sphaeroides

Ultrafast energy transfer

BChl-binding pocket

ABSTRACT

The peripheral antenna complex (LH2) of wild type and mutants of the LH2 α -subunit of purple bacterium *Rhodobacter sphaeroides* are investigated by transient and stationary absorption spectroscopy. The time for energy transfer from the bacteriochlorophyll (BChl) molecules B800 to B850 is found to depend on the mutation and varies between 0.7 ps for wild type LH2 to 1.0 ps. Also quantities of functional properties (peak position, width and relative band intensity) of the B850 absorption band depend on mutation. In correlation plots connections between different quantities and the energy transfer time are identified. The observed correlations indicate that the mutations influence the binding affinities of the BChl molecules. Heterogeneity in structure and changes in the occupation of B800 and B850 rings lead to the observed variation of functional properties.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Photosynthesis is the most important process of solar energy conversion. It is the major mechanism to feed free energy to the living organisms on earth. Photosynthesis is a series of complex photophysical, photochemical and redox reactions, which finally lead to the storage of energy – supplied by the absorbed light – in energy rich compounds. These energy conversion processes may be separated into the light- and the dark-reactions. The primary reaction steps of the light-reaction involve light absorption and the transfer of excitonic energy within antenna complexes towards the reaction centre (RC). There it is converted into a potential gradient due to electron transfer processes. The energy conversion and charge separation dynamics have been studied in detail in bacterial systems, where intact RC could be isolated from the antenna pigments [1].

In the context of the present investigation, where we address optimisation of energy transfer in antenna systems it is also interesting to shortly summarise the subsequent reaction steps in the RC [2,3] (the structure of RC is described in Refs. [4,5]). When excitation energy has reached the primary donor (a pair of bacteriochlorophyll (BChl) molecules) in the RC a cascade of ultrashort processes starts with the electron transfer from the donor to the primary acceptor (the accessory BChl B), which takes about 3 ps

[6,7]. In a secondary faster (0.6–1 ps) electron transfer step an intermediary fixation of the excitation energy is accomplished [8–12]. Further transfer processes lead to the reduction of a quinone. After the light induced transfer of a secondary electron a quinone leaves the RC to a cytochrome bc_1 -complex. Ultimately, a proton gradient over the membrane is established, which is used to synthesise the chemical energy carrier ATP.

In bacterial systems, light absorption and initial excitonic energy transfer [13] are usually carried out by the so-called peripheral antenna (LH2) and the core antenna complexes (LH1), which have the additional function of excitation energy transfer to the RC. The LH2 antenna complexes of purple bacteria *Rhodospirillum rubrum* (*Rps.*) *acidophila* [14] and *Rps. molischianum* [15], which have been analysed by X-ray diffraction techniques possess highly symmetric ring-shaped structures. As obvious from atomic force microscopy studies, the LH2 antenna complex from *Rhodobacter (Rb.) sphaeroides* is expected to be very similar [16–18]. Additionally, the amino acid sequence identity between the LH2 proteins of *Rb. sphaeroides* and *Rps. acidophila* is 45.3% and between *Rb. sphaeroides* and *Rps. molischianum* 37.7%. The LH2 antenna complexes of *Rb. sphaeroides* consist of 9 $\alpha\beta$ -protein subunits, which bind one BChl B800 and two BChl B850 molecules, named α -BChl B850 and β -BChl B850. The two types of BChl molecules – B800 and B850 – are named according to the maximum of their Q_y absorption band at 800 and 850 nm, respectively. They are organised in two concentric rings: so the B800 ring consists of 9 BChl molecules and the B850 ring of 18 BChl molecules [19–21].

* Corresponding author. Tel.: +49 89 2180 9215; fax: +49 89 2180 9202.
E-mail address: markus.braun@physik.uni-muenchen.de (M. Braun).

3.1 Energietransfer B800-B850 in mutierten LH2-Antennenkomplexen

T. Brust et al./Chemical Physics 357 (2009) 28–35

29

After excitation with light at 800 nm the energy can be transferred rapidly between the various BChl B800 molecules by a so-called hopping process on a time scale of 0.2–0.3 ps [22]. In an additional ultrafast reaction step the excitation energy is transferred with a time constant of 0.7 ps (*Rb. sphaeroides*) from the BChl B800 to the BChl B850 ring. In the BChl B850 ring the excitation is delocalised to form an exciton over 3–4 BChl molecules [23]. In the case of intense excitation with more than one exciton in one B850 ring, annihilation of excitation energy can take place [24,25].

The light harvesting antenna complexes LH2 surround the core antenna complex LH1, which also contains a concentric ring of BChl B880 molecules. This LH1 ring, however, has a small gap permitting the reduced quinone to transport electrons out of the RC, which is located in the centre of the LH1 complex. The excitation energy transfer from LH2 to LH1 has been investigated in several studies [26–28], where transfer time constants in the range between 3 and 8 ps have been found. Excitation energy from the LH1 is trapped by the RC within about 30–40 ps [29].

These initial light-reaction steps of photosynthesis are crucial for the efficiency of the entire energy conversion process. They accomplish efficient absorption of solar energy by adjustment to different levels of illumination, to light of different wavelengths and in narrow wavelength windows. They ascertain subsequent energy transfer to the RC. The photosynthetic units, in particular the light harvesting complexes, are adapted to the environment in the specific ecological niche of the purple bacteria. As a basic prerequisite all subunits have to be thermally stable at ambient temperature conditions. Simultaneously, the functionality of the photosynthetic system has to be optimised.

Especially the light harvesting and transfer reaction of the LH2 complexes as the first stage in the photosynthetic reaction process had to be adapted by nature for very different ecological conditions. Interestingly, multiple amino acid alignment of LH2 subunits shows that the overall level of conservation of amino acid residues in the trans-membrane-spanning region is very low [30–32]. However, remarkably consistent patterns of interactions exist at the BChl/protein interfaces of BChl-binding pockets of plants and bacteria. Particularly, the interaction patterns between the binding helices and the attached BChl chromophores are obvious [33]. Structural analyses of higher plant systems show that the BChl macrocycles are interacting most frequently with the amino acid residues at positions –4, +3, –1 and –7 (listed in order of interaction frequency) of the binding helices [33] (the numbering specifies the amino acid position relative to the histidine (position 0 is designated to histidine), which binds the central Mg ion of the BChl chromophore). The residues, at position –14, –4 and –1 are highly conserved besides histidine at position 0 [30,32]. As apparent from the high resolution structure of *Rps. acidophila* [14], alanine –4 is mainly in the close vicinity of the substituents of ring E of the α -BChl B850 and the β -BChl B850 molecules, while valine at position –1 has ample contacts with β -BChl B850 only, namely with the atoms of the BChl macrocycle as well as with peripheral substituents [34]. In *Rb. sphaeroides* valine –1 and alanine –4 are replaced by the similar amino acids, isoleucine and serine, respectively.

Inspection of the different groups of BChl *a* molecules in the structure of LH2 from *Rps. acidophila* reveals that none of the bacteriochlorin rings are completely planar [35] and the distortions may be related to the specific amino acids in the surrounding. It has been discussed that distortions of the macrocycle may lead to a shift of the absorption bands. For porphyrin models the effect of distortions of the macrocycle on their spectroscopic properties has been studied in detail. Addition of bulky side groups to the basic ring system which produce remarkable distortion has been found to induce shifts in the absorption spectrum but more dramatically lead to major decrease in the lifetime of the first excited singlet state [36]. The distortion seen in LH2 is altogether much

Table 1

Amino acid sequences of trans-membrane stretches of α -polypeptides of WT LH2 and mutants used in this study

LH2	α -subunit
WT	TVGVPLFLSAAVIASVVI H AAVLTTT
I(–1)A	TVGVPLFLSAAVIASVVA H AAVLTTT
I(–1)S	TVGVPLFLSAAVIASVVS H AAVLTTT
I(–1)G	TVGVPLFLSAAVIASVVG H AAVLTTT
I(–1)N	TVGVPLFLSAAVIASVV N HAAVLTTT
I(–1)Q	TVGVPLFLSAAVIASV Q HAAVLTTT
S(–4)G	TVGVPLFLSAAVIAGV V HAAVLTTT
AL	TVGVPLFLSAALLAS L LHAA L AAT

Amino acid replacements are shown in bold. The histidine ligand (designated H 0) of the central magnesium ion of the BChl B850 is underlined.

smaller than that in the synthetic models and it is not clear how much they may contribute to a tuning of the BChl “site” energies.

In previous studies we systematically investigated BChl-protein interactions and their effect on functional BChl assembly by massive [32] or site-directed mutagenesis of the LH2 α -subunit [34]. In the massive mutagenesis approach, seven amino acids within the BChl-B850 binding site have been mutated in the α -subunit, resulting in the LH2 mutant AL (for amino acid sequence see Table 1). In the site directed mutation study, the amino acid residues, isoleucine at position –1 and serine at position –4 were replaced by 12 and 13 other residues, respectively. All residues replacing isoleucine at position –1 supported the functional assembly of LH2. The replacement of isoleucine by glycine, glutamine or asparagine, however, produced LH2 complex with significantly altered spectral properties in comparison to the wild type (WT) LH2. As indicated by resonance Raman spectroscopy extensive rearrangement of the BChl B850 macrocycle took place in LH2 when isoleucine –1 was replaced by glycine. In contrast, nearly all amino acid replacements of serine at position –4 resulted in a shift of the maximum of BChl B850 absorption band.

The energy transfer process B800 to B850 in LH2 of the WT of purple bacterium *Rb. sphaeroides* is one of the best investigated processes of photosynthetic light harvesting. Early time-resolved experiments found a timescale of about one picosecond or shorter for the B800 to B850 energy transfer [37–39]. Experiments with femtosecond time-resolution determined the transfer time constant to 0.7 ps at room temperature [40–43].

The time-dependent absorption described in literature (excitation at B800, probe at B850) can be modelled by a multi-exponential fit including three time constants [27]: $\tau_1 = 150 \pm 50$ fs, $\tau_2 = 0.68 \pm 0.07$ ps and $\tau_3 > 30$ ps. Here the B800 to B850 energy transfer time is represented by the time constant τ_2 . In literature the generalised Förster theory is discussed to account for this energy transfer [44,45].

In this paper we present a spectroscopic investigation of WT LH2 and –4 and –1 mutants of the purple bacterium *Rb. sphaeroides*. More specifically, data from stationary and femtosecond absorption spectroscopy are exhibited and correlated with different molecular properties such as sample stability and spectral properties with the measured transfer time constants. The different correlations are discussed in the context of evolution and optimisation of the LH2 complex.

2. Materials and methods

2.1. Preparation of LH2 complexes in membranes

The bacterial strains used in this work include *Escherichia coli* strain S17-1 (*thi pro hsdR⁻ hsdM⁺ recA* RP4-2 (Tc::mu Kan::Tn7)), *Rb. sphaeroides* strain DD13 (genomic deletion of both *pucBA* and

pufBALMX; insertion of Sm^R and Kan^R genes, respectively) [46]. The mobilizable plasmids used were based on pRKBC1 (Tc^R , derivative of pRK415; insertion of a 4.4 kb fragment encompassing *pucBAC*); briefly, this expression vector contains the *pucBA* genes as a 420 base pair *KpnI*–*Bam*HI insert [46]. Growth conditions for *E. coli* and *Rb. sphaeroides* were as described in Ref. [47]. For *E. coli*, tetracycline was used at concentrations of 10 $\mu\text{g/ml}$. For *Rb. sphaeroides*, antibiotics were tetracycline (1 $\mu\text{g/ml}$) and neomycin (10 or 20 $\mu\text{g/ml}$). Conjugative transfer of plasmid from *E. coli* S17-1 to *Rb. sphaeroides* was performed as described in Ref. [47].

LH2 complexes with single residue changes in the α -subunits at position -4 and -1 , S(-4)G, I(-1)A, I(-1)S, I(-1)G, I(-1)N, and I(-1)Q (for amino acid sequences see Table 1) were constructed by site-directed mutagenesis (QuikChange II, Stratagene) by directly mutating *pucA* in pRKBC1 (as described earlier [34]). Model LH2 complex AL (for amino acid sequence see Table 1) has been constructed as described in Ref. [48].

For steady-state and transient absorption measurements membranes were prepared from cells grown semi-aerobically in the dark by disruption in a French pressure cell. Membranes were subsequently centrifuged on a sucrose step gradient [48] except for the membranes of LH2 I(-1)A and I(-1)S which were used directly after French press treatment and subsequent pelleting.

2.2. Thermal denaturation of LH2

Thermal denaturation of membranes containing LH2 from *Rb. sphaeroides* was carried out as described in reference [48]. Purified membranes were adjusted to OD ~ 3 (1 cm) at 850 nm in Tris (10 mM, pH 8), EDTA (1 mM) and placed into 1 mm temperature controlled cylindrical quartz cuvettes. The samples were heated from 15 to 95 $^{\circ}\text{C}$ at a constant rate of 1 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, and the decay of the CD signal at 845 nm was recorded every 0.05 $^{\circ}\text{C}$ (integration time, 0.2 s). The CD signal was smoothed using data analysis software Origin 6.1 (OriginLab Cooperation).

2.3. Steady-state absorption spectra and fitting procedure

Steady-state absorption spectra of LH2 complexes in solution were recorded by a spectrophotometer (Perkin Elmer, Lambda 19). The sample was kept in a quartz cuvette (1 mm, Hellma) and buffer solution was used as reference.

Steady-state absorption spectra of all investigated samples were fitted in the range between 13,333 cm^{-1} and 10,000 cm^{-1} (750 and 1000 nm). Two Voigt profiles are used for B800 and B850 absorption bands; the weak positive absorption around 740 nm is fitted by a Gaussian shape centred at 740 nm (13,513 cm^{-1}). In addition a linear baseline is included to the fit. The Voigt profile is given by a convolution of a Lorentzian profile and a Gaussian profile. The Voigt width (FWHM) of the absorption band can be determined from the widths of the Lorentzian and Gaussian fractions obtained by the fit [49]. The Lorentzian contribution to the absorption band can be identified as the natural linewidth, whereas the Gaussian part is due to heterogeneity. The intensity of B800 and B850 absorption band (obtained by the fit) was integrated using data analysis software Origin 6.1 (OriginLab Cooperation)

2.4. Time-resolved transient absorption spectroscopy

For transient absorption measurements a home-built Ti:Sapphire based CPA laser system with a repetition rate of 1 kHz was used, which is described in Refs. [50–52]. Ultrashort laser pulses in the near infrared spectral range (NIR) were obtained by a double stage NOPA (non-collinear optical parametric amplifier) [53,54]. In the first NOPA stage the fundamental laser pulse was converted into the near infrared spectral range at 1050 nm, and

spectrally filtered by reflection at two HR1064 mirrors (Laser Components). This pulse was used to generate a white light continuum in a sapphire crystal. The part of the continuum between 510 and 960 nm was split by a beam splitter in two parts and used to seed further NOPA stages to receive short laser pulses in the NIR for excitation and probing. The spectrum of the broad-band pump pulse was centred at 780 nm and the spectrum of the broad-band probe pulse at 850 nm. Both pulses were compressed by quartz prism compressors. The pulse duration of both, pump and probe pulse was about 25 fs as obtained by auto-correlation measurements.

The sample concentration was adjusted to obtain an optical density in the range between OD 0.5 and 1 for the maximum of the B800 absorption band in a quartz cuvette (1 mm, Hellma). The excitation density was lower than 2×10^{13} photons per cm^2 (pulse energy of the pump pulse lower than 50 nJ), which is below the threshold for annihilation processes as reported in literature [55–58]. The data were recorded under magic angle polarisation conditions between pump and probe pulse. For referencing a chopper was used to block every second pump pulse. Probe pulses were detected by a 42-channel diode array [59]. Transient absorption data was fitted by a global fitting procedure including three exponentials.

3. Experimental results

3.1. Steady-state absorption data

In Fig. 1 the absorption spectra of the investigated LH2 mutants in the range between 750 and 925 nm are shown. WT LH2 exhibits

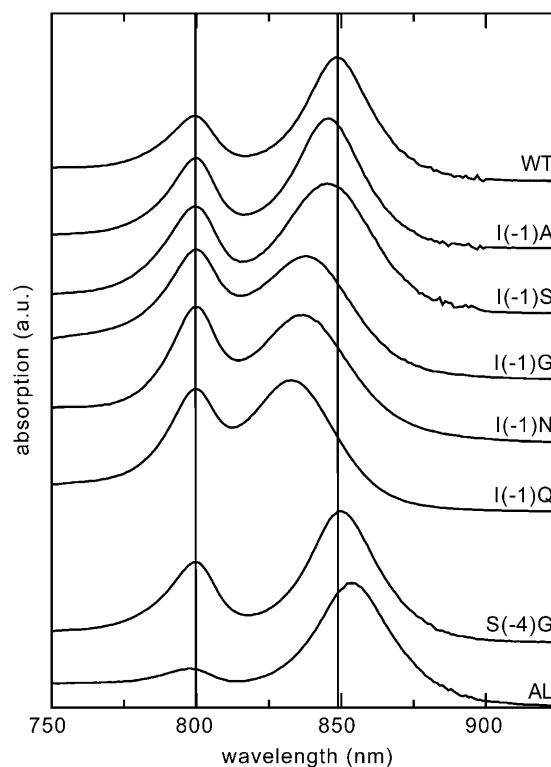


Fig. 1. Absorption spectra of WT LH2 and the investigated mutants in the range between 750 and 925 nm with absorption bands of BChl B800 and BChl B850. The vertical lines at 799 nm and 848 nm indicate the peak positions of the B800 and B850 absorption bands of the WT LH2.

3.1 Energietransfer B800-B850 in mutierten LH2-Antennenkomplexen

T. Brust et al./Chemical Physics 357 (2009) 28–35

31

Table 2

Results of the experiments and of the fit of steady-state absorption spectra including two Voigt profiles for BChl B800 and BChl B850 absorption band: spectral position, Voigt width, its Gaussian and Lorentzian contribution of B850 absorption band, ratio ρ between intensities of B800 and B850 absorption bands, T_m values of thermal denaturation experiments and B800 to B850 energy transfer times τ_2 are listed for LH2 WT and investigated mutants

LH2 sample	Position B850 (nm)	Voigt width (cm ⁻¹)	Gaussian contribution (cm ⁻¹)	Lorentzian contribution (cm ⁻¹)	Ratio ρ (B800/B850)	Stability T_m (°C)	Transfer time τ_2 (ps)
WT	848.8	335.7	276.9	175.7	0.506	68	0.72
I(-1)A	845.8	395.6	330.2	114.3	0.718	58	0.84
I(-1)S	845.7	494.7	428.4	117.5	0.820	55	0.73
I(-1)G	838.9	486.8	456.8	54.8	1.203	47.5	1.02
I(-1)N	837.7	505.5	431.2	131.0	0.911	62.5	0.98
I(-1)Q	833.9	468.6	418.2	90.4	0.904	67	0.95
S(-4)G	850.4	407.4	324.0	143.3	0.578	65	0.84
AL	854.0	445.5	300.9	234.6	0.221	55	0.73

The remaining time constants of the fit of the transient absorption data are: $\tau_1 = 0.10$ – 0.15 ps and $\tau_3 > 50$ ps for all investigated samples.

in this wavelength range two absorption bands. The maximum of the absorption band of BChl B800 ring is at around 800 nm and the absorption of BChl B850 molecules is centred at around 850 nm (exact values obtained from the fitting procedure are given in Table 2). The ratio ρ between the integrated intensities of B800 and B850 absorption bands is about 0.5. This value represents the ratio of the number of BChl chromophores in each ring. The spectra of all mutants were fitted with Voigt profiles for the B800 and B850 absorption band, respectively (results see Table 2). There the spectral position, the Voigt width of the B850 absorption band, its Lorentzian and Gaussian contributions and the ratio ρ between the integrated absorption of the B800 and B850 bands are listed.

B850: The position of the B850 absorption band of the mutants LH2 AL, S(-4)G and I(-1)A is in a wavelength range close to the WT. The B850 absorption band is slightly red shifted for the mutants AL and S(-4)G and blue shifted (3 nm) for mutant I(-1)A. The B850 band for mutant I(-1)S is located very similar to mutant I(-1)A, but it is strongly broadened. The B850 absorption band of the other mutants I(-1)G, I(-1)N and I(-1)Q is blue shifted by about 10 nm. For those mutants also the ratio ρ is higher than for the WT. This is accompanied by a broadening of the B850 absorption band. The Gaussian contribution (as obtained by the fit) dominates the width of B850 absorption band of these mutants contrary to the WT case. The spectral width of the B850 band for the WT is narrower as compared to all mutant samples.

B800: The absorption spectra show that for all samples the B800 absorption band has the same Lorentzian shape. The band peaks at 799 nm, and the spectral width is about 400 cm⁻¹. Mutant AL exhibits a very weak B800 absorption band, which indicates that B800 rings might lack some BChl chromophores.

3.2. Thermal stability

To examine the effect of the mutations on the structural stability of LH2, the thermal stability of the mutant complexes has been determined by monitoring the circular dichroism (CD) signal of the BChl B850 molecules during heat denaturation. As BChl-BChl couplings mainly contribute to the typical CD signal [60–64] it is agreed that its exact shape serves as a fingerprint for the BChl and carotenoid arrangement in the LH2 complex. The typical CD signal of the BChl B850 is conservative and S-shaped with extrema at ~845 (+) and ~866 nm (-). Upon heating the dissociation/unfolding of the complex leads to disruption of the BChl-BChl coupling and consequently to the loss of the CD signal at ~845 and ~866 nm by a cooperative thermal unfolding transition of the complexes in the native membrane. An acceleration of the decay of the CD signal due to a destabilised structure is reflected by the shift of the midpoint of the transition to lower temperatures. The overall S-shaped CD signals of BChl B850 of LH2 WT and mutants are similar. Notably, the CD extrema of mutants I(-1)G, I(-1)N

and I(-1)Q are about 10 nm blue shifted and the bands are clearly reduced in oscillator strength (not shown here).

CD signals of LH2 WT and mutants during heating are shown in Fig. 2. The midpoints of denaturation T_m , i.e. the temperature at which 50% of the LH2 samples have lost their native folded structure, are listed in Table 2. The midpoint of transition of the LH2 mutants are all shifted to lower temperatures indicating their reduced thermal stabilities as compared to WT LH2 (~68 °C). The mutants I(-1)Q (~67 °C), S(-4)G (~65 °C) and I(-1)N (~62.5 °C) have still similar stabilities as WT, while the mutants I(-1)A (~58 °C), I(-1)S (~55 °C) and AL (~55 °C) are clearly less stable. The lowest thermal stability is found for mutant I(-1)G (~47.5 °C). Thus, it appears that replacement of isoleucine by glycine significantly destabilises the LH2 structure. Possibly, the removal of the long aliphatic side chain without replacement by another side chain, results in major packing defects at the BChl/

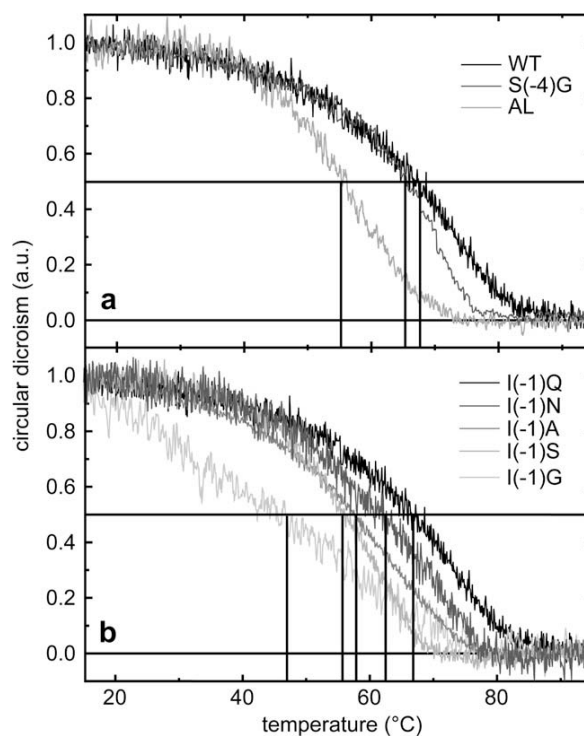


Fig. 2. Single wavelength kinetic traces of the CD signal during heating of WT LH2 and mutants. The midpoints T_m of thermal denaturation of the investigated samples are listed in Table 2. (a) From the right to the left: WT, S(-4)G, AL. (b) From the right to the left: I(-1)Q, I(-1)N, I(-1)A, I(-1)S, I(-1)G.

protein interface. In line, the replacements of isoleucine by alanine or serine, which are other residues with rather small side chains result in considerable destabilisation ($T_m = 58\text{ }^\circ\text{C}$, $55\text{ }^\circ\text{C}$). In contrast, the replacement by the residues glutamine and asparagine does not significantly influence the stability of LH2 complexes [34].

3.3. Transient absorption experiments

In Fig. 3 the transient absorption spectra of WT (a) and mutant I(-1)G (b) are shown for various delay times. These data are representative for the features observed in all different investigated samples. In the WT LH2 excited state absorption is responsible for the rise of the positive signal between 820 and 840 nm. The rise of the negative signal (840–895 nm) reflects stimulated emission [58] and ground state bleaching of the B850 absorption band. Around 840 nm fast absorption decrease (negative signal) is followed within 0.5 ps by induced absorption (positive signal) [27].

A global fitting procedure including three exponentials with time constants $\tau_1 = 0.10 \pm 0.05\text{ ps}$, $\tau_2 = 0.72 \pm 0.07\text{ ps}$ and $\tau_3 > 50\text{ ps}$ can describe the data. Here the time constant τ_2 shows spectral features, which relate it to the B800 to B850 energy transfer. The value $\tau_2 = 0.72\text{ ps}$ is in very good agreement with data reported in the literature [19,27,42,43,65].

Qualitatively, the behaviour of mutant I(-1)G (and all other investigated mutants) is similar to WT. However, distinct differences occur. The transient absorption spectra of the I(-1)G mutant are blue shifted relative to WT. This observation is accompanied by the shift of the steady-state absorption of the B850 band. Apparently, the changed spectral position of the B850 band (see Table 2) leads to corresponding shifts in the transient spectra assigned the B850 ring. In addition, there is a broadened shape of the negative signal for the mutant I(-1)G connected to a larger width of the B850 absorption band. The global fit of the transient data again

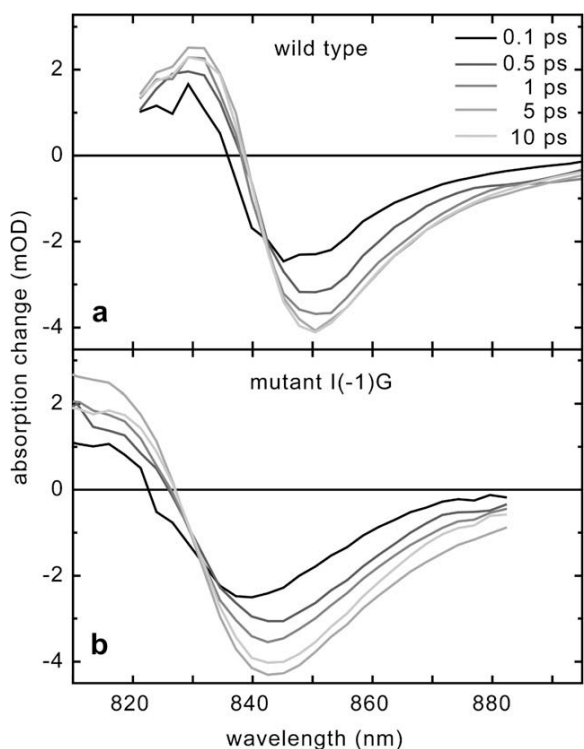


Fig. 3. Transient absorption spectra of the B800 to B850 energy transfer in WT LH2 (a) and mutant I(-1)G (b) after excitation of B800 rings with an ultrashort laser pulse centred at 780 nm.

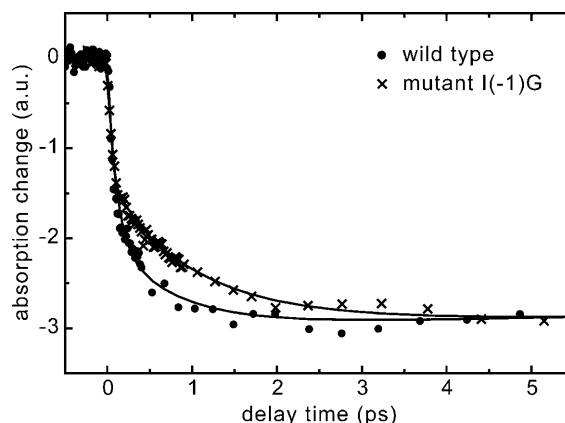


Fig. 4. Time dependence of the absorption change probed near the maximum of the negative signal amplitude of WT LH2 (dots, $\lambda_{\text{probe}} = 856\text{ nm}$) and mutant I(-1)G (crosses, $\lambda_{\text{probe}} = 840\text{ nm}$) with model curves (including three exponentials) of these data (lines). Data are scaled to the maximum of the negative signal at about 5 ps. The difference in the time constant of B800 to B850 energy transfer (WT: $\tau_2 = 0.72\text{ ps}$, mutant I(-1)G: $\tau_2 = 1.02\text{ ps}$) can be clearly observed.

yields three time constants $\tau_1 = 0.12 \pm 0.05\text{ ps}$, $\tau_2 = 1.02 \pm 0.10\text{ ps}$ and $\tau_3 > 50\text{ ps}$. So B800 to B850 energy transfer (τ_2) of mutant I(-1)G is clearly slower as that of the WT, which can be seen directly in Fig. 4. Here transient absorption data near the respective maximum of the negative signal amplitude of WT at probe wavelength 856 nm (dots) and mutant I(-1)G at probe wavelength 845 nm (crosses) are shown. Both samples show the very rapid formation of a negative signal [65]. The subsequent slower kinetics (further decrease of absorption change) occurs with the time constant τ_2 . In this plot the different reaction speed of the two samples is evident. Energy transfer from B800 to B850 takes $\tau_2 = 0.72\text{ ps}$ for WT and $\tau_2 = 1.02\text{ ps}$ for the mutant I(-1)G.

Energy transfer time constants τ_2 of the other investigated mutants are listed in Table 2. Mutants I(-1)S (0.73 ps) and AL (0.73 ps) have similar time constants as WT. In mutants S(-4)G and I(-1)A energy transfer time (0.84 ps) is somewhat slower. For mutants I(-1)N (0.98 ps) and I(-1)Q (0.95 ps) a stronger reduction of reaction speed is determined.

4. Discussion

In this study the stationary spectral properties in the wavelength range around 800 and 850 nm and the energy transfer between BChl B800 and B850 molecules have been investigated for LH2 from seven mutants of *Rb. sphaeroides* and for WT LH2, which was used as a reference. For WT LH2 the investigation reproduced the results previously reported in the literature [19,27,42,43,65]. The specific choice of the mutations for this investigation was motivated by the results of former studies, which demonstrated that especially conserved amino acids at position -1 and -4 of the α -subunit influence the binding of BChl molecules of the B850 ring [34]. Five mutations of the hydrophobic and bulky residue isoleucine at position -1 introduce more hydrophilic groups (N, Q, S) and groups of smaller size (A, G). Glycine is known to introduce local flexibility and reduce the stability of α -helices. At position -4 serine was replaced by glycine (mutant S(-4)G). Mutant AL involves a large scale exchange of residues in the vicinity of the B850 binding histidine (position 0) and is expected to induce large scale structural changes.

The various mutations leave the shape and position of the B800 absorption band unchanged, but affect the B850 absorption band. In addition, the speed of the energy transfer from B800 to B850 is influenced. In Table 2 the various results are summarised

3.1 Energietransfer B800-B850 in mutierten LH2-Antennenkomplexen

together with the information on thermal stability of the mutated LH2 complexes. In the following we present pairwise correlations of different experimental results in order to obtain an improved insight into the effects of the different amino acid residues and the specific mutation. In the different plots of Fig. 5 we use the energy transfer time as the ordinate.

From a number of experimental and theoretical studies one knows that energy transfer B800 to B850 depends on the coupling between the BChl B800 and the BChl B850 rings [44,45]. For the dipole-dipole interaction (Förster transfer) the coupling depends on the magnitude of the related dipole moments, their relative orientations, the spectral overlap of donor and acceptor and their distance. In addition, the overall transfer time from the BChl B800 to the B850 ring should be sensitive to the number of accepting

B850 chromophores. Vacancies in the BChl positions of the B850 ring will reduce the energy transfer speed.

4.1. Position of the B850 absorption band versus energy transfer time

The position of the B850 absorption band is determined by several properties: (i) the absorption position of the individual BChl chromophores depends on the H-bonding of the BChl molecules and the specific properties (e.g. polarity) of the direct surrounding. (ii) The close distance and the more parallel orientation of neighbouring BChl chromophores lead to strong excitonic interaction in the BChl B850 ring, which causes part of the red shift of the B850 absorption band. The amount of excitonic shift depends on the orientation, spectral overlap, oscillatory strength and distance of the BChl molecules. A reduced interaction leads to a blue shifted absorption band. Inhomogeneities of the interaction broadens the absorption band. (iii) When sites in the B850 ring are not completely occupied (e.g. due to small binding affinities for the chromophores in the binding pockets) local partners for excitonic interaction are missing and the absorption of remaining uncoupled chromophores are blue shifted.

In Fig. 5a the position of the B850 absorption band is plotted for the different mutants versus energy transfer time. This plot clearly reveals a direct correlation between the spectral positions and the transfer time: WT and mutants with B850 absorption bands close to 850 nm exhibit short energy transfer times in the 0.7 ps range. With increasing reaction times the B850 absorption band shows a considerable blue shift.

These observations (taken at room temperature) are not compatible with former results on LH2 mutants of *Rb. sphaeroides* at 77 K, where pronounced acceleration was found upon blue-shifting of the B850 absorption band [66]. Indeed Förster theory, where optimum transfer relies on the overlap of B800 emission and B850 absorption, would predict accelerated B800-B850 energy transfer for mutants with blue-shifted B850 absorption bands. The observed slowing down of this energy transfer presented above indicates other mechanisms: Apparently, modified geometry and changes in the occupation of the LH2 complexes affect the energy transfer time stronger than the modified spectral overlap.

4.2. Width of the B850 band versus energy transfer time

A small width of the B850 absorption band results, when all individual BChl chromophores have the same band positions. This is realised, when all binding sites are occupied and all BChl molecules experience the same interaction with the surrounding. The related correlation plot of Fig. 5b shows a triangular arrangement of the experimental data. Long reaction times are always related to large widths of the B850 absorption bands and thus with strong heterogeneities. However, short reaction times are also found for large spectral widths.

4.3. Ratio of B800 to B850 absorption intensities versus energy transfer time

The ratio ρ of absorption intensities of the two bands depends predominantly on the occupation of the respective binding sites. For WT LH2, where one can assume complete occupation, the ratio is 0.5 and directly reflects the ratio of chromophores in the B800 and B850 ring of 9 to 18. Larger values of the ratio ρ point to the loss of B850 chromophores, while smaller values indicate a reduced occupation of the B800 binding site. The corresponding plot (Fig. 5c) reveals some correlation. Large values of ρ (weak occupation of B850 sites) are connected with long energy transfer times. This correlation points to the importance of the number of acceptor molecules for a high speed of the energy transfer reaction. The

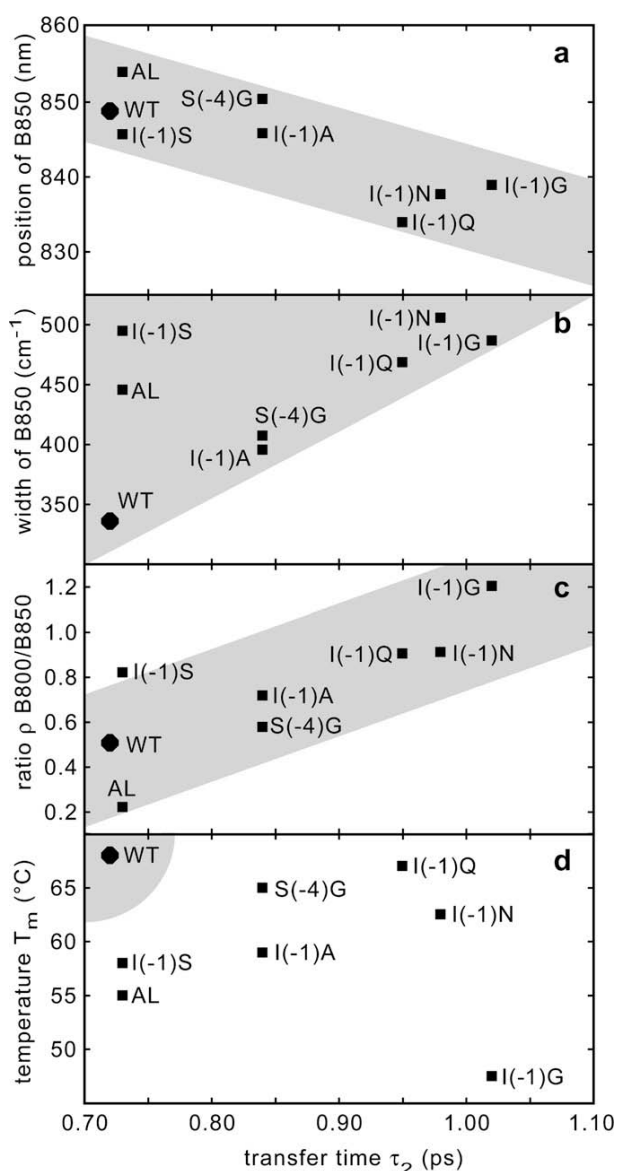


Fig. 5. Correlations between B800 to B850 energy transfer time τ_2 and spectroscopic parameters of Table 2. (a) The position of maximum of the B850 absorption band plotted versus τ_2 . A blue shift is accompanied by slower energy transfer. (b) Width of B850 band versus τ_2 . (c) Ratio ρ between intensity of B800 and B850 absorption bands versus τ_2 . (d) Thermal stability (midpoint of thermal denaturation T_m) versus τ_2 .

small ratio ρ of mutant AL indicates that the multiple mutation destabilises the B800 BChl binding pocket with a considerable loss of B800 BChl chromophores. The small number of B800 chromophores is evident from the very weak absorption of mutant AL in this spectral range (see Fig. 1). The correlation between ratio ρ and energy transfer time apparently results from the reduced number of accepting B850 chromophores. For mutant I(-1)G, where more than 50% of the B850 chromophores are missing, the number of acceptors is reduced and the reaction is slowed down. For mutant AL each of the few BChl molecules in the B800 ring (energy donor) is neighboured to a B850 chromophore (energy acceptor) and the energy transfer is as fast as in the ideal situation of WT LH2.

4.4. Thermal stability versus energy transfer time

In Fig. 5d the thermal stability of the LH2 complexes is plotted versus energy transfer times and no direct correlation is found. WT LH2 combines highest stability and shortest energy transfer time among the investigated LH2 complexes. However, mutant I(-1)Q with a strongly reduced energy transfer time exhibits similar stability, while mutant AL with strongly reduced stability has a fast energy transfer time.

The different correlations shown in Fig. 5 are caused by the specific impacts of the mutated amino acids. The change in volume of the amino acid side chain at the position -1 leads to a destabilisation of the LH2. This is correlated with a reduced binding affinity of BChl B850 chromophores and finally with a reduced occupation of the ring B850 (changed ratio ρ). In addition, the mutation may lead to an increased heterogeneity of the sample. These effects cause changes in the width of the B850 band and lead to the blue shift of the absorption band and an increase in ratio ρ . Simultaneously they may cause the slowing down of the energy transfer reaction via the reduced number of accepting chromophores and the shift in the absorption spectra. Samples with reasonable thermal stability result, when isoleucine at position -1 is replaced by polar groups (mutants I(-1)N and I(-1)Q). Apparently the increased polarity stabilises the mutated LH2. The stabilisation of the mutants takes place even if reaction speed, spectral width and band position is strongly changed relative to the situation of WT LH2. Mutant I(-1)G where a small and helix destabilising glycine replaces the isoleucine combines a very low thermal stability with slow energy transfer time, strong blue shift of the absorption band, small occupation of the B850 ring and a broad absorption band.

The WT antenna system has been optimised during evolution to act as an efficient light absorber and energy transmitter in bacterial photosynthesis. For this purpose the LH2 complex must fulfil basic requirements: (i) LH2 must be stable at the temperature of the ambient aqueous surrounding, (ii) it must contain the maximum number of light absorbing BChl molecules to maintain optimal antenna function, (iii) the energy transfer to the 850 nm wavelength region must be fast in order to avoid recombination loss in higher lying chromophores and (iv) the spectral/energetic position of the B850 absorption band must be adjusted to the secondary accepting system LH1 and to the photosynthetic RC. For these different purposes the amino acid sequence of WT LH2 was optimised. The mutations show that none of the investigated LH2 mutants reaches the high potential realised in the WT sample. Even if there is a mutant, which reaches WT qualities at specific parameters, all mutants show a reduced fitness considering the overall function of the LH2 protein.

5. Conclusion

In this paper we investigated spectroscopic properties, thermal stability and energy transfer between B800 and B850 BChl mole-

cules of WT LH2 and mutants with site directed mutations of the LH2 α -subunit of purple bacterium *Rb. sphaeroides*. Correlations between spectroscopic properties and B800 to B850 energy transfer time were found, which suggest that point mutations at sensitive positions of the amino acid sequence strongly influence structure and functionality of LH2 complexes. The investigations show that the various mutants do not reach the overall fitness of the WT. The investigation also shows that an important effect of many mutations is a reduced binding affinity for BChl chromophores, which causes the reduced functionality via a slower energy transfer speed, a blue shift of the B850 absorption band and a loss of light absorbing and energy accepting B850 BChl molecules.

Acknowledgement

Supported by Deutsche Forschungsgemeinschaft through SFB 533 and SFB 749.

References

- [1] W. Zinth, J. Wachtveitl, in: M. Braun, P. Gilch, W. Zinth (Eds.), *Ultrashort Laser Pulses in Biology and Medicine*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008, p. 117.
- [2] C. Kirmaier, D. Holten, W.W. Parson, *Biochim. Biophys. Acta* 810 (1985) 33.
- [3] N.W. Woodbury, M. Becker, D. Middendorf, W.W. Parson, *Biochemistry* 24 (1985) 7516.
- [4] J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *J. Mol. Biol.* 180 (1984) 385.
- [5] J.P. Allen, G. Feher, T.O. Yeates, H. Komiya, D.C. Rees, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 84 (1987) 5730.
- [6] J.L. Martin, J. Breton, A.J. Hoff, A. Migus, A. Antonetti, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 83 (1986) 957.
- [7] J. Breton, J.L. Martin, A. Migus, A. Antonetti, A. Orszag, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 83 (1986) 5121.
- [8] W. Holzappel, U. Finkle, W. Kaiser, D. Oesterheld, H. Scheer, H.U. Stolz, W. Zinth, *Chem. Phys. Lett.* 160 (1989) 1.
- [9] W. Holzappel, U. Finkle, W. Kaiser, D. Oesterheld, H. Scheer, H.U. Stolz, W. Zinth, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 87 (1990) 5168.
- [10] C. Lauterwasser, U. Finkle, H. Scheer, W. Zinth, *Chem. Phys. Lett.* 183 (1991) 471.
- [11] T. Arlt, S. Schmidt, W. Kaiser, C. Lauterwasser, M. Meyer, H. Scheer, W. Zinth, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 90 (1993) 11757.
- [12] S. Schmidt, T. Arlt, P. Hamm, H. Huber, T. Nagele, J. Wachtveitl, M. Meyer, H. Scheer, W. Zinth, *Chem. Phys. Lett.* 223 (1994) 116.
- [13] J.L. Herek, W. Wohlleben, R.J. Cogdell, D. Zeidler, M. Motzkus, *Nature* 417 (2002) 533.
- [14] G. McDermott, S.M. Prince, A.A. Freer, A.M. Hawthornthwaite-Lawless, M.Z. Papiz, R.J. Cogdell, N.W. Isaacs, *Nature* 374 (1995) 517.
- [15] J. Koepke, X.C. Hu, C. Muenke, K. Schulten, H. Michel, *Structure* 4 (1996) 581.
- [16] T. Walz, S.J. Jamieson, C.M. Bowers, P.A. Bullough, C.N. Hunter, *J. Mol. Biol.* 282 (1998) 833.
- [17] S. Scheuring, J. Seguin, S. Marco, D. Levy, C. Breyton, B. Robert, J.L. Rigaud, *J. Mol. Biol.* 325 (2003) 569.
- [18] R.N. Frese, C.A. Siebert, R.A. Niederman, C.N. Hunter, C. Otto, R. van Grondelle, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 101 (2004) 17994.
- [19] V. Sundström, *Progress in Quantum Electronics* 24 (2000) 187.
- [20] R. van Grondelle, J.P. Dekker, T. Gillbro, V. Sundström, *Biochim. Biophys. Acta* 1187 (1994) 1.
- [21] T. Pullerits, T. Polivka, V. Sundström, in: M. Braun, P. Gilch, W. Zinth (Eds.), *Ultrashort Laser Pulses in Biology and Medicine*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008, p. 95.
- [22] T. Polivka, V. Sundström, *Chem. Rev.* 104 (2004) 2021.
- [23] G. Trinkunas, J.L. Herek, T. Polivka, V. Sundström, T. Pullerits, *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 4167.
- [24] D. Mauzerall, *Biophys. J.* 16 (1976) 87.
- [25] W.T.F. den Hollander, J.G.C. Bakker, R. van Grondelle, *Biochim. Biophys. Acta* 725 (1983) 492.
- [26] A. Freiberg, V.I. Godik, T. Pullerits, K. Timpman, *Biochim. Biophys. Acta* 973 (1989) 93.
- [27] S. Hess, M. Chachivilis, K. Timpman, M.R. Jones, G.J.S. Fowler, C.N. Hunter, V. Sundström, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 92 (1995) 12333.
- [28] V. Nagarajan, W.W. Parson, *Biochemistry* 36 (1997) 2300.
- [29] K. Timpman, F.G. Zhang, A. Freiberg, V. Sundström, *Biochim. Biophys. Acta* 1183 (1993) 185.
- [30] J.N. Sturgis, V. Jirsakova, F. Reisschusson, R.J. Cogdell, B. Robert, *Biochemistry* 34 (1995) 517.
- [31] H. Zuber, *TIBS* 11 (1986) 414.
- [32] P. Braun, J.D. Olsen, B. Strohmman, C.N. Hunter, H. Scheer, *J. Mol. Biol.* 318 (2002) 1085.
- [33] P. Braun, L. Fiedor, in: C.N. Hunter, F. Daldal, F.C. Thurnauer, J.T. Beatty (Eds.), *Purple Bacteria Series: Advances in Photosynthesis and Respiration*, vol. 28, Springer Verlag, Dordrecht, The Netherlands, 2008, p. 913.

3.1 Energietransfer B800-B850 in mutierten LH2-Antennenkomplexen

T. Brust et al./Chemical Physics 357 (2009) 28–35

35

- [34] M.V. Silber, G. Gabriel, B. Strohmman, A. Garcia-Martin, B. Robert, P. Braun, *Photosynth. Res.* 96 (2008) 145.
- [35] S.M. Prince, M.Z. Papiz, A.A. Freer, G. McDermott, A.M. Hawthornthwaite-Lawless, R.J. Cogdell, N.W. Isaacs, *J. Mol. Biol.* 268 (1997) 412.
- [36] S. Gentemann, N.Y. Nelson, L. Jaquinod, D.J. Nurco, S.H. Leung, C.J. Medforth, K.M. Smith, J. Fajer, D. Holten, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 1247.
- [37] V. Sundström, R. van Grondelle, H. Bergström, E. Akesson, T. Gillbro, *Biochim. Biophys. Acta* 851 (1986) 431.
- [38] H. Bergström, V. Sundström, R. van Grondelle, E. Akesson, T. Gillbro, *Biochim. Biophys. Acta* 852 (1986) 279.
- [39] A. Freiberg, V.J. Godik, T. Pullerits, K. Timpmann, *Chem. Phys.* 128 (1988) 227.
- [40] A.P. Shreve, J.K. Trautman, H.A. Frank, T.G. Owens, A.C. Albrecht, *Biochim. Biophys. Acta* 1058 (1991) 280.
- [41] S. Hess, F. Feldchtein, A. Babin, I. Nurgaleev, T. Pullerits, A. Sergeev, V. Sundström, *Chem. Phys. Lett.* 216 (1993) 247.
- [42] R. Jimenez, S.N. Dikshit, S.E. Bradforth, G.R. Fleming, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 6825.
- [43] T.H. Joo, Y.W. Jia, J.Y. Yu, D.M. Jonas, G.R. Fleming, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 2399.
- [44] X.C. Hu, T. Ritz, A. Damjanovic, F. Autenrieth, K. Schulten, *Q. Rev. Biophys.* 35 (2002) 1.
- [45] R. van Grondelle, V.I. Novoderezhkin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 793.
- [46] M.R. Jones, G.J.S. Fowler, L.C.D. Gibson, G.G. Grief, J.D. Olsen, W. Crielaard, C.N. Hunter, *Mol. Microbiol.* 6 (1992) 1173.
- [47] G.J.S. Fowler, A.T. Gardiner, R.C. Mackenzie, S.J. Barratt, A.E. Simmons, W.H.J. Westerhuis, R.J. Cogdell, *J. Biol. Chem.* 270 (1995) 23875.
- [48] L.G. Kwa, A. Garcia-Martin, A.P. Vegh, B. Strohmman, B. Robert, P. Braun, *J. Biol. Chem.* 279 (2004) 15067.
- [49] J.J. Olivero, R.L. Longbothum, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 17 (1977) 233.
- [50] S. Malkmus, R. Dürr, C. Sobotta, H. Pulvermacher, W. Zinth, M. Braun, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 10488.
- [51] T. Brust, S. Draxler, S. Malkmus, C. Schulz, M. Zastrow, K. Rück-Braun, W. Zinth, M. Braun, *J. Mol. Liq.* 141 (2008) 137.
- [52] S. Draxler, T. Brust, S. Malkmus, F.O. Koller, B. Heinz, S. Laimgruber, C. Schulz, S. Dietrich, K. Rück-Braun, W. Zinth, M. Braun, *J. Mol. Liq.* 141 (2008) 130.
- [53] E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein, W. Zinth, *Appl. Phys. B-Lasers Opt.* 71 (2000) 457.
- [54] T. Wilhelm, J. Piel, E. Riedle, *Opt. Lett.* 22 (1997) 1494.
- [55] X.H. Chen, L. Zhang, Y.X. Weng, L.C. Du, M.P. Ye, G.Z. Yang, R. Fujii, F.S. Rondonuwu, Y. Koyama, Y.S. Wu, J.P. Zhang, *Biophys. J.* 88 (2005) 4262.
- [56] H. Stiel, D. Leupold, K. Teuchner, F. Nowak, H. Scheer, R.J. Cogdell, *Chem. Phys. Lett.* 276 (1997) 62.
- [57] T. Pullerits, M. Chachisvilis, M.R. Jones, C.N. Hunter, V. Sundström, *Chem. Phys. Lett.* 224 (1994) 355.
- [58] T. Pflock, M. Dezi, G. Venturoli, R.J. Cogdell, J. Köhler, S. Oellerich, *Photosynth. Res.* 95 (2008) 291.
- [59] M. Seel, E. Wildermuth, W. Zinth, *Meas. Sci. Technol.* 8 (1997) 449.
- [60] M.H.C. Koolhaas, R.N. Frese, G.J.S. Fowler, T.S. Bibby, S. Georgakopoulou, G. van der Zwan, C.N. Hunter, R. van Grondelle, *Biochemistry* 37 (1998) 4693.
- [61] P. Braun, A. Scherz, *Biochemistry* 30 (1991) 5177.
- [62] P. Braun, B.M. Greenberg, A. Scherz, *Biochemistry* 29 (1990) 10376.
- [63] R.J. Cogdell, H. Scheer, *Photochem. Photobiol.* 42 (1985) 669.
- [64] R. van Grondelle, *Biochim. Biophys. Acta* 811 (1985) 147.
- [65] J.L. Herek, N.J. Fraser, T. Pullerits, P. Martinsson, T. Polivka, H. Scheer, R.J. Cogdell, V. Sundström, *Biophys. J.* 78 (2000) 2590.
- [66] S. Hess, K.J. Visscher, T. Pullerits, V. Sundström, G.J.S. Fowler, C.N. Hunter, *Biochemistry* 33 (1994) 8300.

3.2 Transferprozesse zum und im Reaktionszentrum

In diesem Kapitel² werden die Experimente vorgestellt, die den Elektrontransfer im Reaktionszentrum und den Energietransfer von den Antennenkomplexen LH2 und LH1 zum Reaktionszentrum untersuchen. Zunächst wird kurz auf die Versuchsanordnung eingegangen, danach werden die Ergebnisse vorgestellt und diskutiert.

Experimentelles

Zur Untersuchung der Energie- und Elektrontransferschritte wurden die Proben bei 800 nm angeregt und im Bereich zwischen 880 und 1090 nm abgetastet. Hierzu wurde die in Abschnitt 1.3.2 beschriebene Methode der transienten Absorptionsspektroskopie benutzt und das dort beschriebene Lasersystem verwendet. Als Anregungsimpuls diente ein Reflex der Laserfundamentalen (796 nm), der so abgeschwächt wurde, dass in den Proben ohne LH2 nur etwa jedes zehnte Reaktionszentrum angeregt wurde, was einer Impulsenergie von etwa 70 nJ entsprach. Die Anregungsdichte bei der Probe mit LH2 wurde entsprechend Abschnitt 1.2.2 unterhalb $2 \cdot 10^{13}$ Photonen/cm² gehalten. Für den Abtastimpuls wurde in einem NOPA-Prozess ein spektral breitbandiger Impuls zwischen 850 und 1100 nm erzeugt (siehe Abschnitt 1.3.2). Die Probe besaß eine optische Dichte von etwa 1 bei 800 nm in einer 1 mm dicken Durchflussküvette. Der zeitliche Nullpunkt wurde über eine Referenzmessung mit dem Laserfarbstoff IR132 (Lambdachrome Laser Dyes) bestimmt. Die gewonnenen Messdaten wurden gemäß der in Abschnitt 1.3.2 beschriebenen Methode ausgewertet und in einem multiexponentiellen Modell angepasst.

Ergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Experimente vorgestellt. Es wurden drei verschiedene Proben untersucht: In einem ersten Experiment wurde der Elektrontransfer im Reaktionszentrum untersucht, wobei das Ziel dieses Experiments darin lag, alte Experimente zu bestätigen und spektral besser aufzulösen (siehe Abbildung 1.13 und [Ar193]). Hierzu wurde eine Probe von *Rhodobacter sphaeroides* untersucht, in der nur das Reaktionszentrum vorhanden ist. Danach folgt die Untersuchung einer Probe von *Rhodobacter sphaeroides*, die die gesamte Photosyntheseinheit (LH2, LH1, RC) enthält, womit der Energietransfer zwischen den Antennenkomplexen und zum Reaktionszentrum untersucht werden sollte. Zur Beobachtung des Energietransfers zwischen Reaktionszentrum und LH1 wurde dann noch eine Probe des Purpurbakteriums *Rhodospirillum rubrum* untersucht, das keine LH2-Antennenkomplexe besitzt.

Elektrontransfer im Reaktionszentrum

Das Reaktionszentrum von *Rhodobacter sphaeroides* wurde in einem Anrege-Abtast-Experiment untersucht. Hierbei wurde das monomere BChl-Molekül B_A (siehe Abbildung 1.12) bei

² Die Ergebnisse, die in diesem Abschnitt beschrieben sind, wurden in Zusammenarbeit mit Wolfgang Zinth, Markus Braun und Simone Draxler gewonnen [Zin].

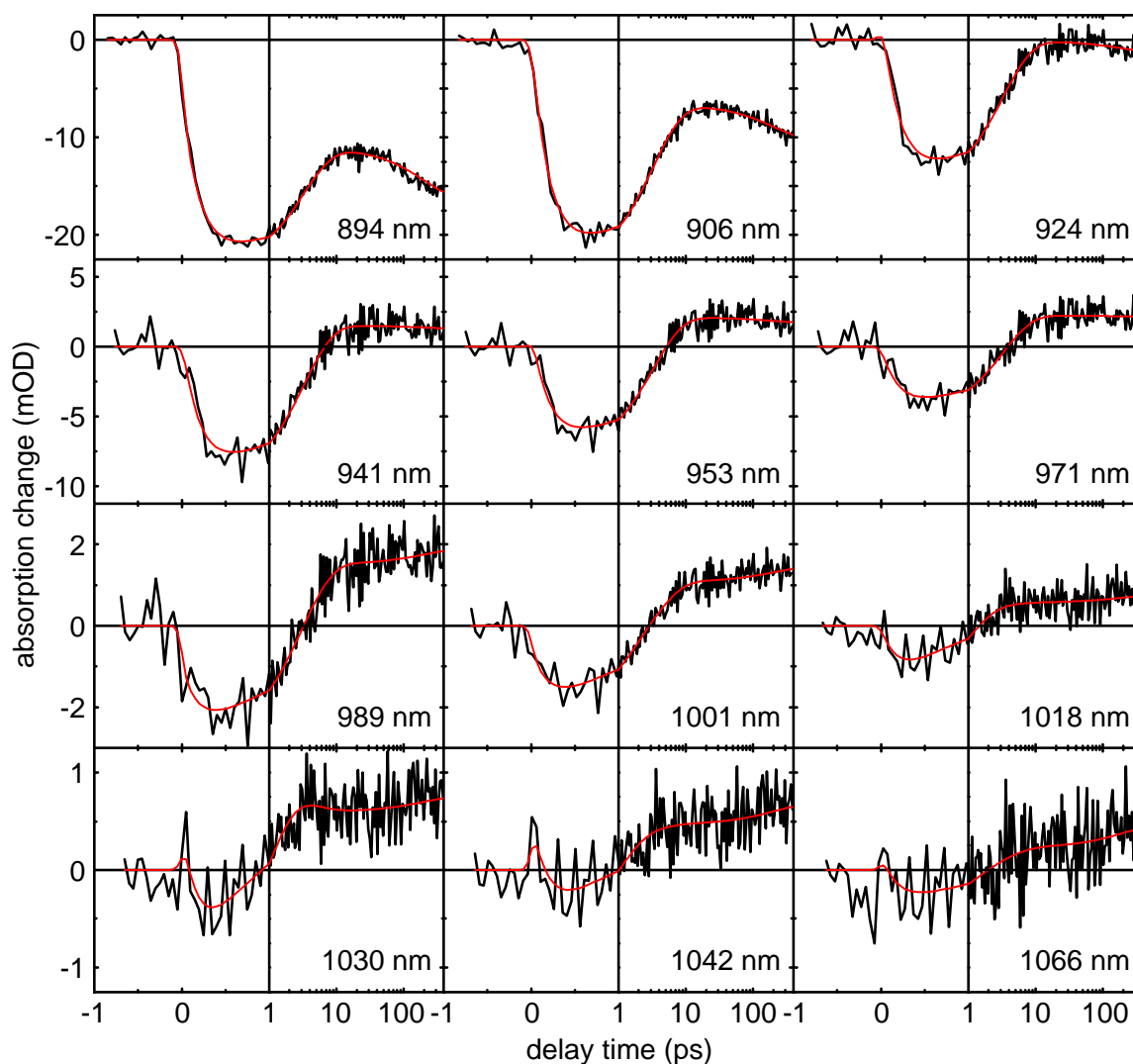


Abbildung 3.1: Transiente Absorptionsänderungen des Reaktionszentrums von *Rhodobacter sphaeroides* für eine Auswahl von Abtastwellenlängen, aufgetragen gegenüber der Verzögerungszeit. Das monomere BChl-Molekül B_A wurde mit 800 nm angeregt. Der Fit mit den exponentiellen Zerfallszeiten 0,2 ps, 0,9 ps, 3,3 ps, 200 ps und ∞ ist rot eingezeichnet. Die Zeit ist bis 1 ps linear und danach logarithmisch aufgetragen.

800 nm angeregt und im nahinfraroten Spektralbereich zwischen 890 und 1090 nm abgetastet. In diesem Spektralbereich ist zum einen die stimulierte Emission des *Special Pair* bis zu etwa 1000 nm zu sehen. Andererseits besitzt das reduzierte BChl B_A^- bei etwa 1030 nm eine schwache Absorptionsbande, sodass man den transienten Zustand $P^+B_A^-$ beobachten kann, der als Beweis für die erfolgte Ladungstrennung angesehen werden kann.

In Abbildung 3.1 sind die transienten Absorptionsänderungen gegenüber der Verzögerungszeit für zwölf ausgewählte Abtastwellenlängen zwischen 894 und 1066 nm dargestellt. Diese sind sehr ähnlich zu den bereits veröffentlichten Daten (siehe Abbildung 1.13 und [Ar193]). Man beobachtet auch hier im Bereich zwischen 894 und 1018 nm ein starkes negatives Signal, das

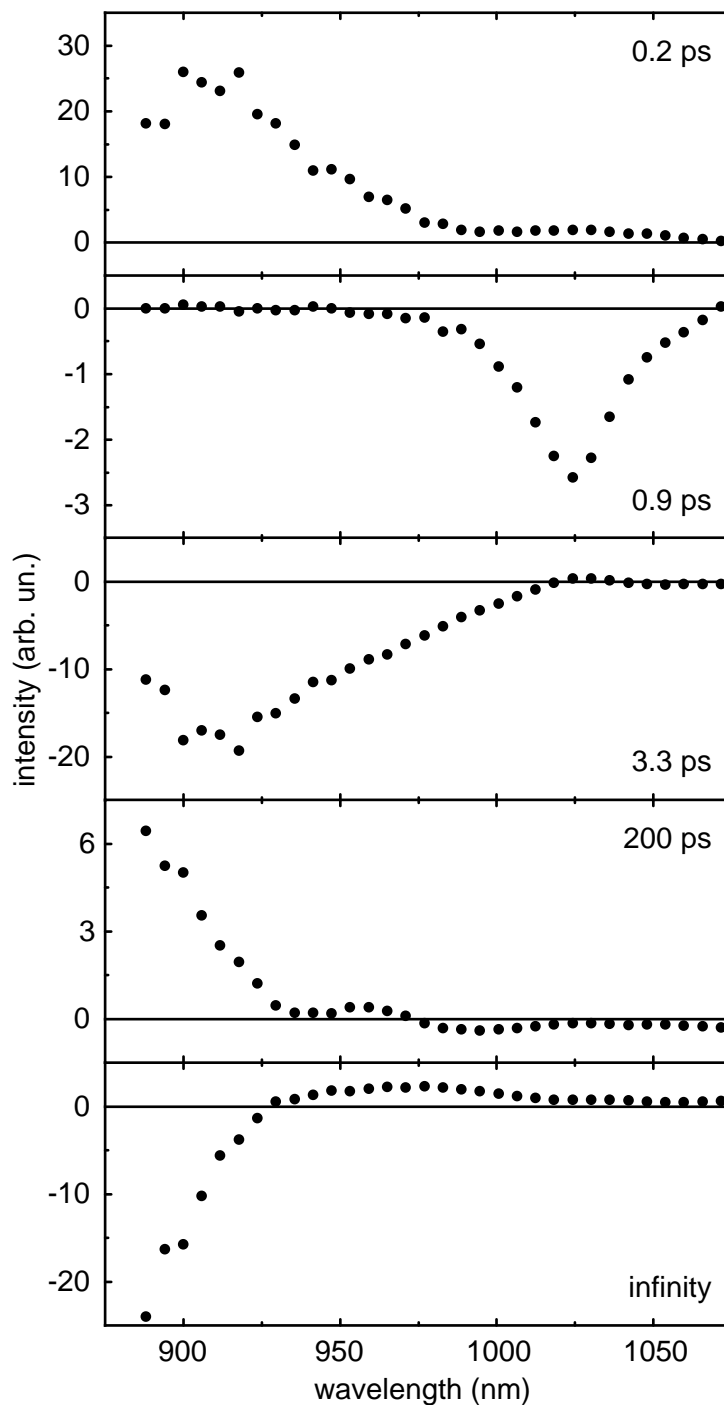


Abbildung 3.2: Amplitudenspektren der Zerfallszeiten 0,2 ps, 0,9 ps, 3,3 ps, 200 ps und ∞ nach Anregung des Reaktionszentrums von *Rhodobacter sphaeroides* bei 800 nm. Die Spektren der letzten vier Zeitkonstanten sind sehr ähnlich zu denen der früheren Messung (siehe Abbildung 1.13 und [Arl93]). Die Zeitkonstante von 0,2 ps beschreibt den Energietransfer vom mit 800 nm angeregten BChl B_A^* zum *Special Pair*.

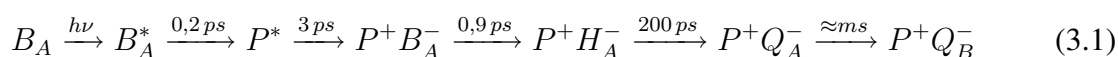
mit der stimulierten Emission des *Special Pair* identifiziert wird. Dieses Signal zerfällt auf der Zeitskala einiger Pikosekunden. Bei den Wellenlängen größer als 1018 nm erkennt man, dass sich auf einer schnelleren Zeitskala eine schwache Absorption aufbaut. Zusätzlich beobachtet man im Bereich des Zeitnullpunkts einen verzögerten Anstieg, der in den früheren Messungen [Arl93] nicht auftritt.

Ein multiexponentieller Fit an diese Messdaten ergibt neben einem konstanten Offset vier Zeitkonstanten: 0,2 ps, 0,9 ps, 3,3 ps und 200 ps. Die Amplitudenspektren dieser Zeitkonstanten sind in Abbildung 3.2 dargestellt. Man erkennt, dass die Spektren der Zeitkonstanten 0,9 ps, 3,3 ps und 200 ps sehr ähnlich zu denen der früheren Messung sind (siehe Abbildung 1.13). Die kürzeste Zeitkonstante 0,2 ps tritt aber im Experiment, in dem direkt das *Special Pair* bei 865 nm angeregt wurde, nicht auf. Im neuen Experiment wurde das monomere BChl-Molekül B_A bei 800 nm angeregt. Dieses absorbiert im angeregten Zustand im abgetasteten Spektralbereich nicht und zeigt hier auch keine stimulierte Emission, weshalb der Zustand B_A^* dunkel ist. Dieses BChl-Molekül ist mit dem *Special Pair* exzitonisch gekoppelt, sodass die Energie dorthin übertragen werden kann. Für diesen Prozess kann man etwa 0,1 bis 0,2 ps annehmen, ähnlich zu den *hopping*-Prozessen in den BChl-Ringen der Lichtsammelkomplexe (siehe Abschnitt 1.2.2). Somit beobachtet man die stimulierte Emission des *Special Pair* zeitlich etwas verzögert, was durch die Zeitkonstante 0,2 ps beschrieben wird. Das Spektrum dieser Zeitkonstante ist spiegelsymmetrisch zu dem der Zeitkonstante von 3,3 ps. Letztere beschreibt nämlich den Zerfall der stimulierten Emission des *Special Pair*.

Der Zerfall der stimulierten Emission des *Special Pair* wurde nur mit einer Zeitkonstante von 3,3 ps angepasst, obwohl er mit einem schnellen und einem langsamen Prozess von von 2,3 ps beziehungsweise 7,0 ps im Verhältnis von etwa 3:1 verknüpft ist [Arl93]. Da beide Zeitkonstanten dieselben spektralen Signaturen aufweisen, wurde in der Fitprozedur des neuen Experiments nur eine Zeitkonstante verwendet, um den Fit einfach zu halten. Das Amplitudenspektrum der Zeitkonstante von 3,3 ps stimmt sehr gut mit dem früheren Experiment überein.

Die Zeitkonstante von 0,9 ps weist nur eine Absorptionsbande mit Maximum bei etwa 1025 nm auf. Diese wird dem transienten Zustand $P^+B_A^-$ zugewiesen. Dieser ist nicht zu verwechseln mit dem angeregten BChl B_A^* , das hier nicht absorbiert. Das Amplitudenspektrum entspricht auch hier wieder exakt den früheren Messungen. Ebenso verhält es sich mit den anderen Zeitkonstanten von 200 ps und ∞ . Dabei besitzt die 200 ps-Komponente, die den Elektrontransfer zwischen H_A^- und Q_A beschreibt, fast im gesamten untersuchten Spektralbereich nur eine geringe Amplitude. Die ∞ -Zeitkonstante zeigt die spektrale Struktur des Zustands $P^+Q_A^-$ [Arl93], der auf der Millisekundenzeitskala zerfällt. Dieser Zerfall konnte wegen seiner langen Dauer nicht beobachtet werden.

Mit diesem Experiment konnten die früheren Messungen zum Elektrontransfer im Reaktionszentrum des Purpurbakteriums *Rhodobacter sphaeroides* bestätigt werden. Die bessere spektrale Auflösung der Daten bestätigt den damals gefolgerten Reaktionsweg. Zusätzlich wird hier wegen der geänderten Anregungswellenlänge ein zusätzlicher vorgeschalteter Prozess beobachtet:



Die Hinweise, dass der zweite Elektrontransferschritt schneller als der erste Schritt abläuft, wurden auch in dieser Messung beobachtet: Die Lebensdauer der stimulierten Emission des *Special Pair* beträgt etwa 3 ps; zusätzlich wird eine Zeitkonstante von 0,9 ps beobachtet, die dem transienten Zustand $P^+B_A^-$ zugeordnet werden kann [Hol89a].

Energietransfer vom LH2 zum Reaktionszentrum

In einem weiteren Experiment wurde die Photosyntheseeinheit von *Rhodobacter sphaeroides* bestehend aus LH2, LH1 und RC bei 800 nm angeregt. Bei dieser Wellenlänge absorbiert hauptsächlich der BChl B800-Ring des Antennenkomplexes LH2. Die viel schwächere Absorption des BChl B_A im Reaktionszentrum kann hierbei vernachlässigt werden, da es wesentlich mehr Antennenkomplexe LH2 als Reaktionszentren gibt und in einem LH2 neun BChl B800-Chromophore gebunden sind. In diesem Experiment können Transferprozesse innerhalb der LH2-Antennen, zwischen den LH2-Komplexen, von den LH2- zu den LH1-Antennen und schließlich zum Reaktionszentrum beobachtet werden.

In Abbildung 3.3 sind die hierzu gehörigen transienten Absorptionsdaten bei vier Abtastwellenlängen aufgetragen. Bei der Wellenlänge 888 nm ist ein sehr starkes negatives Signal zu sehen, das fast instantan nach der Anregung entsteht. Bei dieser Wellenlänge kommen als mögliche Signalbeiträge das Ausbleichen der B850-Bande des LH2 und das Ausbleichen der B880-Bande des LH1 in Frage. Außerdem könnte hier stimulierte Emission der B800- und B850-Bande beobachtet werden. All diese Beiträge liefern ein negatives Signal bei dieser Wellenlänge. Dieses zerfällt auf der Zeitskala von etwa 100 ps zu einem konstanten negativen Offset. Bei der Abtastwellenlänge 936 nm beobachtet man ein schwächeres negatives Signal. Dort absorbiert kein BChl-Ring, das heißt, dass hier lediglich stimulierte Emission der beteiligten BChl-Moleküle zu sehen ist. Für größere Wellenlängen nimmt dieses negative Signal immer weiter ab, bis bei 983 nm kein nennenswerter Beitrag mehr erkennbar ist. Für noch größere Wellenlängen (zum Beispiel 1036 nm) erscheint dann ein positives Signal. Dieses kann mit der Absorption des angeregten Zustands der BChl-Moleküle des Antennenkomplexes LH2 erklärt werden, da dieses Signal auch schon kurz nach der Anregung des B800-Rings auftritt. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, dass die LH1-Antennen hier keine induzierte Absorption aufweisen. Vergleicht man die Daten der Abtastwellenlängen 888 und 1036 nm, erkennt man, dass 10 ps nach der Anregung das negative Signal der stimulierten Emission bei 888 nm auf etwa 70% seines Maximalwerts abgefallen ist. Bei der Abtastwellenlänge 1036 nm ist die Amplitude zu dieser Zeit dagegen auf ein Viertel gesunken. Diese Beobachtung spricht ebenfalls dafür, das positive Signal bei 1036 nm den LH2-Antennen zuzuordnen, da sie die Energie an das LH1 weiterleiten und daher zuerst entvölkert werden.

Für die Anpassung dieser Messdaten sind fünf Zeitkonstanten notwendig: 0,2 ps, 1,9 ps, 16 ps, 109 ps und ∞ (Fit siehe Abbildung 3.3). Da alle in diesem Experiment beobachteten Signale (Ausbleichen, stimulierte Emission, Absorption des angeregten Zustands) sofort mit der Anregung auftreten und dann langsam zerfallen, ist es hier schwierig, Aussagen über den Energietransfer zwischen den Lichtsammelkomplexen und von den Antennen zum Reaktionszentrum zu treffen. Außerdem existieren sehr viele Reaktionswege: B800-B850-Transfer im LH2, Transfer zwischen verschiedenen LH2-Komplexen, LH2-LH1-Transfer und Transfer vom LH1 zum RC. An diesen Transferprozessen sind vorwiegend BChl-Moleküle beteiligt,

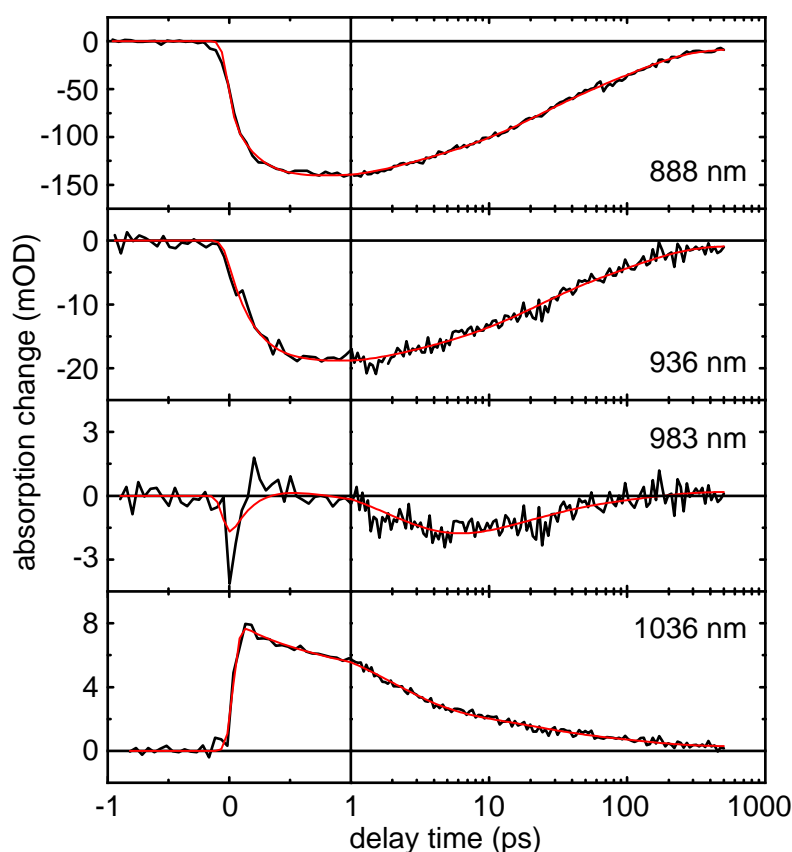


Abbildung 3.3: Transiente Absorptionsänderungen gegenüber der Verzögerungszeit bei ausgewählten Abtastwellenlängen der Photosyntheseinheit (LH2, LH1, RC) von *Rhodospira rubra* nach Anregung mit 800 nm. Bei 888 nm kann man Ausbleichen und stimulierte Emission der BChl-Chromophore beobachten. Das negative Signal bei 936 nm wird ebenfalls durch stimulierte Emission hervorgerufen. Bis 983 nm nimmt diese ab und für längere Wellenlängen (1036 nm) erkennt man induzierte Absorption der BChl-Moleküle. Der globale Fit mit den Zeitkonstanten 0,2 ps, 1,9 ps, 16 ps, 109 ps und ∞ ist rot eingezeichnet. Die Verzögerungszeit ist bis 1 ps linear und danach logarithmisch aufgetragen.

die alle sehr ähnliche spektrale Eigenschaften besitzen. Dadurch können keine signifikanten Signaländerungen beobachtet werden. Dennoch ist die Weiterleitung der Anregungsenergie über die Antennenkomplexe zum Reaktionszentrum und der anschließende Elektrontransfer die Ursache für das Verschwinden des Messsignals, da Konversionsprozesse in den Grundzustand in den BChl-Molekülen sehr unwahrscheinlich sind. Das Signal des transienten Zustands $P^+B_A^-$ im Reaktionszentrum wird aber leider vollständig überdeckt. Trotzdem erkennt man bei den Abtastwellenlängen 983 und 1036 nm deutliche Signaländerungen auf der Skala von 1 ps. Zudem ergibt die Fitprozedur zwei kurze Zeitkonstanten von 0,2 und 1,9 ps. Auf dieser Zeitskala finden Energietransferprozesse in den LH2-Komplexen statt (vergleiche Abschnitt 1.2.2): Es können Transferprozesse innerhalb des B800-Rings, der B800-B850-Energietransfer und Transfer im B850-Ring auftreten, für die Zeitkonstanten zwischen 0,2 und 2 ps ermittelt wurden. Der Energietransfer zwischen den B850-Ringen verschiedener LH2-Komplexe ist auf der Zeitskala von 5 ps möglich. Die beiden anderen Zeitkonstanten von 16 und 109 ps können dem anschließenden Transfer von den LH2 zum LH1 (etwa 5 ps) und dann zum Reaktions-

zentrum (etwa 50 ps), wie in Abschnitt 1.2.3 beschrieben, zugeordnet werden. Da in diesem Experiment beiden Prozessen sehr viele andere Transferschritte vorgeschaltet sind, sind diese verschmiert und man beobachtet verlängerte Transferzeiten.

Energietransfer zwischen Kernantennenkomplex und Reaktionszentrum

Da die Photosyntheseeinheit von *Rhodospirillum rubrum* keine peripheren Antennenkomplexe LH2 besitzt, kann man hier den Energietransfer zwischen Kernantennenkomplex LH1 und Reaktionszentrum sehr gut untersuchen. Hierbei wird angenommen, dass der Elektrontransfer im Reaktionszentrum von *Rhodospirillum rubrum* ähnlich abläuft wie bei *Rhodobacter sphaeroides*.

In diesem Experiment wurde das monomere BChl B_A im Reaktionszentrum bei 800 nm angeregt und langwellig davon im Spektralbereich zwischen 900 und 1050 nm abgetastet. Dadurch sollen folgende Energietransferschritte beobachtet werden: Zuerst kann die Anregung vom BChl B_A^* zum *Special Pair* P^* übertragen werden. Daraufhin ist der Transfer zum B880-Ring des LH1 und anschließend auch der Rücktransfer vom B880-Ring zum *Special Pair* möglich. Die Entvölkerung dieses Gleichgewichtszustands kann nur durch den Elektrontransfer zum Zustand $P^+B_A^-$ erfolgen, wie es das Schema in Abbildung 3.4 zeigt. Leider konnte auf Grund der zu schwachen Konzentration der Probe im Spektralbereich um 1030 nm kein Signal beobachtet werden (siehe Abbildung 3.5). Deshalb kann das Signal des transienten Zustands $P^+B_A^-$ im Reaktionszentrum nicht als Indikator für den Elektrontransfer dienen. Auch tritt hier keine induzierte Absorption von BChl-Molekülen auf, wie es im letzten Abschnitt bei *Rhodobacter sphaeroides* mit LH2-Antennen der Fall war. Somit kann das positive Signal aus Abbildung 3.3 bei 1036 nm den LH2-Komplexen zugeschrieben werden.

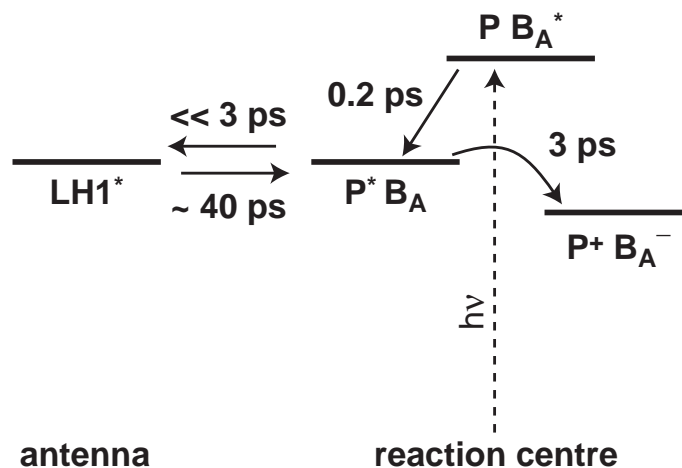


Abbildung 3.4: Schema der möglichen Energietransferprozesse in der Photosyntheseeinheit von *Rhodospirillum rubrum* nach Anregung des BChl B_A bei 800 nm. Die Energie wird anschließend in etwa 0,2 ps zum *Special Pair* transferiert. Jetzt kann einerseits der erste Elektrontransferschritt $P^*B_A \rightarrow P^+B_A^-$ mit einer Zeit von 3 ps ablaufen. Zum anderen kann die Energie zum B880-Ring des LH1 übertragen werden. Da in den Experimenten keine Absorptionsänderungen auf der Zeitskala einer Pikosekunde zu sehen sind, ist anzunehmen, dass diese Äquilibrierung zwischen *Special Pair* und B880-Ring sehr schnell stattfindet.

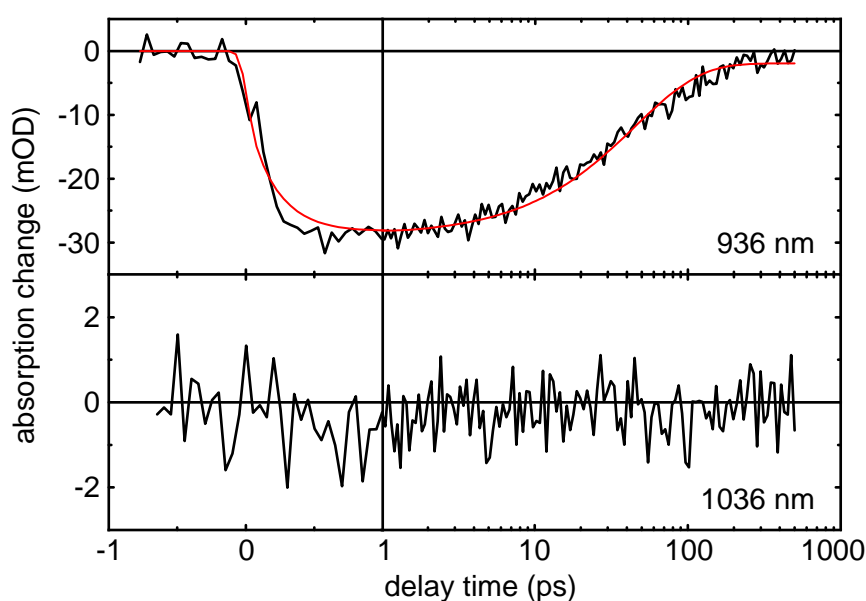


Abbildung 3.5: Transiente Absorption der Photosyntheseeinheit von *Rhodospirillum rubrum* bei den ausgewählten Wellenlängen 936 und 1036 nm nach Anregung mit 800 nm. Bei 936 nm beobachtet man die stimulierte Emission der BChl B880 und des *Special Pair*. Bei 1036 nm ist kein deutliches Signal erkennbar. Die Anpassung mit den Zeitkonstanten 0,2 und 44 ps ist rot eingezeichnet (936 nm). Die Verzögerungszeit ist auf einer linear-logarithmischen Zeitskala aufgetragen.

In diesem Experiment ist ausschließlich im Bereich zwischen 900 und 950 nm ein negatives Signal zu beobachten, das durch die stimulierte Emission der BChl-Chromophore hervorgerufen wird (siehe Abbildung 3.5 beispielhaft für 936 nm). Dieses Signal tritt etwa 0,2 ps verzögert auf und zerfällt mit einer Zeitkonstante von 44 ps (siehe biexponentieller Fit in Abbildung 3.5). Die zeitliche Verzögerung kann durch die exzitonische Kopplung des angeregten BChl B_A^* mit dem *Special Pair* begründet werden. Ist die Anregung beim *Special Pair* angekommen, kann diese einerseits mit einer Zeitkonstante von etwa 3 ps – unter der Annahme, dass die Zeitkonstanten des Elektrontransfers im Reaktionszentrum von *Rhodospirillum rubrum* gleich denen von *Rhodobacter sphaeroides* sind – zu einem Elektrontransfer zum BChl B_A in den Zustand $P^+B_A^-$ führen. Andererseits ist ein Anregungstransfer zu den BChl-Molekülen im B880-Ring des LH1 möglich (siehe Abbildung 3.4). Da sich im LH1 eine 16-fach größere Anzahl an Chromophoren (32) befindet als im *Special Pair* (2), ist der Transfer vom *Special Pair* zum B880-Ring bevorzugt. Weil in den Daten trotz besserer Zeitauflösung im Vergleich zu früheren Experimenten auf der Zeitskala einer Pikosekunde keine signifikante Signaländerung zu sehen ist, ist anzunehmen, dass die Äquilibration der Anregung zwischen *Special Pair* und LH1 wesentlich schneller ist als der Elektrontransfer zum BChl B_A [Tri99]. Sowohl das *Special Pair* als auch der B880-Ring befinden sich auf einem sehr ähnlichen Energieniveau, somit kann in den transienten Absorptionsdaten kein Unterschied zwischen der stimulierten Emission dieser beiden Chromophortypen erkannt werden. Deshalb deutet nur das Verschwinden der stimulierten Emission an, dass die Anregung den Gleichgewichtszustand zwischen BChl B880-Ring und *Special Pair* verlassen hat. Der Zerfall der stimulierten Emission erfolgt aus dem Gleichgewichtszustand durch den Elektrontransfer zum BChl B_A (siehe Abbildung 3.4).

Dieser Prozess läuft mit einer Zeitkonstante von 44 ps ab. Die ermittelte Zeit für das Fixieren der Anregungsenergie durch den Elektrontransfer im Reaktionszentrum stimmt sehr gut mit früheren Experimenten überein, die hierfür Zeitkonstanten im Bereich zwischen 20 und 50 ps angeben [Ber89, Vis89, Zha92, Ott93, Tim93, Bee94, vG94, Ken94, Fre96, Kat03, Kat04].

In einer kurzen Abschätzung kann die Zeitkonstante von 44 ps begründet werden: Nimmt man an, dass der BChl B880-Ring und das *Special Pair* im Gleichgewicht stehen, so gibt es auf Grund der größeren Anzahl der B880-Chromophore eine 16-fach höhere Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Anregung in der Antenne lokalisiert ist als im Reaktionszentrum. Somit müsste sich die beobachtete Zerfallszeit der stimulierten Emission des *Special Pair* von etwa 3 ps im isolierten Reaktionszentrum um einen Faktor 16, also auf 48 ps im RC-LH1-Komplex erhöhen. Dieser Wert passt sehr gut zu dem experimentell bestimmten.

Übersicht über die untersuchten Transferprozesse

Unter der Annahme, dass sich die gewonnenen Ergebnisse von *Rhodospirillum rubrum* auch auf *Rhodobacter sphaeroides* übertragen lassen, erhält man das folgende Bild des Energietransfers von *Rhodobacter sphaeroides* nach Anregung mit Licht der Wellenlänge 800 nm (siehe Übersicht in Abbildung 3.6):

Durch die Beleuchtung mit 800 nm werden die BChl-Moleküle des B800-Rings im Antennenkomplex LH2 angeregt. Diese Anregung kann auf der Zeitskala von etwa 0,2 ps auf diesem Ring wandern, bis sie mit der Zeitkonstante von etwa 0,7 ps zum B850-Ring übertragen wird. Diese Transferzeit wurde im Abschnitt 3.1 an isolierten LH2 bestätigt. Im B850-Ring ist die Anregung über mehrere BChl-Moleküle delokalisiert und kann ebenfalls zwischen den einzelnen Chromophoren umherwandern. Von diesem angeregten B850-Ring wird anschließend die Energie innerhalb 5 ps zufällig auf einen benachbarten LH2-Antennenkomplex übertragen [Pul08]. Liegt dieser neben einem LH1-Komplex, kann die Energie auch dorthin transferiert werden. In der Literatur wurden hierfür Zeitkonstanten von 3 bis 8 ps gefunden [Fre89, Hes95, Nag97a]. In den Experimenten dieser Arbeit wurden zwei Zeitkonstanten in diesem Bereich gefunden, nämlich 1,9 und 16 ps.

Hat die Anregung den B880-Ring des LH1 erreicht, bildet sich ein Gleichgewicht mit dem energetisch sehr ähnlich liegenden *Special Pair* des Reaktionszentrums aus. Da 32 Chromophore im LH1, aber nur zwei im *Special Pair* vorhanden sind, befindet sich die Anregung meistens im LH1. Deshalb muss sie, wenn sie zum Reaktionszentrum springt, schnell weitergeleitet werden. Für dieses Fixieren der Anregungsenergie durch den Elektrontransfer im Reaktionszentrum wurde im Experiment an *Rhodospirillum rubrum* eine Zeit im Bereich von 40 ps gefunden, die sehr gut mit früheren Experimenten übereinstimmt [Vis89, Tim93], die ebenfalls an *Rhodospirillum rubrum* durchgeführt wurden. Im Versuch an *Rhodobacter sphaeroides* ist diese Transferzeit durch vorgelagerte Prozesse verwischt und nicht genau bestimmbar. Hier wurde eine Zeit von etwa 100 ps für den Zerfall der Anregung der gesamten Photosyntheseinheit gefunden.

Befindet sich ein isoliertes *Special Pair* im angeregten Zustand, so kann der Elektrontransfer starten. Im ersten Schritt wird ein Elektron vom *Special Pair* zum monomeren BChl B_A übertragen. Für diesen Prozess wurde eine Zeitkonstante von 3,3 ps ermittelt, die über den

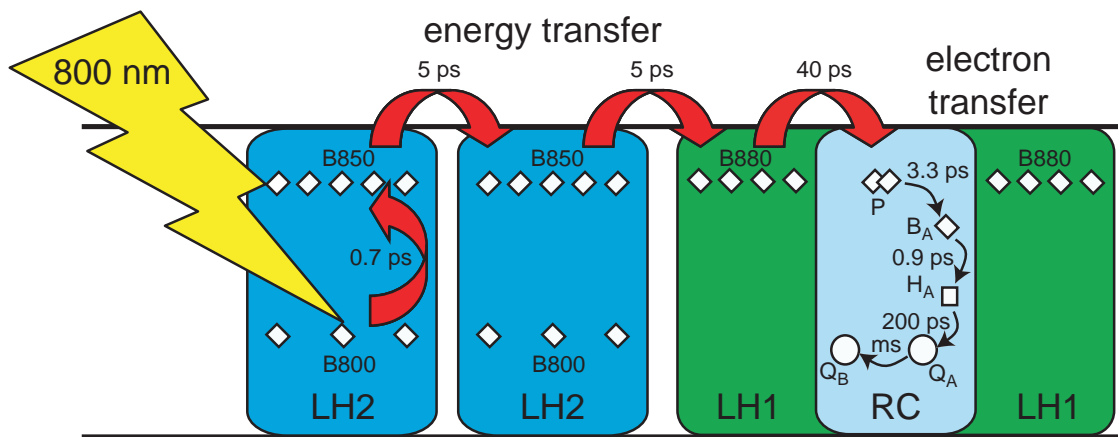


Abbildung 3.6: Übersicht über die Energie- und Elektronentransferprozesse in der Photosyntheseeinheit des Purpurbakteriums *Rhodospirillum rubrum* nach Anregung mit Licht der Wellenlänge 800 nm. Das eingestrahlte Licht wird von den B800-Ringen in den LH2-Antennenkomplexen absorbiert. Anschließend wird die Anregung mit etwa 0,7 ps zum B850-Ring übertragen. Auf der Zeitskala von etwa 5 ps kann die Anregung zwischen den Antennenkomplexen zufällig springen bis sie von einem B880-Ring des LH1 aufgenommen wird. Auf einer Zeitskala von etwa 40 ps wird die Anregungsenergie durch den Elektronentransfer im Reaktionszentrum fixiert und die Ladungstrennung wird vollzogen. In einer Kaskade von ultraschnellen Transferschritten wird dabei ein Elektron zum Chinon Q_A transportiert.

Zerfall der stimulierten Emission des *Special Pair* sehr gut beobachtet werden kann. Für eine effiziente Ladungstrennung ist es nötig, dass das Elektron schnell weiter befördert wird, um eine Rekombination zu verhindern. Für den nächsten Schritt zum Bakteriophäophytin H_A wurde eine Zeitkonstante von 0,9 ps gefunden. Dieser Prozess konnte durch die Beobachtung des transienten Zustands $P^+B_A^-$ bei der Wellenlänge 1030 nm mit einer zusätzlichen Kinetik von 0,9 ps nachgewiesen werden. Die bessere spektrale Auflösung dieses Experiments bestätigt frühere Schlussfolgerungen [Arl93]. Befindet sich das Elektron im Bakteriophäophytin H_A^- , hat sich die Ladungstrennung stabilisiert. Deshalb kann der Transfer zum Chinon Q_A mit etwa 200 ps deutlich langsamer ablaufen. Die weiteren Transferreaktionen zum Chinon Q_B sind nochmals deutlich langsamer und konnten in diesen Experimenten nicht beobachtet werden. Anschließend verlassen stets zwei Elektronen das Reaktionszentrum und werden zum Cytochrom b/c_1 -Komplex transferiert. Dort wird mit Hilfe der Elektronen ein Protonengradient über die Membran aufgebaut, der dann in der ATPase ausgenutzt wird, um aus ADP ATP zu synthetisieren.

4 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die Dynamik ultraschneller Prozesse, wie der Ringöffnungs- und Ringschlussreaktion von Fulgiden und der Energietransferschritte bei der bakteriellen Photosynthese, aufzuklären und gezielt zu beeinflussen. In diesem Kapitel werden die wichtigsten Ergebnisse dieser beiden Themenkomplexe der vorliegenden Arbeit ausführlich zusammengefasst. Zuerst wird auf die untersuchten molekularen Schalter und anschließend auf die Transferprozesse in Purpurbakterien eingegangen.

4.1 Perizyklische Reaktionen der Fulgide

In Kapitel 2 wurden verschiedene Studien an drei Indolyfulgiden und einem Indolyfulgimid (siehe Abbildung 1.2) vorgestellt, bei denen die Dynamik und Ausbeute der perizyklischen Reaktionen aufgeklärt werden konnten. Außerdem wurden Einflüsse von Temperatur, Anregungswellenlänge, Lösungsmittel, chemischer Substitution und modenspezifischer Anregung auf diese Reaktionen untersucht. Zunächst werden die Ergebnisse, die für die Ringschlussreaktion gewonnen wurden, zusammengefasst. Anschließend wird auf die Ringöffnungsreaktion eingegangen, wobei ein Schwerpunkt auf den unterschiedlichen Abhängigkeiten dieser Reaktion liegt.

4.1.1 Ringschlussreaktion

Bei der lichtinduzierten Ringschlussreaktion von Indolyfulgiden und Indolyfulgimiden (siehe Abschnitte 2.3 und 2.4) handelt es sich um eine direkte, nicht aktivierte Reaktion ohne Intermediate auf der Subpikosekundenzeitskala. Für alle untersuchten Schaltermoleküle wurden Reaktionszeiten zwischen 0,2 und 0,4 ps gefunden. Mit Hilfe anderer Experimente im sichtbaren und infraroten Spektralbereich sowie Fluoreszenzmessungen [Hei07, Kol08, Dra09b] lässt sich folgendes Modell aufstellen (Zahlenwerte für Fulgid **1** in 1,4-Dioxan bei Raumtemperatur):

Durch die optische Anregung werden die Moleküle in den Franck-Condon-Bereich des ersten elektronisch angeregten Zustands S_1 transferiert. Dann bewegen sie sich auf der Potentialfläche des S_1 mit einer Zeitkonstante von etwa 50 fs in Richtung des Minimums. Zeitgleich zu dieser Relaxation können intramolekulare Schwingungsumverteilung (IVR¹) und Interaktionen mit der ersten Lösungsmittelschale auftreten [Els91, Ham97]. Die Moleküle verlassen anschließend den angeregten Zustand mit einer Zeitkonstante von 0,3 ps in den elektronischen Grundzustand. Hierbei erreichen etwa 84% den Eduktgrundzustand der *Z*-Form². 15% gelangen in die *C*-Form

¹ Intramolecular Vibrational Energy Redistribtrition

² bei nichtfluoriertem Fulgid **3** und Fulgimid: *E*-Form

und etwa 1% in die *E*-Form³. Die Moleküle in den jeweiligen Isomeren im Grundzustand befinden sich dabei in vibrationsangeregten Zuständen, die anschließend ihre Schwingungsenergie an das Lösungsmittel abgeben. Dieses Kühlen [Hor95, Rey96, Kov97, Kov00] ist ein nichtexponentieller Prozess auf einer Zeitskala von etwa 10 ps. Alle weiteren in der Anpassung ermittelten Zeitkonstanten können damit erklärt werden.

Für die Ringschlussreaktion wurde keine Abhängigkeit der Quanteneffizienz und der Reaktionsdynamik von der Temperatur im Bereich zwischen 14 und 60 °C gefunden. Auch zeigt eine Anregung in höher elektronisch angeregte Zustände keinen Effekt [Cor09], dagegen hängt die Ausbeute von der Polarität des Lösungsmittels ab [Pop09, Dra09a]. Im polaren Lösungsmittel ist die Effizienz erniedrigt. Für die einzelnen Substitutionen wurden geringe Unterschiede der Reaktionszeit und der Ausbeute beobachtet. Langlebige Zwischenzustände wurden nicht gefunden, sodass angenommen wird, dass die Reaktion über konische Durchschneidungen zwischen dem angeregten Zustand und dem Grundzustand stattfindet [Gep07, Nen07].

4.1.2 Ringöffnungsreaktion

Die Ringöffnungsreaktion von Fulgiden ist ebenfalls eine direkte Reaktion ohne langlebige Intermediate, die auf der Zeitskala zwischen 2 und 20 ps abläuft. Unter Berücksichtigung weiterer Fluoreszenz- und transientser Absorptionsexperimente im sichtbaren und infraroten Spektralbereich [Kol06, Hei07, Dra09b] kann diese Reaktion durch folgendes Modell beschrieben werden (Zahlenwerte für Fulgid **1** in 1,4-Dioxan bei Raumtemperatur):

Nach der optischen Anregung der geschlossenen *C*-Form gelangen die Moleküle in den Franck-Condon-Bereich des ersten elektronisch angeregten Zustands S_1 . Daraufhin relaxieren die Moleküle durch eine Bewegung auf der S_1 -Potentialfläche mit einer Zeitkonstante von etwa 1 ps, während intramolekulare Schwingungsumverteilung (IVR) stattfindet und sich die umgebenden Lösungsmittelmoleküle an die veränderten Eigenschaften (Dipolmoment und Struktur) anpassen [Mar91, Ros91]. In diesem Zeitbereich treten Wellenpaketsbewegungen auf der Potentialfläche des ersten angeregten Zustands auf. Danach wird dieser Zustand mit einer Zeitkonstante von 9 ps in die schwingungsangeregten Grundzustände der geschlossenen und der offenen zyklisierbaren Form über zwei Barrieren verlassen. Der Weg über die niedrigere Barriere $E_{a,IC} = 375 \text{ cm}^{-1}$ führt ausschließlich über die interne Konversion (IC⁴) zurück in die *C*-Form. Über die höhere Barriere $E_{a,PC} = 1055 \text{ cm}^{-1}$ gelangt ein gewisser Anteil in die zyklisierbare Form auf dem photochemischen Reaktionspfad PC [Dra09b]. Der andere Teil kehrt in den Eduktzustand zurück. Für die Quantenausbeute ergibt sich ein Wert von 3,7%.

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die Dynamik und Effizienz der Ringöffnungsreaktion – im Gegensatz zur schneller ablaufenden Ringschlussreaktion – stark von verschiedenen Parametern beeinflusst wird. Folgende Abhängigkeiten wurden in Kapitel 2 untersucht:

Temperaturabhängigkeit

In dieser Arbeit wurde beschrieben, dass sowohl die Quanteneffizienz als auch die Reaktionsdynamik der Ringöffnung eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Temperatur zeigen (siehe

³ bei nichtfluoriertem Fulgid **3** und Fulgimid: *Z*-Form

⁴ engl.: Internal Conversion

Abschnitte 2.1, 2.2 und 2.4). So steigt zum Beispiel die Quanteneffizienz des Fulgids **3** in Acetonitril von 0,2% bei -18 °C auf 1,2% bei 40 °C, also um einen Faktor 6. Bei den anderen untersuchten Molekülen fällt dieser Anstieg zwar geringer aus, hier liegt aber der absolute Wert der Quantenausbeute deutlich höher. Für Fulgid **2** etwa ergibt sich eine Steigerung von 10,8% (14 °C) auf 14,5% (60 °C). Gleichzeitig beschleunigt sich in diesem Temperaturbereich die Reaktionszeit von 4,0 auf 3,4 ps. Für alle Fulgide wird beobachtet, dass die Quantenausbeute stärker von der Proben temperatur abhängt als die Reaktionszeit. Wie in Abschnitt 2.4 beschrieben, kann man aus temperaturabhängigen Messungen von Quanteneffizienz und Dynamik über ein einfaches Ratenmodell und die Arrheniusgleichung [Arr89] zwei Barrieren mit unterschiedlicher Höhe im angeregten Zustand folgern, eine für die interne Konversion und eine für die Photochemie. Diese liegen für die verschiedenen Moleküle im Bereich zwischen 300 und 1200 cm⁻¹. Durch Zuführen von thermischer Energie werden alle Schwingungsmoden höher besetzt und dadurch steigt die Wahrscheinlichkeit, beide Barrieren zu überwinden.

Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge

In Abschnitt 2.2 wurde gezeigt, dass die Quantenausbeute der Ringöffnungsreaktion steigt, wenn man die Energie des Anregungsphotons erhöht, das heißt in die kurzwellige Seite der Absorptionsbande belichtet. Für Fulgid **3** in Acetonitril steigt zum Beispiel die Quanteneffizienz von 0,45% bei 660 nm auf 0,89% bei 520 nm. Für das Fulgimid in Toluol erhöht sie sich von 10,9% bei 600 nm auf 12,9% bei 490 nm. Diese Beobachtung stellt eine Ausnahme zur Kasha-Vavilov⁵-Regel dar [Vav22, Vav27, Lew44], die unter anderem besagt, dass die Quantenausbeute der Photochemie unabhängig von der Belichtungswellenlänge ist. In einem Modell, das auf einer erweiterten Arrheniusgleichung mit nur einer Barriere beruht, wurde berechnet, dass bis zu 20% dieser optischen Überschussenergie dazu beitragen, die reaktiven Moden stärker zu besetzen (siehe Abschnitt 2.2). Aus diesem Experiment kann gefolgert werden, dass die für die Ringöffnungsreaktion relevanten Schwingungsmoden nicht direkt durch die Anregung besetzt werden. Die intramolekulare Schwingungsrelaxation ist zudem nicht innerhalb der kurzen Zeit (einige Pikosekunden), die die Ringöffnungsreaktion dauert, abgeschlossen. Außerdem verhindert die intermolekulare Energieverteilung zum Lösungsmittel eine stärkere Population der reaktiven Moden. Trotzdem zeigt der beobachtete Anstieg der Quantenausbeute, dass Schwingungsumverteilung beziehungsweise Kühlprozesse auf derselben Zeitskala von etwa 10 ps wie die Ringöffnungsreaktion stattfinden. Das Molekül befindet sich also während der Reaktion in einem thermischen Nichtgleichgewichtszustand.

Lösungsmittelabhängigkeit

In Abschnitt 2.2 wurden Fulgid **3** und das Fulgimid jeweils in zwei unterschiedlichen Lösungsmitteln untersucht, in Toluol (Dielektrizitätskonstante $\epsilon = 2,380$) und Acetonitril ($\epsilon = 35,94$). Da sich in weiteren Studien gezeigt hat, dass die Viskosität auf die Effizienz und Dynamik der Reaktion keinen Einfluss hat [Bra07, Led07, Led10], kann man annehmen, dass die beobachteten Unterschiede hauptsächlich auf die Polarität des Lösungsmittels zurückzuführen sind. Für das stark polare Lösungsmittel Acetonitril wurden sowohl niedrigere Quantenausbeuten als auch

⁵ Der Name Vavilov wird auch manchmal Vavilow oder Wawilow transkribiert.

längere Solvationszeiten und Lebensdauern des angeregten Zustands gefunden. Ebenfalls ist im polaren Lösungsmittel die Abhängigkeit von der Temperatur und der Anregungswellenlänge größer.

Beim angeregten Zustand der geöffneten Form handelt es sich vermutlich um einen Zustand mit *Charge-Transfer*⁶-Charakter [Pug10]. Da dieser polar ist, dürfte er besser mit polaren Lösungsmitteln interagieren als mit unpolaren. Die stärkere Kopplung an das polare Lösungsmittel Acetonitril erklärt die längeren Reaktionszeiten. Die reaktiven Moden sind durch die bessere Kopplung im polaren Lösungsmittel schwächer besetzt und die Energiebarriere für die Ringöffnungsreaktion ist deutlich erhöht. Dadurch werden niedrigere Quanteneffizienzen beobachtet.

Abhängigkeit von Substitutionen

Abschnitt 2.4 beschreibt die Auswirkungen der Substitution zweier Cyclopropylgruppen an den Stellen \mathbf{R}_3 und \mathbf{R}_4 eines Indolyfulgids (siehe Abbildung 1.1) auf Quanteneffizienz, Reaktionsdynamik und Photostabilität. Durch diese großen Gruppen wird die geöffnete Form des neu synthetisierten Fulgids **2** im Vergleich zu Fulgid **1** bevorzugt. Durch die höhere Ringöffnungsquanteneffizienz und die kürzere Reaktionszeit, die während eines Photozyklus eine kürzere Verweildauer im angeregten Zustand bedingen, kann die erhöhte Photostabilität von Fulgid **2** erklärt werden.

Vergleicht man die Ergebnisse aus Abschnitt 2.6 für Fulgid **1** und **3**, so erkennt man, dass das Ersetzen einer Methyl- durch eine Trifluormethylgruppe an der Stelle \mathbf{R}_1 (siehe Abbildung 1.1) die Absorptionsspektren stark beeinflusst und dadurch die Absorptionsbanden der zyklisierbaren und der geschlossenen Form klar getrennt werden (siehe Abbildung 1.3). Des Weiteren ist die Ringöffnung für das trifluorierte Fulgid **1** im Lösungsmittel 1,4-Dioxan etwa um den Faktor 1,5 schneller und effizienter.

Die Substitution am Anhydridring, um aus Fulgid **3** das untersuchte Fulgimid zu erhalten (siehe Abschnitt 2.2), bewirkt hingegen sowohl eine starke Änderung der Absorptionsspektren (Abbildung 1.3) als auch der Ringöffnungsreaktion. Das Maximum der Absorptionsbande des S_0 - S_1 -Übergangs des zyklisierbaren und geschlossenen Isomers ist für das Fulgimid jeweils etwa 35 nm blauverschoben. Zusätzlich weist das Fulgimid eine etwa viermal schnellere Reaktion auf, die ebenfalls deutlich effizienter ist.

Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung

Die Abschnitte 2.5 und 2.6 beschreiben ein neuartiges Experiment zur direkten Messung der Ringöffnungsquantenausbeute nach einer vorgeschalteten Ringschlussreaktion. Das Zeitintervall zwischen dieser Voranregung und der darauffolgenden Anregung beeinflusst hierbei die beobachtete Quanteneffizienz. Für kurze Verzögerungszeiten kann bei den Fulgiden **1** und **2** eine mehr als verdreifachte Ausbeute im Vergleich zum stationären Fall beobachtet werden, wenn der zeitliche Abstand zwischen Voranrege- und Anregeimpuls im Bereich von etwa 1 ps liegt. Wird dieser Abstand vergrößert, nimmt die Quantenausbeute mit einer Zeitkonstante von

⁶ engl.: Ladungstransfer

	Fulgid 1	Fulgid 2	Fulgid 3
η_O [%]	3,7	11,6	2,5
τ_{S1} [ps]	9	3,8	14
$E_{A,PC}$ [cm ⁻¹]	1055	675	1030
$E_{A,IC}$ [cm ⁻¹]	375	180	275
A_{PC} [ps ⁻¹]	0,63	0,80	0,25
A_{IC} [ps ⁻¹]	0,63	0,55	0,26
η_{max} [%]	12,2	39,9	4,8
$\alpha = \eta_{max}/\eta_O$	3,3	3,4	1,9
τ_η [ps]	6,3	10,0	5,8

Tabelle 4.1: Eigenschaften der in Mehrimpulsexperimenten untersuchten Fulgide in 1,4-Dioxan: Ringöffnungsquanteneffizient η_O , Reaktionszeit der Ringöffnung τ_{S1} , Barrieren für Photochemie und interne Konversion $E_{A,PC}$ und $E_{A,IC}$, Anlauffrequenzen A_{PC} und A_{IC} , maximale Quanteneffizienz nach Voranregung (Mittelung im Bereich zwischen 1,5 und 2,3 ps) η_{max} , Erhöhungsfaktor α und Relaxationszeit τ_η .

10 ps (Fulgid **2**) beziehungsweise etwa 6 ps (Fulgide **1** und **3**, siehe Tabelle 4.1) kontinuierlich bis zum Wert in Dauerstrichmessungen ab.

Es zeigt sich, dass das Fulgid **2** die Energie des Voranregeimpulses länger nutzen kann, um die Ringöffnungsquanteneffizienz zu steigern. Dies kann man durch die niedrigeren Barrieren – verursacht durch die Substitution zweier Cyclopropylgruppen – begründen, die während des Abkühlvorgangs deutlich länger überwunden werden können. Die Reaktion läuft auch schneller als die Kühlvorgänge ab, sodass die reaktiven Moden noch stark besetzt sind. Somit ergibt sich ein sehr hoher Wert für die Quanteneffizienz von etwa 40% und ein großer Erhöhungsfaktor von 3,4. Bei Fulgid **1** liegen die Barrieren deutlich höher. Dadurch ist die zusätzliche Energie nur für etwa 6 ps nutzbar, um die Quanteneffizienz zu erhöhen. Da die Reaktionszeit im Bereich der Kühlzeit liegt und die Anlauffrequenzen hoch sind, ergibt sich trotzdem ein großer Erhöhungsfaktor von 3,3. Für Fulgid **3** ist auf Grund sehr ähnlicher Barrieren die Anregungsenergie der Voranregung ebenfalls nur etwa 6 ps nutzbar. Die deutlich längere Reaktionszeit und die niedrigen Anlauffrequenzen ermöglichen aber nur eine geringe Steigerung der Ausbeute um den Faktor 1,9. Die meisten Moleküle haben ihre Energie bereits an das Lösungsmittel abgegeben, bevor sie reagieren.

Abschließend kann man erkennen, dass durch die Voranregung die Unterschiede zwischen den untersuchten Fulgiden verstärkt werden. Eine hohe Quanteneffizienz im stationären Fall bei Fulgid **2** führt zu einer großen Steigerung. Dies kann man durch die verzerrte Struktur, die durch die beiden Cyclopropylringe hervorgerufen wird, erklären (siehe Abschnitt 2.4). Hier ist die offene Form begünstigt. Ebenfalls bewirkt die Elektronen ziehende Trifluormethylgruppe der Fulgide **1** und **2** eine starke Erhöhung der Quanteneffizienz im stationären Fall (siehe Tabelle 4.1 und [Yok96b]), verglichen mit Fulgid **3**, das an dieser Stelle nur eine Methylgruppe besitzt.

4.2 Energie- und Elektrontransfer in Purpurbakterien

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, Energietransferschritte bei der bakteriellen Photosynthese aufzuklären. Hierzu wurde der Energietransfer vom B800- zum B850-Ring in den Antennenkomplexen LH2 von Purpurbakterien mit mutierter Bindungstasche der BChl-Moleküle untersucht und mit weiteren spektroskopischen Eigenschaften verglichen. Außerdem wurden die Energietransferschritte zum Reaktionszentrum und der dortige Elektrontransfer untersucht. Die Ergebnisse, die in Kapitel 3 vorgestellt wurden, werden nun zusammengefasst.

4.2.1 Energietransfer B800-B850

In Kapitel 3.1 wurde die Energietransferzeit B800-B850 in mutierten LH2-Antennenkomplexen bestimmt und Korrelationen mit weiteren spektralen Eigenschaften, wie Lage und Breite der B800- und B850-Absorptionsbanden und deren Verhältnis zueinander, untersucht. Ebenfalls wurde die thermische Stabilität der Antennenkomplexe mit der Energietransferzeit korreliert. Zunächst wurde gezeigt, dass die Energietransferzeit B800-B850 des untersuchten LH2-Wildtyps von *Rhodobacter sphaeroides* 0,7 ps beträgt, wie dies bereits in der Literatur beschrieben wurde [Hes95, Jim96, Joo96, Sun00, Her00].

Bei den untersuchten Mutanten zeigt sich, dass die Absorptionsbande des B800-Rings praktisch unbeeinflusst von der Mutation der B850-Bindungstasche ist. Dagegen ändern sich Lage und Breite der B850-Bande deutlich. Für die Punktmutationen an der Stelle -1 ist die B850-Bande blauverschoben, für die anderen beiden untersuchten Mutanten leicht rotverschoben. Die Absorptionsbande ist für alle Mutanten zum Teil stark verbreitert, auch ist das Flächenverhältnis ρ der B800- zur B850-Bande (siehe Abschnitt 3.1) teils deutlich verändert. Da die Anzahl der Chromophore des B800-Rings halb so groß ist wie die des B850-Rings, wäre hier ein konstantes Verhältnis $\rho = 0,5$ zu erwarten.

Wie in Kapitel 3.1 beschrieben, deuten all diese Beobachtungen auf eine gestörte Geometrie und vergrößerte Heterogenität des B850-Rings hin. Die Lage der B850-Absorptionsbande ist wegen der exzitonischen Kopplung der einzelnen B850-Moleküle äußerst empfindlich gegenüber Orientierung, spektralem Überlapp, Oszillatorstärke und Abstand der B850-Chromophore. Eine Verbreiterung der Absorptionsbande weist deshalb ebenfalls auf Unordnung im B850-Ring hin. Ein verändertes Flächenverhältnis ρ der B800- zur B850-Bande im Absorptionsspektrum lässt vermuten, dass einzelne Chromophore nicht in den Ring eingebaut wurden und somit Fehlstellen existieren. Da bei den Punktmutationen durchwegs Werte $> 0,5$ auftreten und die Lage und Form der B800-Bande unverändert im Vergleich zum Wildtyp ist, kann man schließen, dass hier BChl-Moleküle im B850-Ring fehlen. Bei der Mutante AL fehlen wahrscheinlich B800-Chromophore. Bei der Messung der thermischen Stabilität dieser LH2-Komplexe wurden einerseits Mutanten gefunden, die eine ähnlich hohe Stabilität wie der Wildtyp aufweisen (beispielsweise die Mutanten I(-1)Q, I(-1)N, S(-4)G). Andererseits wurden aber auch einige Mutanten, wie I(-1)G, I(-1)S und AL, mit deutlich verringerter Stabilität beobachtet.

Ein Versuch, die eben genannten spektroskopischen Eigenschaften mit den Eigenschaften der veränderten Aminosäuren zu korrelieren, zeigt kein deutliches Ergebnis: Zunächst werden nur die Punktmutationen an Position -1 betrachtet: Wie in Tabelle 4.2 zu sehen ist, ist die

Aminosäure	Abk.	Molare Masse [g/mol]	van-der-Waals- Volumen [\AA^3]	Polarität	Acidität/ Basizität
Alanin	A	15,03	67	unpolar	neutral
Asparagin	N	58,06	96	polar	neutral
Glutamin	Q	72,09	114	polar	neutral
Glycin	G	1,01	48	unpolar	neutral
Histidin	H	81,1	118	polar	schwach basisch
Isoleucin	I	75,11	124	unpolar	neutral
Leucin	L	75,11	124	unpolar	neutral
Phenylalanin	F	91,13	135	unpolar	neutral
Prolin	P	42,08	90	polar	neutral
Serin	S	31,03	73	polar	neutral
Threonin	T	45,06	93	polar	neutral
Valin	V	43,09	105	unpolar	neutral

Tabelle 4.2: Die wichtigsten Eigenschaften derjenigen Aminosäuren, die in der Nähe der B850-Bindungstasche in den LH2-Komplexen von Purpurbakterien vorkommen oder in die Aminosäuresequenz eingefügt wurden. Diese Daten wurden entnommen aus [Kla71, Tay86, Wik].

ursprüngliche Aminosäure Isoleucin ziemlich groß und unpolar. Eine starke Verbreiterung und Rotverschiebung der B850-Absorptionsbande wurde sowohl für die sehr kleine und unpolare Aminosäure Glycin, als auch für die etwas größeren und polaren Aminosäuren Asparagin und Glutamin gefunden. Erstgenannte Mutante ist die instabilste Probe, die beiden letzteren sind ähnlich stabil wie der Wildtyp. Ersetzt man Isoleucin durch Serin oder Alanin, verbreitert sich die Absorptionsbande und die thermische Stabilität sinkt. Ein eindeutiges Bild liefert die Mutante I(-1)G. Die sehr kleine Aminosäure Glycin, deren Restgruppe ja nur aus einem einzelnen Wasserstoffatom besteht, verursacht vermutlich eine Art Loch im Proteingerüst. Dadurch lässt sich die Rotverschiebung und Verbreiterung der Absorptionsbande, das Fehlen von B850-Chromophoren und die sehr geringe thermische Stabilität erklären.

In dieser Arbeit wurde die Energietransferzeit B800-B850 dieser Mutanten untersucht. Es wurden Werte zwischen 0,72 ps für den Wildtyp und 1,02 ps für die Mutante I(-1)G gefunden. Ein Vergleich mit der Lage der Absorptionsbande und der Transferzeit liefert eine Korrelation; der Transfer dauert für Mutanten mit rotverschobener Absorptionsbande länger. Ebenso wurden lange Transferzeiten nur für Mutanten mit verbreiteter Absorptionsbande gefunden. Dagegen treten kurze Transferzeiten sowohl für breite und schmale Banden auf. Das Verhältnis ρ zwischen B800- und B850-Absorptionsbande ist ebenfalls mit der Transferzeit korreliert. Ein kleines Verhältnis ist mit einem schnellen Transfer, ein großes mit einem langsamen verknüpft. Das bedeutet, dass anscheinend große Unordnung und Störungen der Geometrie den Transfer stark verlangsamen können, es aber nicht zwangsweise müssen. Eine verminderte Zahl von B850-Chromophoren verlangsamt den Transfer, weil die Akzeptoren fehlen und die Wahrscheinlichkeit für einen Energietransfer sinkt. Ist aber die Zahl der B800-Chromophore (Donoren) verringert, wie es bei der Mutante AL der Fall zu sein scheint, ist der Transfer so schnell wie im Wildtyp, da eine verringerte Anzahl von Donoren nur die Zahl der angeregten Chromophore verkleinert, der Weitertransfer aber unberührt bleibt.

Versucht man Zusammenhänge zwischen der Energietransferzeit und der Stabilität der LH2-Komplexe herzustellen, findet man keine klare Korrelation. Es ist aber festzuhalten, dass der Wildtyp sowohl den schnellsten Transfer, als auch die beste thermische Stabilität auf sich vereinigt. Zudem besitzt er die schmalste Absorptionsbande und ein Verhältnis von B800-B850 von 0,506, also fast exakt 1:2. Diese Ergebnisse sind nicht überraschend. Der Wildtyp des LH2-Komplexes ist ein Ergebnis der Evolution und wurde in Millionen von Jahren auf die natürliche Umgebung des Purpurbakteriums angepasst, sodass alle Transferschritte optimal ablaufen.

Wie in Abschnitt 1.2.2 gesehen, sind die Positionen -1 und -4 im Proteingerüst, also direkt neben beziehungsweise eine Windung oberhalb des bindenden Histidins, sehr wichtig und in verschiedenen Purpurbakterien mit den gleichen oder zumindest sehr ähnlichen Aminosäuren besetzt. Wie man in dieser Studie erkennen kann, hat jede Punktmutation an diesen Stellen negativen Einfluss auf die Eigenschaften der Lichtsammelkomplexe. Ein schneller Transfer, hohe thermische Stabilität und die Lage der Absorptionsbande für optimalen spektralen Überlapp mit den anderen Chromophoren (Carotenoide, BChl B800, BChl B880 im LH1) ist notwendig für eine hohe Transferrate. Die Mutante AL, in der die gesamte Aminosäuresequenz verändert wurde, aber die wichtigen Positionen -1 und -4 unverändert blieben, besitzt sehr ähnliche Eigenschaften wie der Wildtyp: Schneller Energietransfer, Lage und Breite der B850-Bande wie Wildtyp. Dagegen ist die thermische Stabilität und das Flächenverhältnis ρ reduziert. Die Abhängigkeit der funktionellen Eigenschaften von den Aminosäuren Isoleucin an der Position -1 und Serin an -4 konnte folglich mit dieser Studie bestätigt werden. Die Aminosäuren an den speziellen Positionen -1 und -4 sind daher sowohl für einen effizienten Transfer (siehe Mutante AL) als auch für die Stabilität der LH2-Komplexe verantwortlich (siehe zum Beispiel verringerte Stabilität der Mutante I(-1)G). Die Mutante AL zeigt aber zudem auf, dass die restliche Aminosäuresequenz ebenfalls einen großen Einfluss auf die Stabilität der LH2-Komplexe und die Bindung der Chromophore an das Proteingerüst besitzt. Folglich wurde in dieser Arbeit gezeigt, dass die Aminosäuresequenz der gesamten Umgebung der B850-Bindungstasche wichtig für die Funktionalität der LH2 ist.

4.2.2 Energietransfer zum Reaktionszentrum und Elektrontransfer im Reaktionszentrum

In Abschnitt 3.2 wurden verschiedene Experimente, in denen der Energietransfer von den Lichtsammelkomplexen zum Reaktionszentrum und der Elektrontransfer im Reaktionszentrum untersucht wurde, vorgestellt. Zuerst wurde der Elektrontransfer im isolierten Reaktionszentrum von *Rhodobacter sphaeroides* untersucht. In diesem Experiment wurde das monomere BChl B_A mit Lichtimpulsen bei 800 nm angeregt und im Bereich zwischen 890 und 1090 nm abgetastet. Durch dieses Experiment sollte der sekundäre Elektrontransferschritt mit verbesserter spektraler Auflösung untersucht werden, um frühere Interpretationen zu stützen. Die gemessenen Daten stimmen mit den in Abschnitt 1.2.4 vorgestellten sehr gut überein. Durch die veränderte Anregungswellenlänge (800 statt 865 nm) wurde eine zusätzliche Zeitkonstante von etwa 0,2 ps beobachtet, die den exzitonischen Transfer der Energie vom angeregten BChl B_A^{*} zum *Special Pair* beschreibt. Die stimulierte Emission des *Special Pair* baut sich nämlich mit 0,2 ps Verzögerung auf und zerfällt anschließend mit einer Zeitkonstante von

3,3 ps. Außerdem wird eine Komponente mit der Zeitkonstante von 0,9 ps beobachtet, deren Spektrum ein Maximum bei etwa 1030 nm aufweist. Da in diesem Spektralbereich das reduzierte BChl B_A^- absorbiert, kann man diese Zeitkonstante dem transienten Zustand $P^+B_A^-$ zuordnen. Diese Komponente ist also mit dem schnellen sekundären Elektrontransfer verknüpft. Anschließend wird das Elektron mit einer Zeitkonstante von etwa 200 ps zum Chinon Q_A übertragen. Die hier vorgestellten Messungen bestätigen hiermit frühere Untersuchungen [Hol89b, Hol90, Dre91, Lau91, Arl93, Sch93, Sch94, Zin98].

In einem weiteren Experiment wurde der Energietransfer zwischen den Antennenkomplexen und von den Antennen zum Reaktionszentrum untersucht. Hierzu wurde die komplette Photosyntheseeinheit von *Rhodobacter sphaeroides*, bestehend aus LH2, LH1 und RC, bei 800 nm angeregt. Hier absorbiert hauptsächlich der B800-Ring der LH2-Antennenkomplexe. Die Absorption des BChl B_A ist sehr gering und kann vernachlässigt werden. Abgetastet wurde im nahinfraroten Spektralbereich. Hier konnte im Bereich zwischen 880 und 950 nm Ausbleichen und stimulierte Emission der BChl-Moleküle und zwischen 980 und 1060 nm induzierte Absorption beobachtet werden. Letztere kann den Chromophoren in den LH2-Komplexen zugeschrieben werden. Es wurden vier Zeitkonstanten von 0,2 ps, 1,9 ps, 16 ps und 109 ps gefunden. Dabei beschreiben die kürzeren beiden Umlagerungs- und Energietransferprozesse innerhalb der LH2-Komplexe, wie den B800-B850-Transfer. Die beiden längeren Zeitkonstanten können den anschließenden Transfer zwischen den Antennenkomplexen und das Einfangen der Energie durch das Reaktionszentrum beschreiben. Dabei ist zu beachten, dass wegen der großen Anzahl der beteiligten Chromophore und der vielen möglichen Transferprozesse die einzelnen Schritte nicht genau getrennt werden konnten. Trotzdem ist anzunehmen, dass der Zerfall des Signals der stimulierten Emission aller beteiligten Chromophore nur über den Elektrontransfer im Reaktionszentrum möglich ist, der auf einer Zeitskala von etwa 100 ps nach der Anregung des LH2 abläuft.

Bei *Rhodospirillum rubrum*, das nur LH1 und Reaktionszentrum besitzt, kann der Energietransfer zwischen dem B880-Ring und dem *Special Pair* studiert werden. Hier wurde wiederum das BChl B_A im Reaktionszentrum mit 800 nm angeregt und die stimulierte Emission der Chromophore im Bereich zwischen 900 und 950 nm beobachtet. Ein positives Signal bei 1030 nm wurde nicht detektiert. Das negative Signal der stimulierten Emission tritt mit etwa 0,2 ps Verzögerung auf, was durch den Energietransfer vom angeregten BChl B_A^* zum *Special Pair* P^* erklärt werden kann. Danach findet eine sehr schnelle Äquilibrierung zwischen B880-Ring und dem *Special Pair* statt. Da die Anzahl der Chromophore im LH1-Komplex deutlich größer ist, ist es wahrscheinlicher, dass sich die Anregung im Wesentlichen dort befindet. Die BChl B880-Moleküle im LH1 und *Special Pair* des Reaktionszentrums befinden sich etwa auf demselben Energieniveau. Deshalb konnte zwischen den Signalen ihrer stimulierten Emission nicht unterschieden werden. Die Anregung kann aber nur über den Elektrontransfer zerfallen, dessen erster Schritt im isolierten Reaktionszentrum etwa 3 ps dauert. In diesem Experiment wurde für den gemeinsamen Zerfall der stimulierten Emission beider Chromophortypen eine Zeitkonstante von 44 ps ermittelt. Dies lässt sich sehr gut durch die 16-fach höhere Chromophoranzahl im LH1 erklären, sodass das Fixieren der Anregung durch den Elektrontransfer im Reaktionszentrum mit einer Zeitkonstante von etwa 44 ps abläuft und frühere Studien an *Rhodospirillum rubrum* somit bestätigt werden [Vis89, Tim93].

Abkürzungsverzeichnis

A	Alanin
Abk.	Abkürzung
ADC	Analog-Digital-Wandler (engl. analog to digital converter)
ADP, ATP	Adenosindiphosphat, Adenosintriphosphat
a. u.	engl. arbitrary units (beliebige Einheiten)
B800, B850	Bakteriochlorophyllmolekülringe im LH2-Komplex
B880	Bakteriochlorophyllmolekülring im LH1-Komplex
BChl	Bakteriochlorophyll
BK7	Ein Borosilikatglas
C	Geschlossene Form (engl. closed)
CCD	Charge-coupled device
CD	Zirkulardichroismus (engl. circular dichroism)
CHD	Cyclohexadien
CI	Konische Durchschneidung (engl. conical intersection)
CIP	Cahn-Ingold-Prelog
CPA	Chirped pulse amplification
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DNS	Desoxyribonukleinsäure
E	Eine der geöffneten Formen (dt. entgegen), zyklisierbare Form bei den nichtfluorierten Fulgiden und Fulgimiden
ESA	Absorption des angeregten Zustands (engl. excited state absorption)
F	Phenylalanin
FC	Franck-Condon Region
Fl	Fluoreszenz
FROG	Frequency resolved transient grating
FWHM	Halbwertsbreite (engl. full width at half maximum)
G	Glycin
GaN	Galliumnitrid
GSB	Grundzustandsausbleichen (engl. ground state bleach)
GVD	Gruppengeschwindigkeitsdispersion (engl. group velocity dispersion)
H	Histidin
HeNe	Helium-Neon
Hg(Xe)	Quecksilber-Xenon-Lampe
HT	Hexatrien
I	Isoleucin
IC	Interne Konversion (engl. internal conversion)
IDL	Interactive data language
IR	Infraroter Spektralbereich

IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IVR	Intramolecular vibrational energy redistribution
L	Leucin
Laser	Light amplification by stimulated emission of radiation
LDAO	Lauryldimethylaminoxid
LH1	Kernantennenkomplex (engl. core antenna complex)
LH2	Peripherer Lichtsammelkomplex (peripheral light harvesting complex)
MCT	Quecksilber(II)cadmium(II)tellurid (engl. mercury cadmium telluride)
N	Asparagin
Nd:YAG	Neodymdotiertes Yttrium-Aluminium-Granat
NFC	Nichtlineare Frequenzkonversion (engl. non-linear frequency conversion)
NIR	Nahinfraroter Spektralbereich
NMR	Kern(spin)resonanzspektroskopie (engl. nuclear magnetic resonance)
NOPA	Nicht-kollinearer optisch parametrischer Verstärker (engl. non-collinear optical parametric amplifier)
OD	Optische Dichte
OPA	Optisch parametrischer Verstärker (engl. optical parametric amplifier)
P	Prolin
PC	Photochemie
pH	lat. pondus bzw. potentia Hydrogenii (Gewicht bzw. Kraft des Wasserstoffs)
PHP	PHP: Hypertext processor
PSS	Photostationärer Zustand (engl. photo-stationary state)
Q	Glutamin
Rb.	Rhodobacter
RC	Reaktionszentrum (engl. reaction centre)
RESOLFT	Reversible saturable optical fluorescence transitions
Rps.	Rhodopseudomonas
Rsp.	Rhodospirillum
S	Serin
SE	Stimulierte Emission
SFG	Erzeugung der Summenfrequenz (engl. sum frequency generation)
SHG	Erzeugung der zweiten Harmonischen (engl. second harmonic generation)
T	Threonin
TCP/IP	Transmission control protocol/internet protocol
Ti:Sa	Titandotierter Saphirkristall
Tris	Trishydroxymethylaminomethan
UV	Ultravioletter Spektralbereich
V	Valin
VIS	Sichtbarer Spektralbereich
WL	Weißlicht
WT	Wildtyp
XBO	Xenon-Kurzbogenlampe
Z	Eine der geöffneten Formen (dt. zusammen), zyklisierbare Form der trifluorierten Indolyfulgide

Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildungen

1.1	Fulgid und Fulgimid	3
1.2	Strukturformeln der untersuchten Indolyfulgide und des Indolyfulgimids . .	7
1.3	Absorptionsspektren der untersuchten Indolyfulgide und des Indolyfulgimids	8
1.4	Küvette mit Fulgid 1 in 1,4-Dioxan	9
1.5	Photosyntheseeinheit von Purpurbakterien	11
1.6	Lichtsammelkomplexe	12
1.7	Untereinheit des LH2	12
1.8	Struktur und Absorption des LH2	13
1.9	B800-B850-Energietransfer	15
1.10	LH1-RC-Komplex	17
1.11	Schema der Chromophore im Reaktionszentrum	19
1.12	Absorptionsspektrum des Reaktionszentrums	19
1.13	Transiente Absorptionsdaten des Elektrontransfers im Reaktionszentrum . . .	20
1.14	Prinzip der Anrege-Abtast-Spektroskopie	23
3.1	Transiente Absorption des RC von <i>Rhodobacter sphaeroides</i>	83
3.2	Amplitudenspektren des RC von <i>Rhodobacter sphaeroides</i>	84
3.3	Transiente Absorptionsdaten der Photosyntheseeinheit von <i>Rhodobacter sphae-</i> <i>roides</i>	87
3.4	Energietransferschema zwischen LH1 und RC von <i>Rhodospirillum rubrum</i> .	88
3.5	Transiente Absorption der Photosyntheseeinheit von <i>Rhodospirillum rubrum</i> .	89
3.6	Übersicht über die Energie- und Elektrontransferprozesse in Purpurbakterien	91

Tabellen

1.1	Aminosäuresequenzen der untersuchten Mutanten	16
4.1	Eigenschaften der untersuchten Fulgide	97
4.2	Eigenschaften der Aminosäuren	99

Literaturverzeichnis

- [Arl93] T. ARLT, S. SCHMIDT, W. KAISER, C. LAUTERWASSER, M. MEYER, H. SCHEER, W. ZINTH. *The Accessory Bacteriochlorophyll - a Real Electron Carrier in Primary Photosynthesis*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 90(24):11757–11761, 1993. 18, 20, 21, 82, 83, 84, 85, 91, 101
- [Arm62] J. A. ARMSTRONG, N. BLOEMBERGEN, J. DUCUING, P. S. PERSHAN. *Interactions between Light Waves in a Nonlinear Dielectric*. Phys. Rev. 127(6):1918–1939, 1962. 24
- [Arr89] S. ARRHENIUS. *Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren*. Z. phys. Chem. 4:226–248, 1889. 95
- [Bai03] E. BAIGAR. *Femtosekundenspektroskopie an Farbstofflösungen: Dynamischer Stokes-Shift, Elektrontransfer und Wellenpaketsbewegungen*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2003. 23
- [Bee94] L. M. P. BEEKMAN, F. VAN MOURIK, M. R. JONES, H. M. VISSER, C. N. HUNTER, R. VAN GRONDELLE. *Trapping Kinetics in Mutants of the Photosynthetic Purple Bacterium Rhodospirillum rubrum - Influence of the Charge Separation Rate and Consequences for the Rate-Limiting Step in the Light-Harvesting Process*. Biochemistry 33(11):3143–3147, 1994. 90
- [Ber89] H. BERGSTRÖM, R. VAN GRONDELLE, V. SUNDSTRÖM. *Characterization of Excitation-Energy Trapping in Photosynthetic Purple Bacteria at 77-K*. FEBS Lett. 250(2):503–508, 1989. 90
- [Ber00] G. BERKOVIC, V. KRONGAUZ, V. WEISS. *Spiropyrans and Spirooxazines for Memories and Switches*. Chem. Rev. 100(5):1741–1754, 2000. 1
- [BL01] H. BOUAS-LAURENT, H. DÜRR. *Organic photochromism (IUPAC Technical Report)*. Pure Appl. Chem. 73(4):639–665, 2001. 2
- [Bra02] P. BRAUN, J. D. OLSEN, B. STROHMANN, C. N. HUNTER, H. SCHEER. *Assembly of light-harvesting bacteriochlorophyll in a model transmembrane helix in its natural environment*. J. Mol. Biol. 318(4):1085–1095, 2002. 15, 16
- [Bra03] P. BRAUN, A. P. VEGH, A. VON JAN, B. STROHMANN, C. N. HUNTER, B. ROBERT, H. SCHEER. *Identification of intramembrane hydrogen bonding between 13(1) keto group of bacteriochlorophyll and serine residue alpha 27 in the LH2 light-harvesting complex*. Biochim. Biophys. Acta 1607(1):19–26, 2003. 28, 73

- [Bra07] M. BRAUN. *Lichtinduzierte ultraschnelle Dynamik in molekularen Systemen: Photochromie molekularer Schalter und intramolekularer Ladungstransfer im Einkristall*. Habilitation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2007. 5, 95
- [Bra08] P. BRAUN, L. FIEDOR. *Design and Assembly of Functional Light Harvesting Complexes*. In C. N. HUNTER, F. DALDAL, F. THURNAUER, J. BEATTY, Herausgeber, *Purple Bacteria Series: Advances in Photosynthesis and Respiration*, Band 28, Seite 913. Springer Verlag, Dordrecht, Niederlande, 2008. 16
- [Bre86] J. BRETON, J. L. MARTIN, A. MIGUS, A. ANTONETTI, A. ORSZAG. *Femtosecond Spectroscopy of Excitation-Energy Transfer and Initial Charge Separation in the Reaction Center of the Photosynthetic Bacterium Rhodospseudomonas-Viridis*. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 83(14):5121–5125, 1986. 21
- [Bre06] M. BREUER. *NOPAs bei variabler Pumpwellenlänge und -dauer: innovative Quellen für die Untersuchung der chemischen Primärdynamik*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2006. 24
- [Bru06] T. BRUST. *Ultraschnelle Dynamik molekularer Schalter: Indolylfulgid und Indolylfulgimid*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2006. 5, 23, 24, 25
- [Cah66] R. S. CAHN, C. INGOLD, V. PRELOG. *Specification of Molecular Chirality*. *Angew. Chem. Int. Edit.* 5(4):385, 1966. 3
- [Cel94] P. CELANI, S. OTTANI, M. OLIVUCCI, F. BERNARDI, M. A. ROBB. *What Happens During the Picosecond Lifetime of 2a(1) Cyclohexa-1,3-Diene - a Cas-Scf Study of the Cyclohexadiene Hexatriene Photochemical Interconversion*. *J. Am. Chem. Soc.* 116(22):10141–10151, 1994. 3
- [Cer97] G. CERULLO, M. NISOLI, S. DE SILVESTRI. *Generation of 11 fs pulses tunable across the visible by optical parametric amplification*. *Appl. Phys. Lett.* 71(25):3616–3618, 1997. 24
- [Che05] X. H. CHEN, L. ZHANG, Y. X. WENG, L. C. DU, M. P. YE, G. Z. YANG, R. FUJII, F. S. RONDONUWU, Y. KOYAMA, Y. S. WU, J. P. ZHANG. *Protein structural deformation induced lifetime shortening of photosynthetic bacteria light-harvesting complex LH2 excited state*. *Biophys. J.* 88(6):4262–4273, 2005. 13
- [Cog82] R. J. COGDELL, J. G. LINDSAY, J. VALENTINE, I. DURANT. *A Further Characterization of the B890 Light-Harvesting Pigment Protein Complex from Rhodospirillum-Rubrum Strain-S1*. *FEBS Lett.* 150(1):151–154, 1982. 17
- [Cog06] R. J. COGDELL, A. GALL, J. KOHLER. *The architecture and function of the light-harvesting apparatus of purple bacteria: from single molecules to in vivo membranes*. *Q. Rev. Biophys.* 39:227–324, 2006. 14, 17

- [Cor08] T. CORDES, S. MALKMUS, J. A. DIGIROLAMO, W. J. LEES, A. NENOV, R. DE VIVIE-RIEDLE, M. BRAUN, W. ZINTH. *Accelerated and Efficient Photochemistry from Higher Excited Electronic States in Fulgide Molecules*. J. Phys. Chem. A 112(51):13364–13371, 2008. 5
- [Cor09] T. CORDES, T. T. HERZOG, S. MALKMUS, S. DRAXLER, T. BRUST, J. A. DIGIROLAMO, W. J. LEES, M. BRAUN. *Wavelength and solvent independent photochemistry: the electrocyclic ring-closure of indolylfulgides*. Photochem. Photobiol. Sci. 8(4):528–534, 2009. 5, 94
- [Dar81] P. DARCY, H. G. HELLER, P. STRYDOM, J. WHITTAL. *Photochromic heterocyclic fulgides .2. Electrocyclic reactions of (E)-Alpha-2,5-Dimethyl-3-Furylethylidene(Alkyl-substituted methylene)-Succinic Anhydrides*. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 (1):202–205, 1981. 5
- [Dür04] H. DÜRR. *IUPAC-Empfehlungen: Organische Photochromie*. Angew. Chem. 116(25):3404–3418, 2004. 2, 4
- [Dür06] H. DÜRR, H. BOUAS-LAURENT, Herausgeber. *Photochromism - Molecules and systems*. Elsevier, first edition 2003, reprinted 2006. 2
- [Dra05] S. DRAXLER. *Lineare und nichtlineare Interferometrie zur Präzisionsvermessung von Mikrostrukturen*. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, durchgeführt am Max-Planck-Institut für Kernphysik Heidelberg, 2005. 24
- [Dra09a] S. DRAXLER. *Ultraschnelle photochrome Reaktionen eines Indolylfulgids und deren Steuerung durch Schwingungsanregung*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2009. 5, 6, 22, 94
- [Dra09b] S. DRAXLER, T. BRUST, S. MALKMUS, J. A. DIGIROLAMO, W. J. LEES, W. ZINTH, M. BRAUN. *Ring-opening reaction of a trifluorinated indolylfulgide: mode-specific photochemistry after pre-excitation*. Phys. Chem. Chem. Phys. 11(25):5019–5027, 2009. 5, 6, 93, 94
- [Dra09c] S. DRAXLER, S. MALKMUS, T. BRUST, J. A. DIGIROLAMO, W. J. LEES, M. BRAUN, W. ZINTH. *Photoreaction from a light generated non-equilibrium state*. In P. CORKUM, S. DE SILVESTRI, K. NELSON, E. RIEDLE, R. SCHOENLEIN, Herausgeber, *Ultrafast Phenomena XVI - Proceedings of the 16th International Conference*, Band 92 von *Springer Series in Chemical Physics*. Springer, ISBN: 978-3-540-95945-8, 2009. 5
- [Dre91] K. DRESSLER, E. UMLAUF, S. SCHMIDT, P. HAMM, W. ZINTH, S. BUCHANAN, H. MICHEL. *Detailed Studies of the Subpicosecond Kinetics in the Primary Electron-Transfer of Reaction Centers of Rhodospseudomonas-Viridis*. Chemical Physics Letters 183(3-4):270–276, 1991. 21, 101
- [Dvo99] A. S. DVORNIKOV, Y. LIANG, I. V. TOMOV, P. M. RENTZEPIS. *Write, read, erase materials for 3D optical memory devices*. In *Proceedings of the SPIE - The*

- International Society for Optical Engineering*, Band 3802, Seiten 192–200. SPIE, 1999. 4
- [Dvo04a] A. S. DVORNIKOV, Y. LIANG, C. S. CRUSE, P. M. RENTZEPIS. *Spectroscopy and kinetics of a molecular memory with nondestructive readout for use in 2D and 3D storage systems*. *J. Phys. Chem. B* 108(25):8652–8658, 2004. 4
- [Dvo04b] A. S. DVORNIKOV, Y. C. LIANG, P. A. RENTZEPIS. *Ultra-high-density non-destructive readout, rewritable molecular memory*. *Res. Chem. Intermed.* 30(4-5):545–561, 2004. 4
- [Dyc62] R. H. DYCK, D. S. MCCLURE. *Ultraviolet Spectra of Stilbene, P-Monohalogen Stilbenes, and Azobenzene and Trans to Cis Photoisomerization Process*. *J. Chem. Phys.* 36(9):2326, 1962. 2
- [Eic09] J. EICHER. *Dreipuls-Experimente an molekularen Schaltern*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2009. 5, 26
- [Els91] T. ELSAESSER, W. KAISER. *Vibrational and Vibronic Relaxation of Large Polyatomic-Molecules in Liquids*. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 42:83–107, 1991. 93
- [Els08] C. ELSNER. *Ultrakurzzeitspektroskopie zum Schaltverhalten substituierter Diaryl-ethene*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2008. 2
- [Ern91] N. P. ERNSTING, T. ARTHENENGELAND. *Photochemical Ring-Opening Reaction of Indolinospiropyrans Studied by Subpicosecond Transient Absorption*. *J. Phys. Chem.* 95(14):5502–5509, 1991. 2
- [Faj73] J. FAJER, D. C. BORG, A. FORMAN, D. DOLPHIN, R. H. FELTON. *Anion Radical of Bacteriochlorophyll*. *J. Am. Chem. Soc.* 95(8):2739–2741, 1973. 18
- [Faj75] J. FAJER, D. C. BRUNE, M. S. DAVIS, A. FORMAN, L. D. SPAULDING. *Primary Charge Separation in Bacterial Photosynthesis - Oxidized Chlorophylls and Reduced Pheophytin*. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 72(12):4956–4960, 1975. 18
- [Fer00] B. L. FERINGA, R. A. VAN DELDEN, N. KOUMURA, E. M. GEERTSEMA. *Chiroptical Molecular Switches*. *Chem. Rev.* 100(5):1789–1816, 2000. 1
- [Fer03] B. L. FERINGA, Herausgeber. *Molecular switches*. Wiley-VCH, Weinheim, 2001, 1. Nachdruck 2003. 1, 6
- [Fie00] L. FIEDOR, H. SCHEER, C. N. HUNTER, F. TSCHIRSCHWITZ, B. VOIGT, J. EHLERT, E. NIBBERING, D. LEUPOLD, T. ELSAESSER. *Introduction of a 60 fs deactivation channel in the photosynthetic antenna LH1 by Ni-bacteriopheophytin a*. *Chem. Phys. Lett.* 319(1-2):145–152, 2000. 17
- [Fin08] B. P. FINGERHUT, W. ZINTH, R. DE VIVIE-RIEDLE. *Design criteria for optimal photosynthetic energy conversion*. *Chem. Phys. Lett.* 466(4-6):209–213, 2008. 1

- [Fow94] G. J. S. FOWLER, G. D. SOCKALINGUM, B. ROBERT, C. N. HUNTER. *Blue Shifts in Bacteriochlorophyll Absorbency Correlate with Changed Hydrogen-Bonding Patterns in Light-Harvesting 2 Mutants of Rhodobacter-Sphaeroides with Alterations at Alpha-Tyr-44 and Alpha-Tyr-45*. *Biochem. J.* 299:695–700, 1994. 13
- [Fow95] G. J. S. FOWLER, A. T. GARDINER, R. C. MACKENZIE, S. J. BARRATT, A. E. SIMMONS, W. H. J. WESTERHUIS, R. J. COGDELL. *Heterologous Expression of Genes Encoding Bacterial Light-Harvesting Complexes in Rhodobacter-Sphaeroides*. *J. Biol. Chem.* 270(40):23875–23882, 1995. 28
- [Fra61] P. A. FRANKEN, G. WEINREICH, C. W. PETERS, A. E. HILL. *Generation of Optical Harmonics*. *Phys. Rev. Lett.* 7(4):118–120, 1961. 24
- [Fra99] F. FRANCA, J. WANG, G. VENTUROLI, B. A. MELANDRI, W. P. BARZ, D. OESTERHELT. *The reaction center-LHI antenna complex of Rhodobacter sphaeroides contains one PufX molecule which is involved in dimerization of this complex*. *Biochemistry* 38(21):6834–6845, 1999. 17
- [Fre89] A. FREIBERG, V. I. GODIK, T. PULLERITS, K. TIMPMAN. *Picosecond Dynamics of Directed Excitation Transfer in Spectrally Heterogeneous Light-Harvesting Antenna of Purple Bacteria*. *Biochimica et Biophysica Acta* 973(1):93–104, 1989. 17, 90
- [Fre96] A. FREIBERG, J. P. ALLEN, J. C. WILLIAMS, N. W. WOODBURY. *Energy trapping and detrapping by wild type and mutant reaction centers of purple non-sulfur bacteria*. *Photosynth. Res.* 48(1-2):309–319, 1996. 90
- [Fus00] W. FUSS, W. E. SCHMID, S. A. TRUSHIN. *Time-resolved dissociative intense-laser field ionization for probing dynamics: Femtosecond photochemical ring opening of 1,3-cyclohexadiene*. *J. Chem. Phys.* 112(19):8347–8362, 2000. 3
- [Gar97] M. GARAVELLI, P. CELANI, M. FATO, M. J. BEARPARK, B. R. SMITH, M. OLIVUCCI, M. A. ROBB. *Relaxation paths from a conical intersection: The mechanism of product formation in the cyclohexadiene/hexatriene photochemical interconversion*. *J. Phys. Chem. A* 101(11):2023–2032, 1997. 3
- [Gar01] M. GARAVELLI, C. S. PAGE, P. CELANI, M. OLIVUCCI, W. E. SCHMID, S. A. TRUSHIN, W. FUSS. *Reaction path of a sub-200 fs photochemical electrocyclic reaction*. *J. Phys. Chem. A* 105(18):4458–4469, 2001. 3
- [Gep04] D. GEPPERT, L. SEYFARTH, R. DE VIVIE-RIEDLE. *Laser control schemes for molecular switches*. *Appl. Phys. B* 79(8):987–992, 2004. 3
- [Gep07] D. GEPPERT. *Molekulare Schalter mit Cyclohexadien als photoaktivem Zentrum: Struktur, Dynamik, Kontrolle*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2007. 3, 94

- [Ger03] U. GERKEN. *Spektroskopische Untersuchungen an einzelnen Lichtsammelkomplexen des Purpurbakteriums R. rubrum*. Dissertation, Universität Stuttgart, 2003. 17
- [Gla92] A. P. GLAZE, H. G. HELLER, J. WHITTALL. *Photochromic Heterocyclic Fulgides .7. (E)-Adamantylidene-1-(2,5-Dimethyl-3-Furyl)Ethylidene Succinic Anhydride and Derivatives - Model Photochromic Compounds for Optical-Recording Media*. J. Chem. Soc., Perk. T. 2 (4):591–594, 1992. 5
- [GM06] A. GARCIA-MARTIN, L. G. KWA, B. STROHMANN, B. ROBERT, A. R. HOLZWARTH, P. BRAUN. *Structural role of (bacterio)chlorophyll ligated in the energetically unfavorable beta-position*. J. Biol. Chem. 281(15):10626–10634, 2006. 13, 28, 73
- [Gre78] K. H. GRELLMANN, P. HENTZSCHEL. *Mechanism of Photo-Chemical Cis Reversible Trans Isomerization of Thioindigo and 6,6'-Diethoxy-Thioindigo in Solution*. Chem. Phys. Lett. 53(3):545–551, 1978. 2
- [Ham97] P. HAMM, S. M. OHLIN, W. ZINTH. *Vibrational cooling after ultrafast photoisomerization of azobenzene measured by femtosecond infrared spectroscopy*. J. Chem. Phys. 106(2):519–529, 1997. 93
- [Han97] M. HANDSCHUH, M. SEIBOLD, H. PORT, H. C. WOLF. *Dynamics of the cyclization reaction in photochromic furyl fulgides*. J. Phys. Chem. A 101(4):502–506, 1997. 4
- [Hei07] B. HEINZ, S. MALKMUS, S. LAIMGRUBER, S. DIETRICH, C. SCHULZ, K. RÜCK-BRAUN, M. BRAUN, W. ZINTH, P. GILCH. *Comparing a Photoinduced Pericyclic Ring Opening and Closure: Differences in the Excited State Pathways*. J. Am. Chem. Soc. 129(27):8577–8584, 2007. 4, 5, 93, 94
- [Hei08] B. HEINZ. *Alte Photoreaktionen in neuem Licht - Ultraschnelle Spektroskopie an Fulgimiden und photolabilen Schutzgruppen*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2008. 5, 44
- [Hel81a] H. G. HELLER, J. R. LANGAN. *Photochromic Heterocyclic Fulgides .3. The Use of (E)-Alpha-(2,5-Dimethyl-3-Furylethylidene) (Isopropylidene) Succinic Anhydride as a Simple Convenient Chemical Actinometer*. J. Chem. Soc., Perk. T. 2 (2):341–343, 1981. 4
- [Hel81b] H. G. HELLER, S. OLIVER. *Photochromic Heterocyclic Fulgides .1. Rearrangement Reactions of (E)-Alpha-3-Furylethylidene (Isopropylidene) Succinic Anhydride*. J. Chem. Soc., Perk. T. 1 (1):197–202, 1981. 5
- [Hel86] H. G. HELLER. *New Fatigue-resistant Organic Photochromic Materials*. Special Publication - Royal Society of Chemistry, 60, Fine Chemicals for the Electronics Industry, Seiten 120–135, 1986. 6

- [Her00] J. L. HEREK, N. J. FRASER, T. PULLERITS, P. MARTINSSON, T. POLIVKA, H. SCHEER, R. J. COGDELL, V. SUNDSTRÖM. *B800 -> B850 energy transfer mechanism in bacterial LH2 complexes investigated by B800 pigment exchange*. Biophys. J. 78(5):2590–2596, 2000. 98
- [Her02] J. L. HEREK, W. WOHLLEBEN, R. J. COGDELL, D. ZEIDLER, M. MOTZKUS. *Quantum control of energy flow in light harvesting*. Nature 417(6888):533–535, 2002. 13, 14
- [Hes95] S. HESS, M. CHACHISVILIS, K. TIMPMANN, M. R. JONES, G. J. S. FOWLER, C. N. HUNTER, V. SUNDSTRÖM. *Temporally and spectrally resolved subpicosecond energy transfer within the peripheral antenna complex (LH2) and from LH2 to the core antenna complex in photosynthetic purple bacteria*. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 92(26):12333–12337, 1995. 14, 15, 17, 90, 98
- [Hir50] Y. HIRSHBERG. *Photochromie Dans La Serie De La Bianthrone*. C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. 231(18):903–904, 1950. 2
- [Hol89a] W. HOLZAPFEL. *Aufklärung des ersten Schritts im Elektronentransport bei der Photosynthese von Rhodobacter sphaeroides*. Dissertation, Technische Universität München, 1989. 20, 86
- [Hol89b] W. HOLZAPFEL, U. FINKELE, W. KAISER, D. OESTERHELT, H. SCHEER, H. U. STILZ, W. ZINTH. *Observation of a Bacteriochlorophyll Anion Radical During the Primary Charge Separation in a Reaction Center*. Chem. Phys. Lett. 160(1):1–7, 1989. 21, 101
- [Hol90] W. HOLZAPFEL, U. FINKELE, W. KAISER, D. OESTERHELT, H. SCHEER, H. U. STILZ, W. ZINTH. *Initial Electron-Transfer in the Reaction Center from Rhodobacter-Sphaeroides*. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 87(13):5168–5172, 1990. 1, 21, 101
- [Hor95] M. L. HORNG, J. A. GARDECKI, A. PAPAZYAN, M. MARONCELLI. *Subpicosecond Measurements of Polar Solvation Dynamics - Coumarin-153 Revisited*. J. Phys. Chem. 99(48):17311–17337, 1995. 94
- [Hu98] X. C. HU, A. DAMJANOVIC, T. RITZ, K. SCHULTEN. *Architecture and mechanism of the light-harvesting apparatus of purple bacteria*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 95(11):5935–5941, 1998. 12
- [Hu02] X. C. HU, T. RITZ, A. DAMJANOVIC, F. AUTENRIETH, K. SCHULTEN. *Photosynthetic apparatus of purple bacteria*. Q. Rev. Biophys. 35(1):1–62, 2002. 13
- [Hub06] M. HUBER. *Femtosekundenimpulse im Infraroten: Aufbau einer Lichtquelle für 2-dimensionale Infrarot-Spektroskopie*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2006. 26
- [IE00] M. IRIE (ED.). *Photochromism: Memories and Switches*. Chem. Rev. 100(5):1683–1890, 2000. 1

- [Ilg86] H. D. ILGE, M. KASCHKE, D. KHECHINASHVILI. *Photochemistry of Phenylfulgides .21. Ultrafast Photoisomerization and Radiationless Deactivation Processes in Alpha,Sigma-Di-(4-Alkoxyphenyl)-Fulgides and Alpha,Sigma-Bifluorenylfulgides*. J. Photochem. 33(3):349–358, 1986. 4
- [Ilg87] H. D. ILGE, J. SUHNEL, D. KHECHINASHVILI, M. KASCHKE. *Photochemistry of Phenylfulgides .22. Competing Ultrafast Radiationless Deactivation, E-Z Isomerization and Electrocyclic Ring-Closure Reactions*. J. Photochem. 38:189–203, 1987. 4, 5
- [Ina97] T. INADA, S. UCHIDA, Y. YOKOYAMA. *Perfect on/off switching of emission of fluorescence by photochromic reaction of a binaphthol-condensed fulgide derivative*. Chem. Lett. 26(4):321–322, 1997. 4
- [Iri88] M. IRIE, M. MOHRI. *Thermally Irreversible Photochromic Systems - Reversible Photocyclization of Diarylethene Derivatives*. J. Org. Chem. 53(4):803–808, 1988. 2
- [Iri00] M. IRIE. *Diarylethenes for Memories and Switches*. Chem. Rev. 100(5):1685–1716, 2000. 1
- [Ish07] Y. ISHIBASHI, M. MURAKAMI, H. MIYASAKA, S. KOBATAKE, M. IRIE, Y. YOKOYAMA. *Laser multiphoton-gated photochromic reaction of a fulgide derivative*. J. Phys. Chem. C 111(6):2730–2737, 2007. 5
- [Ish09] Y. ISHIBASHI, T. KATAYAMA, C. OTA, S. KOBATAKE, M. IRIE, Y. YOKOYAMA, H. MIYASAKA. *Ultrafast laser spectroscopic study on photochromic cycloreversion dynamics in fulgide derivatives: one-photon and multiphoton-gated reactions*. New J. Chem. 33(6):1409–1419, 2009. 5
- [Isl08] N. I. ISLAMOVA, X. CHEN, S. P. GARCIA, G. GUEZ, Y. SILVA, W. J. LEES. *Improving the stability of photochromic fluorinated indolylfulgides*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 195(2-3):228–234, 2008. 5, 9, 26, 27
- [JI06] G. JONES II, J.-P. DESVERGNE, H. BOUAS-LAURENT, H.-D. BRAUER, R. SCHMIDT. *Photochromism Based on Pericyclic Reactions: Cycloaddition Reactions*. In H. DÜRR, H. BOUAS-LAURENT, Herausgeber, *Photochromism - Molecules and systems*, Seiten 514–654. Elsevier, first edition 2003, reprinted 2006. 2
- [Jim96] R. JIMENEZ, S. N. DIKSHIT, S. E. BRADFORTH, G. R. FLEMING. *Electronic excitation transfer in the LH2 complex of Rhodobacter sphaeroides*. J. Phys. Chem. 100(16):6825–6834, 1996. 14, 15, 98
- [Jon92] M. R. JONES, G. J. S. FOWLER, L. C. D. GIBSON, G. G. GRIEF, J. D. OLSEN, W. CRIELAARD, C. N. HUNTER. *Mutants of Rhodobacter-Sphaeroides Lacking One or More Pigment Protein Complexes and Complementation with Reaction-Center, Lh1, and Lh2 Genes*. Molecular Microbiology 6(9):1173–1184, 1992. 28

- [Joo96] T. H. JOO, Y. W. JIA, J. Y. YU, D. M. JONAS, G. R. FLEMING. *Dynamics in isolated bacterial light harvesting antenna (LH2) of Rhodobacter sphaeroides at room temperature*. J. Phys. Chem. 100(6):2399–2409, 1996. 14, 98
- [Kat03] Z. KATILIENE, E. KATILIUS, N. W. WOODBURY. *Energy trapping and detrapping in reaction center mutants from Rhodobacter sphaeroides*. Biophysical Journal 84(5):3240–3251, 2003. 90
- [Kat04] Z. KATILIENE, E. KATILIUS, G. H. UYEDA, J. C. WILLIAMS, N. W. WOODBURY. *Increasing the rate of energy transfer between the LHI antenna and the reaction center in the photosynthetic bacterium Rhodobacter sphaeroides*. J. Phys. Chem. B 108(12):3863–3870, 2004. 90
- [Ken94] J. T. M. KENNIS, T. J. AARTSMA, J. AMESZ. *Energy Trapping in the Purple Sulfur Bacteria Chromatium-Vinosum and Chromatium-Tepidum*. Biochim. Biophys. Acta 1188(3):278–286, 1994. 90
- [Kla71] M. H. KLAPPER. *On the Nature of Protein Interior*. Biochim. Biophys. Acta 229(3):557–566, 1971. 99
- [Koh09] Y. KOHNO, Y. TAMURA, R. MATSUSHIMA. *Simple full-color rewritable film with photochromic fulgide derivatives*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 201(2-3):98–101, 2009. 4
- [Kol06] F. O. KOLLER, W. J. SCHREIER, T. E. SCHRADER, A. SIEG, S. MALKMUS, C. SCHULZ, S. DIETRICH, K. RÜCK-BRAUN, W. ZINTH, M. BRAUN. *Ultrafast structural dynamics of photochromic indolylfulgimides studied by vibrational spectroscopy and DFT calculations*. J. Phys. Chem. A 110(47):12769–12776, 2006. 5, 94
- [Kol07a] F. O. KOLLER. *Femtosekunden-Infrarot-Spektroskopie an Propionsäure-Dimeren und an photochromen Fulgiden und Fulgimiden*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2007. 5, 44
- [Kol07b] F. O. KOLLER, W. J. SCHREIER, T. E. SCHRADER, S. MALKMUS, S. DRAXLER, T. BRUST, W. J. LEES, M. BRAUN. *Time-Resolved UV/Vis-Pump IR-Probe Spectroscopy on Photochromic Indolylfulgides*. In A. LAUBEREAU, K.-H. MANTEL, W. ZINTH, Herausgeber, *Proceedings of the Thirteenth International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy*, Seiten 144–146, 2007. 5
- [Kol08] F. O. KOLLER, W. J. SCHREIER, T. E. SCHRADER, S. MALKMUS, C. SCHULZ, S. DIETRICH, K. RÜCK-BRAUN, M. BRAUN. *Ultrafast ring-closure reaction of photochromic indolylfulgimides studied with UV-pump - IR-probe spectroscopy*. J. Phys. Chem. A 112(2):210–214, 2008. 5, 93
- [Kon02] V. KONJAEV. *Gezielte Manipulation von Amplitude und Phase von Femtosekunden-Lichtimpulsen*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2002. 24

- [Kov97] S. A. KOVALENKO, J. RUTHMANN, N. P. ERNSTING. *Ultrafast Stokes shift and excited-state transient absorption of coumarin 153 in solution*. Chem. Phys. Lett. 271(1-3):40–50, 1997. 94
- [Kov00] S. A. KOVALENKO, R. SCHANZ, V. M. FARZTDINOV, H. HENNIG, N. P. ERNSTING. *Femtosecond relaxation of photoexcited para-nitroaniline: solvation, charge transfer, internal conversion and cooling*. Chem. Phys. Lett. 323(3-4):312–322, 2000. 94
- [Kur90] S. KURITA, A. KASHIWAGI, Y. KURITA, H. MIYASAKA, N. MATAGA. *Pico-second Laser Photolysis Studies on the Photochromism of a Furylfulgide*. Chem. Phys. Lett. 171(5-6):553–557, 1990. 4
- [Kwa04] L. G. KWA, A. GARCIA-MARTIN, A. P. VEGH, B. STROHMANN, B. ROBERT, P. BRAUN. *Hydrogen bonding in a model bacteriochlorophyll-binding site drives assembly of light harvesting complex*. J. Biol. Chem. 279(15):15067–15075, 2004. 28, 73
- [Lai06] S. LAIMGRUBER. *Femtosekunden Stimulierte Raman-Spektroskopie zur Photochemie von o-Nitrobenzaldehyd*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2006. 44
- [Lau91] C. LAUTERWASSER, U. FINKELE, H. SCHEER, W. ZINTH. *Temperature-Dependence of the Primary Electron-Transfer in Photosynthetic Reaction Centers from Rhodobacter-Sphaeroides*. Chemical Physics Letters 183(6):471–477, 1991. 21, 101
- [Law04] C. J. LAW, A. W. ROSZAK, J. SOUTHALL, A. T. GARDINER, N. W. ISAACS, R. J. COGDELL. *The structure and function of bacterial light-harvesting complexes (Review)*. Mol. Membr. Biol. 21(3):183–191, 2004. 11, 12, 17
- [Led07] F. LEDERER. *Untersuchung der Ringöffnungsreaktion eines fluorierten Indolylfulgids*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2007. 5, 22, 95
- [Led10] F. J. LEDERER, S. MALKMUS, T. BRUST, S. DRAXLER, J. A. DIGIROLAMO, W. J. LEES, W. ZINTH, M. BRAUN. *Solvent effects in the excited state reaction dynamics of molecular switches*. in preparation, 2010. 5, 95
- [Len86] C. LENOBLE, R. S. BECKER. *Photophysics, Photochemistry, and Kinetics of Photochromic Fulgides*. J. Phys. Chem. 90(12):2651–2654, 1986. 4
- [Lew44] G. N. LEWIS, M. KASHA. *Phosphorescence and the triplet state*. J. Am. Chem. Soc. 66:2100–2116, 1944. 95
- [Lia02] Y. C. LIANG, A. S. DVORNIKOV, P. M. RENTZEPIS. *Synthesis and properties of photochromic fluorescing 2-indolyl fulgide and fulgimide copolymers*. Macromolecules 35(25):9377–9382, 2002. 4

- [Lia03a] Y. C. LIANG, A. S. DVORNIKOV, P. M. RENTZEPIS. *New near infrared-sensitive photochromic fluorescing molecules*. J. Mater. Chem. 13(2):286–290, 2003. 4
- [Lia03b] Y. C. LIANG, A. S. DVORNIKOV, P. M. RENTZEPIS. *Nonvolatile read-out molecular memory*. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 100(14):8109–8112, 2003. 4
- [Lia03c] Y. C. LIANG, A. S. DVORNIKOV, P. M. RENTZEPIS. *A novel non-destructible readout molecular memory*. Opt. Commun. 223(1-3):61–66, 2003. 4
- [Loc98] S. LOCHBRUNNER, W. FUSS, W. E. SCHMID, K. L. KOMPA. *Electronic relaxation and ground-state dynamics of 1,3-cyclohexadiene and cis-hexatriene in ethanol*. J. Phys. Chem. A 102(47):9334–9344, 1998. 3
- [Lut01] I. LUTZ. *Vielkanal-Femtosekunden-Spektroskopie der Primärreaktionen von archaebakteriellen Retinalproteinen im sichtbaren Spektralbereich*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2001. 26
- [Mal06] S. MALKMUS, F. O. KOLLER, B. HEINZ, W. J. SCHREIER, T. E. SCHRADER, W. ZINTH, C. SCHULZ, S. DIETRICH, K. RÜCK-BRAUN, M. BRAUN. *Ultrafast ring opening reaction of a photochromic indolyl-fulgimide*. Chem. Phys. Lett. 417(1-3):266–271, 2006. 5, 9
- [Mal07a] S. MALKMUS. *Die photochrome Ringöffnungsreaktion der Indolylfulgide*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2007. 5, 22
- [Mal07b] S. MALKMUS, F. O. KOLLER, S. DRAXLER, T. E. SCHRADER, W. J. SCHREIER, T. BRUST, J. A. DIGIROLAMO, W. J. LEES, W. ZINTH, M. BRAUN. *All-Optical Operation Cycle on Molecular Bits with 250-GHz Clock-Rate Based on Photochromic Fulgides*. Adv. Funct. Mater. 17(17):3657–3662, 2007. 4, 5
- [Mar86] J. L. MARTIN, J. BRETON, A. J. HOFF, A. MIGUS, A. ANTONETTI. *Femtosecond Spectroscopy of Electron-Transfer in the Reaction Center of the Photosynthetic Bacterium Rhodospseudomonas-Sphaeroides R-26 - Direct Electron-Transfer from the Dimeric Bacteriochlorophyll Primary Donor to the Bacteriopheophytin Acceptor with a Time Constant 2.8 +/- 0.2 Psec*. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 83(4):957–961, 1986. 21
- [Mar91] M. MARONCELLI. *Computer-Simulations of Solvation Dynamics in Acetonitrile*. J. Chem. Phys. 94(3):2084–2103, 1991. 94
- [Mar96] S. C. MARTIN, N. SINGH, S. C. WALLACE. *Picosecond dynamics of Bragg grating formation in the fulgide E-alpha-(2,5-dimethyl-3-furyl)ethylidene(dicyclopropylmethylene)-2,5-fur andione*. J. Phys. Chem. 100(20):8066–8069, 1996. 4
- [Mat94] F. MATSUI, H. TANIGUCHI, Y. YOKOYAMA, K. SUGIYAMA, Y. KURITA. *Application of Photochromic 5-Dimethylaminoindolylfulgide to Photon-Mode Erasable Optical Memory Media with Nondestructive Readout Ability Based on Wavelength Dependence of Bleaching Quantum Yield*. Chem. Lett. (10):1869–1872, 1994. 5

- [McD95] G. MCDERMOTT, S. M. PRINCE, A. A. FREER, A. M. HAWTHORNTHWAITELAWLESS, M. Z. PAPIZ, R. J. COGDELL, N. W. ISAACS. *Crystal-Structure of an Integral Membrane Light-Harvesting Complex from Photosynthetic Bacteria*. Nature 374(6522):517–521, 1995. 11
- [Mei07] S. MEIER. *Aufbau eines FROG-Experiments zur Charakterisierung ultrakurzer Lichtimpulse*. Praktikumsbericht, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2007. 25
- [Met98] N. METZGER. *Regenerative Verstärkung von ultrakurzen Laserimpulsen*. Diplomarbeit, Fachhochschule München, durchgeführt an der Ludwig-Maximilians-Universität München, 1998. 23
- [Mon95] R. MONSHOUWER, I. O. DE ZARATE, F. VAN MOURIK, R. VAN GRONDELLE. *Low-Intensity Pump-Probe Spectroscopy on the B800 to B850 Transfer in the Light-Harvesting 2 Complex of Rhodobacter-Sphaeroides*. Chem. Phys. Lett. 246(3):341–346, 1995. 14
- [Mon96] R. MONSHOUWER, R. VAN GRONDELLE. *Excitations and excitons in bacterial light-harvesting complexes*. Biochim. Biophys. Acta 1275(1-2):70–75, 1996. 14
- [Nag97a] V. NAGARAJAN, W. W. PARSON. *Excitation energy transfer between the B850 and B875 antenna complexes of Rhodobacter sphaeroides*. Biochemistry 36(8):2300–2306, 1997. 17, 90
- [Nag97b] T. NAGELE, R. HOCHÉ, W. ZINTH, J. WACHTVEITL. *Femtosecond photoisomerization of cis-azobenzene*. Chem. Phys. Lett. 272(5-6):489–495, 1997. 2
- [Nen07] A. NENOV. *Quantenchemische Studien am photochromen Indolyfulgid*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2007. 94
- [Ols94] J. D. OLSEN, C. N. HUNTER. *Protein-Structure Modeling of the Bacterial Light-Harvesting Complex*. Photochem. Photobiol. 60(6):521–535, 1994. 13
- [Orl75] G. ORLANDI, W. SIEBRAND. *Model for Direct Photoisomerization of Stilbene*. Chem. Phys. Lett. 30(3):352–354, 1975. 2
- [Ott93] S. C. M. OTTE, F. A. M. KLEINHERENBRINK, J. AMESZ. *Energy-Transfer between the Reaction-Center and the Antenna in Purple Bacteria*. Biochim. Biophys. Acta 1143(1):84–90, 1993. 90
- [Ott03] B. OTTO, K. RÜCK-BRAUN. *Syntheses and UV/Vis properties of amino-functionalized fulgimides*. Eur. J. Org. Chem. (13):2409–2417, 2003. 26
- [Par90] D. A. PARTENOPOULOS, P. M. RENTZEPIS. *Transient Spectroscopy of a Photochromic Fulgide*. J. Mol. Struct. 224:297–302, 1990. 4
- [Par92] W. W. PARSON, E. NABEDRYK, J. BRETON. *The Photosynthetic Reaction Center II*. Plenum, New York, 1992. 20

- [Pei04] A. PEINE. *Schwingungswellenpakete und Elektronentransfer an Oxazin1 - Lösungsmiteleinflüsse*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2004. 23, 25
- [Pfl08] T. PFLOCK, M. DEZI, G. VENTUROLI, R. J. COGDELL, J. KOHLER, S. OELERICH. *Comparison of the fluorescence kinetics of detergent-solubilized and membrane-reconstituted LH2 complexes from Rps. acidophila and Rb. sphaeroides*. *Photosynth. Res.* 95(2-3):291–298, 2008. 13
- [Pie00] J. PIEL, M. BEUTTER, E. RIEDLE. *20-50-fs pulses tunable across the near infrared from a blue-pumped noncollinear parametric amplifier*. *Opt. Lett.* 25(3):180–182, 2000. 24
- [Pol86] H. J. POLLAND, M. A. FRANZ, W. ZINTH, W. KAISER, E. KOLLING, D. OESTERHELT. *Early Picosecond Events in the Photocycle of Bacteriorhodopsin*. *Biophys. J.* 49(3):651–662, 1986. 2
- [Pop09] A. POPP. *Reaktionsdynamik eines photostabilen Fulgids*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2009. 5, 22, 94
- [Por05] H. PORT, P. GARTNER, M. HENNRICH, I. RAMSTEINER, T. SCHOCK. *Ultrafast photochromic reactions of fulgide photoswitches*. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 430:15–21, 2005. 4
- [Pre82] V. PRELOG, G. HELMCHEN. *Basic Principles of the Cip-System and Proposals for a Revision*. *Angew. Chem. Int. Edit.* 21(8):567–583, 1982. 3
- [Pug10] I. PUGLIESI, F. O. KOLLER, W. J. SCHREIER, T. E. SCHRADER, S. MALKMUS, T. BRUST, S. DRAXLER, J. A. DIGIROLAMO, W. J. LEES, A. NENOV, R. DE VIVIE-RIEDLE, W. ZINTH, M. BRAUN. *Ultrafast pericyclic reactions of a fluorinated indolylfulgide: Evidence of the involvement of charge transfer states and local minima near the Franck-Condon region*. in preparation, 2010. 5, 96
- [Pul94] T. PULLERITS, M. CHACHISVILIS, M. R. JONES, C. N. HUNTER, V. SUNDSTRÖM. *Exciton Dynamics in the Light-Harvesting Complexes of Rhodospira sphaeroides*. *Chem. Phys. Lett.* 224(3-4):355–365, 1994. 13
- [Pul95] S. PULLEN, L. A. WALKER, B. DONOVAN, R. J. SENSION. *Femtosecond Transient Absorption Study of the Ring-Opening Reaction of 1,3-Cyclohexadiene*. *Chem. Phys. Lett.* 242(4-5):415–420, 1995. 3
- [Pul98] S. H. PULLEN, N. A. ANDERSON, L. A. WALKER, R. J. SENSION. *The ultrafast photochemical ring-opening reaction of 1,3-cyclohexadiene in cyclohexane*. *J. Chem. Phys.* 108(2):556–563, 1998. 3
- [Pul08] T. PULLERITS, T. POLIVKA, V. SUNDSTRÖM. *Photosynthetic Light-Harvesting*. In M. BRAUN, P. GILCH, W. ZINTH, Herausgeber, *Ultrashort Laser Pulses in Biology and Medicine*, Seiten 95–115. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2008. 11, 17, 90

- [Ram01] I. B. RAMSTEINER, A. HARTSCHUH, H. PORT. *Relaxation pathways and fs dynamics in a photoswitchable intramolecular D -> A energy transfer system.* Chem. Phys. Lett. 343(1-2):83–90, 2001. 4
- [Rau06] H. RAU. *Azo compounds.* In H. DÜRR, H. BOUAS-LAURENT, Herausgeber, *Photochromism - Molecules and systems*, Seiten 165–192. Elsevier, first edition 2003, reprinted 2006. 2
- [Rau07] A. RAUH. *Untersuchung der Ultrakurzzeitdynamik von Lichtsammelkomplexen LH2.* Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2007. 24
- [Ree95] M. K. REED, M. K. STEINER-SHEPARD, M. S. ARMAS, D. K. NEGUS. *Microjoule-Energy Ultrafast Optical Parametric-Amplifiers.* J. Opt. Soc. Am. B 12(11):2229–2236, 1995. 24
- [Ren06] F. RENTH, M. FOCA, A. PETTER, F. TEMPS. *Ultrafast transient absorption spectroscopy of the photo-induced Z-E isomerization of a photochromic furylfulgide.* Chem. Phys. Lett. 428(1-3):62–67, 2006. 2, 5
- [Rey96] L. REYNOLDS, J. A. GARDECKI, S. J. V. FRANKLAND, M. L. HORNG, M. MARONCELLI. *Dipole solvation in nondipolar solvents: Experimental studies of reorganization energies and solvation dynamics.* J. Phys. Chem. 100(24):10337–10354, 1996. 94
- [Rie00] E. RIEDLE, M. BEUTTER, S. LOCHBRUNNER, J. PIEL, S. SCHENKL, S. SPÖRLEIN, W. ZINTH. *Generation of 10 to 50 fs pulses tunable through all of the visible and the NIR.* Appl. Phys. B 71(3):457–465, 2000. 24
- [Ros91] S. J. ROSENTHAL, X. L. XIE, M. DU, G. R. FLEMING. *Femtosecond Solvation Dynamics in Acetonitrile - Observation of the Inertial Contribution to the Solvent Response.* J. Chem. Phys. 95(6):4715–4718, 1991. 94
- [Ros03] A. W. ROSZAK, T. D. HOWARD, J. SOUTHALL, A. T. GARDINER, C. J. LAW, N. W. ISAACS, R. J. COGDELL. *Crystal structure of the RC-LHI core complex from Rhodospseudomonas palustris.* Science 302(5652):1969–1972, 2003. 11
- [Sag00] T. SAGISAKA, Y. YOKOYAMA. *Reversible control of the pitch of cholesteric liquid crystals by photochromism of chiral fulgide derivatives.* B. Chem. Soc. Jpn. 73(1):191–196, 2000. 6
- [Sch86] A. SCHERZ, W. W. PARSON. *Interactions of the Bacteriochlorophylls in Antenna Bacteriochlorophyll-Protein Complexes of Photosynthetic Bacteria.* Photosynth. Res. 9(1-2):21–32, 1986. 13
- [Sch91] R. W. SCHOENLEIN, L. A. PETEANU, R. A. MATHIES, C. V. SHANK. *The 1st Step in Vision - Femtosecond Isomerization of Rhodopsin.* Science 254(5030):412–415, 1991. 1

- [Sch93] S. SCHMIDT, T. ARLT, P. HAMM, C. LAUTERWASSER, U. FINKELE, G. DREWS, W. ZINTH. *Time-Resolved Spectroscopy of the Primary Photosynthetic Processes of Membrane-Bound Reaction Centers from an Antenna-Deficient Mutant of Rhodospirillum rubrum*. Biochim. Biophys. Acta 1144(3):385–390, 1993. 21, 101
- [Sch94] S. SCHMIDT, T. ARLT, P. HAMM, H. HUBER, T. NAGELE, J. WACHTVEITL, M. MEYER, H. SCHEER, W. ZINTH. *Energetics of the Primary Electron-Transfer Reaction Revealed by Ultrafast Spectroscopy on Modified Bacterial Reaction Centers*. Chem. Phys. Lett. 223(1-2):116–120, 1994. 21, 101
- [Sch06] C. SCHULZ, H. DÜRR, W. J. LAARHOVEN, R. GUGLIELMETTI, J. WHITTAL, N. Y. C. CHU. *Photochromism Based on Pericyclic Reactions: Electrocyclization Reactions*. In H. DÜRR, H. BOUAS-LAURENT, Herausgeber, *Photochromism - Molecules and systems*, Seiten 193–513. Elsevier, first edition 2003, reprinted 2006. 2
- [Sch07a] T. E. SCHRADER, W. J. SCHREIER, T. CORDES, F. O. KOLLER, G. BABITZKI, R. DENSCHLAG, C. RENNER, M. LÖWENECK, S.-L. DONG, L. MORODER, P. TAVAN, W. ZINTH. *Light-triggered β -hairpin folding and unfolding*. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 104(40):15729–15734, 2007. 6
- [Sch07b] W. J. SCHREIER, T. E. SCHRADER, F. O. KOLLER, P. GILCH, C. E. CRESPO-HERNANDEZ, V. N. SWAMINATHAN, T. CARELL, W. ZINTH, B. KOHLER. *Thymine dimerization in DNA is an ultrafast photoreaction*. Science 315(5812):625–629, 2007. 1
- [See97] M. SEEL, E. WILDERMUTH, W. ZINTH. *A multichannel detection system for application in ultra-fast spectroscopy*. Meas. Sci. Technol. 8(4):449–452, 1997. 25
- [Sei96a] M. SEIBOLD, H. PORT. *Mid-infrared recognition of the reversible photoswitching of fulgides*. Chem. Phys. Lett. 252(1-2):135–140, 1996. 4
- [Sei96b] M. SEIBOLD, H. PORT, H. C. WOLF. *Fulgides as light switches for intrasupermolecular energy transfer*. Mol. Cryst. Liq. Cryst. A 283:75–80, 1996. 4
- [Sie09] R. SIEWERTSEN, F. RENTH, F. TEMPS, F. SONNICHSEN. *Parallel ultrafast E-C ring closure and E-Z isomerisation in a photochromic furylfulgide studied by femtosecond time-resolved spectroscopy*. Phys. Chem. Chem. Phys. 11(28):5952–5961, 2009. 2, 5
- [Sil08] M. V. SILBER, G. GABRIEL, B. STROHMANN, A. GARCIA-MARTIN, B. ROBERT, P. BRAUN. *Fine tuning of the spectral properties of LH2 by single amino acid residues*. Photosynth. Res. 96(2):145–151, 2008. 16, 28, 73
- [Smi77] W. L. SMITH, P. LIU, N. BLOEMBERGEN. *Superbroadening in H₂O and D₂O by Self-Focused Picosecond Pulses from a YAG:Nd Laser*. Phys. Rev. A 15(6):2396–2403, 1977. 24

- [Sob06] C. SOBOTTA. *Retinalbasierte Ionenpumpen - Ultrakurzzeitspektroskopie der Primärreaktion in unterschiedlichen Umgebungen*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2006. 2
- [Sob09] C. SOBOTTA, M. BRAUN, J. TITTOR, D. OESTERHELT, W. ZINTH. *Influence of the Charge at D85 on the Initial Steps in the Photocycle of Bacteriorhodopsin*. *Biophys. J.* 97(1):267–276, 2009. 2
- [Spö00] S. SPÖRLEIN, W. ZINTH, M. MEYER, H. SCHEER, J. WACHTVEITL. *Primary electron transfer in modified bacterial reaction centers: optimization of the first events in photosynthesis*. *Chem. Phys. Lett.* 322(6):454–464, 2000. 18, 19
- [Spö01] S. SPÖRLEIN. *Femtosekunden-Spektroskopie schnellster Strukturänderungen in Peptid-Chromophor-Komplexen*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2001. 26
- [Sta98] H. STAHLBERG, J. DUBOCHET, H. VOGEL, R. GHOSH. *Are the light-harvesting I complexes from Rhodospirillum rubrum arranged around the reaction centre in a square geometry?*. *J. Mol. Biol.* 282(4):819–831, 1998. 17
- [Sti97] H. STIEL, D. LEUPOLD, K. TEUCHNER, F. NOWAK, H. SCHEER, R. J. COGDELL. *One- and two-exciton bands in the LH2 antenna of Rhodospseudomonas acidophila*. *Chem. Phys. Lett.* 276(1-2):62–69, 1997. 13
- [Sto05] H. STOBBE. *Die Farben der Fulgensäuren und Fulgide*. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 38(3):3673–3685, 1905. 2
- [Sto07] H. STOBBE. *Ein Produkt der Lichtwirkung auf Diphenylfulgid und der Polymerisation der Phenylpropionsäure*. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 40(3):3372–3382, 1907. 2
- [Str07] S. D. STRAIGHT, P. A. LIDDELL, Y. TERAZONO, T. A. MOORE, A. L. MOORE, D. GUST. *All-Photonic Molecular XOR and NOR Logic Gates Based on Photochemical Control of Fluorescence in a Fulgimide-Porphyrin-Dithienylethene Triad*. *Adv. Funct. Mater.* 17(5):777–785, 2007. 4
- [Stu95] J. N. STURGIS, V. JIRSAKOVA, F. REISSHUSSON, R. J. COGDELL, B. ROBERT. *Structure and Properties of the Bacteriochlorophyll Binding-Site in Peripheral Light-Harvesting Complexes of Purple Bacteria*. *Biochemistry* 34(2):517–523, 1995. 15, 16
- [Sun00] V. SUNDSTRÖM. *Light in elementary biological reactions*. *Prog. Quant. Electron.* 24(5):187–238, 2000. 1, 10, 14, 98
- [Tam92] N. TAMAI, H. MASUHARA. *Femtosecond Transient Absorption-Spectroscopy of a Spirooxazine Photochromic Reaction*. *Chem. Phys. Lett.* 191(1-2):189–194, 1992. 2

- [Tay86] W. R. TAYLOR. *The Classification of Amino-Acid Conservation*. J. Theor. Biol. 119(2):205–218, 1986. 99
- [Tho01] C. J. THOMAS, M. A. WOLAK, R. R. BIRGE, W. J. LEES. *Improved synthesis of indolyl fulgides*. J. Org. Chem. 66(5):1914–1918, 2001. 26
- [Tim93] K. TIMPMANN, F. G. ZHANG, A. FREIBERG, V. SUNDSTRÖM. *Detrapping of Excitation-Energy from the Reaction-Center in the Photosynthetic Purple Bacterium Rhodospirillum-Rubrum*. Biochim. Biophys. Acta 1183(1):185–193, 1993. 18, 90, 101
- [Tri99] H. W. TRISSL, C. J. LAW, R. J. COGDELL. *Uphill energy transfer in LH2-containing purple bacteria at room temperature*. Biochim. Biophys. Acta 1412(2):149–172, 1999. 89
- [Tri01] G. TRINKUNAS, J. L. HEREK, T. POLIVKA, V. SUNDSTRÖM, T. PULLERITS. *Exciton delocalization probed by excitation annihilation in the light-harvesting antenna LH2*. Phys. Rev. Lett. 86(18):4167–4170, 2001. 15
- [Tru97] S. A. TRUSHIN, W. FUSS, T. SCHIKARSKI, W. E. SCHMID, K. L. KOMPA. *Femtosecond photochemical ring opening of 1,3-cyclohexadiene studied by time-resolved intense-field ionization*. J. Chem. Phys. 106(22):9386–9389, 1997. 3
- [Uch95] S. UCHIDA, S. YAMADA, Y. YOKOYAMA, Y. KURITA. *Steric Effects of Substituents on the Photochromism of Indolylfulgides*. Bull. Chem. Soc. Jpn. 68(6):1677–1682, 1995. 5
- [Vav22] S. I. VAVILOV. *The dependence of the intensity of the fluorescence of dyes upon the wave-length of the exciting light*. Phil. Mag. 43(254):307–320, 1922. 95
- [Vav27] S. I. VAVILOV. *Die Fluoreszenzausbeute von Farbstofflösungen als Funktion der Wellenlänge des anregenden Lichtes. II*. Z. Physik 42(4):311–318, 1927. 95
- [vdL93] H. VAN DER LAAN, C. DE CARO, T. SCHMIDT, R. W. VISSCHERS, R. VAN GRONDELLE, G. J. S. FOWLER, C. N. HUNTE, S. VOLKER. *Excited-State Dynamics of Mutated Antenna Complexes of Purple Bacteria Studied by Hole-Burning*. Chem. Phys. Lett. 212(6):569–580, 1993. 14
- [Ver02] A. VERMEGLIO, P. JOLIOT. *Supramolecular organisation of the photosynthetic chain in anoxygenic bacteria*. Biochim. Biophys. Acta 1555(1-3):60–64, 2002. 17
- [vG94] R. VAN GRONDELLE, J. P. DEKKER, T. GILLBRO, V. SUNDSTRÖM. *Energy-Transfer and Trapping in Photosynthesis*. Biochim. Biophys. Acta 1187(1):1–65, 1994. 11, 90
- [vG06] R. VAN GRONDELLE, V. I. NOVODEREZHKIN. *Energy transfer in photosynthesis: experimental insights and quantitative models*. Phys. Chem. Chem. Phys. 8(7):793–807, 2006. 14

- [Vis89] K. J. VISSCHER, H. BERGSTRÖM, V. SUNDSTRÖM, C. N. HUNTER, R. VAN GRONDELLE. *Temperature-Dependence of Energy-Transfer from the Long Wavelength Antenna Bchl-896 to the Reaction Center in Rhodospirillum-Rubrum, Rhodobacter-Sphaeroides (Wt and M21 Mutant) from 77 to 177k, Studied by Picosecond Absorption-Spectroscopy*. Photosynth. Res. 22(3):211–217, 1989. 18, 90, 101
- [Wal68] G. WALD. *Molecular Basis of Visual Excitation*. Science 162(3850):230–239, 1968. 1
- [Wal93] J. WALZ, K. ULRICH, H. PORT, H. C. WOLF, J. WONNER, F. EFFENBERGER. *Fulgides as Switches for Intramolecular Energy-Transfer*. Chem. Phys. Lett. 213(3-4):321–324, 1993. 4
- [Wan94] Q. WANG, R. W. SCHOENLEIN, L. A. PETEANU, R. A. MATHIES, C. V. SHANK. *Vibrationally Coherent Photochemistry in the Femtosecond Primary Event of Vision*. Science 266(5184):422–424, 1994. 1
- [Wik] Wikipedia - Die freie Enzyklopädie.
URL <http://wikipedia.org/> 99
- [Wil97] T. WILHELM, J. PIEL, E. RIEDLE. *Sub-20-fs pulses tunable across the visible from a blue-pumped single-pass noncollinear parametric converter*. Opt. Lett. 22(19):1494–1496, 1997. 24
- [Win88] V. WINTGENS, L. J. JOHNSTON, J. C. SCAIANO. *Use of a Photoreversible Fulgide as an Actinometer in One-Laser and 2-Laser Experiments*. J. Am. Chem. Soc. 110(2):511–517, 1988. 4
- [Wol01] M. A. WOLAK, N. B. GILLESPIE, C. J. THOMAS, R. R. BIRGE, W. J. LEES. *Optical properties of photochromic fluorinated indolylfulgides*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 144(2-3):83–91, 2001. 9, 26
- [Wol02] M. A. WOLAK, R. C. FINN, R. S. RARIG, C. J. THOMAS, R. P. HAMMOND, R. R. BIRGE, J. ZUBIETA, W. J. LEES. *Structural properties of a series of photochromic fluorinated indolyl-fulgides*. Acta Crystallogr. C 58:o389–o393, 2002. 6
- [Wol03] M. A. WOLAK, C. J. THOMAS, N. B. GILLESPIE, R. R. BIRGE, W. J. LEES. *Tuning the optical properties of fluorinated indolylfulgimides*. J. Org. Chem. 68(2):319–326, 2003. 26
- [Yok88] Y. YOKOYAMA, T. GOTO, T. INOUE, M. YOKOYAMA, Y. KURITA. *Fulgides as Efficient Photochromic Compounds - Role of the Substituent on Furylalkylidene Moiety of Furylfulgides in the Photoreaction*. Chem. Lett. (6):1049–1052, 1988. 5
- [Yok91] Y. YOKOYAMA, T. TANAKA, T. YAMANE, Y. KURITA. *Synthesis and Photochromic Behavior of 5-Substituted Indolylfulgides*. Chem. Lett. (7):1125–1128, 1991. 5

- [Yok94a] Y. YOKOYAMA, T. INOUE, M. YOKOYAMA, T. GOTO, T. IWAI, N. KERA, I. HITOMI, Y. KURITA. *Effects of Steric Bulkiness of Substituents on Quantum Yields of Photochromic Reactions of Furylfulgides*. B. Chem. Soc. Jpn. 67(12):3297–3303, 1994. 5
- [Yok94b] Y. YOKOYAMA, T. IWAI, Y. KURITA. *Helical Chirality and Enantiotopomerization Process of a Photochromic Furylfulgide*. Chem. Lett. (2):225–226, 1994. 6
- [Yok96a] Y. YOKOYAMA, K. OGAWA, T. IWAI, K. SHIMAZAKI, Y. KAJIHARA, T. GOTO, Y. KURITA. *Study on the conformation of an isopropyl-substituted furylfulgide. Photochromic coloring reaction and thermal racemization*. B. Chem. Soc. Jpn. 69(6):1605–1612, 1996. 6
- [Yok96b] Y. YOKOYAMA, K. TAKAHASHI. *Trifluoromethyl-substituted photochromic indolylfulgide. A remarkably durable fulgide towards photochemical and thermal treatments*. Chem. Lett. (12):1037–1038, 1996. 5, 97
- [Yok00] Y. YOKOYAMA. *Fulgides for memories and switches*. Chem. Rev. 100(5):1717–1739, 2000. 1, 2, 4, 5, 6
- [Zar09] S. ZARWELL, S. DIETRICH, C. SCHULZ, P. DIETRICH, F. MICHALIK, K. RÜCK-BRAUN. *Preparation of an Indolylfulgimide-Adamantane Linker Conjugate with Nitrile Anchoring Groups through Palladium-Catalyzed Transformations*. Eur. J. Org. Chem. (13):2088–2095, May 2009. 9, 26
- [Zew88] A. H. ZEWAİL. *Laser Femtochemistry*. Science 242(4886):1645–1653, 1988. 1
- [Zew00] A. H. ZEWAİL. *Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical bond using ultrafast lasers - (Nobel lecture)*. Angew. Chem. Int. Edit. 39(15):2587–2631, 2000. 1
- [Zha92] F. G. ZHANG, T. GILLBRO, R. VAN GRONDELLE, V. SUNDSTRÖM. *Dynamics of Energy-Transfer and Trapping in the Light-Harvesting Antenna of Rhodospseudomonas-Viridis*. Biophys. J. 61(3):694–703, 1992. 90
- [Zim58] G. ZIMMERMAN, L. Y. CHOW, U. J. PAIK. *The Photochemical Isomerization of Azobenzene*. J. Am. Chem. Soc. 80(14):3528–3531, 1958. 2
- [Zin] W. ZINTH, M. BRAUN, S. DRAXLER private communication. 82
- [Zin98] W. ZINTH, P. HUPPMANN, T. ARLT, J. WACHTVEITL. *Ultrafast spectroscopy of the electron transfer in photosynthetic reaction centres: towards a better understanding of electron transfer in biological systems*. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 356(1736):465–476, 1998. 21, 101
- [Zin05] W. ZINTH, J. WACHTVEITL. *The first picoseconds in bacterial photosynthesis - Ultrafast electron transfer for the efficient conversion of light energy*. ChemPhysChem 6(5):871–880, 2005. 1, 10

- [Zin08] W. ZINTH, J. WACHTVEITL. *Primary Photosynthetic Energy Conversion in Bacterial Reaction Centers*. In M. BRAUN, P. GILCH, W. ZINTH, Herausgeber, *Ultrashort Laser Pulses in Biology and Medicine*, Seiten 117–140. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2008. 10, 18
- [Zub86] H. ZUBER. *Structure of Light-Harvesting Antenna Complexes of Photosynthetic Bacteria, Cyanobacteria and Red Algae*. *Trends Biochem. Sci.* 11(10):414–419, 1986. 15

Index

- ADP, 10, 91
Aminosäuren, 15, 98
Anrege-Abtast-Spektroskopie, 22
Anregungsdichte, 13, 82
ATP, 10, 91
ATPase, 10, 91
Auswertung, 26
- B800, 11, 73, 98
B850, 11, 73, 98
B880, 17, 100
BBO, 23
- Carotenoid, 11
Charge Transfer, 96
Chinon, 10
Chopper, 25
CIP-Konvention, 3
CPA-Lasersystem, 23
Cyclopropylgruppe, 6
Cytochrom b/c₁-Komplex, 10, 17, 91
- Datenaufnahme, 25
Dauerstrichspektroskopie, 22
Detektion, 25
Dielektrizitätskonstante, 95
- Elektrontransfer, 18, 29, 82, 100
Energietransfer, 14, 17, 29, 73, 82, 98, 100
- Frequenzkonversion, 23
Fulgid 1, 6, 52, 65, 93
Fulgid 2, 6, 52, 65, 93
Fulgid 3, 6, 31, 35, 59, 65, 93
Fulgide, 2, 4
Fulgimid, 6, 35, 44, 93
Fundamentale, 23
- Hopping, 14
- Indolylfulgide, 6
Indolylgruppe, 2
Isomerisierung, 2
- Kernantennenkomplex, 10
- Lösungsmittelabhängigkeit, 95
Ladungstrennung, 10, 18
LH1, 10, 11, 17, 82, 100
LH2, 10, 11, 14, 73, 82
Lichtimpuls, 22
- Mehrimpulseexperiment, 26, 59, 65
Molekülgeometrie, 52
Mutation, 15, 73, 98
- NOPA, 24
NOPA, zweistufiger, 24
- Optische Überschussenergie, 35
Optische Dichte, 22
Oszillator, 23
- Peripherer Antennenkomplex, 10
Perizyklische Reaktion, 2, 29, 93
Photochromie, 2
Photostabilität, 52
Photostationärer Zustand, 8
Photosynthese, 10, 29
Photosyntheseeinheit, 10
Photozyklus, 44
Probenort, 25
Pufferlösung, 27
Purpurbakterium, 10, 98
- Quantenausbeute, 22, 26, 31, 35, 44, 52, 59, 65, 93
- Reaktionsdynamik, 31, 35, 44, 52, 73, 93
Reaktionszentrum, 10, 18, 82, 100

Regenerativer Verstärker, 23
Rhodobacter sphaeroides, 10, 29, 73, 82, 98,
100
Rhodospirillum rubrum, 11, 82, 100
Ringöffnungsreaktion, 4, 26, 31, 35, 44, 52,
59, 65, 94
Ringschlussreaktion, 4, 44, 52, 93

Schalter, molekulare, 4
SHG, 23
Special Pair, 18
Substitution, 5, 52, 65, 96

Temperaturabhängigkeit, 5, 31, 35, 52, 94
Thermische Überschussenergie, 35
Thermische Stabilität, 73
Ti:Sa, 23
Trifluormethylgruppe, 6

Ultrakurzzeitspektroskopie, 22

Viskosität, 95
Voranregung, 26, 59, 65, 96

Weißlichtkontinuum, 24
Wellenlängenabhängigkeit, 5, 35, 95
Wellenlängenkonversion, 23

Zirkulardichroismus, 73

Veröffentlichungen

Im Rahmen dieser Dissertation entstanden mehrere Veröffentlichungen. Die in dieser Arbeit abgedruckten Artikel haben in der folgenden Liste die Nummern 3, 4, 5, 8, 9, 11 und 12:

Zeitschriftenartikel und Buchkapitel

1. Stephan Malkmus, Florian O. Koller, Simone Draxler, Tobias E. Schrader, Wolfgang J. Schreier, Thomas Brust, Jessica A. DiGirolamo, Watson J. Lees, Wolfgang Zinth, Markus Braun: *All-Optical Operation Cycle on Molecular Bits with 250-GHz Clock-Rate Based on Photochromic Fulgides*, *Advanced Functional Materials* 17, 3657-3662, 2007, DOI: 10.1002/adfm.200700553.
2. Florian O. Koller, Wolfgang J. Schreier, Tobias E. Schrader, Stephan Malkmus, Simone Draxler, Thomas Brust, Watson J. Lees, Markus Braun: *Time-Resolved UV/Vis-Pump IR-Probe Spectroscopy on Photochromic Indolylfulgides*, *Proceedings of the Thirteenth International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy*, Freising, May 19-25, edited by Alfred Laubereau, Karl-Heinz Mantel and Wolfgang Zinth, p. 144-146, 2007, <http://epub.ub.uni-muenchen.de/1193/1/TRVS-XIII-Proceedings.pdf>.
3. Simone Draxler, Thomas Brust, Stephan Malkmus, Florian O. Koller, Björn Heinz, Stefan Laimgruber, Christine Schulz, Steffen Dietrich, Karola Rück-Braun, Wolfgang Zinth, Markus Braun: *Ultrafast Reaction Dynamics of the Complete Photo Cycle of an Indolylfulgimide Studied by Absorption, Fluorescence and Vibrational Spectroscopy*, *Journal of Molecular Liquids* 141, 130-136, 2008, DOI: 10.1016/j.molliq.2008.02.001.
4. Thomas Brust, Simone Draxler, Stephan Malkmus, Christine Schulz, Marc Zastrow, Karola Rück-Braun, Wolfgang Zinth, Markus Braun: *Ultrafast Dynamics and Temperature Effects on the Quantum Efficiency of the Ring-Opening Reaction of a Photochromic Indolylfulgide*, *Journal of Molecular Liquids* 141, 137-139, 2008, DOI: 10.1016/j.molliq.2008.02.011.
5. Thomas Brust, Simone Draxler, Andrea Rauh, Martina V. Silber, Paula Braun, Wolfgang Zinth, Markus Braun: *Mutations of the peripheral antenna complex LH2 - correlations of energy transfer time with other functional properties*, *Chemical Physics* 357, 28-35, 2009, DOI: 10.1016/j.chemphys.2008.08.007.
6. Thorben Cordes, Teja T. Herzog, Stephan Malkmus, Simone Draxler, Thomas Brust, Jessica A. DiGirolamo, Watson J. Lees, Markus Braun: *Wavelength and solvent independent photochemistry: the electrocyclic ring-closure of indolylfulgides*, *Photochemical & Photobiological Sciences* 8, 528-534, 2009, DOI:10.1039/b817627b.

7. Simone Draxler, Thomas Brust, Stephan Malkmus, Jessica A. DiGirolamo, Watson J. Lees, Wolfgang Zinth, Markus Braun: *Ring-opening reaction of a trifluorinated indolylfulgide: mode-specific photochemistry after pre-excitation*, Physical Chemistry Chemical Physics 11, 5019-5027, 2009, DOI: 10.1039/b819585d.
8. Thomas Brust, Simone Draxler, Alexander Popp, Xi Chen, Watson J. Lees, Wolfgang Zinth, Markus Braun: *Stability and reaction dynamics of trifluorinated indolylfulgides*, Chemical Physics Letters 477, 298-303, 2009, DOI: 10.1016/j.cplett.2009.07.013.
9. Thomas Brust, Stephan Malkmus, Simone Draxler, Saleh A. Ahmed, Karola Rück-Braun, Wolfgang Zinth, Markus Braun: *Photochemistry with thermal versus optical excess energy: Ultrafast cycloreversion of indolylfulgides and indolylfulgimides*, Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry 207, 209-216, 2009, DOI: 10.1016/j.jphotochem.2009.07.012.
10. Simone Draxler, Stephan Malkmus, Thomas Brust, Jessica A. DiGirolamo, Watson J. Lees, Markus Braun, Wolfgang Zinth: *Photoreaction from a light generated non-equilibrium state*, Ultrafast Phenomena XVI, Springer Series in Chemical Physics 92, Eds. P. Corkum, S. De Silvestri, K.A. Nelson, E. Riedle und R.W. Schoenlein, Springer-Verlag, Berlin, 379-381, 2009, ISBN:978-3-540-95945-8.
11. Simone Draxler, Thomas Brust, Jonas Eicher, Wolfgang Zinth, Markus Braun: *Novel detection scheme for application in pump-repump-probe spectroscopy*, Optics Communications 283, 1050-1054, 2010, DOI: 10.1016/j.optcom.2009.10.105.
12. Thomas Brust, Simone Draxler, Jonas Eicher, Watson J. Lees, Karola Rück-Braun, Wolfgang Zinth, Markus Braun: *Increasing the efficiency of the ring-opening reaction of photochromic indolylfulgides by optical pre-excitation*, Chemical Physics Letters 489, 175-180, 2010, DOI: 10.1016/j.cplett.2010.02.071.

Beiträge auf Konferenzen

- I. Thomas Brust, Stephan Malkmus, Simone Draxler, Christine Schulz, Steffen Dietrich, Karola Rück-Braun, Wolfgang Zinth, Markus Braun: *Ultraschnelle Dynamik eines molekularen Schalters: Fulgide*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Frankfurt, 13.-17. März 2006, Poster.
- II. Simone Draxler, Stephan Malkmus, Florian Koller, Thomas Brust, Christian Schulz, Steffen Dietrich, Karola Rück-Braun, Wolfgang Zinth, Markus Braun: *Ultraschnelle Dynamik der Ringöffnungs-Reaktion eines Indolyl-Fulgimids*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Frankfurt, 13.-17. März 2006, Vortrag.
- III. Tobias E. Schrader, Birgit von Holt, Stephan Malkmus, Thomas Brust, Wolfgang J. Schreier, Florian O. Koller, Stefan Kudera, Wolfgang Parak, Markus Braun: *Influence of the Organic Cappings of CdSe Nanoparticles on the Charge Carrier Relaxation Dynamics*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Frankfurt, 13.-17. März 2006, Vortrag.
- IV. Simone Draxler, Stefan Malkmus, Thomas Brust, Florian O. Koller, Björn Heinz, Markus Braun, Wolfgang Zinth: *Ultrafast Reaction Dynamics of Molecular Switches - Fulgides and Fulgimides*, European Science Foundation Summer School: Ultrafast Reaction Dynamics and Applications, Vilamoura, Portugal, 1.-3. Juni 2006, Poster.
- V. Thomas Brust, Stephan Malkmus, Simone Draxler, Florian Lederer, Christine Schulz, Steffen Dietrich, Karola Rück-Braun, Wolfgang Zinth, Markus Braun: *Ultraschnelle photochrome Schalter: Indolylfulgide und Indolylfulgimide*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Düsseldorf, 19.-23. März 2007, Poster.
- VI. Simone Draxler, Stephan Malkmus, Thorben Cordes, Thomas Brust, Jessica A. DiGiro-lamo, Watson J. Lees, Wolfgang Zinth, Markus Braun: *Photochemische Reaktionspfade nach Anregung in unterschiedliche elektronische Zustände: fluorierte Indolyl-Fulgide*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Düsseldorf, 19.-23. März 2007, Vortrag.
- VII. Florian Lederer, Simone Draxler, Thomas Brust, Stephan Malkmus, Jessica A. DiGiro-lamo, Watson J. Lees, Wolfgang Zinth, Markus Braun: *Beeinflussung der Ringöffnungsdynamik eines Indolylfulgids*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Düsseldorf, 19.-23. März 2007, Vortrag.
- VIII. Markus Braun, Simone Draxler, Thomas Brust, Stephan Malkmus, Florian Koller, Björn Heinz: *Ultrafast ring-opening and ring-closure reaction of photochromic molecular switches - indolylfulgides*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Düsseldorf, 19.-23. März 2007, eingeladener Hauptvortrag.
- IX. Florian O. Koller, Wolfgang J. Schreier, Tobias E. Schrader, Stephan Malkmus, Simone Draxler, Thomas Brust, Watson J. Lees, Markus Braun, Wolfgang Zinth: *Time-Resolved UV/Vis-Pump IR-Probe Spectroscopy on Photochromic Indolylfulgides*, Thirteenth International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy, Freising, 19.-25. Mai 2007, Poster.

- X. Thomas Brust, Stephan Malkmus, Simone Draxler, Florian Lederer, Markus Braun, Wolfgang Zinth: *Ultrafast Photochromism of Molecular Switches: Indolylfulgides and Indolylfulgimides*, Marie Curie Chair Conference: Recent advances in laser spectroscopy and laser technology, Łódź, Polen, 29.-31. Mai 2007, Poster.
- XI. Simone Draxler, Stephan Malkmus, Thomas Brust, Florian O. Koller, Björn Heinz, Markus Braun, Wolfgang Zinth: *Ultrafast Reaction Dynamics of an Indolylfulgimide*, Marie Curie Chair Conference: Recent advances in laser spectroscopy and laser technology, Łódź, Polen, 29.-31. Mai 2007, Vortrag.
- XII. Markus Braun, Simone Draxler, Thomas Brust, Stephan Malkmus, Florian O. Koller, Björn Heinz: *Ultrafast photochromism of molecular switches - indolylfulgides*, Femtochemistry and Femtobiology 8, Oxford, Vereinigtes Königreich, 22.-27. Juli 2007, Poster.
- XIII. Thomas Brust, Simone Draxler, Stephan Malkmus, Wolfgang Zinth, Markus Braun: *Einfluss thermischer und optischer Überschussenergie auf die ultraschnelle Photochemie von Indolylfulgiden*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Darmstadt, 10.-14. März 2008, Vortrag.
- XIV. Simone Draxler, Stephan Malkmus, Florian O. Koller, Thomas Brust, Jessica A. DiGirolamo, Watson J. Lees, Wolfgang Zinth, Markus Braun: *Photochrome Fulgide als molekulare Bits - Optischer Speicher mit 250 GHz Taktrate*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Darmstadt, 10.-14. März 2008, Vortrag.
- XV. Florian J. Lederer, Stephan Malkmus, Thomas Brust, Simone Draxler, Jessica A. DiGirolamo, Watson J. Lees, Wolfgang Zinth, Markus Braun: *Solvent effects in the excited state reaction dynamics of molecular switches*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Darmstadt, 10.-14. März 2008, Vortrag.
- XVI. Simone Draxler, Stephan Malkmus, Thomas Brust, Jessica A. DiGirolamo, Watson J. Lees, Markus Braun, Wolfgang Zinth: *Photoreaction from a light generated non-equilibrium state*, XVI. International Conference on Ultrafast Phenomena, Stresa, Italien, 9.-13. Juni 2008, Vortrag.
- XVII. Thomas Brust, Simone Draxler, Andrea Rauh, Martina V. Silber, Paula Braun, Wolfgang Zinth, Markus Braun: *Energietransfer B800-B850 in mutierten LH2-Antennenkomplexen*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft: Hamburg, 2.-6. März 2009, Vortrag.
- XVIII. Simone Draxler, Thomas Brust, Stephan Malkmus, Jessica A. DiGirolamo, Watson J. Lees, Wolfgang Zinth, Markus Braun: *Ringöffnungsreaktion eines trifluorierten Indolylfulgids: Modenspezifische Photochemie nach Voranregung*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Hamburg, 2.-6. März 2009, Vortrag.
- XIX. Alexander Popp, Thomas Brust, Simone Draxler, Watson J. Lees, Wolfgang Zinth, Markus Braun: *Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion eines neu synthetisierten trifluorierten Dicyclopropylfulgids*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Hamburg, 2.-6. März 2009, Vortrag.
- XX. Thomas Brust, Simone Draxler, Markus Braun, Wolfgang Zinth: *Influence of thermal and optical excess energy on the photochemistry of fulgides*, International Bunsen Discussion Meeting, Leipzig, 27.-30. September 2009, Poster.

-
- XXI. Simone Draxler, Thomas Brust, Markus Braun, Wolfgang Zinth: *Ultrafast photoreaction of a fulgide and its tuning in multipulse experiments*, International Bunsen Discussion Meeting, Leipzig, 27.-30. September 2009, Poster (ausgezeichnet mit einem Posterpreis).
- XXII. Simone Draxler, Thomas Brust, Markus Braun, Wolfgang Zinth: *Tuning the ultrafast reaction of a photochromic fulgide by vibrational excess energy*, Rundgespräch "Trends in Photoreceptor Research - from molecular mechanisms to cell and neuro biological applications", Kreuth, 7.-10. Oktober 2009, eingeladener Vortrag.
- XXIII. Simone Draxler, Thomas Brust, Markus Braun, Wolfgang Zinth: *Ultrafast photoreaction of fulgides and its tuning in multipulse experiments*, Central European Conference on Photochemistry, Bad Hofgastein, Österreich, 7.-11. Februar 2010, Vortrag (ausgezeichnet als bester Vortrag).
- XXIV. Thomas Brust, Simone Draxler, Jonas Eicher, Markus Braun, Wolfgang Zinth: *Increasing the efficiency of the ring-opening reaction of photochromic indolylfulgides by optical pre-excitation*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Hannover, 8.-12. März 2010, Vortrag.
- XXV. Simone Draxler, Thomas Brust, Markus Braun, Wolfgang Zinth: *Ultrafast photochemistry of fulgides: Tuning the ring-opening reaction by vibrational excess energy*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Hannover, 8.-12. März 2010, eingeladener Vortrag.
- XXVI. Markus Braun, Simone Draxler, Thomas Brust, Stephan Malkmus: *Ultrafast photochromism of fulgides*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg, 21.-26. März 2010, eingeladener Vortrag.
- XXVII. Thomas Brust, Simone Draxler, Watson J. Lees, Karola Rück-Braun, Markus Braun, Wolfgang Zinth: *Fulgides: Efficiency of the Ring-opening Reaction Tuned by Optical Pre-excitation*, 17th International Conference on Ultrafast Phenomena, Snow Mass Village, USA, 18.-23. Juli 2010, Poster.

Danksagung

Zum Schluss möchte ich allen danken, die zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn **Prof. Dr. Wolfgang Zinth** für die Möglichkeit, an seinem Lehrstuhl die Projekte meiner Diplomarbeit fortführen zu können, die sehr gute Betreuung und seine grenzenlose Erfahrung.

Herrn **PD Dr. Markus Braun** für die vielen Diskussionen und Ideen und seine magischen Hände im Labor.

Meiner langjährigen Laborkollegin **Dr. Simone Draxler** für die perfekte Zusammenarbeit im Labor, die ausführlichen Diskussionen und die vielfältigen sonstigen Unterstützungen.

Unsere Z18-Diplomanden **Florian Lederer, Andrea Malkmus, Alexander Popp** und **Jonas Eicher**, sowie unserem Praktikanten **Stefan Meier** für die tatkräftige Mithilfe im Labor.

Meinen Doktorandenvorgängern im Labor Z18 **Dr. Stephan Malkmus, Dr. Constanze Sobotta, Dr. Erik Baigar** und **Dr. André Peine**, dass sie mir ein ausgezeichnetes Eigenbaulasersystem hinterlassen haben.

Für die Synthese der Fulgide und Fulgimide: **Prof. PhD Watson J. Lees** mit seinen Mitarbeitern **Jessica A. DiGirolamo** und **Xi Chen** sowie **Prof. Dr. Karola Rück-Braun** mit ihren Mitarbeitern **Dr. Steffen Dietrich, Christine Schulz** und **Marc Zastrow**.

Für die Zucht und Präparation der Purpurbakterienproben: **Prof. Dr. Hugo Scheer** und **PD Dr. Paula Braun** mit ihren Mitarbeitern **Dr. Martina V. Silber** und **Hildrun Niemeier**.

Dr. Karl-Heinz Mantel und **Markus Breuer** für die unzählbaren computertechnischen Hilfestellungen, wenn mal wieder während der Messung der Messrechner abgeraucht ist.

Den Mitarbeitern der Werkstatt **Rudolf Schwarz, Alfons Stork, Christian Hausmann** und **Harald Hoppe**, den Sekretärinnen **Alexandra Michaelis, Marianne Widmann-Diermeier** und **Barbara Podolski** sowie den CTA **Jörg Krebs** und **Isabell Kalbe** für die zahlreichen Hilfen im Doktorandenalltag.

Allen weiteren **Mitarbeitern des BMO** für die gute Zusammenarbeit und die vielen Tee-, Kuchen-, Eis- und Weißwurststrunden.

Schließlich möchte ich mich bei **meiner Familie** und **meinen Freunden** bedanken, die mich stets unterstützt und auf meinem Weg bestärkt haben.



Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft durch die Exzellenzcluster MAP und CIPSM, die Sonderforschungsbereiche 533 und 749, das Schwerpunktprojekt 1134, sowie vom Bayerischen Staatsministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst unterstützt.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Thomas Richard Brust
Geburtstag: 9. September 1980
Geburtsort: Burghausen
Familienstand: ledig, keine Kinder

Ausbildung

1987 – 1991 Grundschule Gendorf in Burgkirchen a. d. Alz
1991 – 2000 Kurfürst-Maximilian-Gymnasium Burghausen
06/2000 Allgemeine Hochschulreife
10/2000 – 5/2006 Studium der Physik an der Ludwig-Maximilians-Universität München
05/2005 – 05/2006 Diplomarbeit am Lehrstuhl für BioMolekulare Optik der LMU München: „Ultraschnelle Dynamik molekularer Schalter: Indolyfulgid und Indolyfulgimid“
05/2006 Diplom Physik mit Schwerpunkt Biophysik an der LMU München
seit 08/2006 Dissertationsstudium (Physik) an der LMU München: Doktorarbeit bei Prof. Dr. Wolfgang Zinth am Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Thema: „Ultraschnelle photochemische Reaktionen: Perizyklische Reaktionen photochromer Indolyfulgide und primärer Energietransfer der bakteriellen Photosynthese“

Tätigkeiten

2000 – 2002 Werkstudent bei BSH Bosch und Siemens Hausgeräte GmbH in Traunreut
seit 08/2006 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für BioMolekulare Optik der LMU München